

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Магнитогорский государственный технический университет
им. Г.И. Носова»

На правах рукописи



Масалимов Алексей Валерьевич

«Разработка технологии получения высокочистой магнезии из отсевов
тяжелосредного обогащения магнезита»

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Научный руководитель
кандидат технических
наук, доцент
Гришин Игорь Анатольевич

Магнитогорск – 2021

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	10
1.1 Добыча и запасы магнезита в России	12
1.2 Потребление магнезита и продукции на его основе в России	15
1.3 Анализ известных технологий обогащения природного магнезиального сырья.....	19
1.4 Известные попытки обогащения отсевов магнезита.....	25
1.5 Получение магнезитовых концентратов.....	29
1.5.1 Получение качественных сырых магнезитовых концентратов	30
1.5.2 Получение магнезии высокой чистоты	36
Выводы к главе 1	43
Глава 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОТСЕВОВ МАГНЕЗИТА.....	44
2.1 Общая характеристика отсевов магнезита	44
2.2 Микроскопическое исследование структуры	48
2.3 Термогравиметрическое исследование отсевов магнезита	53
Выводы к главе 2.....	59
Глава 3 ОБОГАЩЕНИЕ ОТСЕВОВ МАГНЕЗИТА БИКАРБОНАТНЫМ МЕТОДОМ.....	60
3.1 Разработка математической модели процесса выщелачивания.....	60
3.2 Экспериментальная проверка результатов моделирования	75
Выводы к главе 3.....	83
Глава 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОТСЕВОВ МАГНЕЗИТА БИКАРБОНАТНЫМ МЕТОДОМ.....	84
4.1 Разработка технологии обогащения.....	84

4.2 Проведение испытаний предлагаемой технологии	90
4.3 Оценка экономического эффекта	96
Выводы к главе 4.....	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	101
Список литературы	103
Приложение А. Экспериментальные данные, полученные в лабораторных исследованиях.....	118
Приложение Б. Результаты анализов в ходе укрупненных лабораторных испытаний.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Повышение качества продукции в настоящее время является неотъемлемой частью действующего и развивающегося производства, поскольку позволяет предприятию оставаться конкурентоспособным и решать возникающие трудности. Но с развитием технологий остро встает проблема истощения потенциала природных ресурсов, следствием которой является снижение качества доступного сырья. На сегодняшний день наблюдается истощение доступной минерально-сырьевой базы магнезита (30% потребляемого магнезита импортируется), что приводит к необходимости вовлекать в переработку новые виды сырья и совершенствовать технологии его переработки.

Повышение качества сырья касается в первую очередь увеличения содержания оксида магния и снижения содержания нежелательных примесей, таких как оксиды кальция и кремния. В условиях сокращения запасов доступных руд отсева, полученные при добыче и тяжелосредном обогащении магнезита с достаточно высоким содержанием MgO, можно рассматривать как потенциальное сырьё. Очевидно, что ключевым фактором, определяющим развитие технологий переработки, является наличие доступного источника сырья. Именно такая ситуация сложилась сегодня в г. Сатке, на площадке группы компаний «Магнезит», где имеется 250 тыс. т отсева тяжелосредного обогащения и их количество продолжает увеличиваться.

Учитывая острую потребность в качественном и доступном сырье, представляется актуальным решить задачу поиска новых материалов и технологий для их обогащения с целью получения высокочистой магнезии (не менее 99% оксида магния). Одним из потенциальных видов сырья для процессов обогащения могут являться ранее полученные отсева, считавшиеся непригодными для дальнейшего обогащения.

Степень разработанности

По рассматриваемым проблемам существует значительное число работ, как в российской, так и иностранной литературе. Однако большинство этих работ посвящаются обогащению добываемой руды, для чего разработано множество методов. Процессы обогащения отходов производства магнезита, несмотря на актуальность данной проблемы, изучены недостаточно. Отсевы магнезита обычно рассматриваются как сырьё для производства флюсов, но не как самостоятельное сырьё для получения высокочистой магнезии.

Цели и задачи

Главной целью данной работы является исследование состава и свойств отсевов магнезита, как перспективного техногенного сырья, а также разработка технологии их обогащения с получением магнезии высокой степени чистоты, с массовой долей MgO не менее 99%.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи: исследование химического и минерального состава отсевов магнезита; изучение особенностей процесса бикарбонатного выщелачивания данного сырья; обоснование возможности получения из отсевов магнезии с массовой долей MgO не ниже 99% и высокой удельной поверхностью.

Научная новизна

1. Установлено, что структура отсевов магнезита является изоморфной, что предопределяет использование химических методов обогащения.
2. Установлено, что влияние температуры на селективность извлечения магния из отсевов магнезита и на состав продуктивного раствора носит экспоненциальный характер. Влияние парциального давления углекислого газа на селективность извлечения магния из отсевов магнезита носит асимптотический характер.
3. Разработана и реализована математическая модель «Программа расчёта термодинамических равновесий углекислотного выщелачивания»,

позволяющая на основе термодинамических равновесий, используя метод Левенберга-Макравдта, прогнозировать химический состав продуктивного раствора выщелачивания и определять рациональные параметры процесса бикарбонатного выщелачивания.

4. На основе установленных зависимостей и разработанной математической модели определена возможность получения высокочистой магнезии с высокой удельной поверхностью из отсевов магнезита.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установлены зависимости процесса получения высокочистой магнезии от температуры, парциального давления углекислого газа и химического состава исходного материала. Разработана математическая модель, позволяющая определять рациональные параметры процесса бикарбонатного выщелачивания в зависимости от химического состава применяемых отсевов магнезита.

Практическая значимость работы состоит в разработке технологии переработки ранее не обогащавшихся отсевов магнезита, которая позволяет получать высокочистую магнезию, повышает производительность и оптимизирует бикарбонатный метод выщелачивания за счет применения разработанной математической модели.

Методология и методы исследования

При проведении исследований были использованы общенаучные теоретические методы - анализ и обобщение научной литературы по способам переработки магнезиального сырья, в том числе химического метода обогащения, методы математического моделирования, а также экспериментальные методы исследования, такие как микроскопический анализ, методы аналитической химии, включающие гравиметрический, термогравиметрический и объемный анализ. Лабораторные исследования процессов обогащения проводились с применением непрерывной установки.

Положения, выносимые на защиту

1. Отсевы производства магнезита фракции 0-8 мм представляют собой изоморфные твердые растворы карбонатов кальция и железа в магнезите, что делает примеси CaCO_3 и FeCO_3 трудноудаляемыми и обуславливает необходимость применения бикарбонатного выщелачивания для получения высокочистой магнезии, обладающей высокой активностью и удельной поверхностью.

2. Математическая модель, основанная на процессах термодинамического равновесия и методе Левенберга-Марквардта, для определения параметров процесса бикарбонатного выщелачивания позволяет определить рациональные температуру и парциальное давление углекислого газа для получения магнезии с содержанием MgO не менее 99% с высокой активностью и удельной поверхностью.

3. Предложена технология обогащения отсеков магнезита, которая позволяет получить продукт с содержанием MgO не менее 99% и содержит следующие операции: прокаливание измельченных до фракции 0,0-0,1мм отсеков при температуре 750 °С в течение 120 минут; выщелачивание прокалённого продукта в течение 120 минут при температуре 20 °С и парциальном давлении углекислого газа $1,5 \cdot 10^5$ Па; осаждение из раствора карбоната магния и прокаливание полученного карбоната при 715 °С в течение 120 минут.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается использованием современных методов моделирования, а также результатами экспериментальных исследований, подтверждающими результаты моделирования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, согласуются с фактическими данными, наглядно представленными в приведенных таблицах и рисунках. Подготовка, статистический анализ и интерпретация полученных результатов проведены с использованием современных методов обработки информации и статистического анализа.

Апробация работы.

Основные результаты и положения диссертационной работы доложены и обсуждены на 67-70 межрегиональных научно-технических конференциях (Магнитогорск, 2009-2012), 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (Chania, Greece, 2011), 77 международной научно-технической конференции (Магнитогорск, 2019), а также в статьях:

В изданиях, входящих в международную базу цитирования Scopus:

1. Highly reactive magnesia production: modelling and experiment / M.Y. Turchin, A.V. Masalimov, A.N. Smirnov, I.A. Grishin // Refractories and Industrial Ceramics.– 2019.– Т. 60. № 3.– С. 254-257.

В изданиях, рекомендуемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ:

1. Смирнов, А. Н. Характеристика отсевов тяжелосреднего обогащения магнетита как перспективного техногенного сырья / А.Н. Смирнов, И.А. Гришин, А.В. Масалимов.– DOI: 10.21440/0536-1028-2021-2-88-93.– Текст: непосредственный // Известия высших учебных заведений. Горный журнал.– 2021.– № 2.– С. 88–93.

2. Анализ состояния сырьевой базы для обнаружения перспективных источников получения оксида магния в процессах обогащения / А.В. Масалимов, А.Н. Смирнов, Н.Н. Орехова, И.А. Гришин.– DOI: 10.21209/2227-9245-2021-27-3-16-25.– Текст: непосредственный // Вестник Забайкальского государственного университета.– 2021.– Т. 27. №3.– С. 16-25.

В прочих изданиях:

1. Изучение возможности переработки отходов обогащения магнетита с получением высокоактивной магнезии / А.Н. Смирнов, В.С. Великанов, И.А. Гришин, А.В. Масалимов // Горная промышленность.– 2018.– №6 (142).– С. 83-85.

2. Масалимов, А.В. Анализ возможности обогащения отсевов магнетита для

получения высокочистого оксида магния / А.В. Масалимов // Актуальные проблемы горного дела.– 2019.– №1 (7).– С. 49-52.

3. Определение рациональных параметров бикарбонатного способа получения магнезии / А.Н. Смирнов, А.В. Масалимов, В.И. Сысоев, И.И. Зайнуллин // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: Тезисы докладов 77-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 22–26 апреля 2019 года.– Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2019.– С. 228-229.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2019614838 Российская Федерация. Программа расчета термодинамических равновесий углекислотного выщелачивания / Масалимов А.В., Смирнов А.Н., Гришин А.И.; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение профессионального образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» – № 2019613376 ; заявл. 02.04.2019; опубл. 15.04.2019 – 1 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZRU-2020-0011).

Глава 1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

На сегодняшний день известно более 60 минералов, содержащих магний. Магний присутствует в магнезите ($MgCO_3$), брусите $Mg(OH)_2$ и гидратных карбонатах, а также в солях (например, карналлит). Магний является третьим элементом, по содержанию в морской воде, что позволяет извлекать из неё магнийсодержащие соединения, получая, в том числе, и оксид магния. По различным оценкам, доля мирового производства магнезиальных порошков из морской воды и рассолов составляет 15% [1-4].

Среди минеральных видов сырья наиболее часто встречаются магнезит, брусит и бишофит. Брусит в основном используется для производства металлургических флюсов, металлического магния. Единственное в России Кульдурское месторождение бруситов расположено в районе посёлка Известковый в Еврейской автономной области, в 170 км от Хабаровска. Балансовые запасы месторождения составляют 4,9 млн т [2,10]. Бишофит применяется в нефтедобыче для производства и приготовления тампонажных и твердеющих смесей, а также буровых растворов, в химической промышленности для получения соединений магния повышенной чистоты, как противогололёдный реагент. В некоторых месторождениях калийных солей (Саксония, Германия; Озинки в Саратовской области, Россия и др.) пласты бишофитовых пород могут достигать нескольких метров. Наиболее крупные месторождения бишофита в России (многометровой мощности и широкого площадного распространения) известны близ г. Волгограда (эксплуатируются методом скважинного выщелачивания). Прогнозные запасы бишофита составляют порядка 180 млрд т.

Наиболее распространенным и доступным видом природного минерального сырья для получения магнезиальных продуктов является магнезит [7, 8]. Из него производят огнеупоры, наполнители для резины, химические реактивы. Для получения оксида магния используется магнезит, обогащенный в процессе тяжело-средней сепарации. Наиболее распространенным типом промышленного сырья

является кристаллический магнезит, на долю которого приходится около 70% производства, еще 15% приходится на аморфный (скрытокристаллический) магнезит [9-12].

Объемы добычи и потребления магнезита во много раз превышают аналогичные показатели для брусита [8-12]. Таким образом, магнезит в России является доминирующим сырьевым материалом для получения магнезиальных порошков.

Магнезит является видом сырья, который широко применяется в процессах производства, являясь необходимым материалом для производства огнеупоров, наполнителей для резины, ряда химических реактивов, используется в качестве флюса в металлургических процессах. Кроме того, магнезит является сырьем для получения оксида магния, который находит своё применение в производстве трансформаторной стали [1-3]. В настоящее время наибольшие объемы потребления оксида магния приходятся на производство трансформаторной стали, огнеупоров [5], пластмасс и наполнителей резины [4].

1.1 Добыча и запасы магнезита в России

По данным распределения запаса магнезита по странам Россия, занимает одно из первых мест [7-12,19-21], уступая Китаю. Оценка мировых запасов говорит о том, что ресурсы магнезита составляют около 8,5 млрд т, в том числе подтвержденные запасы — 2,7 млрд т (без учета запасов в России). Добывается ежегодно около 15–19 млн. т. магнезита. В начале 80-х годов XX в. основная добыча велась в европейских странах, доля добычи в которых доходила до 70%. Остальное добывалось в странах Азии и небольшая доля в странах Северной и Южной Америки. К концу 90-х годов добыча в европейских странах значительно снизилась, что привело к уменьшению их доли добычи магнезита до 30% от мировой. В Азии, наоборот, наблюдался резкий рост добычи магнезитов, в основном, за счет увеличения добычи в Китае. На сегодняшний день основная доля добываемого магнезита и производство магнезиальных продуктов приходится на Китай (43,8%), ЕС (31,9%), Корею (18,2%) [20-23].

В России, начиная с 80-х годов наблюдается снижение объемов добычи. На сегодняшний день уровень добычи магнезита в России составляет 10% от мировой добычи. В 1980 году доля добычи магнезита составляла 33% от мировой [10, 24].

Запасы магнезита в России распределены крайне неравномерно. Большая часть расположена в Сибирском регионе и по данным разных источников составляет 80-95% от разведанных запасов России, составляющих на 2015 год 806 млн т по категориям $A+B+C_1$ и 178 млн т по категории C_2 . Кроме того, имеются прогнозируемые ресурсы: по категории $P_1 = 71,4$ млн т; по категории $P_2 = 62$ млн т и по категории $P_3 = 2441,9$ млн т. Известно 12 месторождений, три из которых находятся в разработке [10,24].

Распределение запасов магнезита по регионам представлено на рисунке 1.

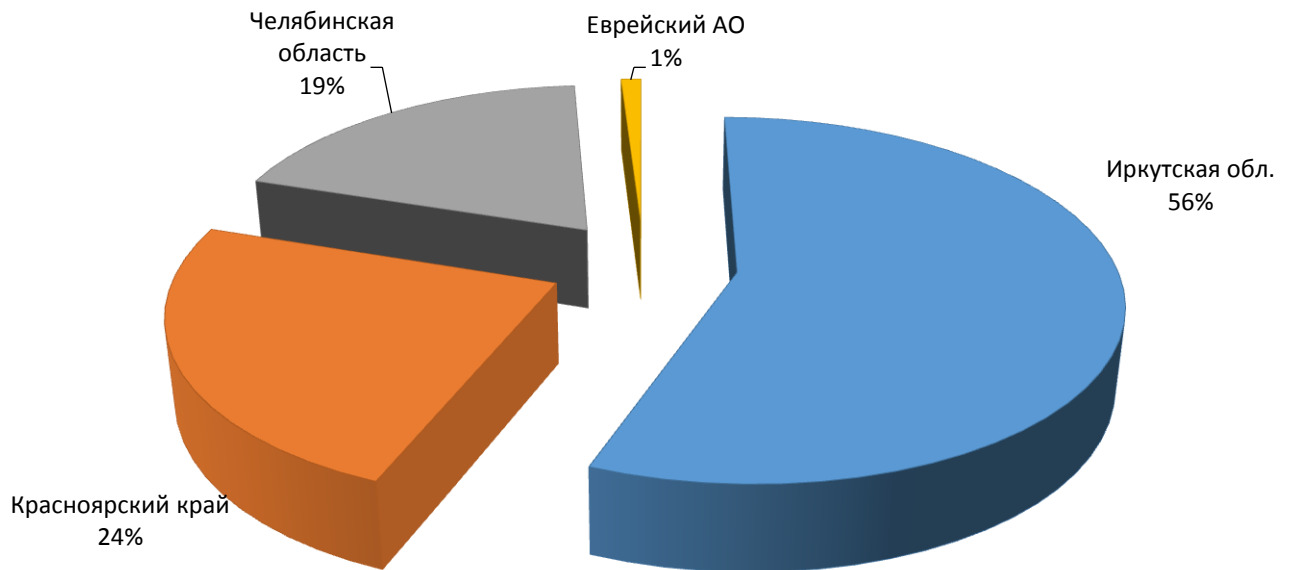


Рисунок 1 – Распределение запасов магнезита по регионам

На сегодняшний день в России наблюдается снижение запасов магнезита. За период 1993-2004 годов запасы сократились на 3 млн т. При этом наблюдается дефицит магнезита, около 30% компенсируемый за счёт импорта [20-28,31].

Запасы магнезита в России в основном относятся к нераспределенным фондам (около 90% запасов). Такие месторождения в основном находятся в труднодоступных районах, значительно отдалены от предприятий, занимающихся переработкой и использованием магнезитов. Кроме того, в местах залегания отсутствует развитая инфраструктура. Всё это приводит к необходимости значительных инвестиций в добычу, а также значительные расходы на транспортировку, что и обуславливает низкую рентабельность их добычи. Подготовленность запасов современным требованиям не соответствуют ввиду того, что разведка данных запасов и их подготовка велась в основном в 50-70-е годы XX в [10-12, 24].

Ситуация с добычей магнезиального сырья также осложняется уменьшением доступности разрабатываемых запасов, что приводит к необходимости переходить на подземный метод добычи. Это приводит как к росту себестоимости добываемого магнезита, так и к значительному увеличению потерь при добыче (до 30%) [12-14].

В 2004 году было добыто 2667 тыс. т магнезита, 98% из которых добыто в Челябинской области и 1,3% в Красноярском крае. При этом доля подземной добычи магнезита составляет 20% [9-11, 13, 14].

Ввиду того, что природные магнезиты в настоящее время труднодоступны либо их добыча требует значительных инвестиций, начат поиск новых источников магнезиального сырья. В работах [12-14] рассмотрены накопленные запасы техногенного сырья, ранее считавшегося отходами производства. Как показано в литературных источниках [15-18], такое сырьё может быть перспективным по следующим причинам:

- высокое содержание оксида магния;
- доступность;
- экологичность;
- накоплены значительные запасы (10^5 - 10^6 тыс. т).

Кроме того, во многих работах [4, 8, 9, 13, 14] отмечается, что производимое в России магнезиальное сырьё не всегда соответствует всем требованиям качества, что негативно сказывается на качестве получаемой продукции, повышает выход брака и требует дополнительных расходов на доочистку сырья.

1.2 Потребление магнезита и продукции на его основе в России

Основными потребителями продукции на основе магнезита по-прежнему остаются металлургия (70-75%), цементная промышленность (6-7%) и производство керамики (5-6%) [19-21]. На рисунках 2 и 3 представлена структура рынка огнеупоров на первое полугодие 2018 года по данным [19].

Дефицит сырья, как и продукции на основе магнезита, восполняется за счёт импорта, на долю которого приходится до 30% [20-22, 26, 27] магнезита и магнезиальной продукции. Основным источником импорта магнезиальной продукции и магнезита является Китай [28, 29]. В 2012 году, по данным Федеральной таможенной службы, в Россию было импортировано 60 тыс. т магнезита. В 2019 году импорт магнезита составил 95 тыс. т [30,31].

Оксид магния в России в основном потребляется металлургической (до 65% производимого MgO) и цементной (до 15%) отраслями промышленности. Ежегодное потребление оксида магния составляет около 660-670 тыс. т. ежегодно [31-37], в том числе:

- производство огнеупоров – 350 тыс. т./год;
- производство резинотехнических изделий 1000 т/год;
- производство трансформаторной стали – 2000 т/год;
- иные потребители – 300 тыс. т/год.

Производственные мощности по состоянию на 2016 год [37] не удовлетворяют потребность в оксиде магния, в том числе и ввиду отсутствия производства оксида магния необходимой степени чистоты.

К производимому оксиду магния предъявляются жесткие требования, определяемые областями его применения.

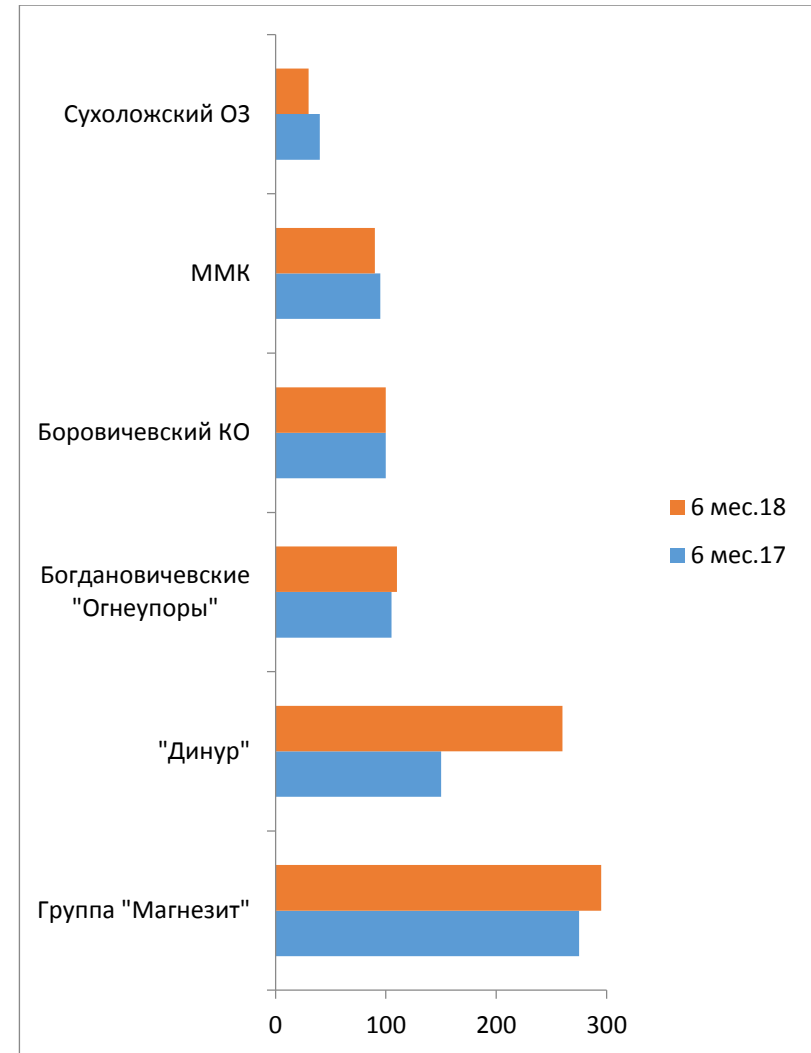
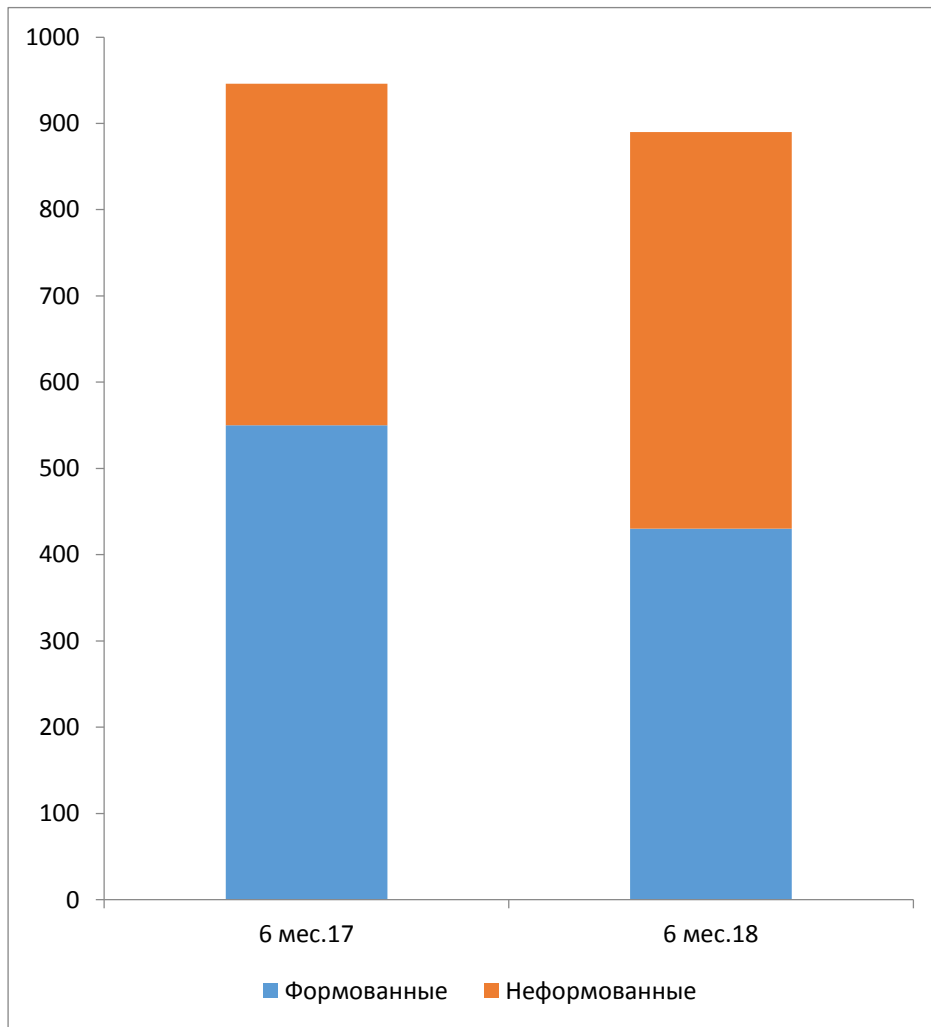


Рисунок 2 – Структура производства огнеупоров в России по данным [19]

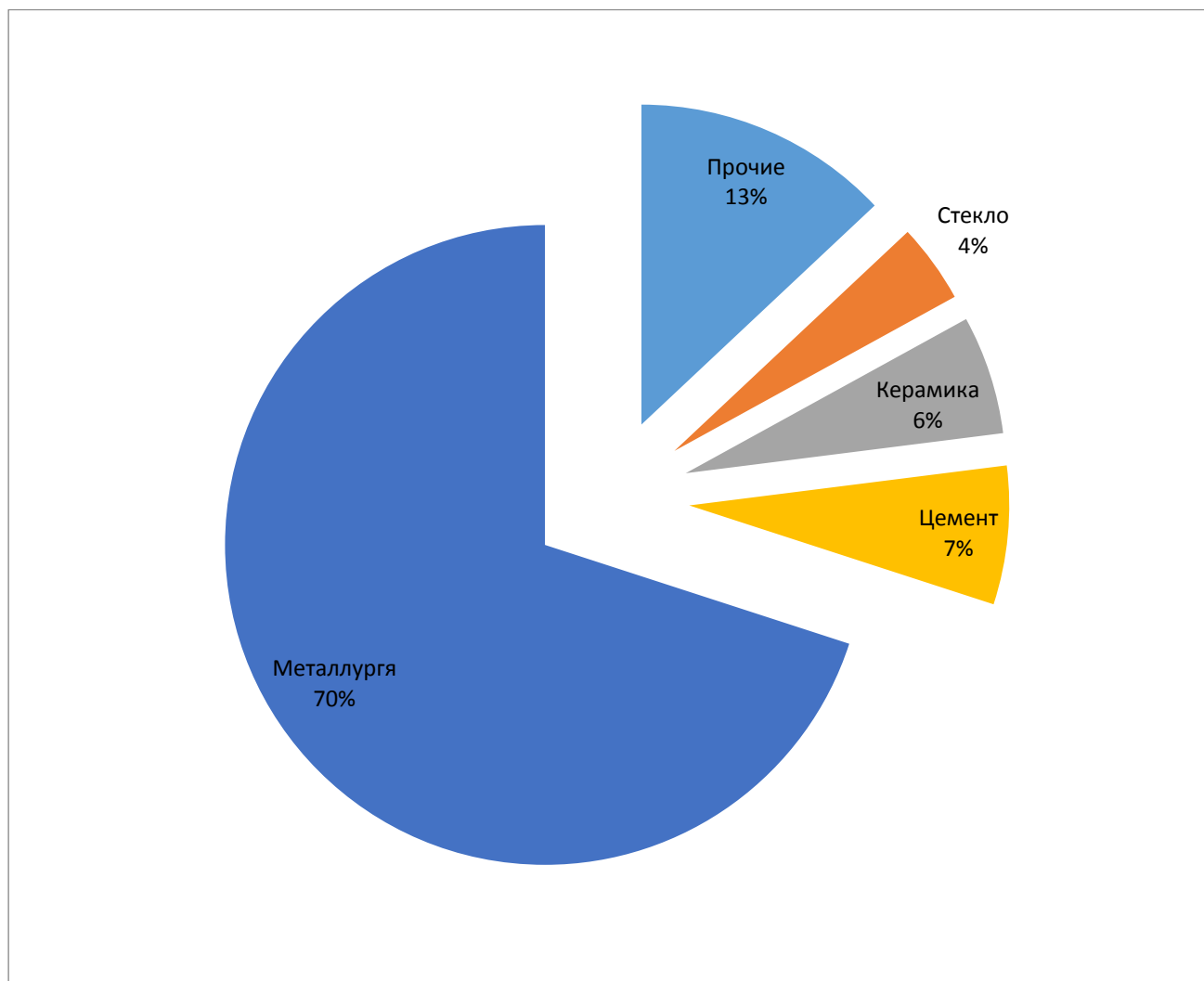


Рисунок 3 – Структура потребления огнеупоров в России за 1-е полугодие 2018 года по данным [19]

Предъявляемые требования связаны как с чистотой получаемого продукта, так и с обеспечением необходимого гранулометрического состава и активности. Также нормируется содержание оксидов кальция и кремния. Основные требования к оксиду магния приведены в таблице 1 [38-41].

Как можно заключить из таблицы 1 для большинства применений требуется достаточно высокая степень чистоты, а также, зачастую высокая активность поверхности, определяемая йодным числом.

Таблица 1 – Требования, предъявляемые к оксиду магния различными отраслями [39-42]

Область применения	Содержание MgO, масс %	Содержание CaO, масс %	Содержание SiO ₂ , масс %	Насыпная масса, г/см ³	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Йодное число, мг-экв I ₂ /100 г
Адгезив и наполнитель пластмасс	Не менее 95	Не более 0,35	Не более 0,05	0,35-0,40	185	Не менее 100
Термостойкое покрытие суспензии MgO	Не менее 97	Не более 0,35	Не более 0,05	0,1-0,2	-	Не менее 120
Защитное покрытие для защиты титановых заготовок	Не менее 97	Не более 0,5	Не более 0,1	0,35-0,40	Не более 5	Не нормируется
Периклаз	Не менее 97	Не более 2	Не более 1,3	Не нормируется	Не нормируется	Не нормируется

1.3 Анализ известных технологий обогащения природного магнезиального сырья

Известно несколько методов химического обогащения. Наиболее перспективными из них являются: солянокислый метод с гидролизом хлористого магния, бикарбонатный и аммонийный методы [50].

Одним из основных видов сырья для производства оксида магния (MgO) является минерал магнезит, представленный, в основном, карбонатом магния (MgCO₃), а также присутствующими в нём примесями: карбоната кальция, оксидов кремния, железа, алюминия [51-53]. Нагревание магнезита приводит к эндотермическому разложению карбоната магния и образованию магнезии.

Получаемая магнезия непригодна для производства огнеупорных изделий, поскольку, обладает значительной активностью поверхности. Для придания магнезии устойчивости её подвергают перекристаллизационному обжигу при температуре 1650 ± 50 °С, в результате которого оксид магния превращается в кристаллический минерал периклаз [54].

Также известны другие методы получения оксида магния из горных пород осадочного происхождения, например, бишофита, брусита, карналлита. А также из растворов сульфата магния (побочный продукт производства борной кислоты) и морской воды [51-59].

При химическом обогащении существует возможность регулировать способность оксида магния к спеканию, что необходимо для получения плотноспеченных порошков требуемого зернового состава. Например, в работах [56-58] приводятся данные о характеристиках оксида магния, полученного по различным технологическим схемам из различного сырья.

Магнезит, добываемый в настоящее время ООО «Группа «Магнезит», подвергается различным видам обогащения. Рассмотрим основные методы обогащения данного вида сырья, которые могут быть разделены на 8 типов: 1) пневмоэлектросепарация; 2) магнитная сепарация; 3) рентгено-трансмиссионная сепара-

ция; 4) фотометрическая сепарация; 5) тяжелосредное гравитационное обогащение; 6) флотация; 7) химическое; 8) термомеханическое обогащение.

Первые шесть типов обогащения можно объединить в одну группу, поскольку их цель - получение качественных сырых магнезитовых концентратов за счет удаления сопутствующих вмещающих пород. Два последних типа, химическое и термомеханическое обогащение, также можно объединить в одну группу, исходя из того, что в их основе лежит воздействие на кристаллическую решетку основного минерала с последующим селективным выделением и получением магнезии высокой чистоты [60-66].

ЗАО «НикоМаг» входит в группу компаний «Никохим» и располагается на производственных площадях ОАО «Каустик» г. Волгоград. ЗАО «НикоМаг» ориентирован на комплексную переработку одного из разновидностей магнезиального сырья - бишофита Волгоградского месторождения с получением на конечном этапе оксида магния и его производных: магниевый гидроксид, бишофит (магниевый хлористый), бишофит (водный раствор), противогололедный материал (ПГМ Greenride) [59].

При производстве огнеупоров обычно ставится задача ускорения спекания и максимального уплотнения изделия. Основное влияние на спекание оказывают метод измельчения, оптимальное соотношение количества и размеров отдельных фракций порошка, методы формования, режим и конечная температура обжига, введение добавок [51].

На комбинате «Магнезит» в г. Сатка реализована технология термомеханического обогащения магнезитовой руды посредством её обжига в девятнадцатиподовой печи (МПП) [60]. Данный тепловой агрегат характеризуется рядом преимуществ, а именно: во-первых, возможностью кальцинировать магнезит с получением магнезии стабильного качества, во-вторых, полным возвратом в печь уловленной пыли, в-третьих, сниженным удельным расходом топлива, в-четвертых, уменьшенным расходным коэффициентом сырья. Метод термического обогащения на данной печи был применен к магнезиту Саткинского и Красноярского месторождений группы Магнезит. Получаемый по методу термообогащения

каустизированный магнезит характеризуется рядом отличий от материала, полученного во вращающейся печи: однородная структура, отсутствие не полностью декарбонизированного магнезита, отсутствие частиц спеченного периклаза. Возможность регулировки температуры на подах печи позволяет получать магнезию с заданными свойствами. Разрабатываются схемы вовлечения в переработку на МПП низкосортных магнезитов, что позволит извлекать из них магнезию методом термомеханического обогащения [66-72].

Анализ патентной информации свидетельствует о возможностях получения магнезии методами термомеханического обогащения, содержащей не менее 91% оксида магния [42-49].

В патенте № 2077519 RU «Способ получения периклазовых порошков» рассматривается технология получения магнезии с содержанием не менее 91%, которая предусматривает обжиг сырья, выделение получаемого каустизированного магнезита и обжиг его на периклаз, отличающийся тем, что обжиг сырья проводят при (600-1000) °С, полученный активный продукт охлаждают со скоростью 50-60 °С/мин с его одновременным селективным разрушением, а выделение каустизированного магнезита осуществляют классификацией и обжигают мелкую фракцию на периклаз со скоростью подъема температуры 20-50 °С/мин [43].

Получаемая в результате обжига магнезия содержит до 84,92% основного вещества, 2,38 – 2,06% кремнезема, 0,42% оксида алюминия, 1,66% оксида железа, ППП – 8,56%.

Во втором случае (патент № 2694620 US) [43] разработан метод восстановления окиси магния из природных месторождений с относительно низким качеством, где карбонат магния находится вместе с известью или окисью кремния или включает обе эти примеси. Первоначально куски породы проходят стадию дробления, затем грохочения, более мелкая фракция отделяется посредством воздушной сепарации либо грохочением. Далее осуществляется кальцинация при температуре от 600 до 820 °С для удаления двуокиси углерода из магнезита и при необходимости из карбоната магния, входящего в состав доломита, без разложения карбоната кальция и без сильного изменения физического состава окиси кремния

или силикатов, тем самым обеспечивая получение светлой ломкой окиси магния в процессе кальцинации материала в жидком или псевдосжиженном состоянии за счет прохождения газа снизу вверх между частицами, что будет вызывать трение и выборочно доводить окись магния до состояния мелкого легкого порошка размером менее 0,25 мм и в то же самое время поднимать данный легкий порошок и выборочно перемещать его в коллектор, оставляя большую часть карбоната кальция и окиси кремния или силикатов более крупной и тяжелой фракции в кальцинирующем устройстве для последующего удаления посредством гравитации из кальцинирующей печи в виде отдельного продукта. В результате в целевом продукте содержание оксида магния составляло 95%, оксида кальция – 2,55%, оксида кремния – 1,44%, ППП – 4,9%.

В патенте №2374176 RU [44] авторы предлагают использовать резкое повышение давления углекислого газа на короткий промежуток времени, чтобы перевести в раствор карбонаты для последующего получения порошков высокой дисперсности.

В патенте №2374176 RU [45] предлагается получать оксид магния высокой чистоты из ультрадисперсного порошка карбоната магния, а авторы свидетельства № 406802 [46] предлагают трехстадийный метод получения раствора бикарбоната магния посредством выщелачивания суспензии оксида и гидроксида магния углекислым газом в водной среде.

В патенте СССР № 406802 [46] авторы предлагают проводить многоступенчатое выщелачивание для повышения производительности при нескольких температурных режимах. При этом повышается производительность, однако не достигается требуемая чистота оксида магния ввиду интенсификации перехода в раствор карбоната кальция на последних ступенях.

Авторы патента №2389687 RU [47] предлагают получение карбонатов кальция и магния за счет вытеснения угольной кислотой из растворов силикатов кальция и магния кремниевой кислоты с получением раствора бикарбонатов кальция и магния с последующим осаждением карбонатов, утилизируя тем самым избыточный углекислый газ при получении чистых CaO и MgO.

Патент №680998 SU [48] предлагает технологию осаждения карбонатов магния из растворов за счет введения затравки тригидрата карбоната магния при одновременном подогреве раствора. Согласно патенту данная технология позволяет снизить содержание диоксида кремния в получаемом продукте, а также снизить энергозатраты на декарбонизацию.

В патенте №2211803 RU [49] авторы предлагают технологию оксида магния из природных рассолов с предварительной кристаллизацией хлорида за счет снижения температуры раствора и последующим осаждением гидроксида магния, из которого производится получение его оксида за счёт термического разложения.

В таблице 2 представлены основные методы обогащения природных магнетитов и характеристики получаемой продукции.

Таблица 2 – Основные методы обогащения природных магнетитов

Метод обогащения		Обогащаемая фракция	Эффективность обогащения	Источники
Пневмоэлектросепарация		+0,0-0,3 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) < 50\%$ $\beta(\text{MgO}) < 45\%$	[50-55]
Рентгеновизионная сухая сепарация		+20 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) = 50\%$ $\beta(\text{MgO}) < 45\%$	[56]
Термомеханическое обогащение		+0,0-2,0 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) < 45\%$ $\beta(\text{MgO}) < 91\%$	[47, 57, 58]
Обогащение в тяжелых суспензиях		-120,+60,0 и -60,0+8,0 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) = 85-95\%$ $\beta(\text{MgO}) = 45-47\%$	[55, 57, 60]
Флотация		-0,074+0,000 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) = 75-80\%$ $\beta(\text{MgO}) = 45-47\%$	[55, 57, 60-63]
Химические методы обогащения	Солянокислый метод	-0,25+0,00 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) = 40-42\%$ $\beta(\text{MgO}) < 98\%$	[55, 60-63]
	Бикарбонатный метод	-0,25+0,00 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) < 40\%$ $\beta(\text{MgO}) \leq 99\%$	[55, 60-63]
	Аммонийный метод	-0,1+0,0 мм	$\varepsilon(\text{MgO}) < 45\%$ $\beta(\text{MgO}) < 90\%$	[55, 60-63]

Отличительной особенностью техногенного сырья является то, что содержание MgO в нём ниже, чем в природных магнезитах, кроме того, имеющийся MgO может быть химически связан с другими компонентами, что не позволяет вовлекать эти материалы в известные технологические процессы.

Таким образом, несмотря на наличие большого количества методов переработки природных магнезитов, процессы обогащения техногенных видов магнезиального сырья крайне мало освещены в литературе.

Ввиду того, что освоенные запасы природных магнезитов сокращаются, а разработка новых месторождений затруднена, техногенные виды магнезиального сырья становятся перспективным источником сырья, который может быть использован для восполнения существующего дефицита.

1.4 Известные попытки обогащения отсевов магнезита

Ранее уже предпринимались попытки использования отсевов магнезита для получения металлургических флюсов, а также термомеханическим способом [78, 79].

В работе [78] отсевы подвергались обжигу в течение 180 минут при температуре 750 °С, после чего измельчались и подвергались классификации на воздушном классификаторе. При этом содержание оксида магния увеличивалось до 89,5%. Полученный при этом материал использовался для получения флюсов кислородно-конвертерного производства.

При этом термомеханическое обогащение было рассмотрено в двух вариантах в проведение обжига во вращающихся печах при температуре 600-1000 °С. Полученный активный продукт охлаждают со скоростью 50-60 °С/мин с его одновременным селективным разрушением, а выделение каустизированного магнезита осуществляют классификацией. Образующийся прокаленный магнезит обладает рыхлой структурой и крайне низкой прочностью, что позволяет выделять зернистый магнезит в виде фракции 4-0 мм [80].

Основным недостатком данного способа является то, что обжиг магнезительного сырья ведется во вращающейся печи. При этом в процессе обжига происходит дробление и истирание обжигаемого материала. Поскольку обжиг проводится при температуре, превышающей температуру разложения (до 1000 °С) как самого магнезита, так и ряда примесей (доломита, сидерита), то рыхлой структурой будут обладать не только куски магнезита, но и разложившихся примесей.

Таким образом, куски сырого доломита, изначальные размеры которых превышали 4 мм, в результате обжига при такой температуре будут подвергаться разрушению из-за вращения печи. Это приведет к тому, что возрастёт их содержание во фракции менее 4-0 мм, а это снижает качество магнезительного концентрата.

Другим недостатком такого обжига является то, что происходит активное пылеобразование и вынос части материала газовым потоком. При этом до 30%

обжигаемого сырья в виде пыли уносится газовым потоком. Количество пыли, уносимой газовым потоком, зависит от интенсивности истирания обжигаемого сырья и скорости газового потока. Газовый поток формируется из диоксида углерода, образующегося при диссоциации магнезита, и, главным образом, за счет продуктов сгорания топлива и воздуха, подаваемого на его сжигание, как правило, в избытке. Пыль, уносимая газовым потоком, неоднородна по составу, так как в нее, помимо каустизированного магнезита, входит оксид кальция, образующийся при разложении доломита, неразложившиеся частицы доломита, кремнезем и другие частицы примесных минералов. Значительный пылевынос снижает выход годного продукта и требует существенных энергозатрат на улавливание пыли [80, 81].

Альтернативой обжигу во вращающихся печах является обжиг в многоподовой печи. Многоподовая печь позволяет производить непрерывный обжиг при максимальной температуре 1050 °С с получением слабообожженной окиси магния фракции 20-0 мм при использовании заданного временного/температурного профиля. Печь представляет собой вертикально расположенный цилиндр, разделенный на 19 отсеков – подов и оснащенный по периметру 40 газовыми горелками [60, 82].

Секция кальцинирования состоит из собственно печи и систем, необходимых для обеспечения эксплуатации печи, таких как системы дробления и подачи сырого магнезита, системы очистки отходящих газов, системы обогрева печи, системы, обеспечивающей охлаждение продукта, его классификацию и хранение. Магнезит движется по печи вниз, в противоток продуктам горения, через блоки от пода к поду до разгрузки под действием собственного веса из нижнего пода. Промышленное движение материала на подах обеспечивается при помощи скребковых лопастей (механических мешалок), оснащенных зубцами гребка, приводимых в движение общим центральным валом, вращающимся со скоростью около 2,6 об/мин, и падают через отверстия на нижерасположенный под. Печь состоит из 19-ти подов, из которых верхние пять обеспечивают теплообмен между отходящим газом и подачей $MgCO_3$. Следующие 11 подов являются подогреваемыми подами и ниж-

ние поды служат для частичного охлаждения получаемого продукта. Управление температурой осуществляется в каждом поде отдельно за счет оснащения их горелками. Поддержание технологического режима ведётся в автоматическом режиме. Образующаяся в процессе обжига пыль уносится газовыми потоками из рабочего пространства печи, а затем улавливается аспирационной системой печи, состоящей из 260 рукавных фильтров, и возвращается обратно на один из четырех подов (10, 12, 14, 16). Таким образом, вынос пыли практически равен нулю, что позволяет экономить в сравнении с вращающейся печью порядка 30% сырья [82].

Другой важной составляющей является обеспечение более равномерного разложения магнезитов, за счет чего происходит увеличение качественных показателей готовых огнеупорных материалов. Также существует возможность использования данного комплекса для проведения термомеханического обогащения магнезита [83].

Недостатком обжига в многоподовой печи являются высокие энергозатраты на систему пылегазоудаления, затраты на которую еще в большей степени возрастают с применением мелкофракционного магнезита фракционного состава менее 10 мм.

Результаты [78, 79, 83] позволяют получать магнезию с содержанием оксида магния в целевом продукте не менее 93%, при минимальном содержании вредных примесей.

В соответствии со схемой переработки, включающей на первом этапе удаление мелкой фракции из отсевов магнезита фракции $-8,0+0,0$ мм Саткинского месторождения, применяя воздушную классификацию при частоте вращения вентилятора 30 Гц обожженную магнезию подвергали одностадийному дроблению на центробежной дробилке ДЦ036 при окружной скорости вращения ротора ускорителя, равной 70 м/с. Далее материал направлялся на воздушную гравитационную классификацию с получением трех продуктов (крупного, среднего и тонкого) при скорости вращения вентилятора 16 Гц. Результаты представлены в таблице 3. В таблице 4 представлены данные химического состава трех фракций магнезии после воздушной гравитационной классификации.

Таблица 3 – Результаты воздушной гравитационной классификации магнезии после центробежного дробления

Фракция материала	Доля фракции, %
Крупный продукт	12,1
Средний продукт	13,0
Тонкий продукт (Целевой)	74,9
Итого	100,0

Таблица 4 – Химический состав трех фракций магнезии после воздушной гравитационной классификации

Фракция материала	MgO	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	S	ППП
Крупный продукт	69,5	18,9	16,6	1,44	1,96	0,31	4,18
Средний продукт	87,7	4,74	1,92	0,55	2,06	0,17	1,56
Тонкий продукт	93,3	2,05	1,08	0,42	1,8	0,23	0,9

Таким образом, предлагаемая схема переработки отсеков магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения позволяет получать магнезию с содержанием оксида магния не менее 93%. Расходный коэффициент составляет 3,56 кг сырья на 1 кг тонкого продукта (целевого). Химические способы обогащения позволяют получить не только чистый оксид магния, но и разнообразные композиционные материалы путем соосаждения с регулируемым соотношением компонентов, в том числе материалы на основе системы MgO-CaO.

1.5 Получение магнезитовых концентратов

Магнезит, добываемый в настоящее время ООО «Группа «Магнезит», подвергается различным видам обогащения. Рассмотрим основные методы обогащения данного вида сырья, которые могут быть разделены на 8 типов: 1) пневмоэлектро-сепарация; 2) магнитная сепарация; 3) рентгено-трансмиссионный; 4) фотометрический метод; 5) тяжелосредное гравитационное обогащение; 6) флотация; 7) химическое; 8) термомеханическое обогащение.

Первые шесть типов обогащения можно объединить в одну группу, поскольку их цель – получение качественных сырых магнезитовых концентратов за счет удаления сопутствующих вмещающих пород. Два последних типа, химическое и термомеханическое обогащение, также можно объединить в одну группу, исходя из того, что в их основе лежит воздействие на кристаллическую решетку основного минерала с последующим селективным выделением и получением магнезии высокой чистоты.

1.5.1 Получение качественных сырых магнетитовых концентратов

Пневмоэлектросепарация

Исследования по обогащению отсеков гравитационного обогащения Саткинского магнетита крупностью $-8,0+0,0$ мм методами электросепарации (см. табл. 3, 4) были проведены на ООО «Русская корона» (г. Екатеринбург). Целью испытаний являлась разработка технологической схемы и схемы цепи аппаратов по производству магнетитовых концентратов методом электрической сепарации с содержанием SiO_2 менее 0,5% и CaO менее 1,3%, а также испытание разработанной технологии и режимов на дополнительных пробах, из которых одна с повышенным содержанием SiO_2 , другая - с повышенным содержанием CaO .

Теоретические основы пневмоэлектрической сепарации на основе трибоэлектризации двух- и многокомпонентной руды подробно изложены в работах [51-54].

Установлено, что основные минералы магнетитовой руды раскрываются при крупности измельчения менее 0,3 мм и могут обогащаться электрической сепарацией с использованием трибоэлектрического эффекта. В ходе экспериментальных исследований показано, что застаревшие (лежалые) фракции $-0,315+0,000$ мм, а также фракции, подвергнутые мокрому обесшламливанию, разделяются пневмоэлектрической сепарацией менее эффективно, чем такие же фракции от свежего дробления и измельчения. Кроме того, установлено, что при измельчении исходной руды образуется от 10 до 20% фракция $-0,040+0,000$ мм, в которой в существенном количестве концентрируются SiO_2 и CaO , и поэтому эту фракцию рекомендуется удалять перед пневмоэлектрической сепарацией (таблица 5).

Таблица 5 – Ситовый анализ отсевов магнезита Саткинского месторождения

Фракции крупности, мм	Выход, %		Содержание, %					
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Δm _{прк}
+5,0	12,46	58,54	43,8	1,46	4,31	0,22	0,64	49,6
-5,0+2,0	15,79		43,9	1,23	4,39	0,23	0,72	49,6
-2,0+1,0	15,04		44,4	1,76	3,32	0,29	0,73	49,5
-1,0+0,5	15,25		44,1	1,61	3,52	0,35	0,86	49,6
-0,500+0,315	9,45	41,46	45,9	1,69	2,99	0,24	0,81	49,3
-0,315+0,100	14,82		44,2	1,75	3,36	0,32	0,91	49,5
-0,100+0,710	3,87		43,8	1,68	3,97	0,27	0,89	49,4
-0,710+0,040	4,40		42,9	1,56	5,70	0,33	0,82	48,7
-0,040+0,000	8,92		38,8	4,25	7,90	1,83	0,90	46,3

Был сделан вывод о том, что обогащение данного продукта методом пневмоэлектросепарации возможно, так как позволяет снизить содержание примесей до приемлемого уровня, однако существует ограниченность в применимости этого метода, а именно только в отношении «свежих» отсевов, что не позволяет вовлечь в переработку отсева магнезита длительного хранения.

Магнитная сепарация

Магнитная сепарация магнезитов основана на присутствии ферромагнитных примесей в различных компонентах руды, что определяет их различную магнитную восприимчивость [58-60].

На НПО «Эрга» (г. Калуга) были проведены исследования по обогащению сырого тонкомолотого магнезита Саткинской группы месторождений марки МИ фракции -0,125+0,040 мм методами магнитной сепарации (таблица 6).

Таблица 6 – Химический состав тонкомолотого материала

Номер пробы	Массовая доля, %					
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Δm _{прк}
1	44,0	0,3	1,51	3,56	0,8	49,8
2	43,8	0,86	3,14	4,06	1,37	46,8
3	42,2	0,97	3,11	5,30	1,11	47,3

При сепарации пробы №1 при магнитных индукциях 0,9-1,4 Тл снижение содержания примесей отмечено по Fe_2O_3 на 0,12%. Повышения содержания MgO удалось добиться только на 1% при повторной сепарации хвостов на валковом сепараторе. Выход немагнитной фракции 94,5%, магнитной – 5,5%.

При сепарации пробы №2 при магнитных индукциях 0,9, 1,2 Тл произошло снижение содержания примесей в концентрате по оксиду кремния на 0,84 – 1,83% и оксиду железа на 0,15 – 0,33%. Выход немагнитной фракции 81,7%, магнитной – 18,3%.

При сепарации пробы №3 при магнитных индукциях 0,9 и 1,2 Тл обогащение по содержанию MgO в концентрате составило 0,6-0,7%, содержание примесных оксидов снизилось: содержание SiO_2 - на 0,98-1,06%, содержание Fe_2O_3 - на 0,39%. Выход немагнитной фракции 86,5%, магнитной – 13,5%.

В результате магнитной сепарации при магнитной индукции 0,9-1,4 Тл происходит разделение исходного материала на магнитный продукт (хвосты обогащения 5-20%) и немагнитный продукт (концентрат 95-80%). Процентные соотношения выхода продуктов зависят от значения магнитной индукции на поверхности барабана сепаратора. В процессе проведения работ отмечено, что магнитная фракция всех трех проб отличается чуть более темным цветом.

В процессе сепарации обогащение происходит в основном по содержанию оксида железа, по остальным примесным оксидам обогащения не происходит.

Обогащение данного продукта на магнитных сепараторах нецелесообразно, так как не удастся добиться снижения содержания примесей до приемлемого уровня.

Рентгенотрансмиссионная сухая сепарация

Рентгенотрансмиссионная и фотометрическая сухая сепарация применяется в качестве предварительного метода обогащения, как и тяжелосредняя сепарация, для кусков крупностью более 20 мм. Для получения качественного магнезита в процессе сухого обогащения магнезитовых руд Саткинского месторождения апробирован рентгенотрансмиссионный сепаратор производства Германии XSS (Т) 100 [56]. В основе его действия лежит принцип неравномерности поглощения рентгеновского излучения объектами, имеющими разную атомную массу. При сепарации получают два продукта: концентрат магнезита и хвосты обогащения. В качестве оптимальных параметров рентгенотрансмиссионного обогащения были приняты те, при которых выход концентрата составлял бы не менее 50%, а в хвосты переходило бы не более 5% кондиционного магнезита. Данные показатели были получены на сырье различного качества, а концентрат магнезита содержал не более 1,1% SiO₂ и не более 2,1% CaO, что соответствует требованиям для производства рядовых марок изделий.

Фотометрическая сухая сепарация

Для обогащения крупнокускового сырья широко применяют также метод фотометрической лазерной сепарации, основанный на разделении компонентов по отражательной способности поверхности различных минералов. Процесс является сравнительно эффективным, не требующим большого измельчения, наличия утяжелителя и позволяет снизить энергетические расходы и отказаться от использования воды и флотореагентов [59-62].

Фотометрическая сепарация позволяет комплексно использовать природное сырье и производить переработку хвостов обогащения в тяжелых суспензиях, доля магнезита в которых достигает 30% [57]. Однако при применяемой крупности кусков (более 20 мм) большая часть разделяемых минералов находится в сростках, что снижает качество магнезитовых концентратов. Поэтому данный метод не применим для получения высококачественных концентратов. Для их производства требуется, прежде всего, применять тонкий помол руды до максимального

раскрытия минералов, а затем обогащение флотацией или химическими способами.

Обогащение в тяжелых суспензиях

В промышленных условиях удаление кусков доломита из горной массы, содержащей смесь магнезита с доломитом, производят обогащением в тяжелой водной суспензии ферросилиция плотностью $2,92-2,96 \text{ г/см}^3$, содержащей 14,5-15,5% ферросилиция с размером частиц менее 0,063 мм (75-80%) и магнетита.

Обогащение в тяжелых суспензиях позволяет из сырья, содержащего до 15% примесей пустой породы, получить концентрат, содержащий (45-46)% MgO, (0,5-0,8)% SiO₂, (0,8-1,2)% CaO, при степени извлечения магнезита (85-95)%. Полученный концентрат обжигают. Примеси SiO₂ и FeO при обогащении в тяжелых суспензиях не отделяются [60].

Расход суспензии составляет 300 г на тонну магнезитового концентрата, степень удаления CaO достигает 63,5% [63].

Тяжелые суспензии не могут обеспечить необходимой степени разделения магнезита и доломита вследствие близких плотностей этих минералов. Для глубокого обогащения магнезитов с большим содержанием мелких зерен и тонким взаимопрорастанием минералов эффективным способом является флотация.

Флотация

Более глубокое обогащение достигается при флотации, осуществляемой при pH 7 - 8 с использованием органических и минеральных реагентов - собирателей, а также депрессоров для кальцийсодержащих минералов и буферов для поддержания pH среды. Природа и количество реагентов, вводимых в водный раствор при флотации, оказывают определяющее влияние на степень извлечения магнезита и глубину обогащения. При промышленном использовании целесообразно в качестве регулятора pH среды использовать кальцинированную соду, в качестве собирателя - дистиллированное талловое масло, кубовые остатки син-

тетических жирных кислот (КОС), а в качестве депрессора - гексаметафосфат натрия и карбоксиметилцеллюлозу.

Флотацией удается из исходного магнезита с содержанием (37-41)% $MgCO_3$ получить концентрат с (45,5-46,5)% $MgCO_3$; содержание оксида кальция при этом снижается в 3-6 раз, а SiO_2 – до (0,1-0,3)%. Выход концентрата составляет (75-80)%.

Флотационное обогащение потребляет большое количество воды. С целью снижения ее расхода применяют замкнутые циклы, что позволяет использовать около 80% оборотной воды без снижения качества обогащения [63, 64].

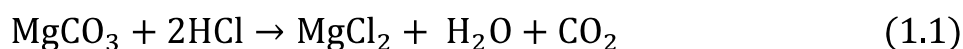
Таким образом, во всех методах обогащения образуются отходы в количестве от 15 до 20% от изначального объема сырья. Содержание MgO в таких отходах составляет от 30 до 45%, что представляет интерес для проведения дальнейшего процесса обогащения.

1.5.2 Получение магнeзии высокой чистоты

Требования, предъявляемые к содержанию примесей в магнeзии, определяются областями его применения. Основными областями применения магнeзии высокой чистоты являются: продукты для производства трансформаторной стали, наполнители для резинотехнических изделий и пластических масс, производство химических реактивов, фармацевтическая и фармакологическая отрасль, продукты для изготовления плавенного оксида магния, периклаз ядерной квалификации.

Солянокислый способ с гидролизом хлористого магния

По гидролизному способу природный магнезит разлагают соляной кислотой по реакции:



При оптимальных режимах разложения (подогрев до 80-90 °С с 20-40% избытком кислоты при перемешивании) в раствор переходит 95-97% магния, а из примесей, имеющихс я в магнезите, - около 50% железа, входящего в состав брейнерита $(\text{Mg, Fe})(\text{CO}_3)_2$, и алюминия, около 70% кальция и 2-3 % кремнезема. Осадок состоит главным образом из кремнезема и сульфидного железа [54].

Перешедшие в раствор железо, алюминий и другие примеси, относящиеся к группе полуторных окислов, могут быть переведены в осадок (после окисления железа до трехвалентного состояния) обработкой раствора аммиаком или пульпой $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученной из части конечного продукта. При значительном содержании в магнезите кальция (более 1,5%) его также можно выделить из солянокислого раствора в осадок введением сульфат-ионов [54].

Раствор хлористого магния подвергается гидролизу в реакторе при 900-1000 °С по реакции:

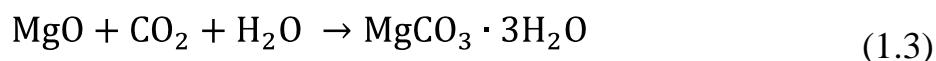


Образующийся газообразный хлористый водород адсорбируется водой и регенерируется до соляной кислоты, которая возвращается в начало процесса. Оксид магния осаждают в отстойниках и получают пасту. Таким путем удается по-

лучить продукт с содержанием MgO 98,4%; CaO 0,7%. Одной из трудностей в эксплуатации оборудования является необходимость тщательной защиты (применение коррозионно-стойкой стали) металлических частей от коррозии раствором соляной кислоты. Разработана аналогичная схема с применением азотной кислоты, менее агрессивной по отношению к металлу [50].

Бикарбонатный способ

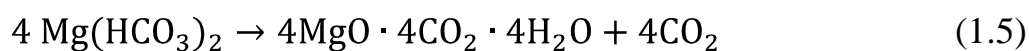
По бикарбонатному методу природный магнезит обжигают при 700-800 °С, а затем измельчают до размера частиц 0,25 мм. Карбонизацию полученного оксида магния осуществляют в две стадии. На первой стадии водную пульпу окиси магния (2-3% по MgO) карбонизируют до образования карбоната [54]:



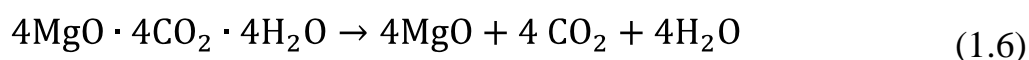
Свежеосажденный карбонат получается в труднорастворимом состоянии и отделяется от неразложившихся примесей в гидроциклоне. На второй стадии суспензия свежеосажденного карбоната магния карбонизируется под давлением углекислого газа 686-784 кПа по реакции:



Раствор бикарбоната магния после отделения от оставшихся нерастворимых примесей разлагается при нагревании с образованием нерастворимого основного карбоната (1.55) [50]:



Выделяющийся при этом углекислый газ после сжатия возвращается в процесс. Выделенная из раствора паста основного карбоната магния прокаливается до оксида магния по реакции:



При использовании такого метода получают обычно легкие формы окиси магния: магнезия «альба» (недоразложенный основной карбонат) или магнезия «Уста». Содержание окиси магния в них может достигать 98-99% (в расчете на прокаленное вещество). Для получения плотных форм окиси магния, которые

пригодны для изготовления магнезиальных огнеупоров, необходим предварительный высокотемпературный обжиг магнезита [54].

Достоинством метода является отсутствие химически агрессивных сред. Тем самым существенно снижаются требования к конструкционным материалам.

Среди недостатков можно отметить: необходимость предварительного прокаливания и измельчения магнезита, работа с повышенным давлением (7-8 атм.) углекислого газа, малая степень извлечения окиси магния (примерно 50%) и низкая производительность оборудования по выходу готового продукта. Последнее обусловлено небольшой растворимостью бикарбоната магния (15-20 г/л) [54].

Аммонийный способ

В аммонийном способе используется способность оксида магния растворяться в растворах аммонийных солей. Для этого исходную породу предварительно прокаливают при 600-800 °С, измельчают до размера частиц (-0,1+0,0) мм [50]. Этот продукт (окись магния) затем обрабатывают раствором хлористого аммония. Магний переходит в раствор в виде хлористого магния. Из обычных примесей, содержащихся в магнезите, растворяется только кальций, также в виде хлорида. Для предотвращения этого в раствор хлористого аммония добавляют карбонат аммония в объемах, немного превышающих (на 10-15%) стехиометрическое количество по реакции образования карбоната кальция. Процесс выражается следующей суммарной реакцией [54]:



Для смещения равновесия вправо реакцию проводят при нагревании до 70-80 °С и под вакуумом; аммиак при этом удаляется в газообразном состоянии. Хлористый магний подвергается гидролизу, как и в солянокислом способе [25]. Образующийся при гидролизе хлористый водород смешивается с выделяющимся при вакуумировании продуктов разложения газообразным аммиаком. После охлаждения этой смеси до 90-100 °С из нее выделяется хлористый аммоний, который вновь используется [54].

Достоинством аммонийного метода является отсутствие химически агрессивных сред. Основные реагенты (аммонийные соли) регенерируются в процессе, поэтому потребление их ограничивается лишь восполнением потерь.

Недостатками аммонийного метода являются необходимость предварительного прокаливания сырого магнезита, малая степень извлечения оксида магния, незначительная производительность оборудования, обусловленная малой скоростью растворения окиси магния в растворах аммонийных солей, а также отсутствие возможности получения композиционных материалов на основе MgO (кроме системы MgO-CaO) непосредственно в процессе осуществления этих методов [54].

Кроме того, были проведены исследования по технологии производства основного карбоната магния из сульфата магния [55], являющегося побочным продуктом производства борной кислоты [56]:



Состав основного карбоната магния, полученного с применением сульфата магния из производства борной кислоты: MgO – 89%, сульфаты – 0,65%, R_2O_3 – 0,25%, хлориды – 0,030%, потери при прокаливании (ППП) – 8,5%. Оптимальные параметры процесса получения основного карбоната магния составляют: температура – 80 °С, время осаждения – 120 минут, концентрация Na_2CO_3 – 160 г/л.

Химические способы обогащения позволяют получить не только чистый оксид магния, но и разнообразные композиционные материалы путем соосаждения с регулируемым соотношением компонентов, в том числе материалы на основе системы MgO-CaO. При химическом обогащении существует возможность регулировать способность оксида магния к спеканию, что необходимо для получения плотноспеченных порошков требуемого зернового состава. Например, в работах [56-58] приводятся данные о характеристиках оксида магния, полученного по различным технологическим схемам из различного сырья.

В настоящее время, по крайней мере, три вида оксидов магния, выпускаемых российской компанией ЗАО «Никомаг» г. Волгоград, фирмой Генмаг (США),

марка «Экстра Лайт», и фирмой Maglite D (США) [60], удовлетворяют таким требованиям.

ЗАО «НикоМаг» входит в группу компаний «Никохим» и располагается на производственных площадях ОАО «Каустик», г. Волгоград. ЗАО «НикоМаг» ориентирован на комплексную переработку одного из разновидностей магнезиального сырья - бишофита Волгоградского месторождения с получением на конечном этапе оксида магния и его производных [59].

При производстве огнеупоров обычно ставится задача ускорения спекания и максимального уплотнения изделия. Основное влияние на спекание оказывают метод измельчения, оптимальное соотношение количества и размеров отдельных фракций порошка, методы формования, режим и конечная температура обжига, введение добавок [51].

На комбинате «Магнезит» реализована технология термомеханического обогащения магнезитовой руды посредством её обжига в девятнадцатиподовой печи (МПП) [60]. Данный тепловой агрегат характеризуется рядом преимуществ, а именно: во-первых, возможностью кальцинировать магнезит с получением магнезии стабильного качества, во-вторых, полным возвратом в печь уловленной пыли, в-третьих, сниженным удельным расходом топлива, в-четвертых, уменьшенным расходным коэффициентом сырья. Метод термообогащения на данной печи был применен к магнезиту Саткинского и Красноярского месторождений группы «Магнезит». Получаемый по методу термообогащения каустизированный магнезит характеризуется рядом отличий от материала, полученного во вращающейся печи: однородная структура, отсутствие не полностью декарбонизированного магнезита, отсутствие частиц спеченного периклаза. Возможность регулировки температуры на подах печи позволяет получать магнезию с заданными свойствами. Разрабатываются схемы вовлечения в переработку на МПП низкосортных магнезитов, что позволит извлекать из них магнезию методом термомеханического обогащения [61-63].

Анализ патентной информации свидетельствует о возможностях получения магнезии методами термомеханического обогащения, содержащей не менее 91% оксида магния [31, 32].

В патенте № 2077519 RU «Способ получения периклазовых порошков» [32] рассматривается технология получения магнезии с содержанием MgO не менее 91%, которая предусматривает обжиг сырья, выделение получаемого каустизированного магнезита и обжиг его на периклаз, отличающийся тем, что обжиг сырья проводят при 600-1000 °С, полученный активный продукт охлаждают со скоростью 50-60 °С/мин с его одновременным селективным разрушением, а выделение каустизированного магнезита осуществляют классификацией и обжигают мелкую фракцию на периклаз со скоростью подъема температуры 20-50 град./мин [32].

Получаемая в результате обжига магнезия содержит до 84,92% основного вещества, 2,38% СаО, 2,06% кремневки, 0,42% оксида алюминия, 1,66% оксида железа, ППП – 8,56%.

Во втором случае (патент № 2694620 US) [50] разработан метод восстановления окиси магния из природных месторождений с относительно низким качеством, где карбонат магния находится вместе с известью или окисью кремния или включает обе эти примеси. Первоначально куски породы проходят стадию дробления, затем грохочения, более мелкая фракция отделяется посредством воздушной сепарации либо грохочением. Далее осуществляется кальцинация при температуре от 600 до 820 °С, для удаления двуокиси углерода из магнезита и при необходимости из карбоната магния, входящего в состав доломита, без разложения карбоната кальция и без сильного изменения физического состава окиси кремния или силикатов и тем самым обеспечивая получение светлой ломкой окиси магния в процессе кальцинации материала в жидком или псевдосжиженном состоянии за счет прохождения газа снизу вверх между частицами, что будет вызывать трение и выборочно доводить окись магния до состояния мелкого легкого порошка размером менее 0,25 мм и в то же самое время поднимать данный легкий порошок и выборочно перемещать его в коллектор, оставляя большую часть кар-

боната кальция и окиси кремния или силикатов более крупной и тяжелой фракции в кальцинирующем устройстве для последующего удаления посредством гравитации из кальцинирующей печи в виде отдельного продукта. В результате в целевом продукте содержание оксида магния составляло 95%, оксида кальция – 2,55%, оксида кремния – 1,44 %, ППП – 4,9%.

В патенте №2374176 RU предлагается получать оксид магния высокой чистоты из ультрадисперсного порошка карбоната магния, а авторы работы (авторское свидетельство № 406802) предлагают трехстадийный метод получения раствора бикарбоната магния посредством выщелачивания суспензии оксида и гидроксида магния углекислым газом в водной среде [49].

Выводы к главе 1

Как видно из анализа литературных источников, на рынке наблюдается дефицит как магнезиального сырья, так и магнезиальной продукции, который восполняется за счёт импорта, в основном из Китая. Дефицит по магнезиту при этом составляет 30% от объемов годовой добычи (около 750 тыс. т.), по оксиду магния около 100 тыс. т. Несмотря на значительные запасы магнезита, они труднодоступны и сложны для освоения ввиду отсутствия в районах залегания необходимой инфраструктуры. Разрабатываемые месторождения истощаются, и добыча в них постепенно переходит с открытого способа разработки на подземную добычу. Кроме того, накоплены значительные количества (250 тыс. т. отсевов тяжелосреднего обогащения магнезита только на площадке в г. Сатке) техногенного сырья, ранее считавшегося отходами. При этом оно легкодоступно и может быть вовлечено в технологические процессы.

Анализ источников показал, что в России не производится оксид магния с чистотой более 99% с активной высокой удельной поверхностью, также в литературе отсутствуют данные о наличии действующих технологий его производства.

Таким образом, расширение минерально-сырьевой базы магнезиального сырья, и разработка технологии производства высокочистого (не менее 99% MgO) с активной поверхностью магнезии является актуальной задачей.

Глава 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОТСЕВОВ МАГНЕЗИТА

2.1 Общая характеристика отсевов магнезита

В главе 1 описаны различные способы обогащения магнетитовой руды, такие как рентгенорадиометрическая сепарация с последующим переделом в тяжелых суспензиях, рентгенотрансмиссионный метод, фотометрическая сухая сепарация, флотация [57-61]. Однако данные способы обогащения применимы только для кусков крупностью более 20 мм. При этом в этой крупности значительная часть разделяемых минералов находится в сростках, что не только снижает качество магнетитовых сырых концентратов, но и, соответственно, понижается качество получаемых огнеупоров. Поэтому для существенного повышения качества огнеупорного сырья применяется тонкий помол руды до максимального раскрытия минералов, а затем флотационное обогащение.

Внешне магнетит представляет собой минерал серого цвета с белыми прожилками и вкраплениями (рисунок 4). Минеральный состав добываемого магнезита представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Фазово-минеральный состав магнетитов Саткинского месторождения

Минерал	Содержание минерала, объемных %	
	Минимум	Максимум
Магнетит	83	98
Доломит	1	13
Кварц	1	6
Алюмосиликаты	1	4
Тальк ($3\text{MgO}; 4\text{SiO}_2; \text{H}_2\text{O}$)	0	2
Пирит	1	2



Рисунок 4 – Внешний вид магнезита Саткинского месторождения

Магнезит, добываемый в настоящее время в Саткинском месторождении, подвергается гравитационному тяжелосредному обогащению. Недостатком данного вида обогащения является его применимость только для сырья крупностью не менее 8 мм. В связи с чем фракция $-8,0+0,0$ мм направляется на хранение. Средний химический состав магнезита фракции $-8,0+0,0$ мм представлен в таблице 8. Сравнение химического состава магнезита и его отсевов по фракциям представлено в таблице 9.

Таблица 8 – Средний химический состав отсевов магнезита фракции $-8,0+0,0$ мм Саткинского месторождения

Образец	Массовая доля, %						
	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	ППП
Непрокаленный	44,04	2,22	0,50	1,83	0,96	0,15	49,43
Прокаленный	89,1	4,5	1,01	3,7	1,95	0,31	-

Таблица 9 – Химический состав магнезита Саткинского месторождения в зависимости от фракции

Фракция, мм		Содержание, масс. %		
		MgO	CaO	SiO ₂
150-60	мин.	91,8	5,2	0,82
	макс.	93,5	7,4	1,32
	среднее	92,7	6,3	1,1
60-8	мин.	93,0	4,3	0,85
	макс.	94,9	5,8	1,22
	среднее	94,0	5,1	1,0
8-0	мин.	88,2	3,8	3,53
	макс.	90,0	5,2	3,96
	среднее	89,1	4,5	3,7

Установлено, что во фракции -8,0+0,0 мм присутствуют в значительном количестве нежелательные примеси и относительно низкое содержание оксида магния – до 90% в полностью прокаленном состоянии.

Отсевы магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения характеризуются неоднородным гранулометрическим составом в соответствии с результатами ситового анализа, представленными в таблице 10. Такая неоднородность может оказывать влияние на химический состав магнезии. В таблице 11 представлены данные химического состава отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм после грохочения на фракции -8+0,5 и -0,5+0,0 мм.

Таблица 10 – Результаты ситового анализа отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения

Фракция	Партия №1	Партия №2	Партия №3	Партия №4	Среднее
+ 2,0	48,73%	34,10%	15,59%	13,43%	27,96%
-2,0+1,0	32,00%	27,15%	19,48%	18,26%	24,22%

Окончание таблицы 10

Фракция	Партия №1	Партия №2	Партия №3	Партия №4	Среднее
-1,0+0,5	10,66%	16,21%	19,28%	20,14%	16,57%
-0,5+0,1	3,44%	14,58%	33,23%	43,83%	23,77%
-0,100+0,063	0,77%	2,12%	4,58%	1,59%	2,27%
-0,063+0,000	4,40%	5,84%	7,84%	2,74%	5,21%

Таблица 11 – Химический состав отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм после грохочения на сите 0,5 мм

Материал	%	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	ППП
Отсевы -8,0+0,0 мм	100	89,1	4,5	1,01	3,7	1,95	0,26	49,43
-8,0+0,5 мм	78,8	88,5	4,66	0,83	2,95	1,81	0,25	49,49
-0,5+0,0 мм	31,2	90,5	3,80	1,18	4,20	1,90	0,28	49,15

На основании представленных данных (см. таблицы 10 и 11) установлено, что отсевы магнезита обладают крайне неоднородным фракционным составом, при этом фракция -0,5+0,0 мм содержит на 0,5% больше кремнезема, но при этом содержит и на 0,6% выше содержание оксида магния, чем в исходном сырье.

2.2 Микроскопическое исследование структуры

Исследование микроструктуры позволит определить основные, входящие в отсевы магнезита минералы. В целом структура Саткинского магнезита представляет собой первичный доломит, преимущественного черного цвета, с белыми и серыми прожилками и включениями, состоящими из магнезита, кальцита и вторичного доломита, а также незначительных примесей других минералов. На рисунках 5 и 6 представлена фотография шлифа Саткинского магнезита.

Как видно из рисунков 5 и 6, основным минералом является магнезит (белого цвета) с примесями. Минеральный состав: магнезит, доломит, кварц. Между «стержнями» в доломите содержится примесь песчаного материала. Микротекстура слоистая, что связано с особенностями формирования залежей магнезита, происходившего по вмещающим доломитам из эвапоритовых рассолов [84]. На рисунке 7 представлена структура Саткинского магнезита при большем увеличении.



Рисунок 5 – Фотография шлифа магнезита Саткинского месторождения.

Увеличение 20. Без анализатора



Рисунок 6 – Микрофотография Саткинского магнезита

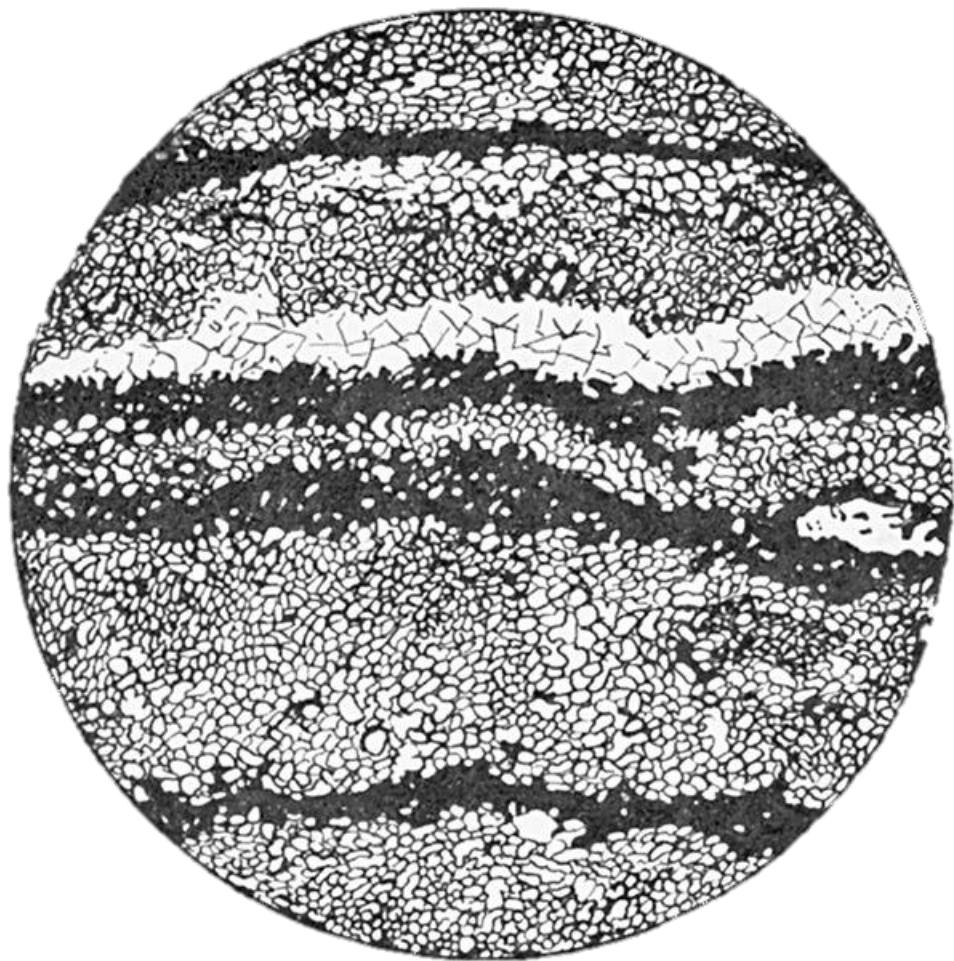


Рисунок 7 – Микрофотография Саткинского магнезита, Анализатор – Николи +, увеличение – 64

Видна слоистая микроструктура, обусловленная чередованием микрослоев, построенных из зерен доломита различной величины. Темные полосы - доломит. Структура мелкозернистая, кристаллически зернистая.

В исследуемых магнезитах широко развиты полосчатые текстуры, представленные чередованием полос относительно светло-серого и темно-серого магнезита толщиной по 5-10 мм. На контактах магнезитовых тел с доломитами видно, что эта полосчатость наследует слоистость вмещающих доломитов. Полосчатость карбонатного матрикса связана с вариациями в содержании углеродисто-глинистой примеси. Магнезиты с массивной текстурой образуют зоны с неясными очертаниями. Эти зоны развиты фрагментарно, и, вероятно, развивались по брекчиевидной диагенетической текстуре доломитов. Гнездовая текстура, представленная разновидностями гигантозернистого белого магнезита с размером вытянутых кристаллов до 10-15 см, характерна для периферийных частей рудных тел. Магнезиты изученных рудных тел характеризуются устойчиво высокими содержаниями MgO (46-47%) при низком содержании минеральных примесей (не более 1-2%), среди которых наиболее распространены доломит, кварц и углеродисто-глинистое вещество.

Вмещающие доломиты отличаются повышенными содержаниями магния (соотношение $\frac{Mg}{Ca}$ в среднем 0,63) и невысокой долей силикокластической примеси (0,2-2%). Мелкие зерна аллотигенного кварца (0,1-2 мм) неравномерно рассеяны в доломитовом матриксе, тогда как редкие кремнево-халцедоновые стяжения (от 0,2-0,6 до 10 мм) ориентированы по слоистости. Глинистое вещество в доломитах представлено мелкими чешуйками гидрослюды и магнезиальным хлоритом. В зонах контакта доломитов с рудными телами встречаются небольшие скопления серого, реже розового талька, выполняющего гнезда неправильной формы (от 0,1 до 10 см). Образцы доломитов, расположенные вблизи прорывающих даек габбро-диабазов, включают до 30% серпентина и иногда мусковита.

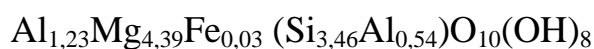
Кварц в магнезитах представлен в виде: 1) скоплений алевритовых зерен в ассоциации с углеродисто-глинистым веществом и рассеянным пиритом в интер-

стициях кристаллов магнезита; 2) изометричных, иногда корродированных зерен (до 0,5 мм) неправильной формы в межзерновом пространстве магнезитов; 3) идиоморфных мелких зерен (до 2 мм) внутри крупных кристаллов магнезита; 4) реликтов кварц-кремниевых стяжений; 5) тонких прожилков (до 2 мм), окруженных доломитовой каемкой.

Для многих кварцевых зерен в магнезитах характерны коррозионные контакты растворения в щелочной среде.

Распределение кварца, как в магнезитах, так и в доломитах, неравномерное. Самые мелкие зерна кварца в магнезитовых породах обычно погружены в углеродисто-глинистое вещество, выполняющее межзерновое пространство в виде скоплений размером 0,5-3,5 мм. Общее содержание SiO_2 в магнезитах достигает 0,8-1,5%.

Углеродисто-глинистое вещество концентрируется либо в тонких (1-3 мм) прослойках среди магнезита, либо в мелких скоплениях (до 10 мм) между крупными магнезитовыми кристаллами. В ассоциации с углеродисто-глинистым веществом находится хлорит, алевритовые зерна кварца, мелкие кубики пирита, а иногда экзотические зерна апатита и рутила (0,03 мм). Изученный в пределах рудных тел магнезиальный хлорит относится к подгруппе клинохлора. По данным микроспектрального анализа клинохлор обогащен MgO на 10% и несколько обеднен Fe_2O_3 , его кристаллохимическая формула



Присутствие высокотемпературных генераций крупнозернистого доломита вблизи магнезитовых тел, косвенно указывает на ведущую роль гидротермальных процессов при формировании магнезитовых руд [84].

Порода, образующая отсевы магнезита и представлена на рисунке 8, состоит из плотно прилегающих друг к другу ромбоэдрических кристаллов доломита, с простыми прямолинейными контурами. Размеры зерен 0,08-0,18 мм. Структура среднезернистая, мозаичная. Как видно из рисунка, в структуре отсевов магнезита отсутствует слоистая структура, характерная для магнезитов Саткинского месторождения. Также в ней отсутствуют в виде отдельных зёрен магнезит и кальцит.

Таким образом, можно заключить, что вкрапленность минералов является эмульсионной либо они не представлены в виде отдельных минералов и образуют твердые растворы с магнезитом. Однозначно определить факт существования независимых фаз доломита, кальцита, сидерита либо твердых растворов с магнезитом возможно путём проведения термогравиметрических исследований.

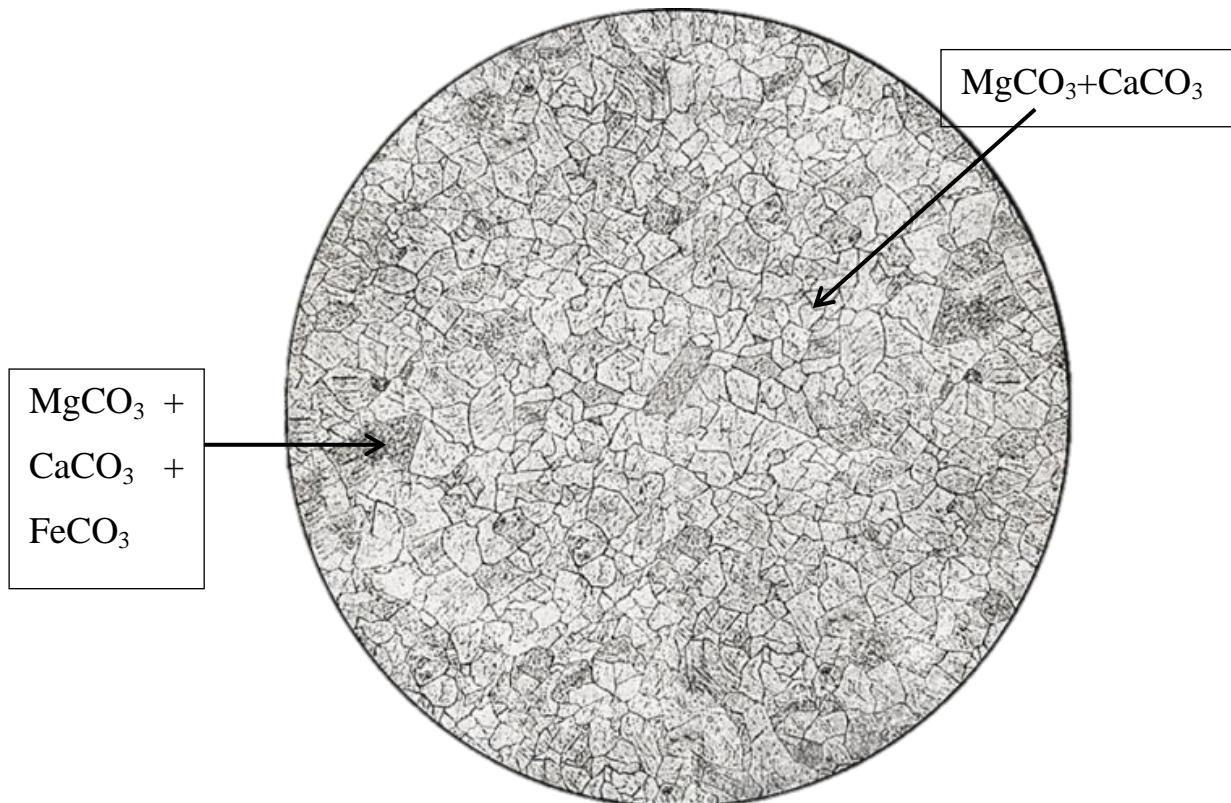


Рисунок 8 – Микрофотография отсевов магнезита. Без анализатора.
Увеличение - 46

2.3 Термогравиметрическое исследование отсеков магнезита

Для определения фазы, которые образуют карбонаты кальция и железа в отсеках магнезита Саткинского месторождения был проведен термогравиметрический анализ процесса разложения. Термический анализ выполнен на синхронном термоаналитическом приборе STA (Jupiter 449 F3) фирмы «NETZSCH». Все исследования проводились в условиях непрерывного нагрева магнезита до температуры 900 °С со скоростью 20 °С/мин в атмосфере инертного газа (аргон).

На рисунках 9-12 представлены термограммы отсеков магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения.

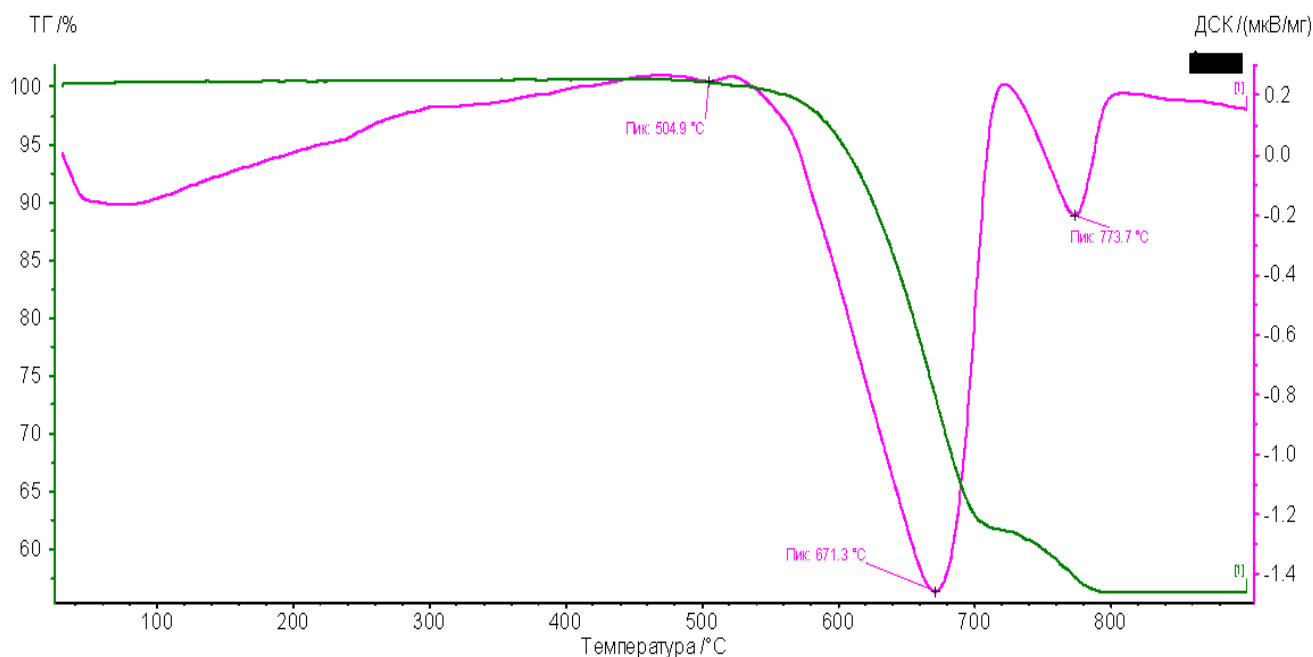


Рисунок 9 – Термограмма отсеков магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения

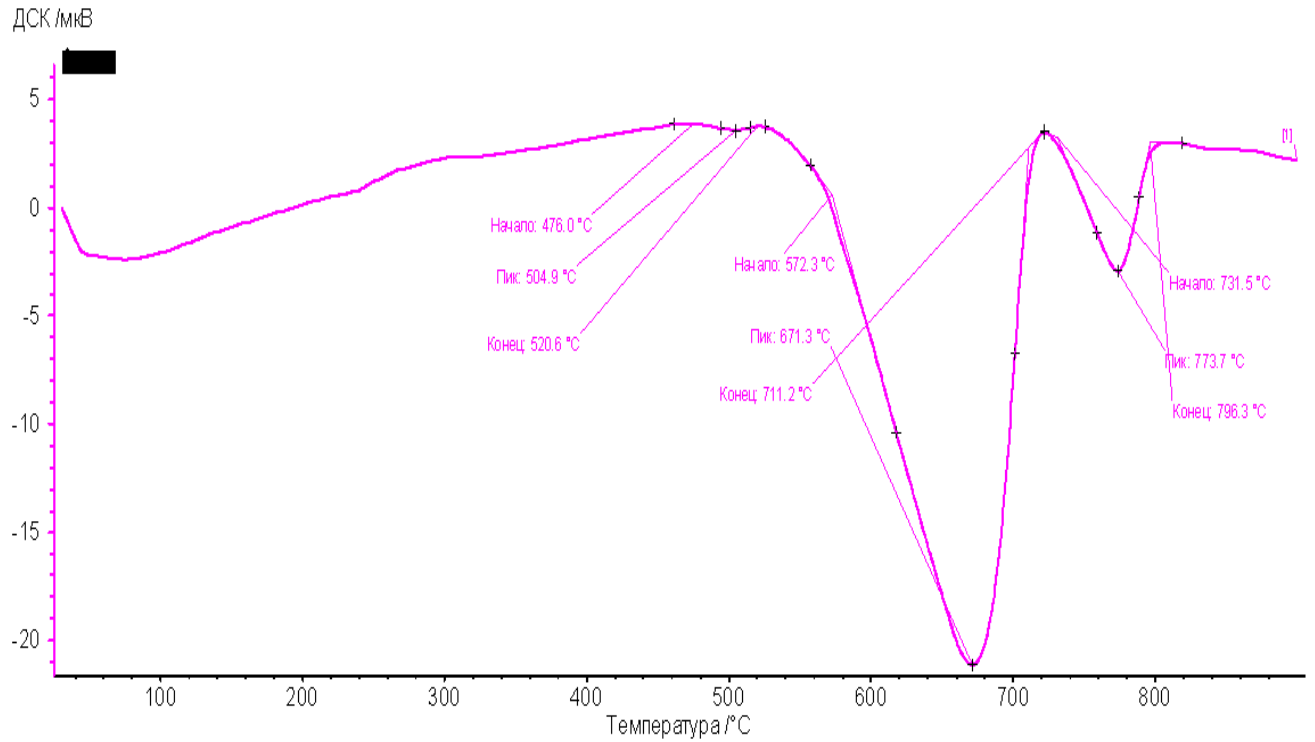


Рисунок 10 – ДСК - кривая непрерывного нагрева отсеков магнезита фракции - 8,0+0,0 мм Саткинского месторождения со скоростью 20 °С/мин

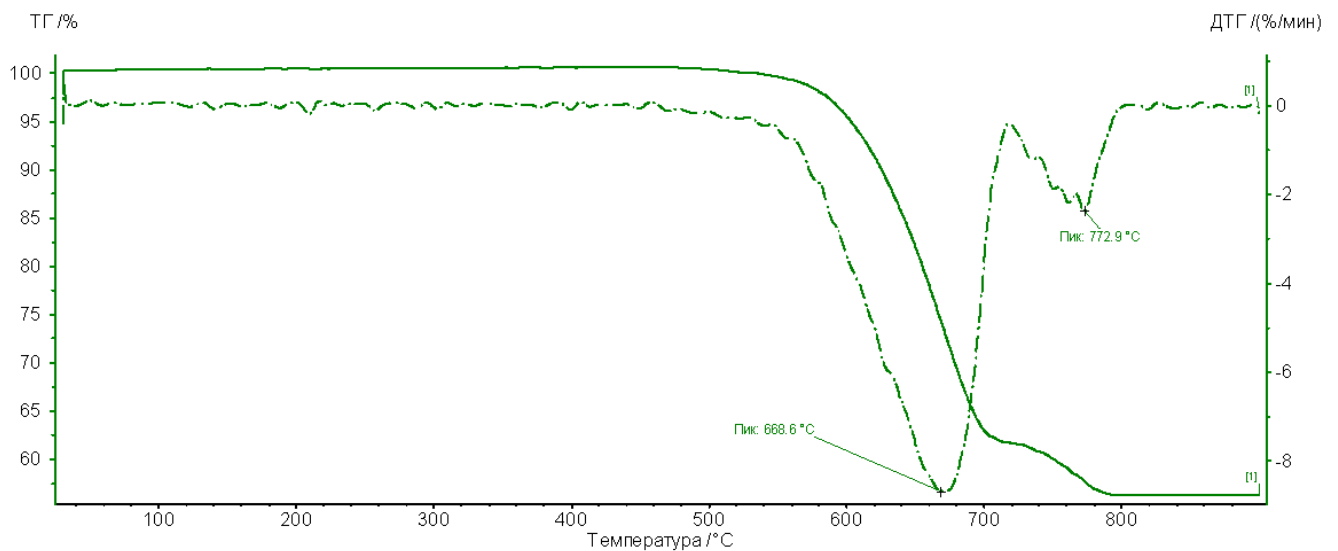


Рисунок 11 – Кривые ТГ и ДТГ непрерывного нагрева отсеков магнезита фракции - 8,0+0,0 мм Саткинского месторождения со скоростью 20 °С/мин

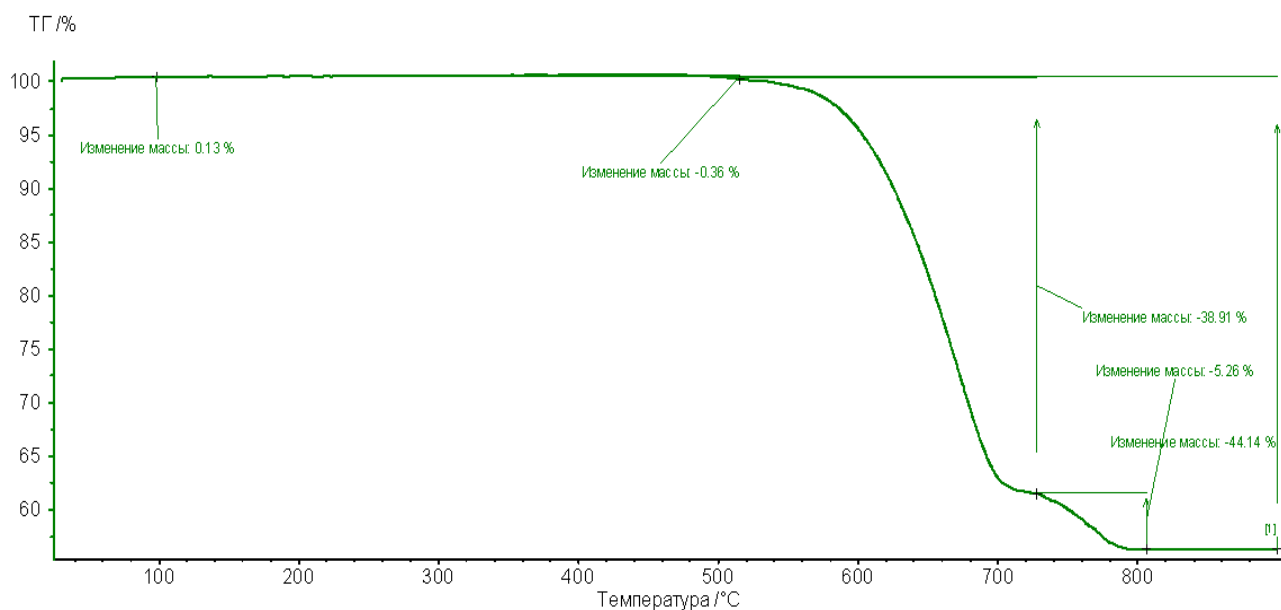


Рисунок 12 – Термогравиметрическая кривая (ТГ) непрерывного нагрева отсеков магнезита фракции $-8,0+0,0$ мм Саткинского месторождения со скоростью $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Результаты дифференциальной термогравиметрического анализа (ТГ) в таблице 12, сканирующей калориметрии (ДСК) представлены в таблице 13.

В таблице 14 представлены результаты определения изменения массы при прокаливании (ИМПП) термогравиметрическим (масса навески $0,015-0,018$ г) и гравиметрическим (масса навески $1,0$ г) методами.

Фазовый состав отсеков магнезита фракции $-8,0+0,0$ мм определен расчетным методом по результатам термогравиметрического анализа и представлен в таблице 15, где для сравнения приведены результаты определения MgCO_3 с учетом коррекции на гравиметрический метод.

Таблица 12 – Диссоциация минералов отсеков магнезита $-8,0+0,0$ мм Саткинского месторождения

Изменение массы, %		Диссоциация минерала (CO_2 ,%)		
30-100 °C	100-900 °C	FeCO_3	MgCO_3	CaCO_3
0,13	44,14	0,36	38,91	5,26

Таблица 13 – Термические эффекты отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения

Проба	Температура максимума эндоэффекта, °С	Природа эффекта	Идентификация минерала
Отсевы магнезита -8,0+0,0 мм	504,9	Диссоциация	Сидерит (FeCO ₃)
	671,3	Диссоциация	Магнезит (MgCO ₃)
	773,7	Диссоциация	Кальцит (CaCO ₃)

Таблица 14 – Результаты определения гигроскопической воды и ИМПП отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения

H ₂ O		ИМПП, %	
Гравиметрический ГОСТ	ТГ ¹ (прибор)	Гравиметрический ГОСТ	ТГ (прибор)
0,14	0,13	47,6	44,2

Таблица 15 – Фазовый состав отсевов магнезита фракции -8,0+0,0 мм Саткинского месторождения

MgCO ₃		FeCO ₃	CaCO ₃	MgO		FeO	CaO
ТГ	Гравиметрический			ТГ	Гравиметрический		
74,3	80,8	0,95	11,9	35,4	38,5	0,6	6,7

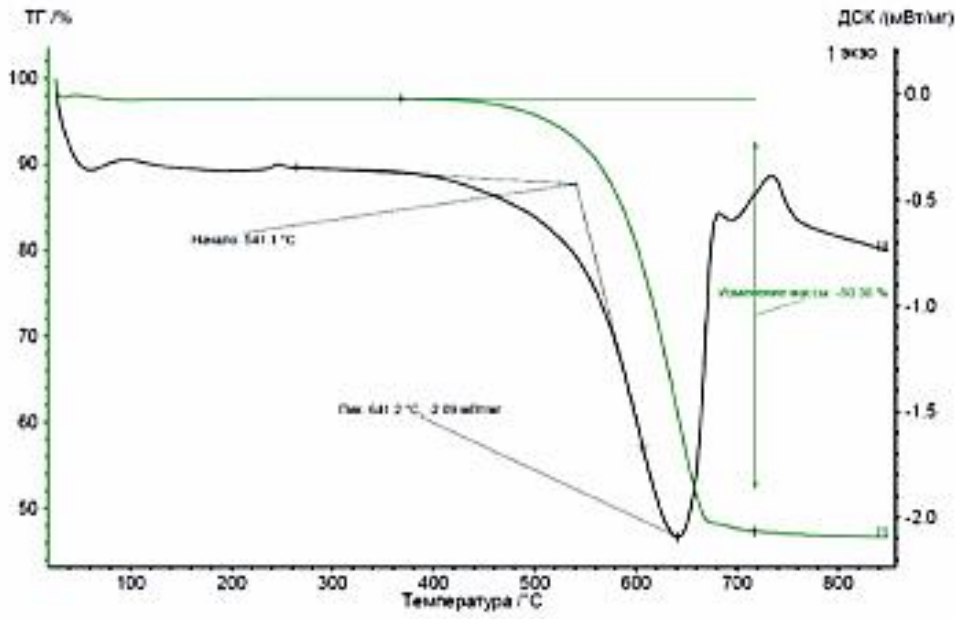
Согласно полученным результатам (см. рисунки 9-12) можно утверждать, что диссоциация всех минералов в образце полностью завершается при температуре 800 °С, при этом достигается уменьшение массы образца на 50%, и при дальнейшем нагревании она не изменяется. Определены три основных пика разложения при следующих температурах: 504,9, 671,3 и 773,7. Установлено, что разложение образца начинается при температуре около 476 °С и достигает максимума при 671,3 °С. Разложение основного минерала – карбоната магния – завершается к 711,2 °С, при этом убыль массы образца составляет 38%. При дальнейшем подь-

¹ ТГ – термогравиметрический метод.

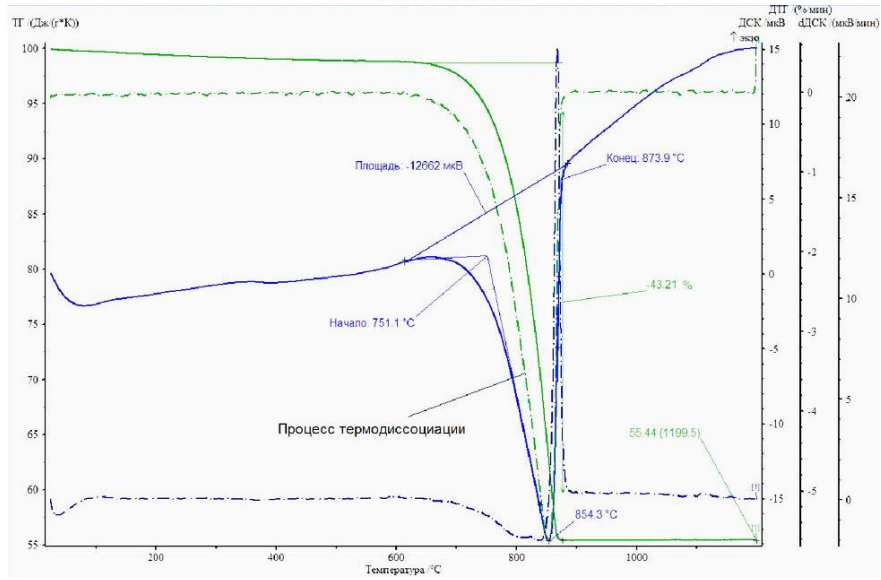
еме температуры продолжаютя процессы диссоциации доломитов, представляющих собой непрерывный ряд твердых растворов состава $x \text{MgCO}_3 \cdot y \text{CaCO}_3$. На рисунке 13 представлены термограммы магнезита.

Сравнивая термограммы разложения отсевов магнезита с термограммами чистых минералов можно, прийти к выводу, что при термическом разложении отсевов магнезита разложение начинается раньше, чем у чистого магнезита, что свидетельствует о присутствии минерала с меньшей температурой начала диссоциации – в данном случае это примесь карбоната железа (FeCO_3). Ввиду того что микроскопический анализ не показал отдельных минералов, соответствующих карбонату железа, железо входит в состав твёрдого раствора с магнезитом. На графиках дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдаются 2 пика, расположенных идентично доломиту. Однако данные пики обладают иными пропорциями, что свидетельствует о большем расходе тепла на разложение карбоната магния, чем карбоната кальция по сравнению с доломитом. На графике разложения отсевов магнезита не наблюдается горизонтальных участков, что свидетельствует о том, что протекающие процессы разложения идут непрерывно и, следовательно, все минералы находятся в единой кристаллической решетке, то есть представляют собой твёрдые растворы в магнезите. Таким образом, для обогащения магнезита могут быть применены только химические методы обогащения, ввиду необходимости разрушить систему твёрдых растворов.

а



б



в

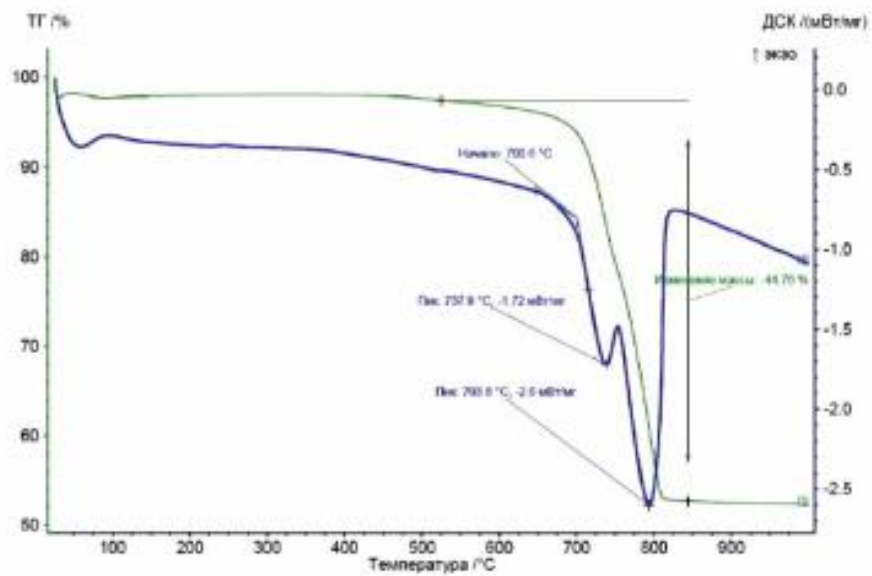


Рисунок 13 – Термограмма разложения магнезита (а), кальцита (б), доломита (в)

Выводы к главе 2

Исследовав состав и структуру отсевов магнезита, мы приходим к выводу, что отсевы магнезита фракции 8,0+0,0 мм Саткинского месторождения содержат значительное количество оксида магния. Однако высокое количество примесей не позволяет применять их в технологических процессах. Химический и фракционный состав отсевов магнезита делает отсевы магнезита ценным сырьём для получения MgO. С другой стороны, как показывает микроскопический анализ, процесс обогащения осложняется тем, что примеси не представлены в виде отдельной кристаллической фазы, либо вкрапленность их является эмульсионной. При такой структуре отделение MgO от примесных компонентов возможно только за счет разрушения твердых растворов, что требует химических методов обогащения.

Среди химических методов нами был выбран бикарбонатный способ, ввиду того, что он относительно прост в аппаратном оформлении, не требует применения едких сред, малоопасен для экологии и позволяет селективно отделять карбонаты магния от карбонатов кальция и железа путём изменения парциального давления углекислого газа. Остальные минералы, входящие в состав отсевов магнезита в условиях процесса бикарбонатного выщелачивания, нерастворимы.

Глава 3 ОБОГАЩЕНИЕ ОТСЕВОВ МАГНЕТИТА БИКАРБОНАТНЫМ МЕТОДОМ

3.1 Разработка математической модели процесса выщелачивания

Как было показано ранее в главе 1, высокоактивная магнезия с массовой долей оксида магния не менее 99% является наиболее востребованным компонентом в производстве трансформаторной стали, наполнителей резины, адгезивов, пластических масс, химических реагентов, огнеупоров и др. [63, 64].

В мировой практике оксид магния изготавливается по четырем основным технологическим процессам: первый – из растворов солей магния осаждением в виде карбоната или гидроксида магния с последующей термообработкой; второй – гидролитическим разложением концентрированных растворов хлорида магния; третий – сжигание расплава металлического магния, который распыляется кислородом в объем пламенного реактора; четвертый – получение бикарбоната магния методом карбонизации и выщелачивания суспензий оксида магния.

Магнезию высокой чистоты с высокой развитой поверхностью можно получать только посредством термического разложения кислородсодержащих соединений магния (карбонатов и гидрокарбонатов), поскольку возможно осуществлять контроль развития реакционной поверхности обжигаемого материала.

В ходе исследования отсевов магнезита в главе 2 было установлено, что необходимо применение химических методов обогащения, среди которых нами был выбран бикарбонатный способ обогащения.

Бикарбонатный метод получения MgO, несмотря на свои преимущества, имеет малую удельную производительность из-за низкой растворимости бикарбоната магния. В связи с этим вопрос наиболее полного извлечения, имеющегося в сырье MgO и повышения удельной производительности, имеет большое значение.

С точки зрения термодинамики растворимость бикарбонатов зависит от температуры и давления CO₂, а кинетика выщелачивания определяется, в частно-

сти, и активностью твёрдых фаз, представленных в сырье. Известно, что температура и продолжительность обжига во многом определяет величину удельной поверхности продуктов термического разложения (рисунок 14). Например, удельная поверхность максимальна ($\approx 80 \text{ м}^2/\text{г}$) при двухчасовом обжиге и температуре $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [10, 11]. Однако, как показали исследования, часть магнезита остается неразложившейся, поэтому оптимальные параметры обжига соответствовали точке «А», то есть температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности 3 часа.

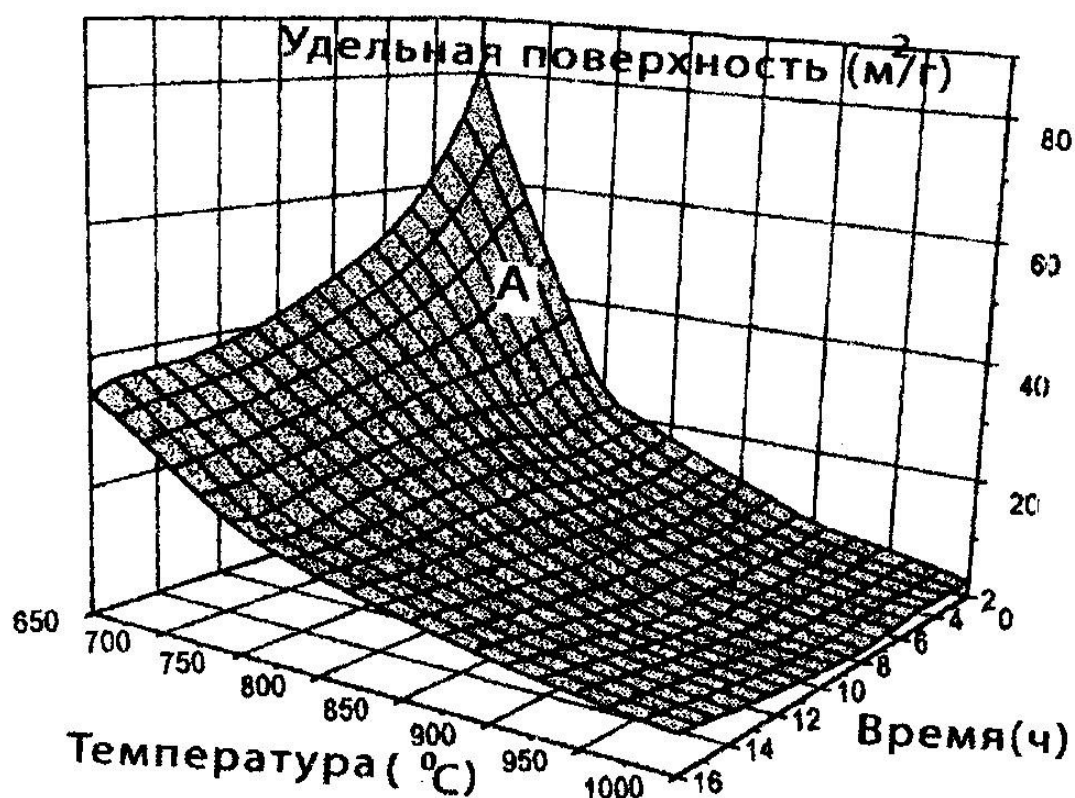
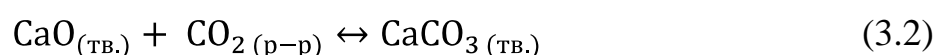
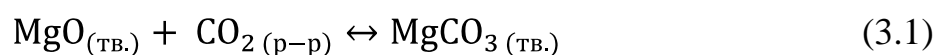


Рисунок 14 – Зависимость удельной поверхности обожженного магнезита ($\text{м}^2/\text{г}$) от температуры и времени обжига [10]

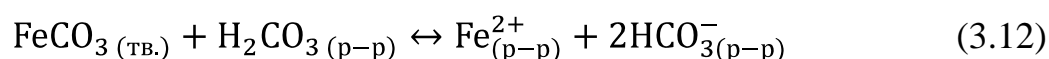
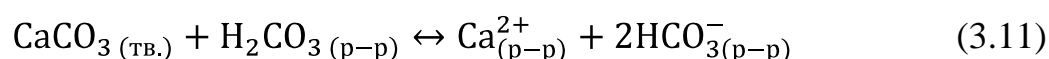
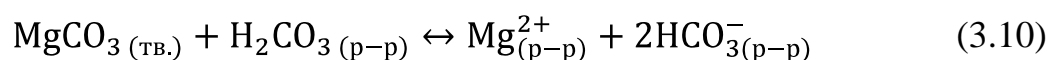
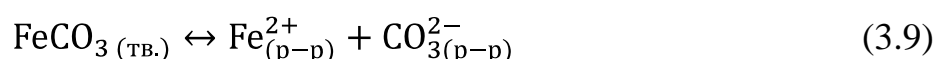
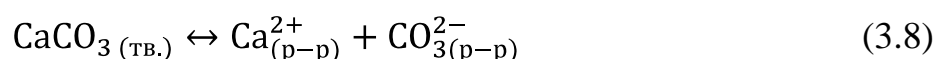
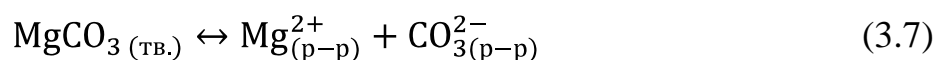
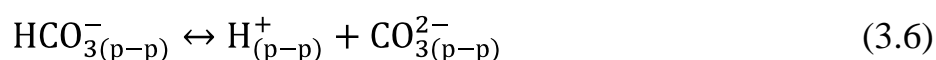
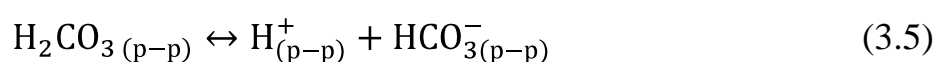
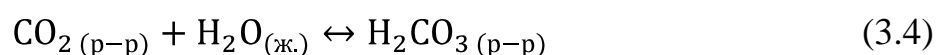
Термогравиметрические исследования отсеков магнезита Саткинского месторождения Челябинской области (см. рисунки 9-12) показали, что отсеки магнезита представляют систему твёрдых растворов $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-FeCO}_3$. Таким образом, пренебрегать активностями компонентов нельзя. Мы будем полагать, что из присутствующих в исходном минерале карбонатов в выбранном нами температурном интервале не подвергся термическому разложению только CaCO_3 , все

остальные карбонаты полностью разложились и представляют собой оксиды MgO и FeO. При этом в процессе разложения возможно образование твердых растворов MgO-CaCO₃. Кроме того, было установлено, что практически до насыщения раствора бикарбонатом магния его содержание мало влияет на скорость выщелачивания. Порядок реакции по CO₂ в начальный период близок к 1, но имеет тенденцию к росту при увеличении степени извлечения MgO, а энергия активации процесса выщелачивания составляет примерно 17,4 кДж/моль [65-68].

На первой стадии происходит карбонизация образовавшихся оксидов магния и кальция по реакциям:



Ввиду того, что для этих реакций значения константы равновесия велико (порядок значений 10⁸ - 10⁹), то можно считать, что данные реакции протекают практически до конца и не участвуют в формировании равновесия, и в целом процесс установления равновесия может быть описан следующими равновесными реакциями (3.3-3.12):



При этом реакции (3.7)-(3.9) будут присутствовать в модели ввиду того, что возможно не только растворение карбонатов, но и осаждение карбонатов в виде отдельных твердых фаз [84,85].

Для каждой реакции может быть записана константа равновесия, вследствие чего получается система констант равновесия, из которой однозначно могут быть определены концентрации всех компонентов раствора, при известных температуре, парциальном давлении углекислого газа и активностях твёрдых фаз:

$$P_{CO_2} = E \frac{[CO_2]}{\sum_{i=1}^n C_i}$$

$$K_2 = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2][H_2O]}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

$$K_4 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

$$K_{5-7} = \frac{[Me^{2+}][CO_3^{2-}]}{a_{MeCO_3}}$$

$$K_{8-10} = \frac{[Me^{2+}][HCO_3^-]^2}{a_{MeCO_3}[H_2CO_3]}$$

где E - константа Генри для углекислого газа; Me^{2+} - катионы магния, кальция и железа в соответствующих константах равновесия.

Ввиду того, что в исследуемом сырье основной минерал магнезит находится в одной системе твердых растворов с карбонатами железа и кальция, то активности каждого из веществ принимались равными их массовой доли в используемых отсевах. Таким образом, математическая модель адаптируется под изменения химического состава материала, подаваемого на выщелачивание. А значит, возможности её применения в дальнейшем могут быть расширены и на другие материалы, например, шламы тяжелосреднего обогащения магнезита, а также другие виды магнезитов иных месторождений.

Моделирование на основе анализа термодинамических равновесий при этом проводили исходя из следующих граничных условий:

1. Извлечение магния должно быть селективным и максимально полным. Нижней границей селективности извлечения было принято соотношение $Mg:Ca=40:1$.

2. Решение системы уравнений на основе констант равновесия проводили посредством оптимизации концентраций методом Левенберга-Марквардта [105-107].

3. В исследуемом сырье основной минерал представлен магнезитом и твёрдыми растворами $MgCO_3-CaCO_3-FeCO_3$. В ходе моделирования активности фаз компонентов принимались равными массовой доле каждого из веществ. Активностью компонентов твердых фаз можно корректировать модель в соответствии с экспериментальными данными и для адаптации её к различным типам руд.

На рисунках 15-16 предоставлены зависимости равновесной концентрации магния и кальция в растворе в зависимости от температуры и давления. Как можно понять из рисунков 15, 16 с ростом температуры концентрация ионов магния в растворе снижается. Это связано с тем, что определяющим фактором в данном случае являются процессы разложения гидрокарбонат - ионов и падение растворимости углекислого газа в воде, а не рост растворимости карбоната и гидрокарбоната магния с повышением температуры. По мере роста температуры наблюдается снижение селективности выщелачивания (отношение концентраций ионов Mg^{2+}/Ca^{2+} уменьшается). С ростом парциального давления углекислого газа концентрация магния растет незначительно, и значимый рост концентраций ионов в растворе практически прекращается при парциальном давлении углекислого газа 1,5 атм.

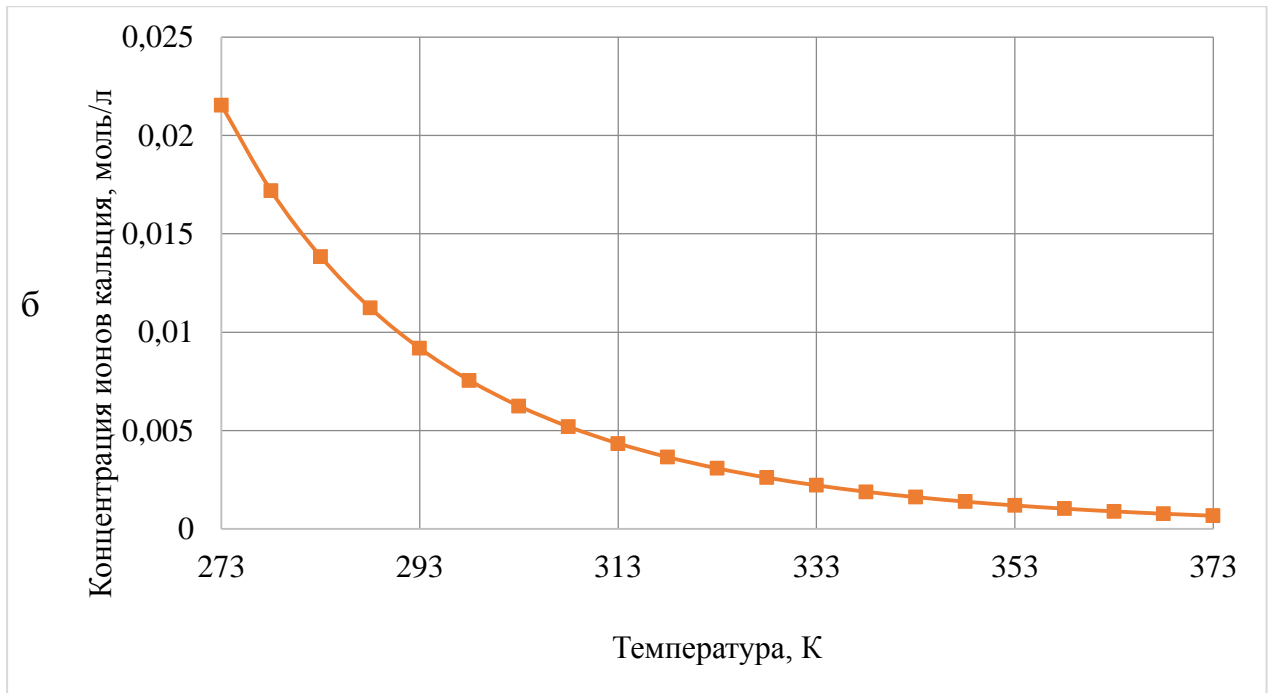
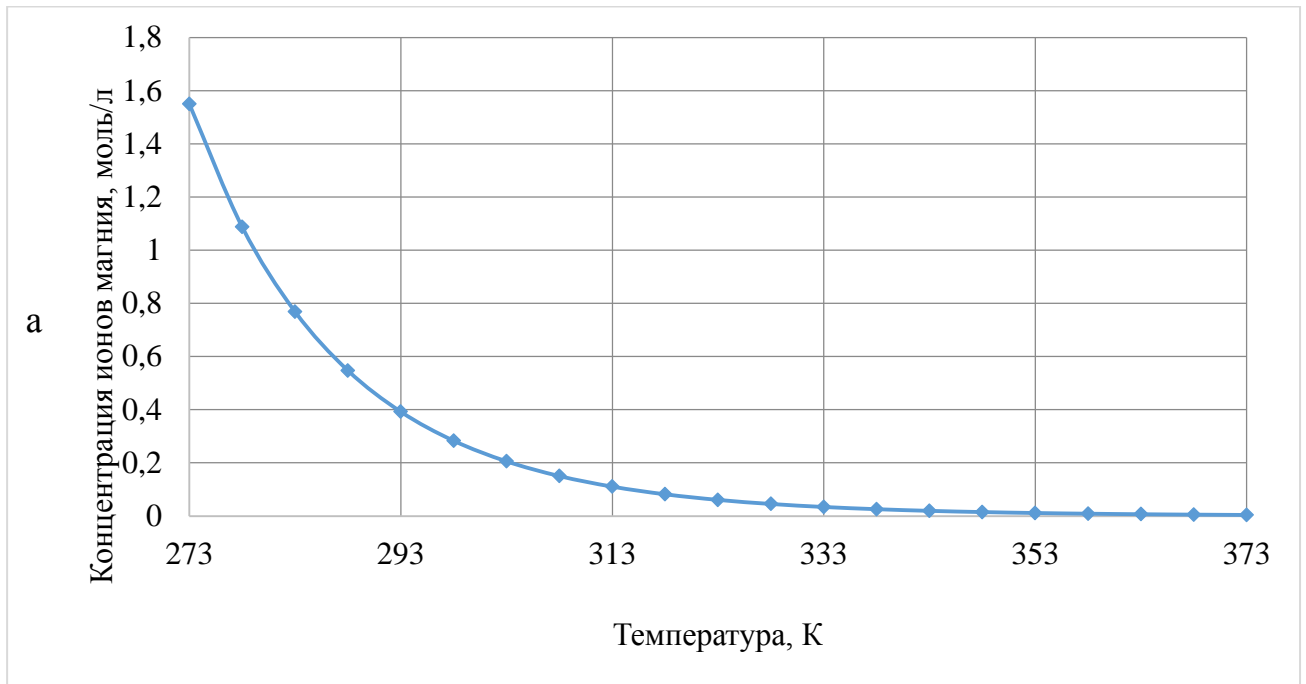


Рисунок 15 – Зависимость концентрации ионов магния (а) и кальция (б) при углекислотном выщелачивании от температуры. Парциальное давление углекислого газа 1 атм.

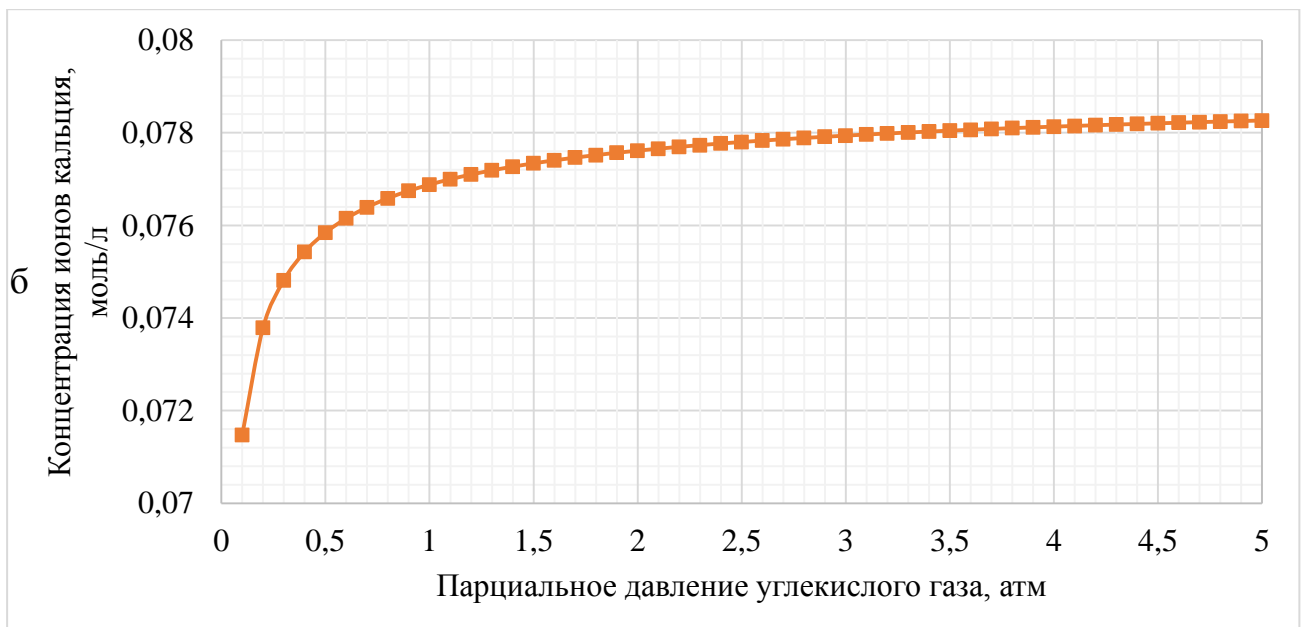
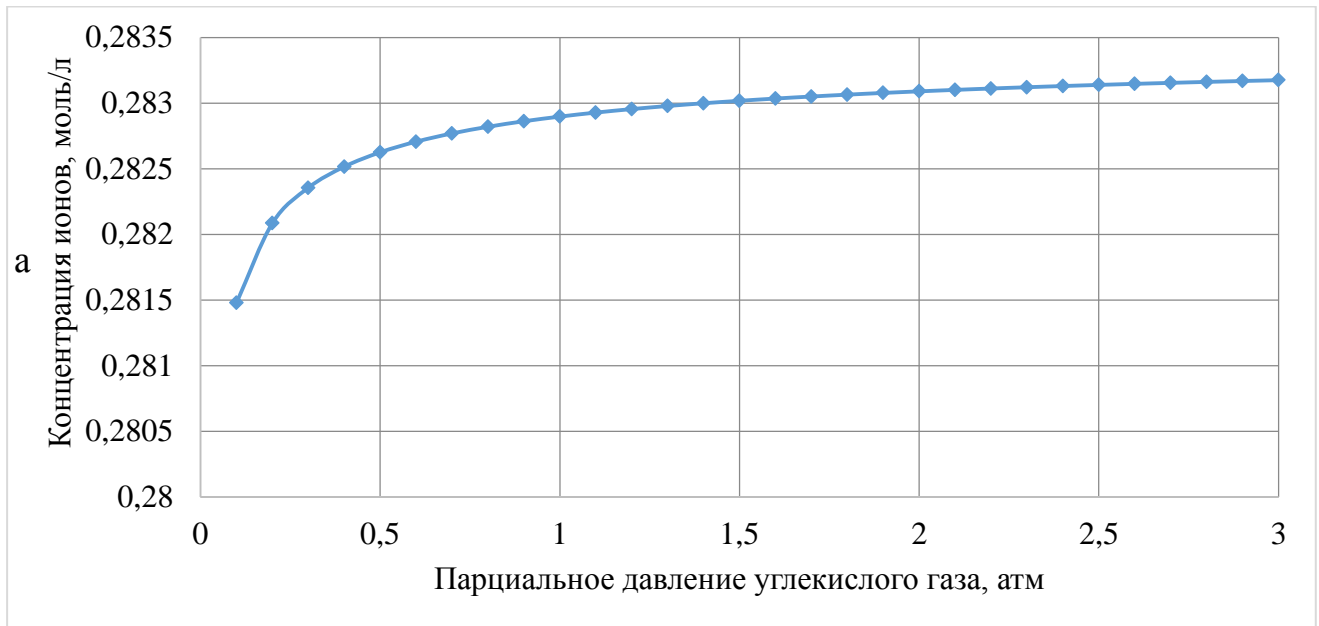


Рисунок 16 – Зависимость концентрации ионов магния (а) и кальция (б) при углекислотном выщелачивании от парциального давления углекислого газа. Температура 298 К

Как видно из рисунка 17, доля извлекаемого в раствор магния снижается с ростом температуры. Это связано с тем что, несмотря на рост растворимости карбоната и гидрокарбоната магния в воде с ростом температуры, одновременно с этим происходит интенсификация процессов разложения гидрокарбонат-ионов и уменьшение растворимости углекислого газа в воде.

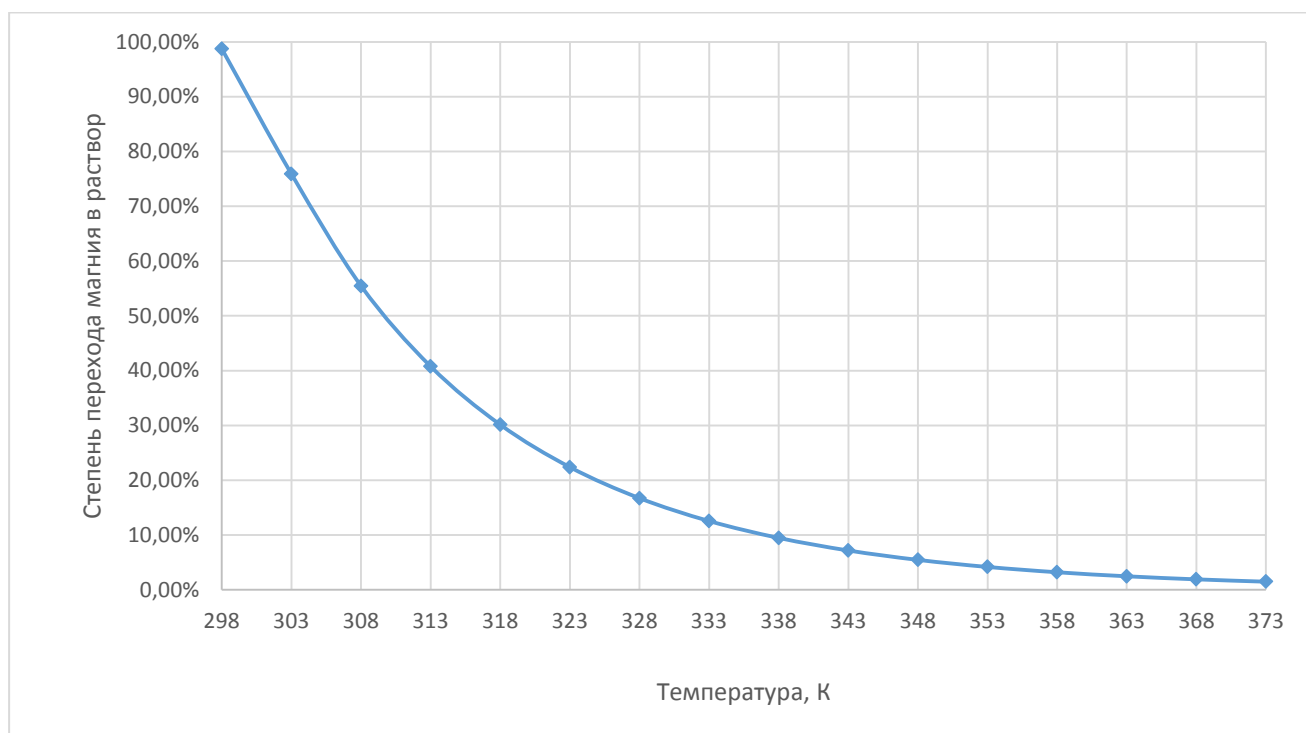


Рисунок 17 – Зависимость степени извлечения магния в раствор в зависимости от температуры

На рисунках 18 и 19 показано изменение свободной энергии Гиббса для реакции (3.7) и (3.10), реакция (3.7) протекает преимущественно в обратном направлении – выпадении осадка карбоната магния из раствора. То есть равновесие процесса, описываемое произведением растворимости, ограничивает предельно допустимые концентрации ионов магния и карбонат-ионов в растворе, ограничивая возможности проведения выщелачивания. Уменьшение свободной энергии Гиббса с ростом температуры говорит нам о повышении растворимости карбоната магния в воде, однако независимо от температуры его растворимость остаётся низкой (<1 г на 1 л H₂O). Реакция (3.10) при 339 К (66 °С) начинает протекать в обратную сторону. Это связано с термической диссоциацией гидрокарбонат-иона, который начинает разлагаться на карбонат - ион и углекислый газ. Растворимость углекислого газа при данной температуре также значительно снижается. Таким образом, это означает верхний предел температур, при котором возможно проведение углекислотного выщелачивания.

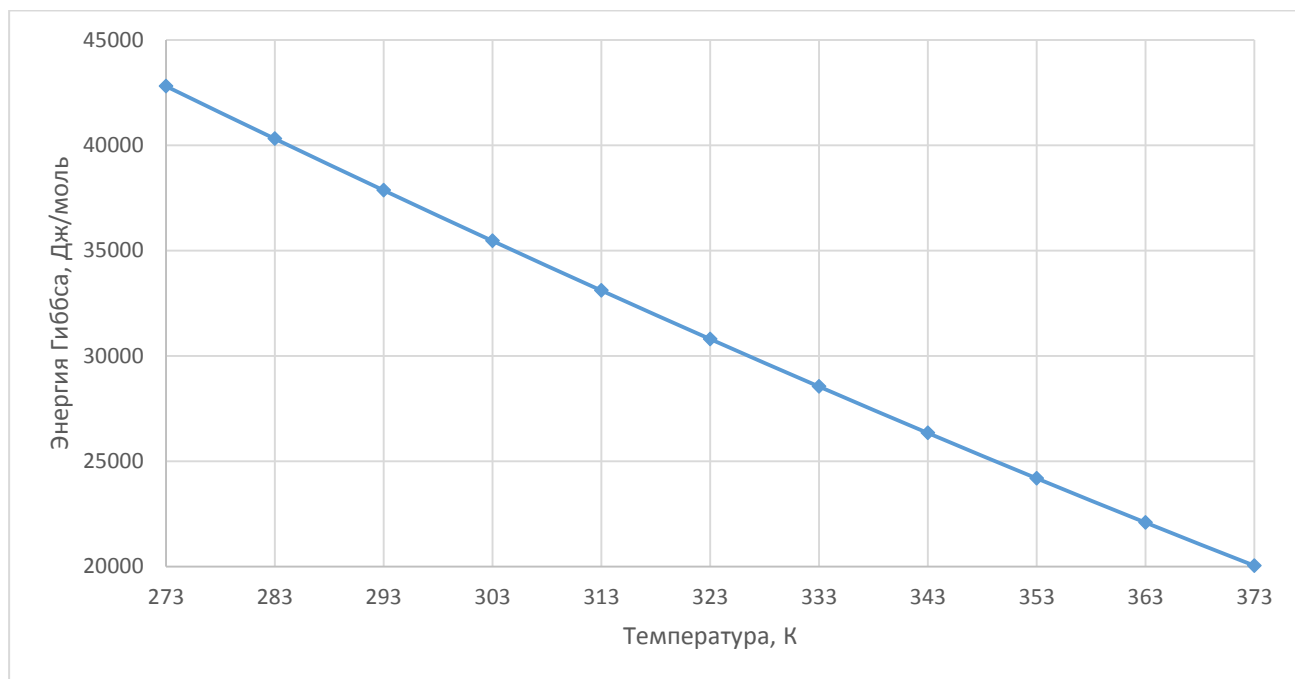


Рисунок 18 – Изменение энергии Гиббса для реакции (3.7)

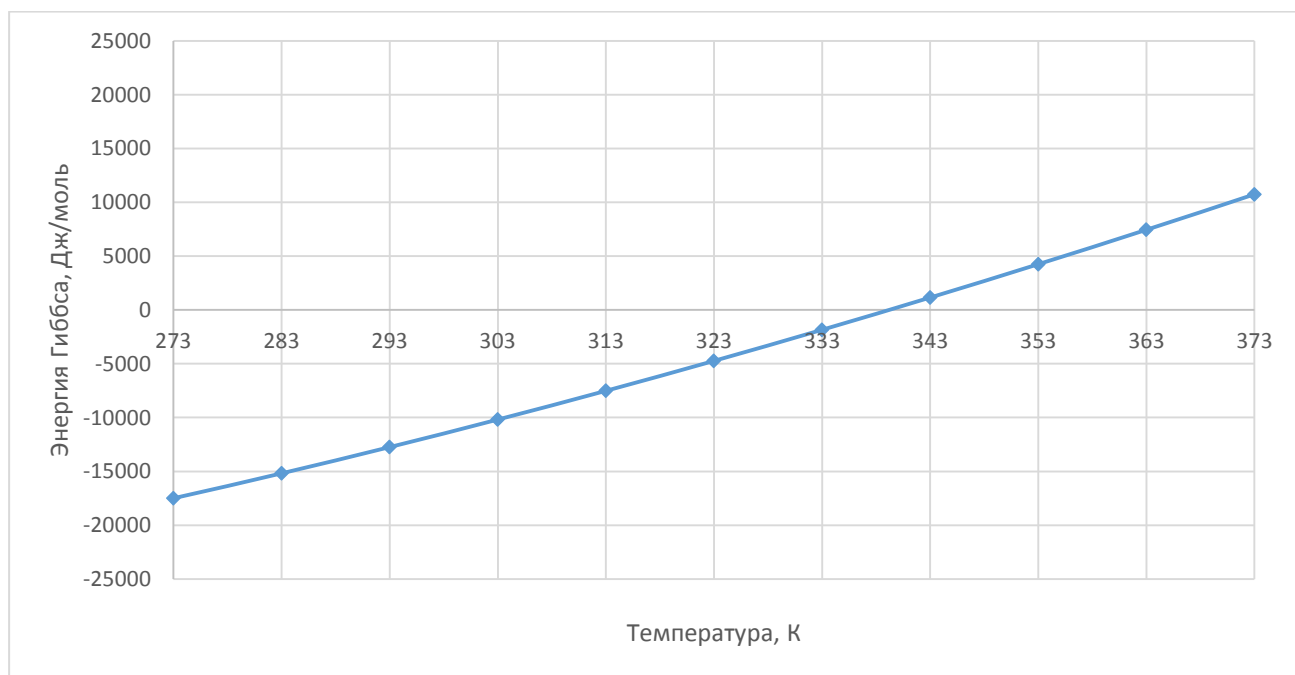


Рисунок 19 – Изменение энергии Гиббса для реакции (3.10)

На рисунках 20 и 21 показано изменение соотношения концентраций магния и кальция в зависимости от температуры и парциального давления CO_2 .

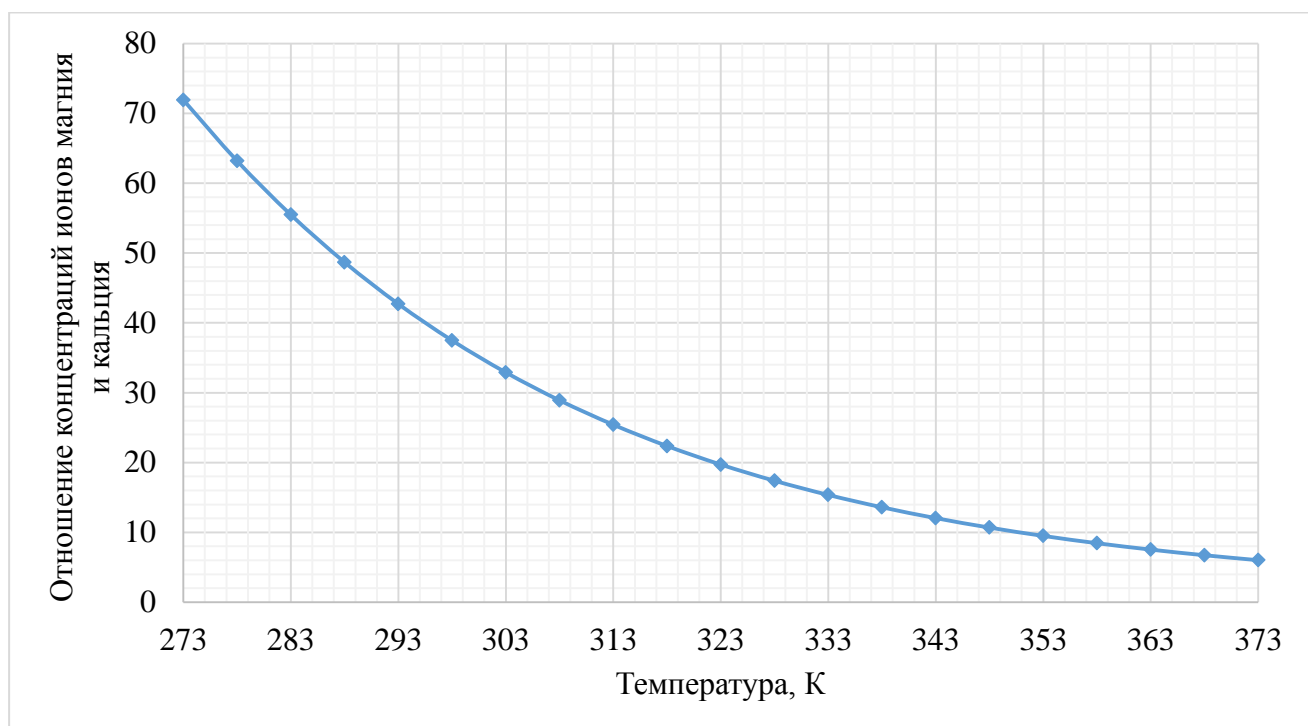


Рисунок 20 – Селективность выщелачивания в зависимости от температуры. Парциальное давление углекислого газа 1 атм.

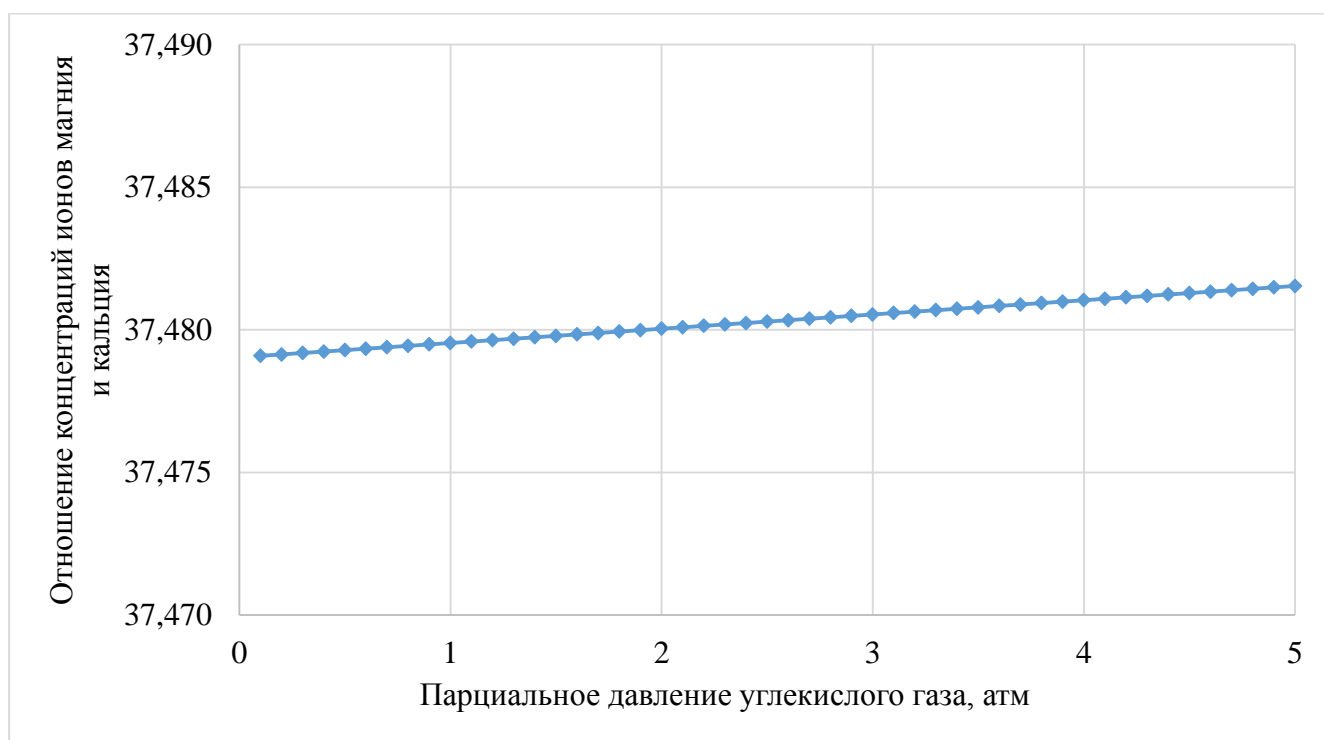


Рисунок 21 – Селективность выщелачивания в зависимости от парциального давления углекислого газа. Температура 298 К.

Как видно из рисунка 20, по мере роста температуры происходит уменьшение отношения концентрации ионов Mg^{2+}/Ca^{2+} , что снижает селективность выщелачивания. Это связано сначала с повышением растворимости карбоната кальция и смещением равновесия реакции (3.11) в сторону растворения карбоната кальция, а затем по достижении температуры начала разложения гидрокарбонат-ионов за счет резкого падения концентраций, как ионов кальция, так и ионов магния в растворе. При этом концентрация ионов магния с началом разложения в растворе снижается быстрее, чем концентрация ионов кальция.

С ростом парциального давления углекислого газа концентрация магния растет. Однако одновременно с этим растут и концентрации ионов железа и кальция, карбонаты которых также начинают растворяться в большем количестве. Поскольку целью процесса является получение высокочистого MgO , то повышение концентраций кальция и железа является нежелательным. Однако ввиду того, что концентрация железа значительно ниже, чем кальция и магния, то его влиянием можно пренебречь.

Как видно из рисунков 15 и 19 наибольшая селективность выщелачивания достигается при низких температурах. Как видно из рисунков 16 и 20, максимум соотношения и, соответственно, наибольшая селективность выщелачивания обнаруживается при парциальном давлении углекислого газа 1,5 атм. Однако невысокий разбег (менее 0,1) говорит нам о том, что парциальное давление углекислого газа не оказывает значимого влияния на селективность, что позволяет нам выбирать парциальное давление углекислого газа на оптимальном уровне, не изменяя значительно параметров выщелачивания.

Для определения оптимальных условий выщелачивания в зависимости от температуры и давления результаты были обобщены на рисунках 22 и 23, показывающих влияние температуры и давления на ход бикарбонатного выщелачивания.

Из рисунков 22 и 23 видно, что наибольшее количество ионов магния переходит в раствор при низких температурах и высоком давлении, в то время как селективность извлечения практически не зависит от давления, однако селективное извлечение магния достигается при низких температурах.

При этом нижняя граница температуры определяется температурой кристаллизации раствора. Ввиду того, что основным растворителем является вода, то нижней температурной границей принято 273 К (0 °С). Снижением температуры кристаллизации раствора за счёт коллигативных свойств в данном случае можно пренебречь, поскольку расчеты показывают, что это изменение не превышает 0,1 К.

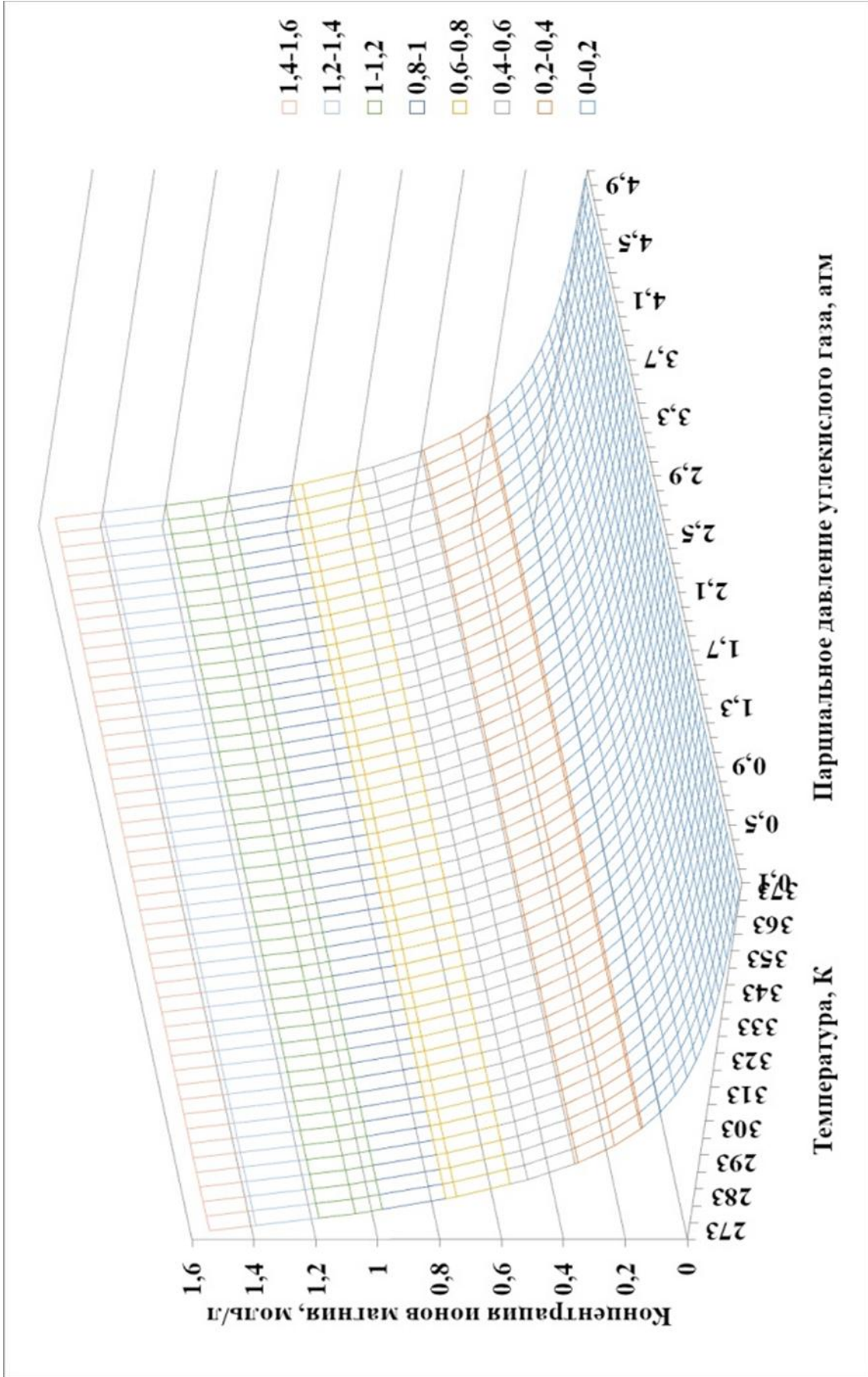


Рисунок 22 – Зависимость концентрации ионов магния в растворе от температуры и давления по результатам моделирования

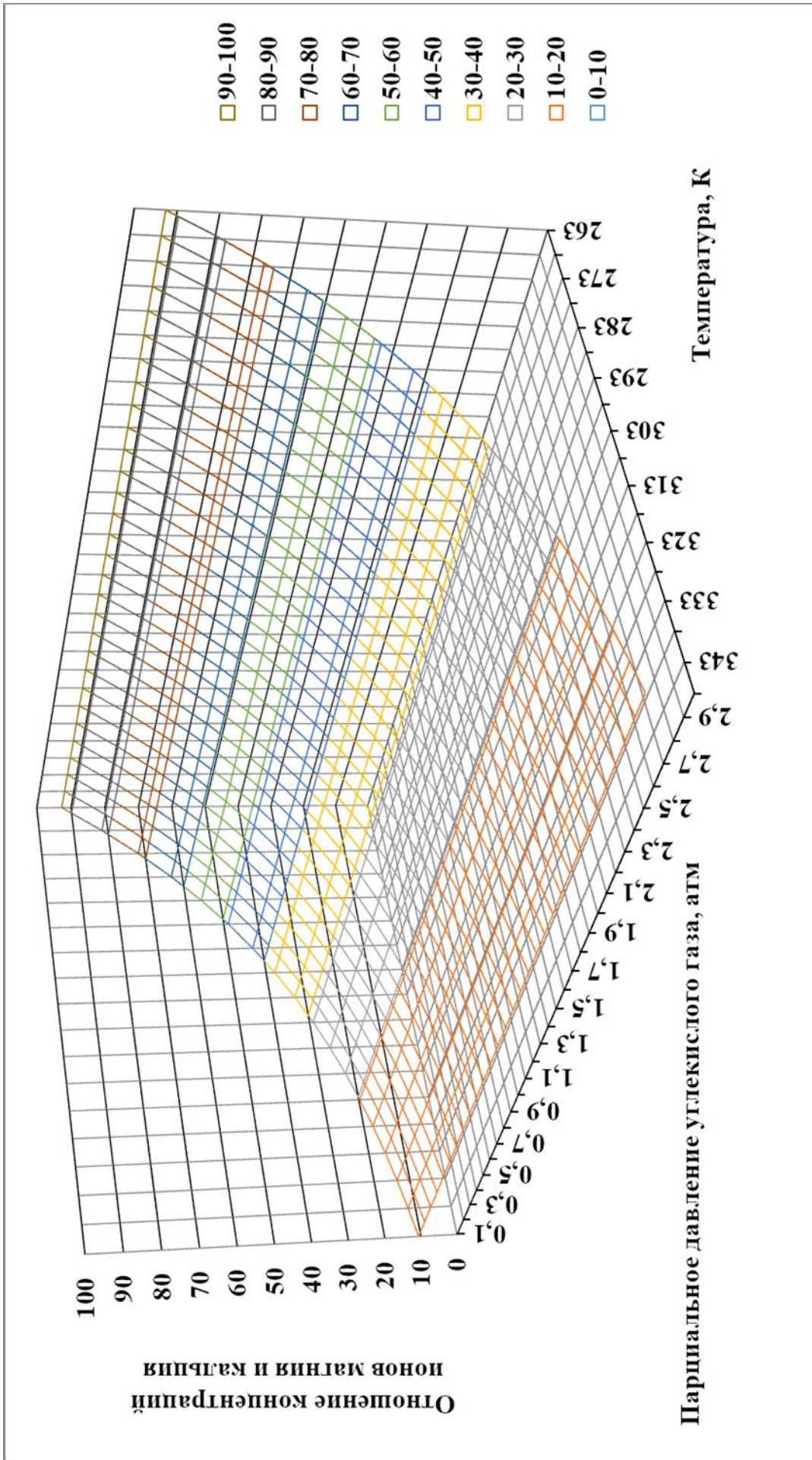
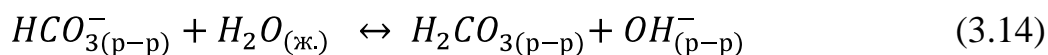
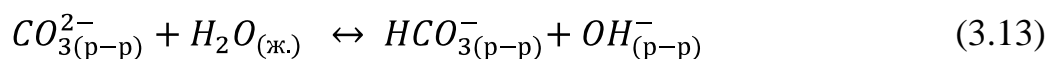


Рисунок 23 – Зависимость отношения $\frac{[Mg^{2+}]}{[Ca^{2+}]}$ от температуры и парциального давления углекислого газа по результатам моделирования

Исходя из результатов моделирования, значимый рост концентрации ионов магния в растворе завершается при парциальном давлении углекислого газа $1,5 \cdot 10^5$ Па, а рациональная температура выщелачивания соответствует значению 293 К (20 °С). При этой температуре сохраняются высокая концентрация и селективность ионов магния в растворе.

Ввиду введения значительных количеств углекислого газа при повышенном давлении рН раствора будет определяться равновесиями по реакциям (3.5), (3.6) и по реакциям:



представляющим собой буферную систему, рН которой будет определяться, в основном, парциальным давлением углекислого газа, находящегося в значительном избытке, а также его способностью растворяться, определяемой температурой. Результаты моделирования показывают, что значение рН раствора устойчиво в пределах $4 \pm 0,5$. В ходе экспериментов было подтверждено, что рН реальных растворов находится в диапазоне 4,1-4,3.

Применение деионизированной воды связано с тем, что ряд ионов может оказывать нежелательное воздействие, снижающее эффективность обогащения. Негативное влияние могут оказать присутствующие в воде ионы кальция и железа, которые будут переходить в готовый продукт, а также анионы, образующие нерастворимые и малорастворимые соединения с кальцием, магнием, такие как сульфаты, фосфаты.

3.2 Экспериментальная проверка результатов моделирования

Экспериментальная проверка разработанной математической модели проводилась в лабораторных и полупромышленных условиях. Для экспериментальной проверки модели нами была использована проба магнезита. Составы исходного образца магнезита и полученного продукта представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Химический состав используемого магнезита

Компонент	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	ППП	Йодное число, $\frac{\text{мг-эквI}_2}{100 \text{ г.}}$
Исходный магнезит	72,2	15,7	1,48	1,47	2,00	0,23	1,96	Не определялось
Получаемый продукт	99,1	0,99	-	-	-	-	2,04	135

Определение массовой доли оксидов магния, кальция, железа и алюминия производилось методом комплексометрического титрования «Комплексоном III». Оксид кремния определялся гравиметрическим методом.

Йодное число определялось обратным титрованием избытка раствора йода 0,05М раствором тиосульфата натрия после взаимодействия с получаемой магнезией.

Исходя из результатов моделирования, резкий рост концентрации ионов магния в растворе завершается по достижении парциальным давлением углекислого газа 1-2 атм. Температура выщелачивания была выбрана в диапазоне 298 - 318 К (25-45 °С) так как при этой температуре, с одной стороны, всё ещё сохраняется высокая концентрация ионов магния в растворе и высокая селективность, а с другой - эту температуру легко поддерживать как в условиях лаборатории, так и при промышленном производстве. Также для проверки модели были проведены эксперименты при других значениях температуры и парциального давления углекислого газа.

Лабораторные испытания производились в соответствии со схемой, представленной на рисунке 24.

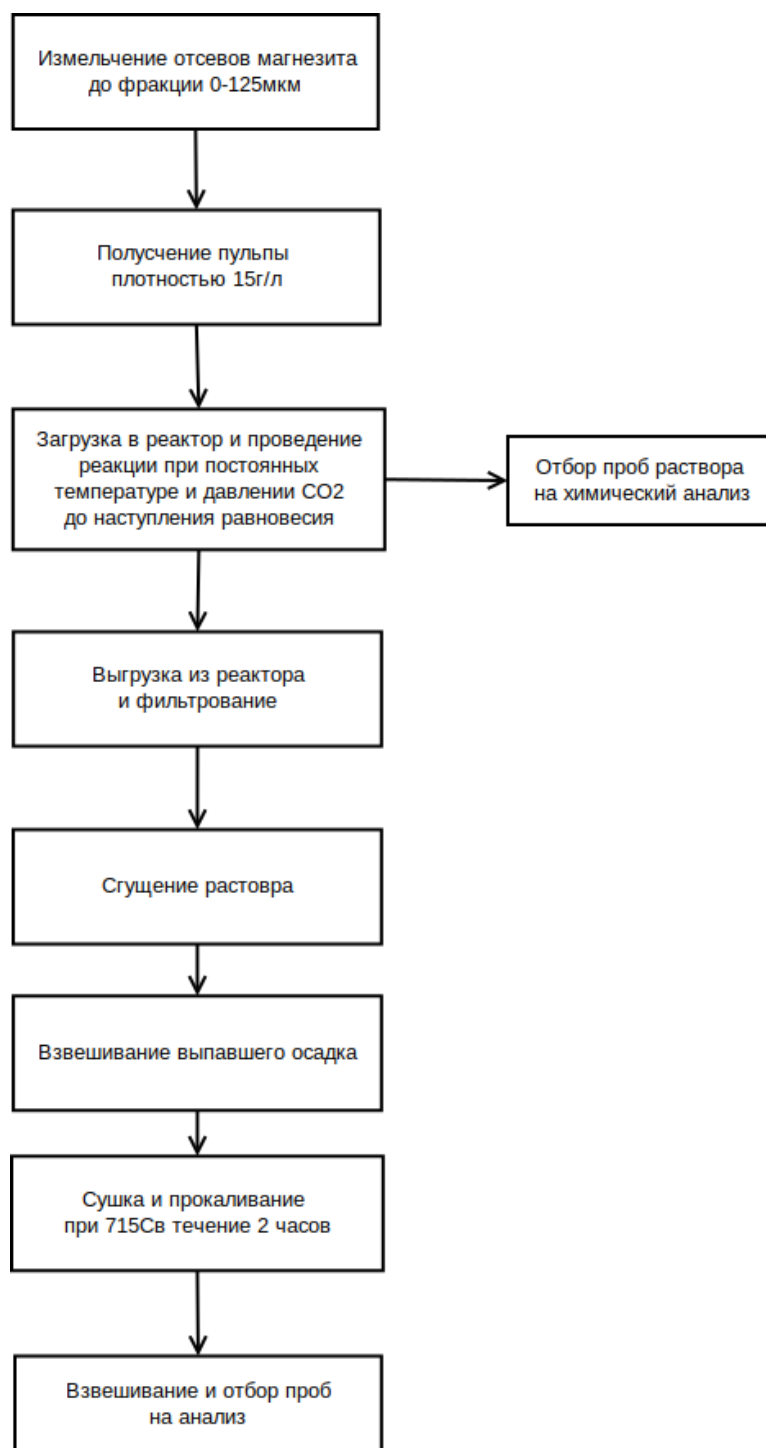


Рисунок 24 – Схема лабораторного эксперимента по выщелачиванию отсевов магнезита

В ходе эксперимента в лаборатории с контролируемыми условиями (температура и давление углекислого газа) была проведена серия опытов по выщелачиванию с последующим определением содержания ионов кальция и магния комплексометрическим методом с комплексоном III (Трилон Б), индикатор - эриохром чёрный Т и параллельно кондуктометрическим методом. В ходе всего эксперимента производилось непрерывное перемешивание со скоростью мешалки 50 об/мин. В ходе экспериментов соотношение твёрдое жидкое составляло 15 г/л.

Стадия выщелачивания карбоната магния проводилась в деионизированной воде, что обусловлено необходимостью исключения влияния растворенных катионов (железа, кальция) и анионов (хлорид, сульфат) на химический состав получаемого продукта.

Параметры выщелачивания: давление углекислого газа – 1-2 атм, процесс вёлся до достижения состояния равновесия. Состояние равновесия считалось установившимся, если три пробы, взятые с интервалом времени 15 минут, давали отклонение объёма титранта не более 0,1 мл. Полученный раствор охлаждался до комнатной температуры и направлялся на фильтрование с целью удаления нерастворимых примесей, представленных частицами кремнезема, кальцита и др.

Затем очищенный раствор гидрокарбонатов подвергался сгущению и осаждению карбонатов путём нагревания раствора до кипения и последующего охлаждения. Полученный осадок фильтровался, сушился до постоянной массы при температуре 105-110 °С и взвешивался.

Затем осадок прокаливался при температуре 715 °С в течение 2 часов, повторно взвешивался из полученного оксида магния, отбирались пробы для определения содержания оксидов магния, кальция, а также определения йодного числа. После прокаливания продукт был растворен в соляной кислоте и комплексометрическим методом определено содержание MgO и CaO в конечном продукте. Кроме того, продукт после прокаливания был взвешен и определено его йодное число, составившее $135 \frac{\text{мг-эквI}_2}{100 \text{ г}}$. Выход готового оксида магния после обжига составил 14,5%.

В таблице 17 и на рисунке 25 приведены усредненные результаты эксперимента и полученные концентрации ионов кальция и магния в растворе. Все экспериментальные данные приведены в приложении А.

Таблица 17 – Усредненные результаты экспериментов по бикарбонатному выщелачиванию магнезита. Химический состав получаемого раствора

Серия экспериментов	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$p, \text{кПа}$	Экспериментальные данные		Результаты моделирования	
				$\text{C}(\text{Ca})$	$\text{C}(\text{Mg})$	$\text{C}(\text{Ca})$	$\text{C}(\text{Mg})$
1	20	293	100	0,011	0,391	0,009	0,392
2	20	293	150	0,011	0,506	0,012	0,504
3	20	293	200	0,015	0,612	0,017	0,615
4	25	298	100	0,01	0,306	0,007	0,305
5	25	298	150	0,01	0,392	0,01	0,393
6	25	298	200	0,015	0,500	0,015	0,5
7	30	303	100	-	0,198	0,006	0,205
8	30	303	150	-	0,264	0,006	0,270
9	30	303	200	-	0,323	0,006	0,343
10	35	308	100	-	0,162	-	0,163
11	35	308	150	-	0,204	-	0,204
12	35	308	200	-	0,243	-	0,244
13	45	318	100	-	0,008	-	0,010
14	45	318	150	-	0,009	-	0,010
15	45	318	200	-	0,009	-	0,010

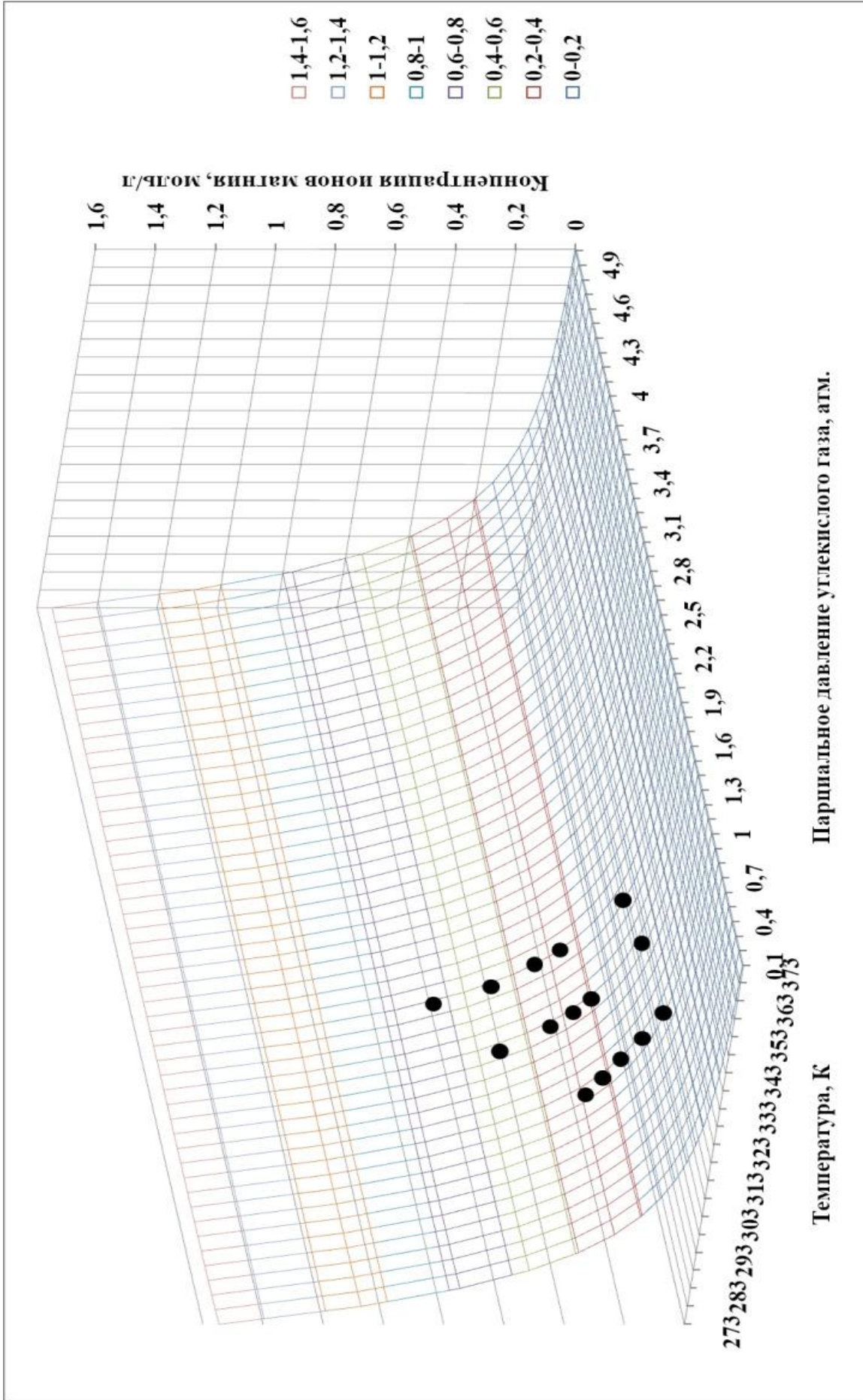


Рисунок 25 – Сравнение результатов эксперимента и результатов моделирования. Поверхность соответствует результатам моделирования. Точками обозначены экспериментальные данные

В другой серии экспериментов осаждение карбонатов велось путем внесения в раствор исходных отсеков магнезита (полукарбонатный метод) фракции - 0,1+0,0 мм в качестве осадителя. Магнезию вводили в соотношении 1:1 по отношению к количеству бикарбоната магния в пересчете на оксид магния.

Далее полученный карбонат магния направлялся на сгущение и промывку осадка деионизированной водой и повторное сгущение. Промытый осадок карбоната магния подвергался сушке и прокаливанию до достижения постоянных значений убыли массы при температуре 715 °С. Химический состав полученных в обоих экспериментах продуктов представлен в таблице 18.

Таблица 18 – Средний химический состав магнезии, получаемой карбонатным и полукарбонатным методами

Метод осаждения	MgO	CaO	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	ППП	Йодное число, $\frac{\text{мг-эквI}_2}{100 \text{ г.}}$	Выход готового продукта
Карбонатный метод (без осадителя)	99,23	0,12	0,41	0,19	0,06	0,2	135	14,5
Полукарбонатный метод (осадитель из магнезита марки КМ)	98,87	0,27	0,48	0,19	0,19	0,2	126	16,7

На рисунках 26, 27 представлены данные гранулометрического состава оксида магния, полученного карбонатным и полукарбонатным методами.

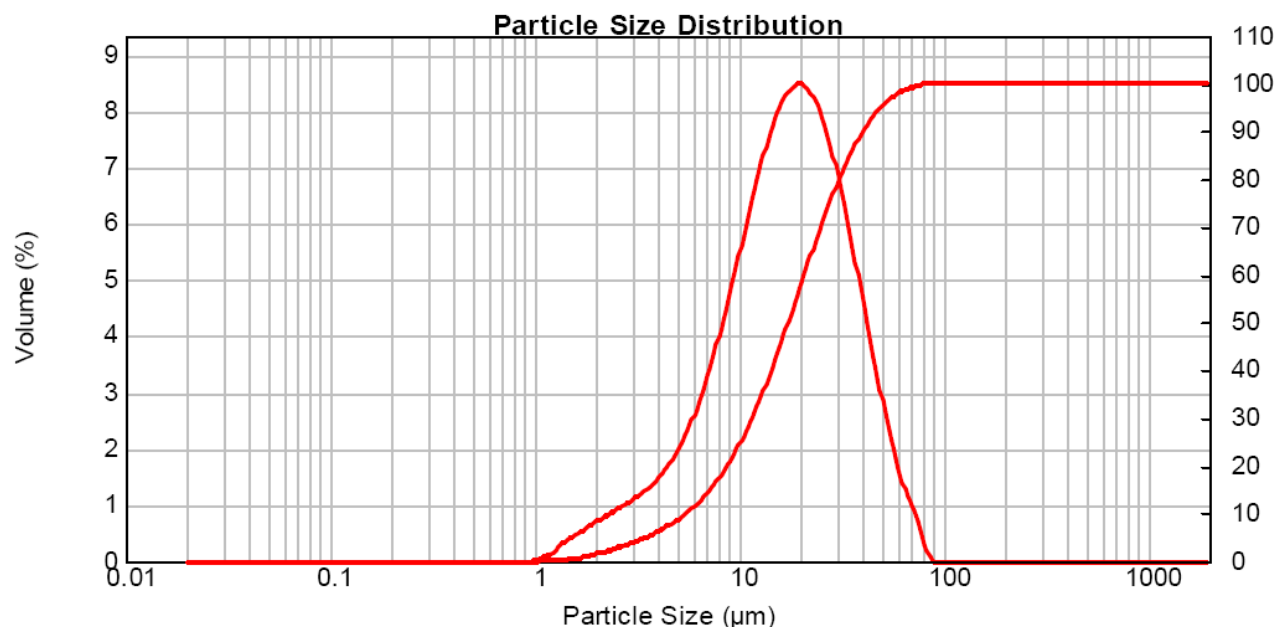


Рисунок 26 – Гранулометрический состав оксида магния, полученный карбонатным методом в условиях лаборатории ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»

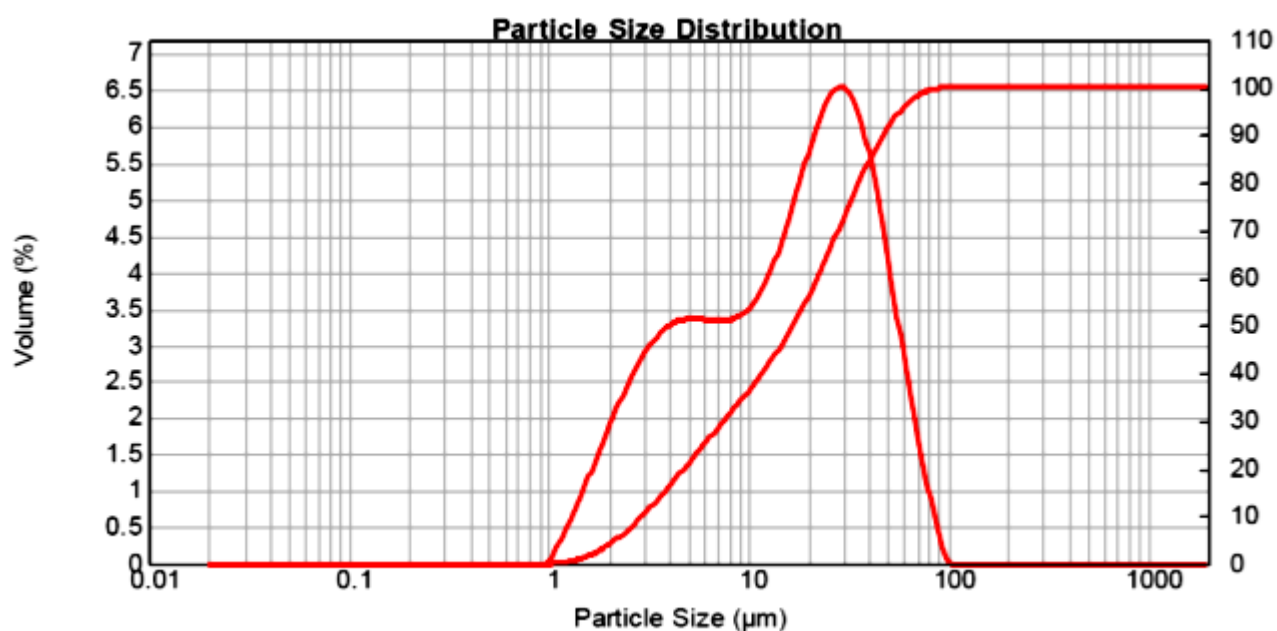


Рисунок 27 – Гранулометрический состав оксида магния, полученный полукарбонатным методом в условиях лаборатории ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»

Согласно экспериментальным данным, представленным на рисунках 26 и 27, средний объемный диаметр частиц оксида магния, полученного по карбонат-

ному и полукарбонатному методу, составляет 20,62 и 21,23 мкм соответственно. Следует отметить, что оксид магния по полукарбонатному методу характеризуется двумя пиками, а именно малым (0-10 мкм) и большим (10-100 мкм). Это обусловлено тем, что в полукарбонатном методе используется осадитель, частицы которого являются центрами кристаллизации карбоната магния из раствора.

Выводы к главе 3

Таким образом, нами была построена математическая модель процесса проведения декальцинирующего низкотемпературного выщелачивания оксида магния из отсевов магнезита на основе физико-химических параметров процесса. Проверка математической модели в серии экспериментов показала, что модель адекватно описывает процесс выщелачивания. Результаты моделирования показали, что наиболее рациональными параметрами для проведения бикарбонатного выщелачивания являются температура 20 °С (293 К) и парциальное давление углекислого газа 1,5 атм.

В серии экспериментов было определено, что обогащение отсевов магнезита с получением оксида магния с содержанием основного компонента не менее 99% и активной высокой удельной поверхностью возможно и достаточно эффективно.

Следовательно, можно заключить, что предлагаемый метод обогащения отсевов магнезита эффективен и может быть использован в технологии промышленного обогащения. Управление процессом выщелачивания может осуществляться на основе предложенной математической модели.

Глава 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ОТСЕВОВ МАГНЕЗИТА БИКАРБОНАТНЫМ МЕТОДОМ

4.1 Разработка технологии обогащения

Основываясь на математической модели, описанной в главе 3, нами была разработана технология обогащения отсевов магнетита бикарбонатным методом, в основу которой были положены результаты моделирования.

Ранее в главе 2 в результате микроскопического и термогравиметрического анализа было установлено, что карбонат магния находится в форме твердых растворов с карбонатами магния и железа. Наиболее важные для разработки технологии параметры приведены в таблицах 19, 20 и на рисунке 28.

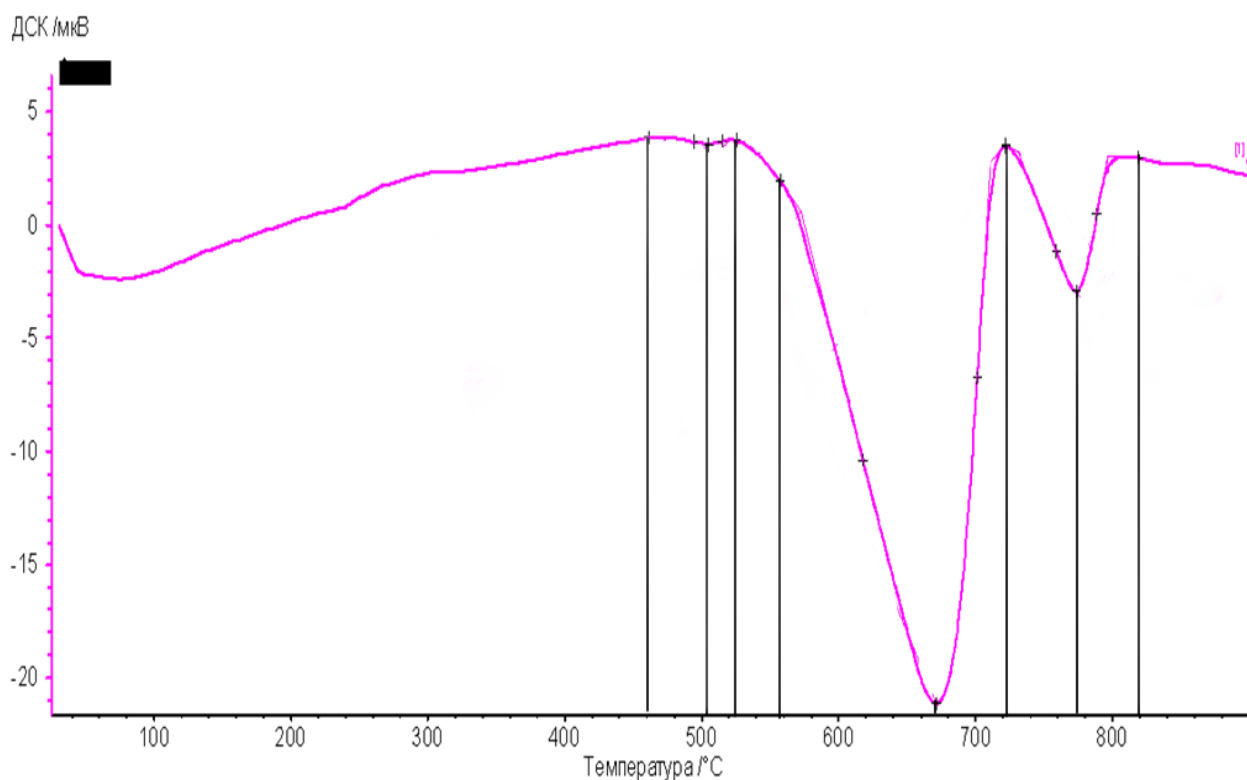


Рисунок 28 – Границы разложения карбонатов в составе отсевов магнетита

Таблица 19 – Температурные диапазоны разложения компонентов отсевов магнезита Саткинского месторождения

Идентификация минерала	Проба	Температурный диапазон		Температура максимума эндоэффекта, °С
		Начало разложения	Конец разложения	
Сидерит (FeCO ₃)	Отсев магнезита -8,0+0,0 мм	476,0	520,6	504,9
Магнезит (MgCO ₃)		572,3	711,2	671,3
Кальцит (CaCO ₃)		731,5	796,3	773,7

Таблица 20 – Химический состав отсевов магнезита Саткинского месторождения в зависимости от фракции

Фракция крупности, мм	Выход, %		Содержание, %					
			MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Δm _{прк}
+5,0	12,46	58,54	43,8	1,46	4,31	0,22	0,64	49,6
-5,0+2,0	15,79		43,9	1,23	4,39	0,23	0,72	49,6
-2,0+1,0	15,04		44,4	1,76	3,32	0,29	0,73	49,5
-1,0+0,5	15,25		44,1	1,61	3,52	0,35	0,86	49,6
-0,500+0,315	9,45	41,46	45,9	1,69	2,99	0,24	0,81	49,3
-0,315+0,100	14,82		44,2	1,75	3,36	0,32	0,91	49,5
-0,100+0,710	3,87		43,8	1,68	3,97	0,27	0,89	49,4
-0,710+0,040	4,40		42,9	1,56	5,70	0,33	0,82	48,7
-0,040+0,000	8,92		38,8	4,25	7,90	1,83	0,90	46,3

Согласно полученным результатам, можно утверждать, что диссоциация всех минералов в образце полностью завершается при температуре 800°С, достигая уменьшения массы на 50%, и при дальнейшем нагревании не изменяется. Определено, что присутствует три основных пика разложения при следующих температурах: 504,9 °С, 671,3 °С и 773,7 °С. Установлено, что разложение образца начинается при температуре около 476 °С и достигает максимума при 671,3 °С. Разложение основного минерала – карбоната магния – завершается к 711,2 °С при этом убыль массы образца составляет 38%. При дальнейшем подъеме температуры продолжают процессы диссоциации доломитов, представляющих собой непрерывный ряд твердых растворов состава $x[MgCO_3] \cdot y[CaCO_3]$. Таким образом, оптимальной температурой является 750 °С, поскольку это обеспечит

практически полное разложение карбоната магния при отсутствии перегрева и начала разложения доломитов.

Согласно экспериментальным данным по кинетике химических реакций и ввиду того что процесс носит гетерогенный характер, лимитирующим фактором является площадь поверхности контакта раствора с твердыми отсевами магнезита. Процесс растворения углекислого газа, также носящий гетерогенный характер, не является лимитирующим, поскольку CO_2 вводится в заведомом избытке для обеспечения максимально полного смещения равновесий в сторону гидрокарбонатов. Для обеспечения достаточной скорости реакции выщелачивания исходные отсевы магнезита будут измельчаться до фракции +0,0-0,1 мм.

Соотношение твёрдое-жидкое определялось по диаграмме, представленной на рисунке 29, согласно которой после превышения значения 15 г/л начинаются значительные потери оксида магния с осадком и снижение его концентрации в растворе, что снижает эффективность выщелачивания и ведёт к уменьшению производительности установки.

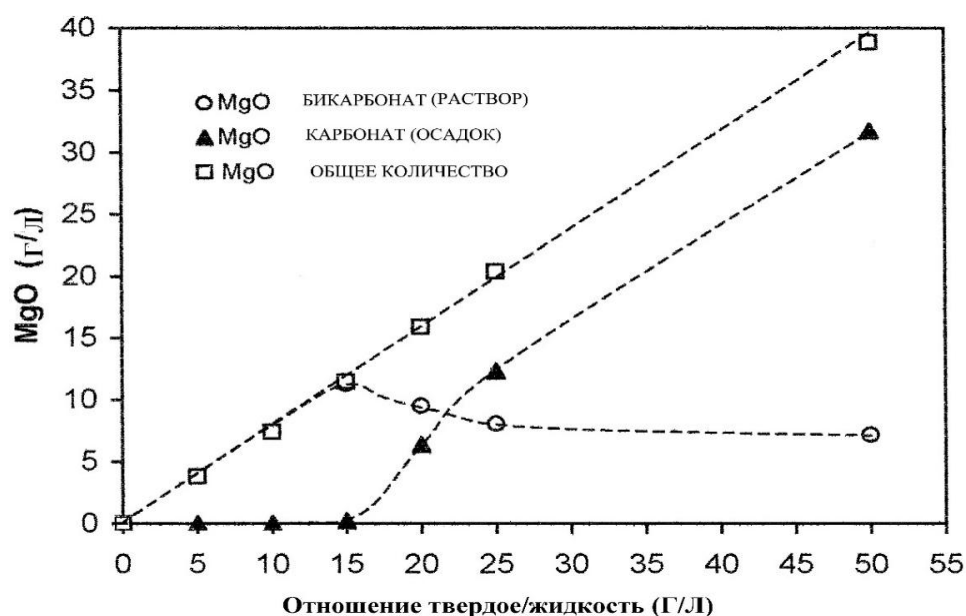


Рисунок 29 – Зависимость концентрации бикарбоната магния в пересчете на оксид магния в растворе от соотношения твердой и жидкой фаз [73, 74]

Для определения конкретных параметров технологического процесса был принят объем производства 8000 т/год товарной продукции – оксида магния с чистотой не менее 99%, что соответствует потребности в MgO на территории России, согласно данным литературного обзора. В таблицах 21 и 22 представлены материальные балансы процессов обогащения магнезита, лежащие в основе предлагаемой технологии.

Таблица 21 – Материальный баланс процесса обогащения отсевов магнезита без использования осадителя

Приход			Расход		
Наименование	Количество, кг/ч	Доля, %	Наименование	Количество, кг/ч	Доля, %
Отсевы магнезита	6944,44	76,83	Товарный MgO	927,20	10,42
Деионизированная вода	202,78	2,24	Потери массы при прокаливании	5805,21	65,23
Углекислый газ	1890,96	20,92	Остаток	2166,78	24,35
Сумма	9038,18	100,00	Сумма	8899,20	100,00

Таблица 22 – Материальный баланс процесса обогащения отсевов магнезита полукарбонатным методом. Осадитель – оксид магния.

Приход			Расход		
Наименование	Количество, кг/ч	Доля, %	Наименование	Количество, кг/ч	Доля, %
Отсевы магнезита	5671,3	70,73	Товарный MgO	928,8	11,77
Деионизированная вода	368,5	4,60	Потери массы при прокаливании	5193,0	65,81
Углекислый газ	1341,3	16,73	Остаток	1769,5	22,42
Осадитель	636,5	7,94			
Сумма	8017,6	100,00	Сумма	7891,3	100,00

Как видно из таблиц 21 и 22, технологическая схема с использованием осадителя обеспечивает более эффективное обогащение ввиду того, что на производ-

ство равных объемов производства оксида магния требуется меньшее количество отсевов магnezита, а также является более экономичной, так как задействуется меньше ресурсов. При этом чистота получаемого оксида магния продолжает соответствовать установленным требованиям. Технологическая схема переработки представлена на рисунке 30. Схема цепи аппаратов представлена на рисунке 31.

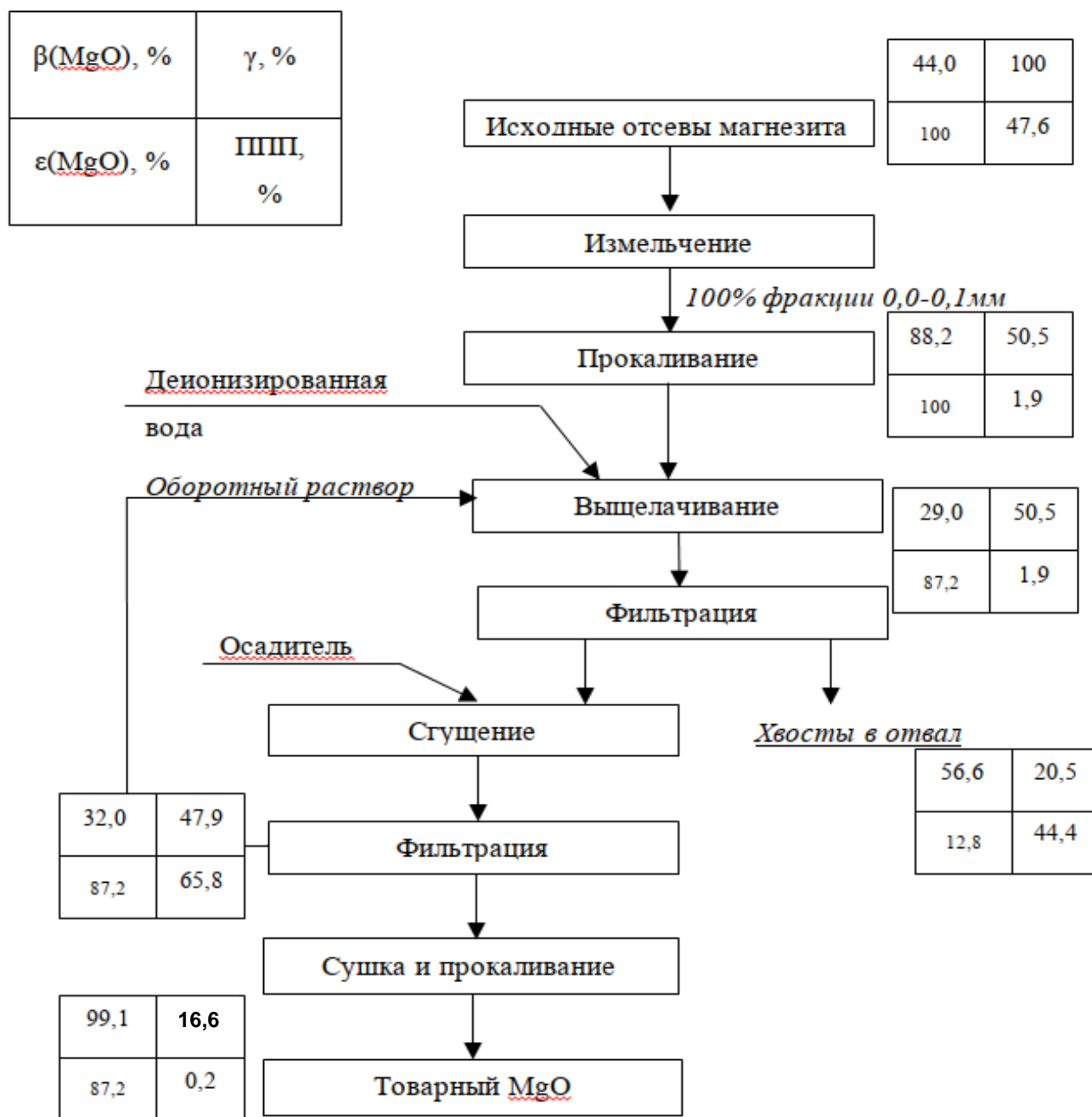


Рисунок 30 – Технологическая схема получения оксида магния высокой чистоты

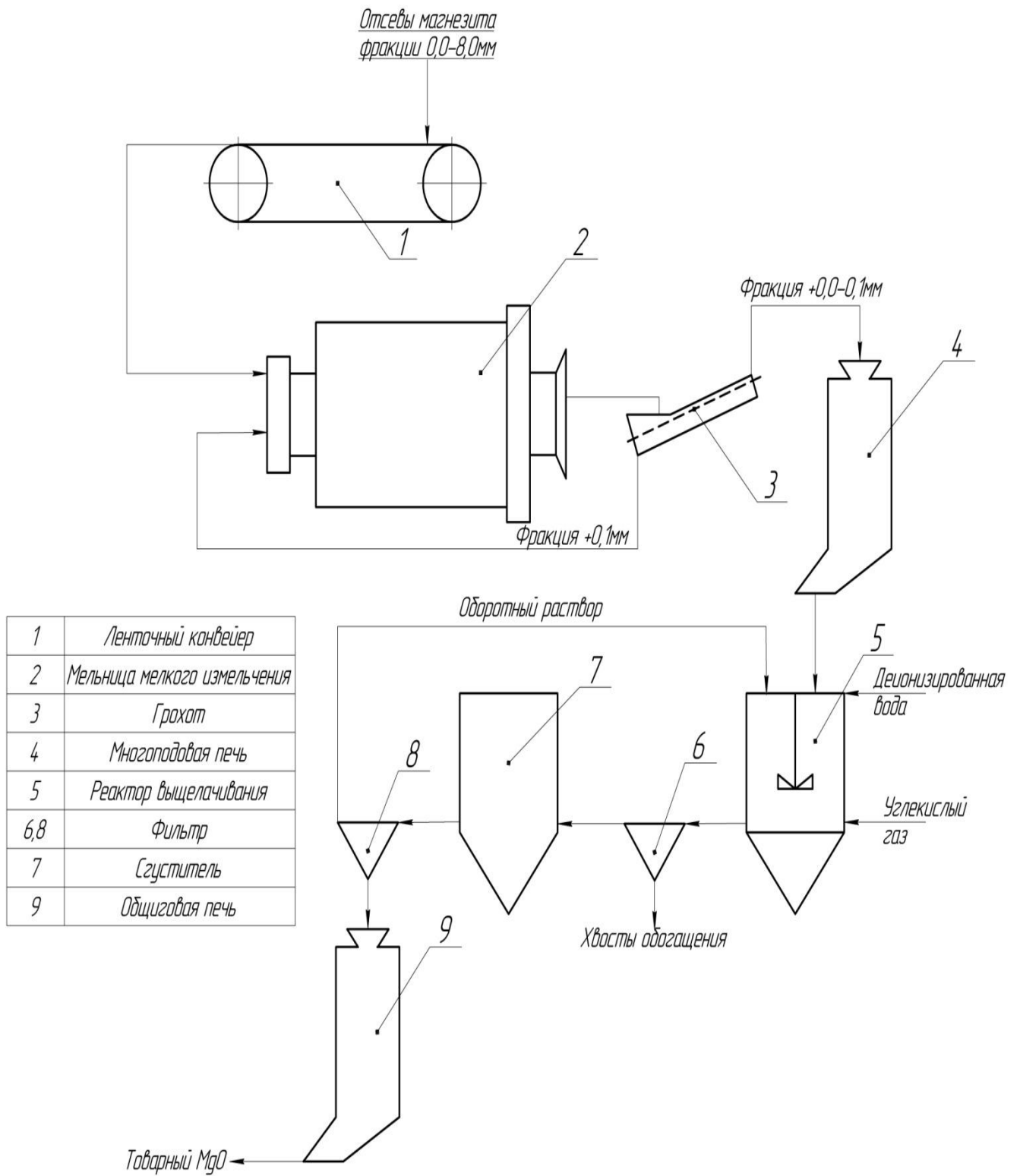


Рисунок 31 – Схема цепи аппаратов

4.2 Проведение испытаний предлагаемой технологии

Предложенная технологическая схема производства проверялась в укрупненных лабораторных испытаниях с использованием больших объемов материала. Всего было проведено 50 испытаний, в каждом из которых использовалось 5 кг отсевов магнезита.

Отсевы магнезита, измельченные до фракции 0,0-0,1 мм направляются на первую стадию выщелачивания – получение карбоната магния.

Стадия получения карбоната магния проводилась в деионизированной воде, что обусловлено необходимостью исключения влияния растворенных катионов (железа, кальция) и анионов (хлорид, сульфат) на химический состав получаемого продукта. Давление углекислого газа в реакторе для выщелачивания на первой стадии поддерживалось на уровне $1,5 \cdot 10^5$ Па. Длительность процесса составила 120 минут.

Полученный раствор бикарбоната магния направлялся на фильтрование с целью удаления нерастворимых примесей, представленных частицами кремнезема, кальцита и др. Фильтрование осуществлялось в две стадии: на первой стадии удалялись механические примеси, а на второй стадии применялся катионит в магниевой форме для удаления ионов кальция из раствора по принципу ионного обмена. Химический состав осадка после выщелачивания представлен в таблице 23. Доля осадка от массы загружаемого материала составляет 20,5%. Оксид магния извлекается из материала на 87,2%.

Таблица 23 – Химический состав осадка, полученного после выщелачивания

Материал	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	S	ППП
Осадок после выщелачивания	56,6	20,26	8,31	1,89	12,66	0,12	44,4

Полученный фильтрат, содержащий бикарбонат магния направлялся на получение карбоната магния двумя способами, по первому способу (карбонатному) осаждением из раствора посредством нагревания до температуры 90-100 °С и вы-

держиванием при этой температуре в течение 20 минут, по второму (полукарбонатному) - с применением магнезии фракции $-0,1+0,0$ мм в качестве осадителя, полученной из магнезита марки КМ методом термомеханического обогащения. Магнезию вводили в соотношении 1:1 по отношению к количеству бикарбоната магния в пересчете на оксид магния.

Далее полученный карбонат магния направлялся на сгущение и промывку осадка деионизированной водой и повторное сгущение.

Промытый осадок карбоната магния подвергался сушке и прокаливанию до достижения постоянных значений убыли массы при температуре $715\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов.

Результаты испытаний с применением карбонатного и полукарбонатного метода представлены соответственно на рисунках 32-34. Результаты химического анализа проб и продуктов обогащения представлены в приложении Б. Средний химический состав полученных продуктов представлен в таблице 24.

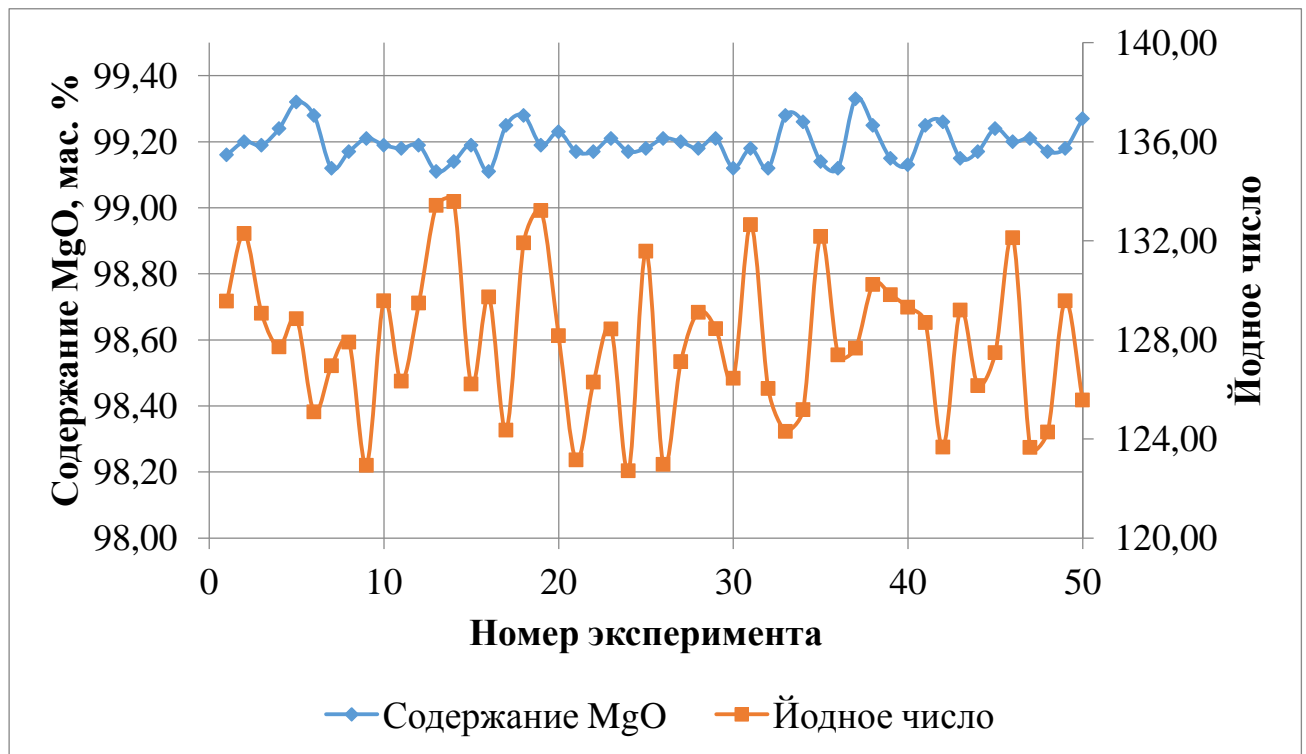


Рисунок 32 – Результаты укрупненных лабораторных испытаний по карбонатному методу осаждения

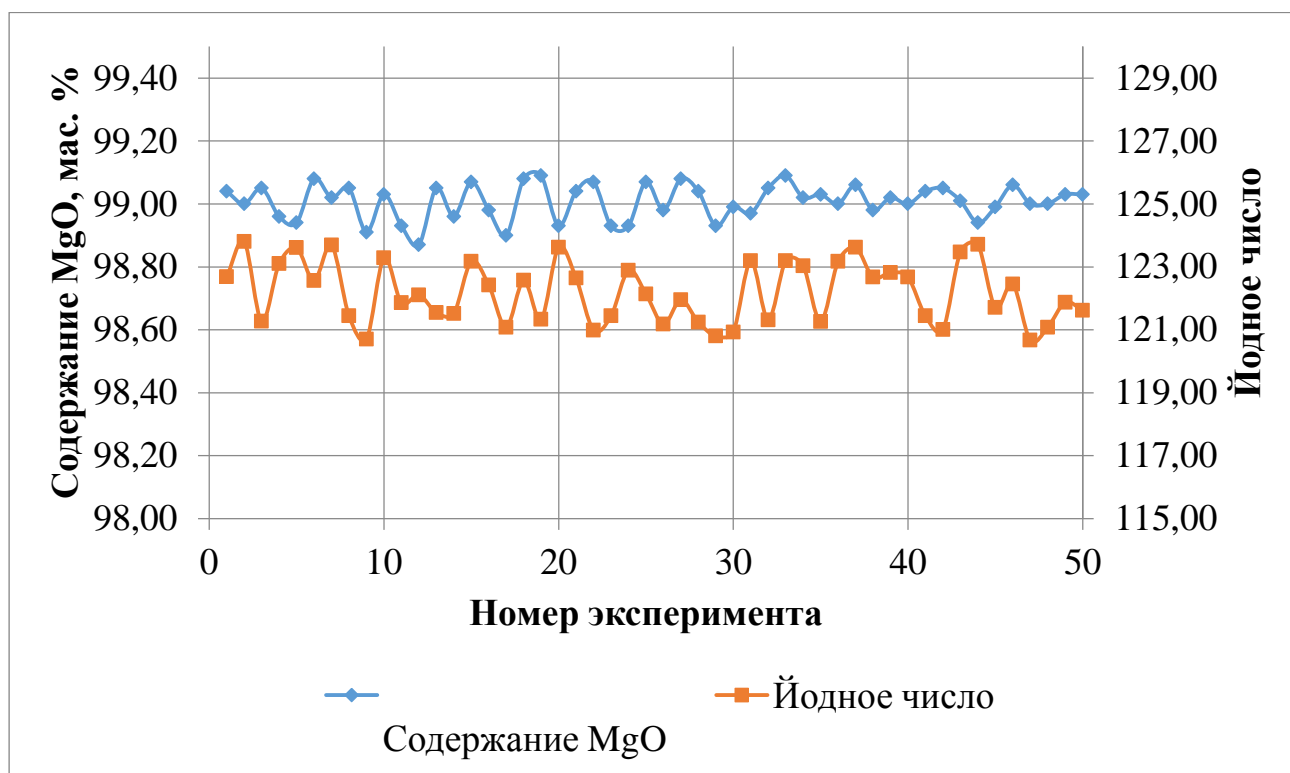


Рисунок 33 – Результаты укрупненных лабораторных испытаний по полукарбонатному методу осаждения. Осадитель – магнезит марки КМ

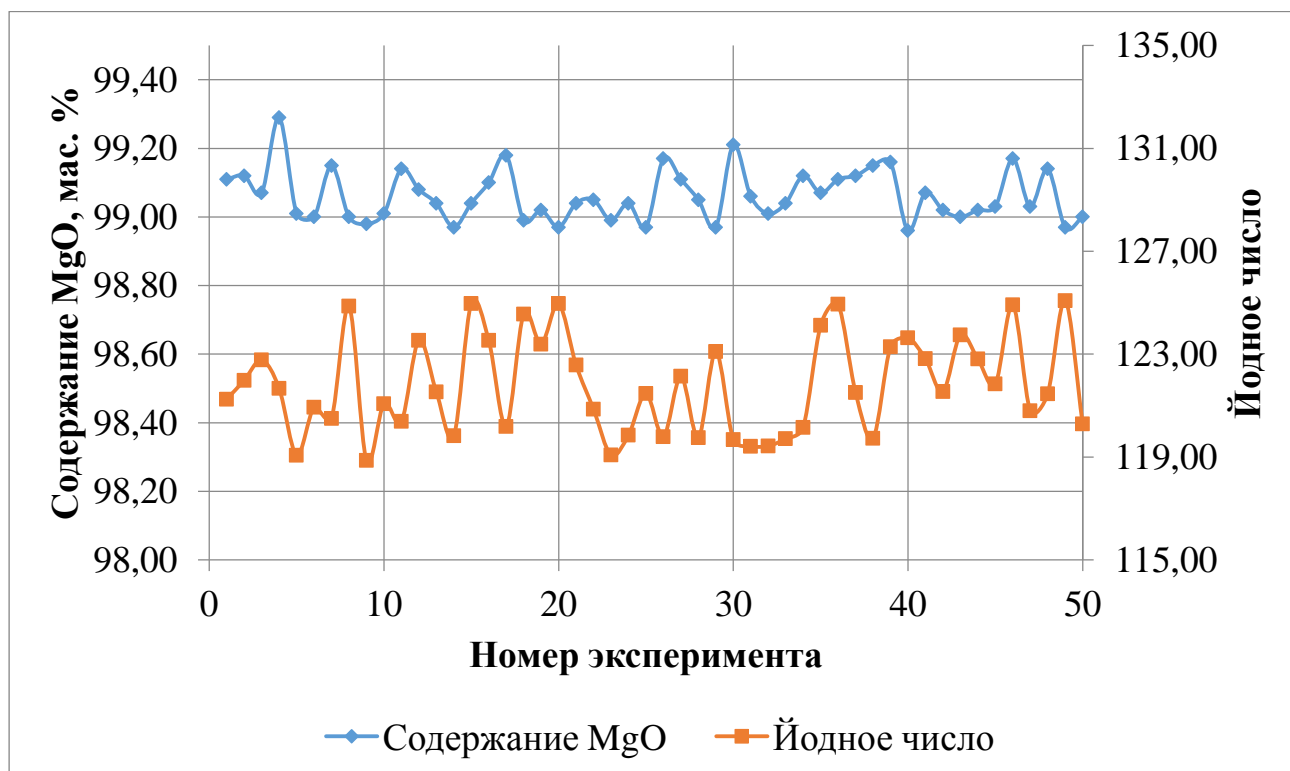


Рисунок 34 – Результаты укрупненных лабораторных испытаний по полукарбонатному методу осаждения. Осадитель – оксид магния

Таблица 24 – Химический состав оксида магния, полученного по карбонатному и полукарбонатному методам

Магнезия	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП	Йодное число, $\frac{\text{МГ}-\text{ЭКВ}\text{I}_2}{100 \text{ г.}}$	γ, %
Карбонатный метод (без осадителя)	99,20	0,12	0,41	0,19	0,06	0,2	127	13,9
Полукарбонатный метод (осадитель – магнезит марки КМ)	99,01	0,26	0,46	0,18	0,09	0,2	122	16,3
Полукарбонатный метод (осадитель – оксид магния)	99,05	0,18	0,43	0,19	0,10	0,2	121	16,6

Согласно данным химического состава полученных продуктов можно утверждать, что получение магнезии высокой чистоты можно осуществлять полукарбонатным методом, поскольку разница в содержании оксида магния составляет 0,2%. При этом полукарбонатный метод является более производительным.

На рисунках 35, 36 представлены данные гранулометрического состава оксида магния, полученного карбонатным и полукарбонатным методами.

Согласно экспериментальным данным средний объемный диаметр частиц оксида магния, полученного по карбонатному и полукарбонатному методу, составляет 20,62 и 21,23 мкм соответственно. Следует отметить, что оксид магния по полукарбонатному методу характеризуется двумя пиками, а именно малым (0-10 мкм) и большим (10-100 мкм). Это обусловлено тем, что в полукарбонатном методе используется осадитель, в качестве которого был использован оксид магния, полученный из магнезита Красноярского месторождения термомеханическим методом.

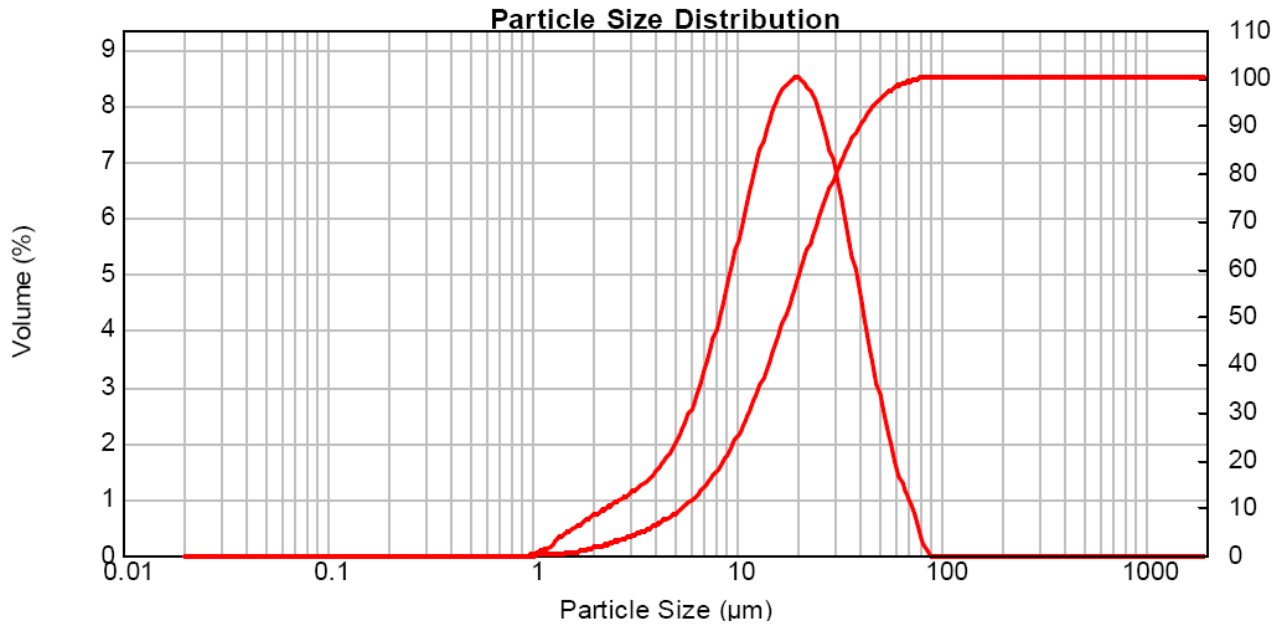


Рисунок 35 – Гранулометрический состав оксида магния, полученный карбонатным методом в условиях полупромышленного эксперимента

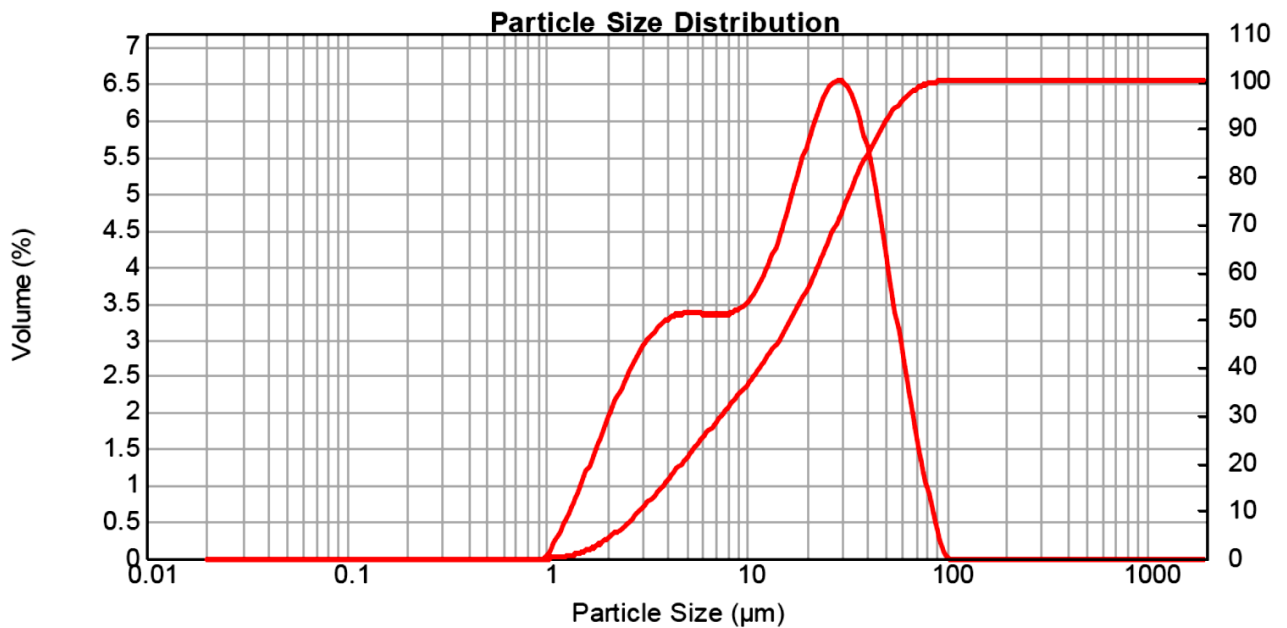


Рисунок 36 – Гранулометрический состав оксида магния, полученный полукарбонатным методом в условиях полупромышленного эксперимента

Для проведения сравнительного анализа магнезии, полученной по карбонатному и полукарбонатному методам, было проведено измерение гранулометрического состава оксида магния, полученного из бишофита в условиях ЗАО «Никомаг», г. Волгоград. Результаты представлены на рисунке 37.

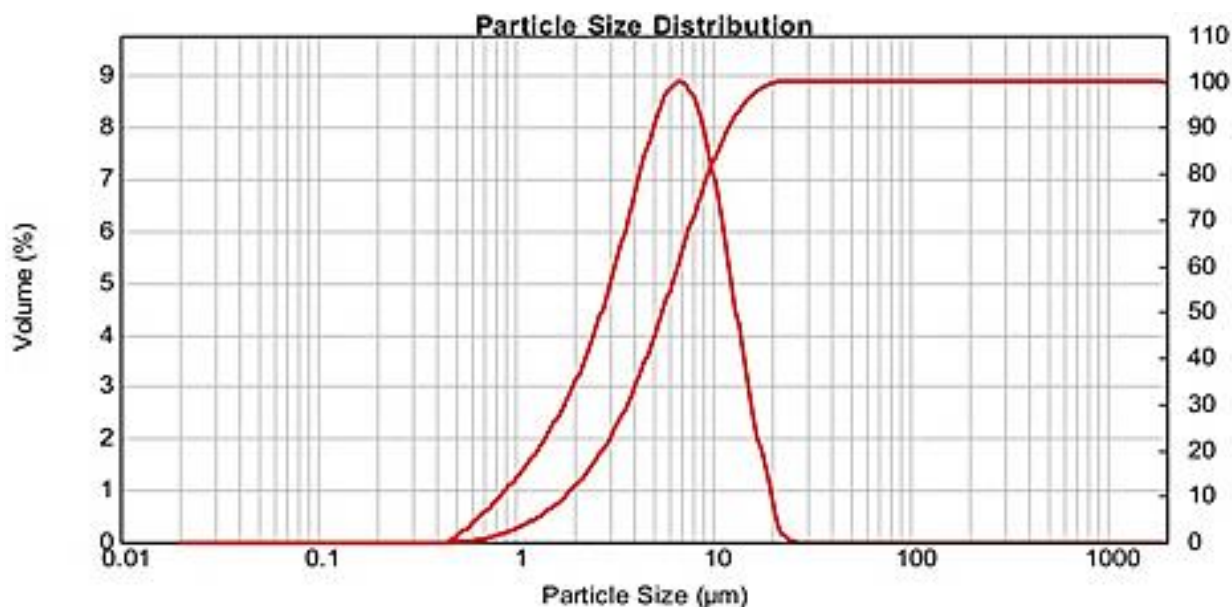


Рисунок 37 – Гранулометрический состав оксида магния, полученный из бишофита в условиях ЗАО «Никомаг», г. Волгоград

Установлено, что средний объемный диаметр частиц оксида магния, полученного в условиях ЗАО «Никомаг», составляет 7 мкм. Следовательно, частицы магнезии, получаемой по карбонатному и полукарбонатному методу, имеют примерно в три раза больший средний объемный диаметр.

Таким образом, магнезию высокой чистоты можно получать более производительным полукарбонатным методом с применением на заключительной стадии измельчения. Учитывая высокую степень чистоты, данный продукт может быть применен для производства трансформаторной стали в качестве наполнителя для резин, производства химических реактивов, изготовления периклаза.

4.3 Оценка экономического эффекта

Для оценки экономической эффективности предполагаемой технологии был использован метод оценки по приведенным затратам. Ставка дисконтирования принята 15% [111]. На сегодняшний день запасы отсевов магнезита составляют около 250 тыс. т. Кроме того, при сохранении действующей технологии отсеvy продолжают накапливаться. Для расчета было принято, что внедрение технологии позволит дополнительно производить 8 тыс. т/год высокочистого оксида магния. В таблице 25 приведена оценка капитальных затрат на создание установки для проведения выщелачивания.

Таблица 25 – Оценка капитальных затрат на создание установки выщелачивания

Наименование оборудования	Единицы измерения	Количество	Стоимость оборудования	Норма амортизации, %	Амортизация, руб.
Мельница сухого измельчения	шт.	3	15000000	5	750000
Грохот	шт.	3	9000000	5	450000
Смеситель для пульпы	шт.	3	2700000	5	135000
Печь обжиговая	шт.	6	12000000	5	600000
Насос для воды	шт.	2	384000	5	19200
Насос для пульпы	шт.	5	1795000	5	89750
Реактор	шт.	2	4000000	7	280000
Компрессор для углекислоты	шт.	1	200000	10	20000
Неучтенное оборудование	%	10	5008730		
Итого оборудование	шт.		50087730		2343950
Монтажные работы	%	40	20035092		
Дополнительные затраты:					
затраты на запчасти	%	2	1001754,6		

Окончание таблицы 25

Наименование оборудования	Единицы измерения	Количество	Стоимость оборудования	Норма амортизации, %	Амортизация, руб.
транспортные расходы	%	10	5008773		
заготовительно-складские	%	1,5	751315,95		
затраты на комплектующие	%	1	500877,3		
затраты на испытание	%	10	5008773		
Итого дополнительных затрат:			12271493,85		
косвенные расходы	%				
накладные расходы	%	10	5008773		
плановая прибыль	%	15	7513159,5		
Итого косвенных затрат			12521932,5		
Итого капитальных затрат			94916248,35		2343950

В таблице 26 представлена оценка себестоимости производимого оксида магния за тонну. Для расчёта прибылей и убытков была принята минимальная цена оксида магния.

Таблица 26 – Оценка себестоимости производимого оксида магния

Наименование статей	Сумма, руб.
Сырье и материалы	245000160
Электроэнергия	189480,9
Заработная плата рабочих	24664.6
Взносы на ФОТ	7399.19

Окончание таблицы 26

Наименование статей	Сумма, руб.
Текущий ремонт	1608750
Амортизация	2343950
Охрана труда	7399
Цеховые расходы	1479.88
Себестоимость производственная	249142341
Внепроизводственные расходы	24793426,4
Полная себестоимость	273935767
Объем производства	8000
Себестоимость единицы продукции	34241,9709

В таблице 27 приведена оценка прибылей и убытков. Из результатов расчета видно, что ежегодная прибыль производства составляет около 15 млн. руб., что с учетом капитальных затрат даёт срок окупаемости 6,3.

Таблица 27 – Оценка прибылей и убытков

Наименование показателя	Сумма, руб.
Выручка от реализации продукции,	366000000
в том числе НДС	65880000
Выручка от реализации продукции за вычетом НДС	300120000
Себестоимость продукции	273935767,3
Валовая прибыль	26184232,75
Налог на имущество	7406340,56
Налогооблагаемая прибыль	18777892,19
Налог на прибыль	3755578,438
Налог на добычу полезных ископаемых	0
Чистая прибыль	15022313,75
Нераспределенная прибыль	15022313,75

Технико-экономические показатели, представленные в таблице 28. Как можно заключить из результатов расчета производство оксида магния.

Таблица 28 – Технико-экономические показатели.

Наименование показателей	Сумма
1. Полная себестоимость, руб.	273935767
2. Капитальные затраты, руб.	94916248,4
3. Объем производства, т	8000
4. Прибыль, руб.	15022313,8
5. Рентабельность, %	15%
6. Срок окупаемости, лет	6,3
7. Точка безубыточности	5986

Выводы к главе 4

На базе разработанной в главе 3 математической модели была предложена технология обогащения отсевов магнезита на основе углекислотного выщелачивания.

Технология включает в себя следующие операции: прокаливание при температуре 750 °С в течение 120 минут, измельченных до фракции 0,0-0,1 мм отсевов магнезита; выщелачивание прокалённого продукта в течение 120 минут при температуре 20 °С и парциальном давлении углекислого газа $1,5 \cdot 10^5$ Па; осаждение из раствора карбоната магния и прокаливание полученного карбоната при 710 °С в течение 180 минут.

Технология была проверена в укрупненных лабораторных испытаниях на непрерывной установке и показала свою эффективность. Полученный оксид магния соответствует заявляемым требованиям – содержание оксида магния 99,1%; активность поверхности по йодному числу $121 \frac{\text{мг-эквI}_2}{100 \text{ г}}$. Оценка экономической эффективности показывает, что внедрение данной технологии является рентабельным. При этом окупаемость составит 6,3 года.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Минеральный состав отсеков тяжелосреднего обогащения магнезита представляет собой систему, состоящую из 75-80% карбоната магния, изоморфных твёрдых растворов $MgCO_3-CaCO_3-FeCO_3$, а также минеральных включений оксидов кремния и алюминия.

2. В ходе работы были изучены зависимости влияния температуры, парциального давления углекислого газа, состава раствора и состава твёрдой фазы на процесс бикарбонатного выщелачивания оксида магния. Определено, что наибольшее влияние на извлечение оксида магния из отсеков магнезита в ходе бикарбонатного выщелачивания оказывают температура, соотношение твёрдой и жидкой фаз, в то время как парциальное давления углекислого газа оказывает существенное влияние до достижения значения в $1,5 \cdot 10^5$ Па, после чего влияет незначительно. Влияние состава раствора на процесс бикарбонатного выщелачивания заключается в наличии силикат-ионов и фосфат-ионов, образующих нерастворимые соединения с магнием и кальцием.

3. По результатам анализа полученных зависимостей построена математическая модель, позволяющая на основе термодинамических равновесий, используя метод Левенберга-Марквардта, прогнозировать состав продуктивного раствора, получаемого в процессе бикарбонатного выщелачивания. Математическая модель реализована и зарегистрирована в виде программы для ЭВМ «Программа расчета термодинамических равновесий углекислотного выщелачивания» (свид. о регистрации №2019614838).

4. В ходе исследований определены и подтверждены экспериментально рациональные параметры процессов, используемых при обогащении отсеков магнезита путём бикарбонатного выщелачивания. Для получения высокочистой магнезии с высокой удельной поверхностью предлагается следующая последовательность процессов: измельчение до фракции 0,0-0,1 мм; прокаливание, выполняемое при 750 °С в течение 120 минут; бикарбонатное выщелачивание, производимое при температуре 20 °С, в течение 120 минут и парциальном давлении углекислого

газа $1,5 \cdot 10^5$ Па; осаждение из раствора карбоната магния и прокаливание полученного карбоната при 715°C в течение 120 минут.

5. Разработанная технология обогащения отсеков тяжелосреднего обогащения магнезитов позволяет обеспечить получение высокочистого оксида магния (массовая доля основного компонента не менее 99%), обладающего высокой активной поверхностью.

6. Предложенная технология опробована в лабораторных условиях на непрерывной установке. В результате были получены следующие показатели: извлечение MgO – 87,2%; массовая доля MgO в готовом продукте – 99,1%; выход товарного оксида магния – 16,6%.

Список литературы

1. Осадченко, И.М. Оксид магния: свойства, методы получения и применения (аналитический обзор) / И.М. Осадченко, М.П. Лябин, А.Д. Романовскова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 11 : Естественные науки.– 2018.– №3.– С. 5-14.
2. Еремин, Н.И. Неметаллические полезные ископаемые: Учебное пособие. / Н.И. Еремин. – М., 2007.– 459 с.
3. Аксенов, Е.М. Количественная и геолого-экономическая оценка ресурсов неметаллических полезных ископаемых: Методическое пособие. В 3 т. Т. III: Нерудное металлургическое сырье. / Е.М. Аксенов, А.И. Шепелев ; Министерство природных ресурсов РФ, Федеральное агентство по недропользованию, ФГУП "ЦНИИ геолнеруд".– Казань, 2007.– 94 с.
4. Козлова, В.К. Комплексное использование доломитов Таензинского месторождения / В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, А.М. Душевина [и др.]– Строительные материалы.– 2004.– № 1.– С. 29-30.
5. Шапорев, В.П. О некоторых нерешенных проблемах в области производства и применения активных оксида и гидроксида магния / В.П. Шапорев, О.Э. Сердюков, А.Ф. Макки [и др.] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2008.– Т. 6. № 4(36).– С. 31-38.
6. Прокофьева, В.В. Магнезиальные силикаты в производстве строительной керамики. / В.В. Прокофьева, З.В. Багаутдинов – Санкт-Петербург: Золотой орел.– 2005.– 160 с.
7. Мирюк, О.А. Влияние состава компонентов на твердение смешанных магнезиальных вяжущих / О.А. Мирюк // Вестник БГТУ.– 2005.– № 10.– С. 193-196.
8. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ / Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности.– Изд. 3-е, доп. и перераб.–

Москва, 2011.– 137 с.

9. Щипцов, В.В. Магнезиальное сырье: история, мировой потенциал и ресурсы Карелии / В.В. Щипцов // Геология и полезные ископаемые Карелии: Научное издание. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012.– С. 45-61.
10. Щербакова, Т.А. Сырьевая база магнезита России и перспективы её развития / Т.А. Щербакова, А.И. Шевелев.– DOI: 10.18599/grs.18.1.14.– Текст: непосредственный // Георесурсы.– 2016.– Т. 18. № 1.– С. 75-78.
11. Нерудное металлургическое сырье России / А.И. Шевелев, А.А. Сабитов, В.А. Тимесков, В.С. Тохтасьев, А.В. Коплус. // Разведка и охрана недр.– 2005.– №9.– С. 15-19.
12. Пальгова, А.Ю. Обзор мировых запасов магнезиального сырья / А.Ю. Пальгова. - Молодой ученый.– 2015.– №3.– С. 193-196.– URL: <https://moluch.ru/archive/83/15216/> (дата обращения: 29.03.2020).– Текст: электронный
13. Складорова, Г.Ф. Перспективы комплексного использования магнезитового сырья месторождений Дальнего Востока / Г.Ф. Складорова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал).– 2012.– № 1.– С. 302-309.
14. Перепелицын, В.А. Техногенное сырье Урала для производства огнеупоров / В.А. Перепелицын, И. В. Юкеева, Л. В. Остряков // Огнеупоры и техническая керамика.– 2009.– № 6.– С. 50-54.
15. Техногенное минеральное сырье Урала / В.А. Перепелицын, В.М. Рытвин, В.А. Коротеев [и др.].– Екатеринбург: УрО РАН, 2013.– 332 с.
16. Гурьева, В.А. Магнезиальное техногенное сырье в производстве строительных керамических материалов / В.А. Гурьева // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура.– 2013.– Т. 13. № 1.– С. 45-48.
17. Мирюк, О.А. Магнезиальные композиции с использованием техногенных материалов / О.А. Мирюк // Технологии бетонов.– 2015.– № 5/6.– С. 9-13.

18. Технология получения периклазожелезистого порошка из отходов обогащения талькомагнезитовой руды / А.В. Дубровский, Н.А. Шаповалова, Л.Б. Хорошавин [и др.] // Комплексное использование минерального сырья.– 1982.– № 3.– С. 65-70.
19. Савченко, Ю.И. Магнезиальносиликатные огнеупоры на основе шлаков высокоуглеродистого феррохрома / Ю.И. Савченко, В.А. Перепилицын // Внедрение ресурсосберегающих и малоотходных технологических процессов — основное направление научно-технического прогресса в охране окружающей среды.– Свердловск, 1987.– С. 107-108.
20. Boeing reports record 2014 revenue, core EPS and backlog and provides 2015 guidance.– Chicago: The Boeing Co., 2014.– 14 p.– URL: <http://boeing.mediaroom.com/2015-01-28-Boeing-Reports-Record-2014-Revenue-Core-EPS-andBacklog-and-Provides-2015-Guidance> (дата обращения 20.09.2016).
21. Minerals Yearbook.– NY: U.S.GS, 2016.– 10p.– URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/myb1-2014-mgmet.pdf> Guidance (дата обращения 20.09.2016).
22. U.S. Geological Survey [сайт]. URL: <http://minerals.usgs.gov/> (дата обращения 20.09.2016).
23. География мирового развития. Выпуск 2 – Сборник научных трудов под ред. Л.М. Синцера.– М., 2010.– 496 с.
24. Голев, А.В. Этапы развития магниевой промышленности в России и за рубежом / А.В. Голев, Ю.П. Кудрявский. // Успехи современного естествознания.– 2007.– № 7.– С. 78-80.
25. Kramer, D. Magnesium compounds / D. Kramer // U.S. Geological Survey — minerals information.– Текст: электронный.– URL: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/401496.pdf> (дата обращения 20.09.2016).
26. 100,000 Tons/Year Aluminium Magnesium Alloy Project of Liaoyuan City [сайт]. URL:

- http://www.jl.gov.cn/bsfw/wgr_new/swtz/zdxm2015/yj2015/201511/t20151105_2097971.html (дата обращения 20.09.2016).
27. Годовой отчет ОАО «СМЗ» за 2014 год.– Текст: электронный.– 2015.– URL: http://xn--g1ajo.xn--p1ai/raport/2015/2014_annual_report_SMW.pdf (дата обращения 20.09.2016).
28. Годовой отчет ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» за 2014 год .– Текст: электронный.– 2015.– URL: http://www.vsm-po.ru/doc_e/otchet/2014/god-otchet-2014.pdf (дата обращения 20.09.2016).
29. Официальный сайт ООО «Волгоградский магниевый завод» [сайт].– Волгоград.– URL: <http://vmz-vlg.ru/> (дата обращения 20.09.2016).
30. Полоус, М. Новый «Русский магний» / М. Полоус.– Коммерсант. 2015.04 февраля. URL: <http://www.kommersant.ru/doc/2660134> (дата обращения 20.09.2016).
31. Официальный сайт Федеральной таможенной службы Российской Федерации [Электронный ресурс]. URL: <http://www.customs.ru/> (дата обращения 20.09.2016).
32. Pan, F.S. Key R&D activities for development of new types of wrought magnesium alloys in China / F.S. Pan [et al.] // Transactions of Nonferrous Metals Society of China.– 2010.– Т. 20. №. 7.– Pp. 1249-1258.
33. Аксельрод, Л.М. Развитие огнеупорной отрасли отклик на запросы потребителей / Л.М. Аксельрод // Новые огнеупоры.– 2013.– № 3. – С. 107-122.
34. Смирнов А.Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов / А.Н. Смирнов – Текст: электронный.– 2014.– URL: <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
35. Shand, M.A. The chemistry and technology of magnesia / M.A. Shand // John Wiley&Sons, Inc.– 2006.– 191 p.
36. Kramer, D.A. Minerals Year Book 2002. Magnesium Compounds // D.A. Kramer – USGS, Reston. Virginia.– 2002.
37. Обзор рынка магниезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых

порошков в СНГ / INFOMINE Research Group.– М. : ИнфоМайн, 2011.– 3-е изд.– 137 с.

38. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 21-2016 «Производство оксида магния, гидроксида магния, хлорида магния» (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15 декабря 2016 г. N 1881), бюро НДТ.– Москва, 2016.– 164 с.
39. ГОСТ 34445-2018. Наноматериалы. Магний оксид наноструктурированный. Технические требования и методы измерений (анализа) : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2018 г. №1100-ст : введен впервые: дата введения : 2019-07-01 / разработан Обществом с ограниченной ответственностью "Экспертная организация "Инженерная безопасность" (ООО ЭО "Инженерная безопасность") – Москва: Стандартиформ, 2018.– 49 с.
40. ГОСТ 4526-75. Реактивы. Магний оксид. Технические условия : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 12.02.75 №409 : взамен ГОСТ 4526-67 : дата введения 1975-03-01 / разработан и внесен Министерством химической промышленности.– Москва: ИПК Издательство стандартов.– 2002.– 11 с.
41. DIN EN 10107-2014 Grain-orientited electrical steel strip and sheet delivered in the fully processed state = Листы и полосы из электротехнической стали с ориентированной зернистой структурой, поставляемые в полностью обработанном состоянии : международный (зарубежный) стандарт : введен Deutsches Institut fur Normung e. V. : дата введения 2014-07-01.– Brussels.– 2014.– 18 p.
42. Патент №2694620US США, МПК С04В 2/00 (2006.01); С04В 2/10 (2006.01).

- Восстановление окиси магния : №2694620US : заявл. 02.06.1951 : опубл. 16.09.1954/ Латте Ф.Е.– 5 р.
43. Патент №2077519 Российская Федерация, МПК C04B 35/04. Способ получения периклазовых порошков : №5067121: заявл. 06.10.1992 : опубл. 10.05.1996 / Гапонов Я.Г., Загнойко В.В., Коптелов В.Н. [и др.] ; заявитель комбинат "Магнезит" – 4с.
44. Патент №2374176 Российская Федерация, МПК C01B 31/24 (2006.01), C01G 49/00 (2006.01), C01F 5/24 (2006.01), C01F 11/18 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01). Способ получения ультрадисперсных порошков карбонатов: №2006110871 : заявл. 04.04.2006 : опубл. 27.11.2009 / Смирнов А.П., Лотов В.А., Архипов В.А. [и др.]– 7 с. : ил. – Текст : непосредственный.
45. Авторское свидетельство № 406802 СССР, МПК C01/5/24 Способ получения раствора бикарбоната магния. : № : заявл. 21.09.1971 : опубл. 21.11.1973 / Шойхет Б.А., Сологубенко Л.Е., Ляхов В.Д. [и др.]– 2 с.– Текст : непосредственный.
46. Патент №2389687 Российская Федерация, МПК C01F 5/24 (2006.01)C02F 11/18 (2006.01). Способ получения CaCO_3 и MgCO_3 : №2007105895 : заявл. 27.08.2008 : опубл. 20.05.2010 / Герлингс Якобус Йоханнес Корнелис (NL), ВАН МОССЕЛ Герардус Антониус Франсискус (NL), ИНГТ ВЕН Бернардуc, Корнелис Мария (NL) ; заявитель ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ Б.В.– 14с.– Текст : непосредственный.
47. Патент №680998 СССР, МПК C01F 5/06. Способ получения окиси магния : №1818670 : заявл. 08.08.1972 : опубл. 26.08.1979 / Ткач Г.А., Беляев Э.К., Попов А.Ф, [и др.] – 3с.– Текст : непосредственный.
48. Патент №2211803 Российская Федерация, МПК C01F5/06 (2006.01). Способ получения оксида магния из природных рассолов : №2001117776 : заявл. 26.06.2001 : опубл. 10.09.2003 / Рябцев А.Д., Вахромеев А.Г., Менжерес Л.Т. [и др.] ; Закрытое акционерное общество "Экостар-Наутех".– 12 с. : ил. – Текст : непосредственный.
49. Патент № 2077519 Российская Федерация Способ получения периклазовых

- порошков : № 93043802 : заявл. 07.09.1993 : опубл. 20.04.1997/ Гапонов Я.Г., Загнойко В.В., Коптелов В.Н. [и др.] ; Акционерное общество по производству огнеупоров "Магнезит".– 7с. – Текст : непосредственный.
50. Урванцев, А.И. Вероятностные процессы в пневмоэлектрической сепарации / А.И. Урванцев // Совершенствование процессов электрической сепарации и конструкции электросепараторов: междуведомственный сборник.– Л.: Механобр, 1987.– С. 46-54.
51. Леб, Л. Статическая электризация. / Л. Леб.– Москва: Госэнергоиздат, 1963.– 408 с.
52. Урванцев, А.И. Об особенностях трибоэлектрической зарядки частиц в пневмоэлектрических сепараторах / А.И. Урванцев. // Совершенствование процессов электрической сепарации и конструкции электросепараторов: междуведомственный сборник.– Л.: Механобр, 1987.– С. 36-46.
53. Физические основы электрической сепарации / А.И. Ангелов [и др.], под ред. В.И. Ревнивцева.– М.: Недра, 1983.– 271 с.
54. Тюренков Н.Г. Единый метод оценки эффективности обогатительных процессов / Н.Г. Тюренков.– М., 1952.– 36 с.
55. Обогащение магнезита саткинского месторождения рентгенотрансмиссионным методом / Л.М. Аксельрод, М.Ю. Турчин, М.И. Назмиев [и др.].– Новые огнеупоры.– №3.– 2016.– С. 21-22.
56. Кашеев, И.Д. Обогащение магнезита / И.Д. Кашеев, А.И. Урванцев. - Новые огнеупоры.– 2006.– №4.– С. 11.
57. Урванцев, А.И. Обогащение магнезита сухим способом / А.И. Урванцев, И.Д. Кашеев // Новые огнеупоры.– 2012.– №4.– С. 12-15.
58. Хорошавин, Л.Б. Магнезиальные огнеупоры / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов.– М.: Интермет Инжиниринг, 2001.– 576 с.
59. Кашеев, И.Д. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие / И.Д. Кашеев, К.К. Стрелов, П.С. Мамыкин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2007.– 752 с.
60. Кайнарский, И.С. Основные огнеупоры / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева.–

- М.: Metallurgy, 1974.– 367 с.
61. Кашеев, И.Д. Производство огнеупоров / И.Д. Кашеев.– М.: Metallurgy, 1993.– 256 с.
62. Химические методы обогащения магнезита / Д.И. Гавриш, К.К. Стрелов, В.Л. Закутинский [и др.].– Огнеупоры.– 1977.– №2.– С. 17-23.
63. Позин, М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот) / М.Е. Позин.– Ч.1. 3-е изд.– Л.: Химия, 1970.– 792 с.
64. Перевалов, В.И. Производство огнеупорных изделий / В.И. Перевалов, под ред. проф. Б.С. Швецова.– Л.– 1936.– 418 с.
65. Исследования по получению магнезиального сырья для производства высококачественного периклаза / В.Ф. Аннопольский, А.В.Алексеев [и др.] – Сборник научных трудов ОАО «УкрНИИО им. А.С. Бережного».– 2002.– №102.– С. 106-109.
66. Стрелец, Х.Л. Metallurgy магнезия / Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий.– М.: Госметаллургиздат, 1960.– 192 с.
67. Пуха, И.К. Технология переработки природных солей и рассолов / И.К. Пуха.– М.: Химия, 1964.– 114 с.
68. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических и элементарноорганических соединений – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2002.– 1280 с.
69. Компания «Никомаг» : официальный сайт.– Волгоград, 2017 URL: <http://www.nikomag.com> (дата обращения 16.08.2017).– Текст : электронный.
70. Совершенствование методов определения размеров кристаллов плавленого периклаза / Л.М. Аксельрод, И.Г. Марясев, А.А. Платонов [и др.] – Новые огнеупоры.– 2014.– №11.– С. 50-55.
71. Минеральное сырье. Магнезит и брусит : Справочник.– М., 1999.– 33 с.
72. Каменева, Е. Е. Обогащение минерального сырья Карелии / Е. Е. Каменева, Л. С. Скамницкая // Карельский научный центр Российской академии наук. Институт геологии.– Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2003.–

- С. 203-207.
73. Применение окиси магния в промышленности резинотехнических изделий / А.Н. Житловская, А.И. Губарь, М.В. Колоскова, И.Б. Сулимова // Вопросы технологии получения магниезиальных продуктов: сборник статей под ред. С.С. Маркова, Б.А. Шойхета.– Ленинград: ГИПХ, 1973.– С. 49–55.
74. Mureinik R.J. Dead Sea Periclase. Production of speciality magnesia qualities at Dead Sea Periclase. / «8th Ind. Minor. Int Congr., Boston 24–27 Apr, 1988», London.
75. Шапорев, В.П. Разработка процесса получения активной окиси магния : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шапорев Валерий Павлович ; Пермский политехнический институт.– Пермь, 1975.– 25 с.
76. Шойхет, Б.А. Состояние и пути развития производства окиси и карбоната магния для резиновых смесей, реактивов и фармакопееи (инф. сообщение) // Вопросы технологии получения магниезиальных продуктов: сборник статей под ред. С.С. Маркова, Б.А. Шойхета.– Ленинград: ГИПХ, 1973.– С. 44–48.
77. Технологический регламент производства буры и магнезии, жжённой на Буйском химическом заводе.– Буй: Буйский химический завод, 1980.– 90 с.
78. Костенко, В.В., Получение концентрированных безхлоридных калийных удобрений и окиси магния из калийных руд Предкарпатья / В.В. Костенко, А.И. Михненко.– Киев: Наукові Думки, 1968.– 190 с.
79. А.С. 15220007 СССР, МКН С01F5/02. Способ переработки шлама рассолоочистки аммиачно-содового производства : №4266372; заявл. 22.06.87; опубл. 07.11.89. / Томенко В.М., Зубкова Е.М., Бурин Т.В. [и др.]– Текст: непосредственный
80. Разработка способа переработки шлама рассолоочистки : [отчет о НИР].– ЦЗЛ.– Стерлитамак, фонд ЦЗЛ? 1974-75г.– 36 с.
81. Воробьева, Р.Д. Разработка технологии композиций на основе модифицированного оксида магния : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Воробьева Раиса Дмитриевна ;

- Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева – Москва, 1984.– 172 с.– Текст: непосредственный.
82. Технологический регламент производства оксида магния на заводе «Красный химик».– Ленинград, 1980.– 75 с.
83. Методы определения реакционной способности оксида магния / В.Ф. Аннопольский, Т.В. Олейник, Н.П. Книгавко, В.П. Шапорев, Л.А. Тихонова // Методы анализа и контроля в химической промышленности.– Москва : НИИТЕХИМ, 1972.– №6.– 25 с.
84. Патент 2160693 Япония, МПК C30B29/62, C30B33/10 Очистка нитевидных кристаллов окиси магния : №63-314608 : заявл. 13.12.88 : опубл. 20.06.90 / Нисияма Ацуси, Онинко Йошкиро ; Кокай токе кохо.– С.5-93–898.
85. Авторское свидетельство №1649851 СССР, МПК C30B9/12.29/22.29/62. Способ выращивания нитевидных кристаллов титанатов щелочных металлов и тугоплавких окислов : №4618630/26 : заявл. 13.12.88 : зарег. 15.01.91. (публ. запр.) / Шапорев В.П., Ткач Г.А.
86. Авторское свидетельство №1619756 СССР, МПК C30B9/12.29/22.29/62 Устройство для выращивания нитевидных кристаллов : №4653751 : заявл. 23.02.89 : зарег. 8.09.1990 (публ. запр.) / Шапорев В.П., Красникова Л.А. [и др.]
87. Исследования по химической переработке магнезиально-силикатного сырья и получению спечённого периклаза / В.Н. Молчанов, В.Н. Алексеев, В.Ф. Аннопольский [и др.] // Химия и технология производств основной химической промышленности: труды НИОХИМ.– 2007.– Т. LXXV.– С.125–131.
88. Изучение процесса термического разложения растворов бикарбоната магния / Э.К. Беляев, Г.А. Ткач, В.А. Телитченко, Б.Г. Серый // Журнал прикладной химии.– 1975.– №11.– С. 2347 – 2350.
89. Патент №280743 ГДР, МПК C01F 5/06. Verfahren zur Erzeugung von hochreinem Magnesium-oxid mittels zweistufiger thermischer spaltung : №3268-

- 277 : заявл. 23.03.89 : опубл. 18.07.90. / Elberling Gunter, Will Klaus
90. Мазуркевич, А.Б. К вопросу получения гидролитической окиси магния из хлормagneиeвых щелоков Калушского химико-металлургического комбината / А.Б. Мазуркевич // Вопросы технологии получения магниeальных продуктов: сборник статей под ред. С.С. Маркова, Б.А. Шойхета.– Ленинград : ГИПХ, 1973.– С.189–195.
91. Schouker A/F/S/ Plasma arc process the production of magnesium - Extaction Metals 89/ Paper Symposium.– London, 10 – 13 July, 1989. – С. 209–223.
92. Патент №273243 ГДР, МКИ C01F 5/10. Verfahren zur Effektivitativverbesserung der MgO-Erzeugung aus konsentrierten MgCl₂ – Solen durch themische Spaltung : №3171332; заявл. 27.06.88; опубл. 08.11.89./ Elberling Gunter, Will Klaus
93. Патент 280745 ГДР, МКИ C01F 5/08 Verfahren zur Herstellung von Magnesiumoxid mit hohem Korgewicht : №3268252; заявл. 23.03.89; опубл. 18.07.90 / Draun Michael, Jost Hartmut,
94. Эйдензон, М.А. Магний / М.А. Эйдензон.– Москва: Госметаллургиздат, 1989.– 300 с.
95. Перевалов, В.И. Производство огнеупорных изделий / В.И. Перевалов; под ред . проф. Б.С. Швецова.– Ленинград, 1936.– 418 с.
96. Крупенин, М.Т. Геологическое строение, состав и физико-химическая модель образования месторождений кристаллического магнезита южного урала / М.Т. Крупенин, А.Б. Кольцов.– Геология рудных месторождений.– 2017.– №1 (59).– С. 17-40.
97. Стрелец, Х.Л. Metallургия магния / Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий.– Москва: Госметаллургиздат, 1960. – 192 с.
98. Олофинский, Н.Ф. Электрические методы обогащения / Н.Ф. Олофинский – Москва: Недра, 1977.– 517 с.
99. Урванцев, А.И. Совершенствование процессов электрической сепарации / А.И. Урванцев // Вероятностные процессы в пневмоэлектрической сепарации и конструкции электросепараторов: междуведомственный

- сборник.– Ленинград: Механобр, 1987.– С. 46-54.
100. Ангелов, А.И. Физические основы электрической сепарации / А.И. Ангелов [и др] под ред. В.И. Ревнивцева.– Москва: Недра, 1983.– 271 с.
101. Кармазин В.В. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых: Учебник для вузов. В 2 т. / В.В. Кармазин, В.И. Кармазин – Москва: Издательство Московского государственного горного университета.– 2005.– Т.1: Магнитные и электрические методы обогащения полезных ископаемых.– 669 с.
102. Деркач, В. Г. Процесс мокрой магнитной сепарации слабомагнитных руд / В. Г. Деркач ; Институт механической обработки полезных ископаемых (МЕХАНОБР). - Ленинград ; Москва : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по чер. и цв. металлургии, 1940. - 73, [2] с. : ил. - Библиогр.: с. 73-74 (19 назв.). - 800 экз. - Б. ц. - Текст : непосредственный.
103. Заболотная, Н.В. Получение основного карбоната магния из побочного продукта производства борной кислоты / Н.В. Заболотная // Вестник Оренбургского государственного университета.– № 5.– Май 2006.– С. 32-34.
104. Бакунов, В.С. Особенности спекания оксидной керамики / В.С. Бакунов, Е.С. Лукин – Стекло и керамика.– 2011.– С. 9-13.
105. Бакунов, В.С. Особенности ползучести поликристаллической оксидной керамики при температурах до 1600 °С / В.С. Бакунов, Е.С. Лукин, Э.П. Сысоев – Стекло и керамика.– 2012.– С. 25-28.
106. Воробьева, Л.Б. Влияние способа получения оксида магния на микроструктуру форстеритовой керамики / Л.Б. Воробьева, А.Н. Зонова, С.А. Степанова – ИНТЕРЭКСПО ГЕО-СИБИРЬ.– №2.– 2014.– С. 115-120.
107. Многоподовая печь группы Магнезит для термообогащения магнезита / Л.М. Аксельрод, М.Ю. Турчин, М.И. Назмиев [и др.] // Новые огнеупоры .– №3.– 2016.– С. 20-21.
108. Патент №2595120 Российская Федерация, МПК С04В 2/10 (2006.01), С04В 40/00 (2006.01). Способ термомеханического обогащения магнезита в

печах косвенного нагрева № 2015123504 : заявл. 17.06.2015 : опубл. 20.08.2016/ М.Ю. Турчин, А.П. Лаптев, Д.Н. Ганькин [и др.]– 12с. : ил.– Текст: непосредственный

109. Разработка и внедрение инновационных технологий и процессов обогащения магнезиальных материалов, позволяющих вовлекать в производство техногенные отходы / Л.М. Аксельрод, М.Ю. Турчин, А.М. Ольховский [и др.] // Новые огнеупоры.– 2017.– №6.– С. 10.
110. Турчин, М.Ю. Комплексное использование магнезиального сырья, обеспечивающее современные требования к металлургическим агрегатам и качеству получаемого металла / М.Ю.Турчин, А.Н.Смирнов, В.И.Сысоев // Сталь.– 2017.– № 3.– С. 67-69.
111. Термическое разложение магнезита и доломита саткинского месторождения. / М.П. Красновских, А.А. Кетов, Ю.А. Кетов, Я.И. Вайсман // Вестник Пермского университета. Серия: Химия.– 2017.– Т. 7. № 2.– С. 145-151.
112. Thermodynamic and Kinetic Study of Leaching Magnesite from Natural Magnesites by Carbon Dioxide / S. Klochkovskii, A. Smirnov, U. Shabalina // Defect and Diffusion Forum.– 2011.– vol. 309 – 310.– P.261 – 264.
113. Клочковский, С.П. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / С.П. Клочковский, А.Н. Смирнов, И.А. Савченко // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.– 2015.– №1(49).– С. 26-31.
114. Клочковский, С.П. Кинетика выщелачивания оксида магния из продуктов обжига высокомагнезиальных сидеритов / С.П. Клочковский, А.Н. Смирнов, А.П. Лаптев // Теория и технология металлургического производства: межрегиональный сборник научных трудов.– Выпуск 12.– Магнитогорск, 2012.– С. 117-120.
115. Levenberg, K.A method for the solution of certain problems in least squares / K.A Levenberg // Quart. Appl. Math.– 1944.– vol. 2.– P. 164–168.
116. Marquardt, D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear pa-

- rameters / D. Marquardt. // SIAM J. Appl. Math.– 1963.– vol. 11.– P. 431–441.
117. Гилл, Ф., Практическая оптимизация = Practical optimization. / Ф. Гилл, У. Мюррей. М. Райт – Москва: Мир, 1985.– 509 с.
118. Справочник по растворимости. Том 3. / Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Тройные многокомпонентные системы.– Кн. 1.– Л.: Наука, 1969.– 1171с.
119. Комплексная переработка высокомагнезиальных сидеритов Бакальского месторождения методами пиро- и гидрометаллургии / И.А. Савченко, М.Ю. Турчин, А.Н. Смирнов, С.П. Ключковский, В.И. Сысоев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: программа 74-й международной научно-технической конференции.– Магнитогорск, 2016.
120. Селективное извлечение оксида магния из высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля / А.Н. Смирнов, И.А. Савченко, М.Ю. Турчин, А.П. Лаптев // Новые Огнеупоры.– 2015.– № 8.– С. 13-16.
121. Савицкая, Г.В. Методика комплексного анализа хозяйственной деятельности: учебное пособие / Г.В. Савицкая. 4-е изд., испр. М.: ИНФРА-М, 2007. - 384 с.
122. Турчин, М.Ю. Разработка ресурсосберегающей технологии производства и использования магнезиальных шлакообразующих материалов для кислородно-конвертерного процесса: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Турчин Максим Юрьевич ; Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова.– Магнитогорск. 2018, - 148 с.
123. Эксплуатация многоподовой печи ВИ 72664728-067-2015 / Временная технологическая инструкция.– Сатка: ООО «Группа «Магнезит».– 2015
124. Изучение возможности переработки отходов обогащения магнезита с получением высокоактивной магнезии / А.Н. Смирнов, В.С. Великанов, И.А. Гришин, А.В. Масалимов // Горная промышленность.– 2018.– №6 (142).– С. 183.

125. Определение рациональных параметров бикарбонатного способа получения магнезии / А.Н. Смирнов, А.В. Масалимов, В.И. Сысоев, И.И. Зайнуллин // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы 77-й международной научно-технической конференции.– Магнитогорск, 2019.– С. 228-229.
126. Изучение возможности переработки отходов обогащения магнезита с получением высокоактивной магнезии / А. Н. Смирнов, В. С. Великанов, И. А. Гришин, А. В. Масалимов.– DOI 10.30686/1609-9192-2018-6-142-83-85.– Текст: непосредственный // Горная промышленность.– 2018.– № 6(142).– С. 83.
127. Масалимов, А.В. Анализ возможности обогащения отсеков магнезита для получения высокочистого оксида магния / А.В. Масалимов // Актуальные проблемы горного дела.– 2019.– №1 (7).– С. 49-52

Приложение А. Экспериментальные данные, полученные в лабораторных исследованиях.

Серия экспериментов	t, С	Т, К	Р, кПа	Экспериментальные данные	
				С(Са)	С(Mg)
1	20	293	100	0,01	0,38
	20	293	100	0,01	0,40
	20	293	100	0,00	0,38
	20	293	100	0,01	0,41
	20	293	100	0,01	0,38
	20	293	100	0,01	0,40
	20	293	100	0,02	0,39
	20	293	100	0,02	0,40
	20	293	100	0,01	0,39
	20	293	100	0,01	0,39
2	20	293	150	0,01	0,47
	20	293	150	0,02	0,53
	20	293	150	0,01	0,49
	20	293	150	0,01	0,51
	20	293	150	0,01	0,51
	20	293	150	0,01	0,50
	20	293	150	0,01	0,50
	20	293	150	0,01	0,52
	20	293	150	0,01	0,52
	20	293	150	0,01	0,51
3	20	293	200	0,02	0,55
	20	293	200	0,01	0,62
	20	293	200	0,02	0,59
	20	293	200	0,02	0,63
	20	293	200	0,01	0,62
	20	293	200	0,02	0,61
	20	293	200	0,02	0,60
	20	293	200	0,02	0,64
	20	293	200	0,01	0,63
	20	293	200	0,00	0,63
4	25	298	100	0,01	0,30

Серия экспериментов	t, С	Т, К	Р, кПа	Экспериментальные данные	
				С(Са)	С(Mg)
	25	298	100	0,00	0,32
	25	298	100	0,01	0,30
	25	298	100	0,01	0,31
	25	298	100	0,02	0,28
	25	298	100	0,02	0,32
	25	298	100	0,00	0,32
	25	298	100	0,01	0,30
	25	298	100	0,01	0,30
	25	298	100	0,01	0,31
5	25	298	150	0,01	0,39
	25	298	150	0,01	0,42
	25	298	150	0,01	0,37
	25	298	150	0,02	0,39
	25	298	150	0,02	0,40
	25	298	150	0,00	0,42
	25	298	150	0,01	0,38
	25	298	150	0,01	0,41
	25	298	150	0,00	0,37
6	25	298	200	0,02	0,50
	25	298	200	0,01	0,49
	25	298	200	0,02	0,48
	25	298	200	0,01	0,50
	25	298	200	0,02	0,53
	25	298	200	0,02	0,53
	25	298	200	0,02	0,48
	25	298	200	0,01	0,47
	25	298	200	0,01	0,53
7	30	303	100	-	0,15
	30	303	100	-	0,21
	30	303	100	-	0,19
	30	303	100	-	0,23
	30	303	100	-	0,21

Серия экспери- ментов	t, С	Т, К	Р, кПа	Экспериментальные данные	
				С(Са)	С(Mg)
	30	303	100	-	0,21
	30	303	100	-	0,20
	30	303	100	-	0,23
	30	303	100	-	0,23
	30	303	100	-	0,22
8	30	303	150	-	0,21
	30	303	150	-	0,27
	30	303	150	-	0,25
	30	303	150	-	0,28
	30	303	150	-	0,27
	30	303	150	-	0,27
	30	303	150	-	0,26
	30	303	150	-	0,29
	30	303	150	-	0,29
	30	303	150	-	0,28
9	30	303	200	-	0,29
	30	303	200	-	0,35
	30	303	200	-	0,33
	30	303	200	-	0,37
	30	303	200	-	0,35
	30	303	200	-	0,35
	30	303	200	-	0,34
	30	303	200	-	0,37
	30	303	200	-	0,37
	30	303	200	-	0,36
10	35	308	100	-	0,15
	35	308	100	-	0,16
	35	308	100	-	0,17
	35	308	100	-	0,17
	35	308	100	-	0,17
	35	308	100	-	0,17
	35	308	100	-	0,15
	35	308	100	-	0,16
	35	308	100	-	0,16

Серия экспери- ментов	t, С	Т, К	Р, кПа	Экспериментальные данные	
				С(Са)	С(Mg)
	35	308	100	-	0,16
11	35	308	150	-	0,22
	35	308	150	-	0,21
	35	308	150	-	0,19
	35	308	150	-	0,21
	35	308	150	-	0,20
	35	308	150	-	0,21
	35	308	150	-	0,19
	35	308	150	-	0,21
	35	308	150	-	0,21
	35	308	150	-	0,20
12	35	308	200	-	0,26
	35	308	200	-	0,25
	35	308	200	-	0,24
	35	308	200	-	0,23
	35	308	200	-	0,26
	35	308	200	-	0,25
	35	308	200	-	0,25
	35	308	200	-	0,23
	35	308	200	-	0,23
	35	308	200	-	0,24
13	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,00
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,00
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,01
	45	318	100	-	0,01
14	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01

Серия экспери- ментов	t, С	Т, К	Р, кПа	Экспериментальные данные	
				С(Са)	С(Мg)
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,00
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
	45	318	150	-	0,01
15	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,00
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01
	45	318	200	-	0,01

Приложение Б. Результаты анализов в ходе укрупненных лабораторных испытаний.

Таблица Б-1. Результаты укрупненных лабораторных испытаний при использовании карбонатного метода

Номер эксперимента	Массовая доля, %						Йодное число, $\frac{\text{мг} - \text{ЭКВ I}_2}{100 \text{ г.}}$	γ , %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
1	99,16	0,12	0,41	0,18	0,05	0,21	83,57	13,78
2	99,20	0,11	0,42	0,20	0,06	0,21	86,29	13,95
3	99,19	0,10	0,43	0,19	0,05	0,18	83,07	13,95
4	99,24	0,11	0,37	0,19	0,07	0,18	81,72	13,53
5	99,32	0,13	0,37	0,19	0,07	0,19	82,85	13,70
6	99,28	0,11	0,41	0,18	0,06	0,22	79,09	14,07
7	99,12	0,11	0,42	0,18	0,07	0,19	80,95	14,16
8	99,17	0,13	0,41	0,19	0,05	0,19	81,91	13,49
9	99,21	0,11	0,40	0,18	0,07	0,21	76,94	13,52
10	99,19	0,10	0,44	0,18	0,06	0,20	83,58	14,06
11	99,18	0,11	0,41	0,20	0,05	0,22	80,34	13,74
12	99,19	0,12	0,40	0,20	0,06	0,22	83,49	14,30
13	99,11	0,13	0,39	0,18	0,05	0,22	87,43	13,66
14	99,14	0,11	0,41	0,18	0,07	0,18	87,58	14,12
15	99,19	0,12	0,32	0,20	0,07	0,20	80,22	14,29
16	99,11	0,12	0,45	0,17	0,07	0,20	83,74	13,78
17	99,25	0,12	0,37	0,19	0,06	0,21	78,36	13,97
18	99,28	0,10	0,39	0,18	0,06	0,19	85,92	13,83
19	99,19	0,13	0,39	0,18	0,07	0,18	87,23	13,78
20	99,23	0,13	0,39	0,19	0,06	0,21	82,17	13,97
21	99,17	0,11	0,38	0,19	0,07	0,19	77,15	13,94
22	99,17	0,12	0,42	0,19	0,07	0,19	80,30	14,29
23	99,21	0,12	0,40	0,17	0,06	0,19	82,44	13,92
24	99,17	0,11	0,38	0,19	0,07	0,20	76,72	13,60
25	99,18	0,12	0,44	0,20	0,07	0,22	85,58	13,78
26	99,21	0,11	0,44	0,18	0,06	0,21	76,97	13,53
27	99,20	0,11	0,42	0,18	0,07	0,19	81,12	14,20

Номер экспе- римента	Массовая доля, %						Йодное число, $\frac{\text{мг} - \text{ЭКВ I}_2}{100 \text{ г.}}$	γ , %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
28	99,18	0,11	0,44	0,18	0,07	0,22	83,12	13,53
29	99,21	0,12	0,41	0,20	0,07	0,22	82,45	13,63
30	99,12	0,10	0,39	0,17	0,06	0,18	80,45	13,98
31	99,18	0,11	0,38	0,20	0,06	0,22	86,66	13,53
32	99,12	0,12	0,39	0,17	0,06	0,20	80,04	14,24
33	99,28	0,11	0,44	0,18	0,06	0,18	78,31	14,09
34	99,26	0,13	0,40	0,20	0,07	0,19	79,19	13,72
35	99,14	0,11	0,39	0,20	0,05	0,18	86,18	14,23
36	99,12	0,12	0,44	0,18	0,05	0,21	81,39	13,86
37	99,33	0,12	0,39	0,17	0,06	0,21	81,66	14,11
38	99,25	0,13	0,37	0,19	0,05	0,21	84,24	14,27
39	99,15	0,13	0,41	0,20	0,06	0,21	83,83	13,59
40	99,13	0,12	0,45	0,19	0,06	0,22	83,32	14,31
41	99,25	0,12	0,41	0,20	0,07	0,21	82,70	14,00
42	99,26	0,13	0,42	0,18	0,05	0,20	77,67	13,61
43	99,15	0,11	0,40	0,21	0,05	0,21	83,21	13,94
44	99,17	0,10	0,44	0,18	0,07	0,18	80,16	13,96
45	99,24	0,11	0,38	0,19	0,07	0,18	81,48	13,72
46	99,20	0,10	0,39	0,20	0,07	0,19	86,13	13,54
47	99,21	0,11	0,41	0,18	0,06	0,20	77,66	14,03
48	99,17	0,11	0,43	0,20	0,06	0,22	78,28	13,89
49	99,18	0,11	0,44	0,17	0,06	0,19	83,58	14,01
50	99,27	0,10	0,39	0,20	0,06	0,19	79,57	13,87

Таблица Б-2. Результаты укрупненных лабораторных испытаний при использовании полукарбонатного метода. Осадитель – магнезит марки КМ

Номер эксперимента	Массовая доля, %						Йодное число, мг – эквI ₂ 100 г.	γ, %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
1	99,04	0,27	0,46	0,18	0,09	0,20	77,68	16,39
2	99,00	0,26	0,46	0,18	0,10	0,20	78,80	15,89
3	99,05	0,26	0,47	0,19	0,09	0,19	76,27	16,24
4	98,96	0,26	0,48	0,18	0,09	0,20	78,10	16,08
5	98,94	0,27	0,47	0,19	0,09	0,19	78,61	16,29
6	99,08	0,24	0,46	0,17	0,07	0,20	77,56	15,96
7	99,02	0,27	0,46	0,18	0,09	0,20	78,69	16,74
8	99,05	0,26	0,47	0,18	0,09	0,20	76,44	15,92
9	98,91	0,27	0,47	0,18	0,10	0,20	75,70	15,89
10	99,03	0,25	0,45	0,17	0,10	0,20	78,28	16,06
11	98,93	0,26	0,46	0,18	0,09	0,20	76,86	16,34
12	98,87	0,27	0,46	0,19	0,09	0,20	77,11	16,72
13	99,05	0,24	0,45	0,18	0,09	0,20	76,55	16,35
14	98,96	0,26	0,47	0,18	0,10	0,20	76,52	16,40
15	99,07	0,26	0,46	0,18	0,09	0,19	78,17	16,25
16	98,98	0,27	0,48	0,18	0,10	0,19	77,42	16,32
17	98,90	0,27	0,46	0,19	0,09	0,19	76,08	15,95
18	99,08	0,27	0,47	0,19	0,08	0,20	77,57	16,35
19	99,09	0,26	0,46	0,18	0,09	0,19	76,33	15,95
20	98,93	0,27	0,47	0,19	0,09	0,20	78,62	16,03
21	99,04	0,26	0,42	0,19	0,09	0,19	77,64	16,84
22	99,07	0,26	0,48	0,10	0,09	0,20	75,99	16,10
23	98,93	0,26	0,46	0,18	0,08	0,20	76,44	16,56
24	98,93	0,26	0,47	0,19	0,09	0,20	77,89	15,93
25	99,07	0,22	0,43	0,19	0,08	0,19	77,14	16,18
26	98,98	0,27	0,46	0,19	0,08	0,19	76,18	16,39
27	99,08	0,23	0,46	0,17	0,08	0,19	76,95	16,47
28	99,04	0,27	0,46	0,18	0,08	0,20	76,24	16,21
29	98,93	0,27	0,47	0,18	0,08	0,20	75,80	16,82
30	98,99	0,26	0,47	0,18	0,09	0,19	75,93	16,66

Номер экспе- римента	Массовая доля, %						Йодное число, $\frac{\text{мг} - \text{ЭКВ I}_2}{100 \text{ г.}}$	γ , %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
31	98,97	0,26	0,47	0,18	0,08	0,20	78,19	16,71
32	99,05	0,26	0,47	0,18	0,08	0,20	76,31	16,19
33	99,09	0,24	0,40	0,16	0,07	0,20	78,19	16,05
34	99,02	0,26	0,48	0,18	0,09	0,20	78,03	16,81
35	99,03	0,26	0,48	0,19	0,09	0,19	76,26	16,70
36	99,00	0,26	0,47	0,19	0,08	0,20	78,17	16,86
37	99,06	0,21	0,46	0,18	0,10	0,19	78,62	16,49
38	98,98	0,26	0,48	0,18	0,10	0,20	77,67	16,06
39	99,02	0,26	0,48	0,18	0,09	0,20	77,82	16,17
40	99,00	0,27	0,47	0,18	0,09	0,19	77,67	16,73
41	99,04	0,27	0,47	0,18	0,09	0,20	76,44	16,79
42	99,05	0,26	0,52	0,12	0,05	0,19	76,01	15,88
43	99,01	0,27	0,46	0,19	0,03	0,20	78,47	16,39
44	98,94	0,27	0,47	0,19	0,10	0,20	78,71	15,92
45	98,99	0,26	0,47	0,18	0,08	0,20	76,71	16,86
46	99,06	0,26	0,44	0,18	0,07	0,20	77,45	16,53
47	99,00	0,26	0,46	0,19	0,09	0,20	75,67	16,27
48	99,00	0,26	0,46	0,19	0,09	0,19	76,08	16,03
49	99,03	0,22	0,47	0,19	0,10	0,19	76,87	16,57
50	99,03	0,29	0,41	0,19	0,08	0,20	76,62	16,42

Таблица Б-3. Результаты укрупненных лабораторных испытаний при использовании полукарбонатного метода. Осадитель – оксид магния

Номер эксперимента	Массовая доля, %						Йодное число, $\frac{\text{мг} - \text{ЭКВ I}_2}{100 \text{ г.}}$	γ , %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
1	99,11	0,16	0,42	0,19	0,10	0,23	77,25	17,26
2	99,12	0,17	0,45	0,17	0,11	0,18	77,98	16,04
3	99,07	0,18	0,47	0,21	0,11	0,23	78,77	16,72
4	99,29	0,10	0,38	0,16	0,09	0,17	77,67	16,83
5	99,01	0,19	0,38	0,20	0,09	0,18	75,07	17,16
6	99,00	0,18	0,41	0,19	0,10	0,19	76,93	15,81
7	99,15	0,17	0,39	0,17	0,11	0,21	76,50	15,67
8	99,00	0,19	0,43	0,21	0,11	0,22	80,86	16,03
9	98,98	0,17	0,45	0,17	0,09	0,18	74,87	15,47
10	99,01	0,17	0,45	0,18	0,09	0,19	77,07	15,76
11	99,14	0,17	0,39	0,21	0,11	0,18	76,38	17,27
12	99,08	0,20	0,43	0,20	0,11	0,18	79,54	16,02
13	99,04	0,16	0,49	0,16	0,10	0,19	77,53	17,30
14	98,97	0,20	0,39	0,19	0,11	0,18	75,82	15,28
15	99,04	0,17	0,46	0,19	0,10	0,18	80,97	16,22
16	99,10	0,19	0,42	0,19	0,09	0,20	79,54	15,90
17	99,18	0,16	0,39	0,19	0,10	0,18	76,19	16,01
18	98,99	0,18	0,38	0,17	0,10	0,19	80,56	15,41
19	99,02	0,19	0,42	0,21	0,10	0,20	79,39	16,78
20	98,97	0,20	0,40	0,18	0,09	0,21	80,96	15,77
21	99,04	0,16	0,45	0,18	0,11	0,20	78,58	15,88
22	99,05	0,19	0,55	0,20	0,10	0,21	76,86	15,66
23	98,99	0,17	0,41	0,21	0,11	0,19	75,08	17,58
24	99,04	0,10	0,50	0,16	0,11	0,20	75,85	15,79
25	98,97	0,19	0,38	0,18	0,09	0,18	77,47	17,13
26	99,17	0,20	0,47	0,20	0,11	0,22	75,79	15,65
27	99,11	0,20	0,40	0,20	0,09	0,20	78,14	15,77
28	99,05	0,20	0,48	0,19	0,11	0,17	75,75	16,10
29	98,97	0,17	0,39	0,17	0,09	0,19	79,10	15,28
30	99,21	0,20	0,22	0,22	0,10	0,18	75,67	17,29

Номер эксперимента	Массовая доля, %						Йодное число, мг – эквI ₂ 100 г.	γ, %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП		
31	99,06	0,16	0,39	0,18	0,10	0,19	75,42	17,02
32	99,01	0,21	0,49	0,18	0,09	0,18	75,43	17,30
33	99,04	0,16	0,57	0,19	0,10	0,22	75,71	17,26
34	99,12	0,16	0,39	0,17	0,09	0,21	76,15	17,29
35	99,07	0,16	0,42	0,19	0,11	0,18	80,12	16,56
36	99,11	0,19	0,32	0,20	0,09	0,20	80,94	15,89
37	99,12	0,17	0,50	0,15	0,10	0,16	77,51	16,29
38	99,15	0,18	0,42	0,17	0,10	0,22	75,73	17,20
39	99,16	0,17	0,39	0,21	0,11	0,22	79,29	17,06
40	98,96	0,20	0,41	0,16	0,11	0,23	79,63	16,05
41	99,07	0,19	0,45	0,22	0,11	0,22	78,82	15,43
42	99,02	0,18	0,44	0,22	0,10	0,19	77,54	15,20
43	99,00	0,17	0,41	0,21	0,11	0,20	79,74	15,50
44	99,02	0,19	0,45	0,20	0,10	0,23	78,81	17,16
45	99,03	0,19	0,40	0,21	0,11	0,21	77,84	15,10
46	99,17	0,25	0,38	0,15	0,05	0,19	80,92	17,18
47	99,03	0,19	0,46	0,18	0,09	0,21	76,79	15,94
48	99,14	0,19	0,40	0,19	0,09	0,20	77,46	16,59
49	98,97	0,16	0,49	0,21	0,11	0,20	81,08	15,32
50	99,00	0,19	0,48	0,19	0,11	0,20	76,28	15,23