

К. т. н. М. Ю. Турчин<sup>1</sup>, А. В. Масалимов<sup>2</sup>,  
д. ф.-м. н. А. Н. Смирнов<sup>2</sup> (✉), к. т. н. И. А. Гришин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Группа Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет имени Г. И. Носова», г. Магнитогорск, Россия

УДК 661.846.22:631.432.33.001.57

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОАКТИВНОЙ МАГНЕЗИИ: МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ

Приведены результаты анализа условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, на базе которых была разработана математическая модель определения параметров для наиболее полного извлечения оксида магния, имеющегося в сырье. Данные лабораторных исследований на образцах магнезита Саткинского месторождения Челябинской обл. подтвердили адекватность результатов моделирования.

**Ключевые слова:** оксид магния, магнезит Саткинского месторождения, термомеханическое обогащение, бикарбонатный способ извлечения, математическая модель.

### ВВЕДЕНИЕ

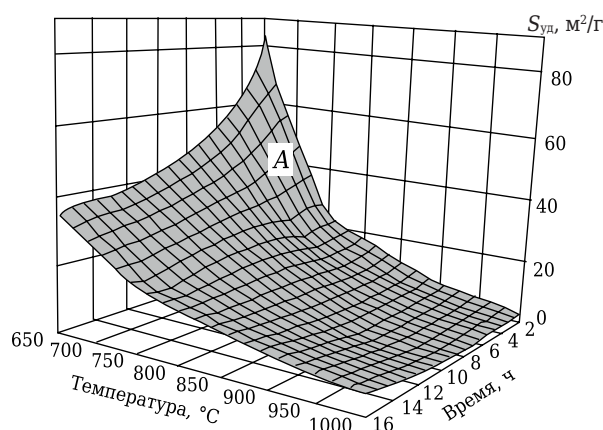
Оксид магния является важным сырьем для производства огнеупоров, резинотехнических изделий в строительной отрасли. Производство оксида магния в России в настоящее время ведется в основном путем переработки бишофита и магнезита. При этом основными методами получения являются солянокислый с гидролизом хлорида магния, аммонийный и бикарбонатный [1–9]. Бикарбонатный метод позволяет получать высокочистый магний с высокой активностью поверхности. Одним из основных недостатков бикарбонатного способа получения оксида магния является малая удельная производительность из-за низкой растворимости бикарбоната магния. В связи с этим вопрос наиболее полного извлечения имеющегося в сырье MgO имеет важное значение.

Цель настоящей работы — анализ условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, разработка математической модели для определения параметров, при которых возможно наиболее полное извлечение имеющегося в сырье MgO, и апробация модели в лабораторных условиях на образцах магнезита Саткинского месторождения.

### АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

С точки зрения термодинамики растворимость бикарбонатов зависит от температуры и давления CO<sub>2</sub>, а кинетика выщелачивания определяется, в частности, активностью твердых фаз, представленных в сырье. Известно, что температура и продолжительность обжига во многом определяет удельную поверхность продуктов термического разложения (рис. 1). Например, удельная поверхность максимальна (~80 м<sup>2</sup>/г) при 2-ч обжиге и температуре 650 °C [10, 11]. Однако, как показали исследования, часть магнезита остается неразложившейся; параметры обжига в нашем случае соответствовали точке А (см. рис. 1), т. е. температуре 700 °C и продолжительности 3 ч.

Результаты термогравиметрических исследований магнезита показали (рис. 2), что маг-



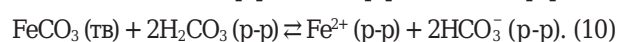
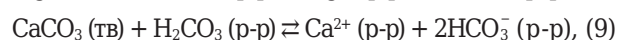
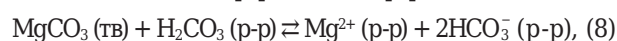
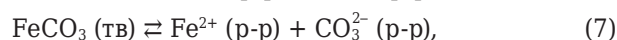
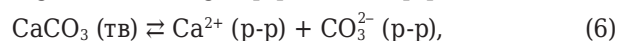
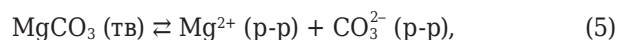
**Рис. 1.** Зависимость удельной поверхности  $S_{уд}$  обожженного магнезита от температуры и длительности обжига



А. Н. Смирнов  
E-mail: sman@magtu.ru

незит содержит примеси карбонатов железа и кальция, а также непрерывный ряд твердых растворов  $\text{MgCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--FeCO}_3$ . Таким образом, пренебрегать активностью компонентов нельзя. Будем полагать, что из присутствующих в исходном минерале карбонатов не подвергся термическому разложению только  $\text{CaCO}_3$ ; все остальные карбонаты полностью разложились и представляют собой  $\text{MgO}$  и  $\text{FeO}$ . При этом в процессе разложения доломитов возможно образование твердых растворов  $\text{MgO--CaCO}_3$ . Кроме того, было установлено, что практически до насыщения раствора бикарбонатом магния его содержание мало влияет на скорость выщелачивания. Порядок реакции по  $\text{CO}_2$  в начальный период близок к 1, но имеет тенденцию к росту при увеличении степени извлечения  $\text{MgO}$ , а энергия активации процесса выщелачивания составляет примерно 45 кДж/моль [12–15].

В целом процесс выщелачивания может быть описан системой равновесных реакций:



При этом реакции (5) и (7) будут присутствовать в модели ввиду того, что возможно не только растворение оксидов, но и образование, выделение карбонатов в виде отдельных твердых фаз.

Используя систему констант равновесия реакций (1)–(10), можно однозначно определить концентрации всех компонентов раствора при известных температуре, парциальном давлении углекислого газа  $P_{\text{CO}_2}$  и активности  $a$  твердых фаз:

$$P_{\text{CO}_2} = E \frac{[\text{CO}_2]}{\sum_{i=1}^n c_i}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}, \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

$$K_4 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{5-7} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{a_{\text{MeCO}_3}}, \quad K_{8-10} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{a_{\text{MeCO}_3}[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

где  $E$  — константа Генри для водного раствора углекислого газа, Па;  $\text{Me}^{2+}$  — катионы магния, кальция и железа в соответствующих константах равновесия;  $c$  — концентрация, моль/л.

Моделирование на основе анализа термодинамических равновесий при этом проводили с учетом следующих предположений:

– извлечение магния должно быть селективным и максимально полным. Нижней границей

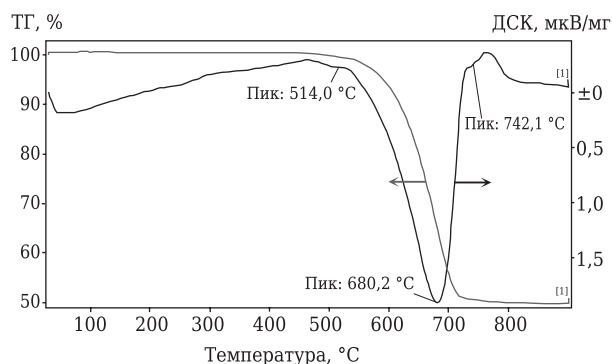


Рис. 2. Термограмма разложения магнезита Саткинского месторождения

селективности извлечения было принято соотношение  $\text{Mg}:\text{Ca} = 30:1$ ;

– решение системы уравнений на основе констант равновесия проводили посредством оптимизации концентраций методом Левенберга – Марквардта [16–18];

– в исследуемом сырье основной минерал представлен магнезитом и в небольших количествах твердыми растворами  $\text{MgCO}_3\text{--CaCO}_3\text{--FeCO}_3$ . В ходе моделирования активность фаз не учитывали и принимали равной единице. Однако активностью компонентов твердых фаз можно корректировать модель в соответствии с экспериментальными данными и для адаптации ее к различным типам руд.

На рис. 3 и 4 показаны зависимости равновесной концентрации ионов магния и кальция в растворе в зависимости от температуры  $t$  и  $P_{\text{CO}_2}$ . С ростом температуры концентрация ионов маг-

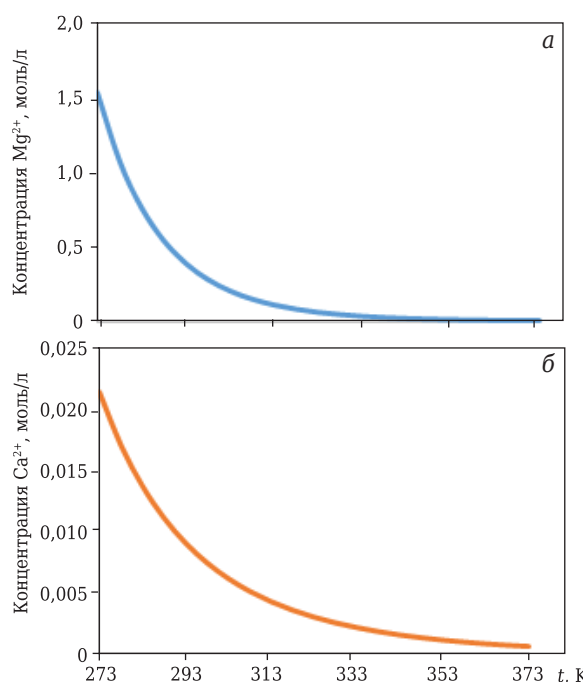
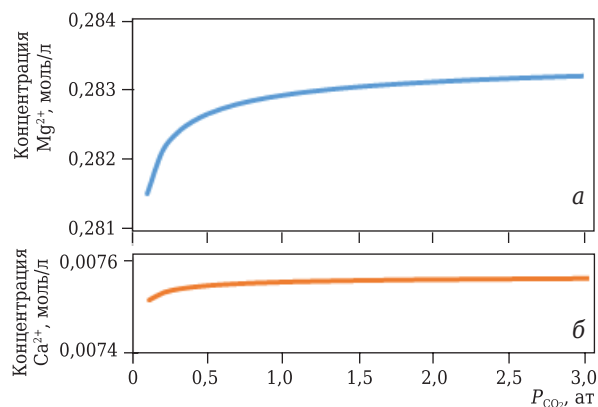


Рис. 3. Зависимости концентрации ионов магния (а) и кальция (б) при углекислотном выщелачивании от  $t$ .  $P_{\text{CO}_2} = 1$  ат



**Рис. 4.** Зависимости концентрации ионов магния (а) и кальция (б) при углекислотном выщелачивании от  $P_{CO_2}$ .  $t = 298\text{ K}$

ния в растворе снижается. Это связано с тем, что определяющим фактором в данном случае являются процессы разложения гидрокарбонат-ионов и снижение растворимости углекислого газа в воде, а не рост растворимости карбоната и гидрокарбоната магния. По мере повышения температуры наблюдается снижение селективности выщелачивания (отношение концентрации  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  уменьшается). С ростом  $P_{CO_2}$  концентрация магния растет незначительно; значимый рост в растворе практически прекращается при  $P_{CO_2} 1,5$  ат.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходя из результатов моделирования, значимый рост концентрации ионов магния в растворе завершается при  $P_{CO_2} 1,5$  ат, а рациональная температура выщелачивания соответствует  $298\text{ K}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ). При этой температуре сохраняются высокая концентрация и селективность ионов магния в растворе. Усредненные данные по составу исходного магнезита и продуктов его переработки приведены в табл. 1. Для проверки адекватности выводов модели были проведены эксперименты и при других значениях температуры и  $P_{CO_2}$  (табл. 2).

**Таблица 1. Усредненный состав исходного магнезита и продуктов его переработки, %**

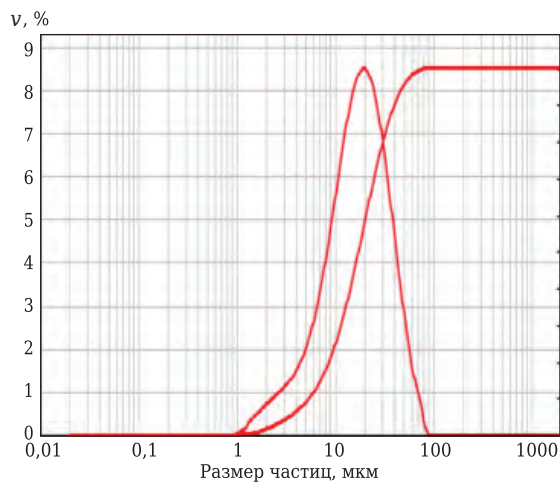
Компонент	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	$\Delta m_{\text{прк}}$
Исходный магнезит	47,02	0,48	0,93	0,34	1,12	0,11	50,0
Продукт термомеханического обогащения	94,03	0,96	1,87	0,68	2,24	0,22	–
Продукт бикарбонатного выщелачивания	99,23	0,12	0,41	0,19	0,06	–	0,2

**Таблица 2. Результаты экспериментов по получению магнезии высокой чистоты бикарбонатным методом**

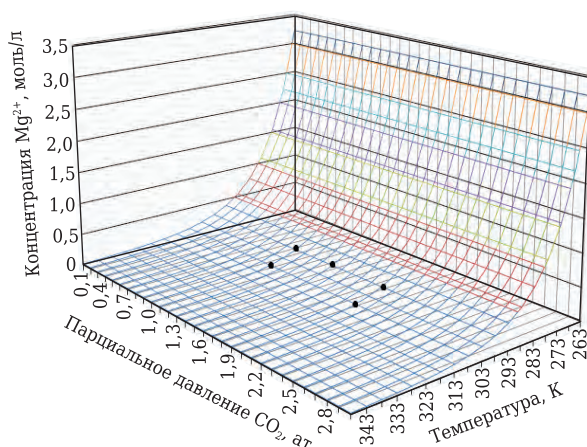
Номер эксперимента	$t, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$P_{CO_2}, \text{ ат}$	Экспериментальные данные		Справочные данные [19]	
				$C_{Ca^{2+}}$	$C_{Mg^{2+}}$	$C_{Ca^{2+}}$	$C_{Mg^{2+}}$
1	25	298	1,0	0,007	0,305	0,0090	0,307
2	25	298	1,5	0,010	0,393	–	0,394
3	25	298	2,0	0,015	0,500	–	0,443
4	35	308	2,0	–	0,244	–	–
5	35	308	1,0	–	0,163	0,0002	0,152

В ходе экспериментов в лабораторном реакторе была проведена серия опытов по выщелачиванию с последующим определением содержания ионов кальция и магния комплексометрическим методом с комплексоном III (Трилон Б) и индикатором эриохромом черным Т и параллельно кондуктометрическим методом за счет установленного в реактор сенсора. В реакторе в ходе эксперимента производили непрерывное перемешивание при частоте вращения мешалки 50 об/мин. Состояние равновесия в реакторе считали установившимся, если три пробы, взятые с интервалом времени 15 мин, давали отклонение объема титранта не более 0,1 мл. Карбонат магния был выделен за счет нагревания раствора до температуры  $85\text{ }^\circ\text{C}$ . После 1-ч прокаливании при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  были определены гранулометрический состав MgO (рис. 5) и лимонное число (44 с). На рис. 6 показаны результаты экспериментов в сопоставлении с данными по моделированию.

Таким образом, исходя из анализа условий термодинамического равновесия процесса углекислотного выщелачивания, была разработана математическая модель, которая делает воз-



**Рис. 5.** Гранулометрический состав MgO, полученный карбонатным методом. Дифференциальная (колоколообразная) и интегральная кривые



**Рис. 6.** Сопоставление результатов эксперимента (точки) и моделирования (поверхность)

возможным определением параметров для наиболее полного извлечения  $MgO$ , имеющегося в сырье. Данные лабораторных исследований на образцах магнезита Саткинского месторождения подтвердили адекватность результатов моделирования.

#### Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев. — М. : Metallurgiya, 1993. — 256 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Обогащение магнезита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (20–21 апреля 2006 г., Москва) / И. Д. Кащеев, А. И. Урванцев // Новые огнеупоры. — 2006. — № 4. — С. 11.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интернет Инжиниринг, 2001. — 567 с.
4. Минеральное сырье. Магнезит и брусит : справочник / И. Ф. Романович, П. П. Смолин, Г. З. Хайруллина, А. И. Шевелев ; науч. ред. Н. Н. Ведерников. — М. : Геоинформмарк, 1999. — 33 с.
5. **Позин, М. Е.** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч. 1, изд. 3-е / М. Е. Позин. — Л. : Химия, 1970. — 792 с.
6. **Аксельрод, Л. М.** Многоподовая печь группы Магнезит для термообогащения магнезита : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, М. И. Назмиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 20, 21. DOI.org/10.17073/1683-4518-2016-3-5-89.
7. **Аксельрод, Л. М.** Обогащение магнезита Саткинского месторождения рентгенофлуоресцентным методом : тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / Л. М. Аксельрод, М. Ю. Турчин, М. И. Назмиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 21, 22. DOI.org/10.17073/1683-4518-2016-3-5-89.
8. Пат. 2595120 Российская Федерация, МПК С 04 В 2/10, С 04 В 40/00. Способ термомеханического обогащения магнезита в печах косвенного нагрева / Турчин М. Ю., Лаптев А. П., Ганькин Д. Н., Ключковский С. П., Смирнов А. Н., Сысоев В. И., Абдрахманов Р. Н. ; заявитель и патентообладатель ООО «Группа «Магнезит». — № 2015123504/03 ; заявл. 17.06.15 ; опубл. 20.08.16, Бюл. № 23.
9. Повышение эффективности технологии получения оксида магния из сырья ООО «Группа «Магнезит»: отчет о НИР ; рук. Смирнов А. Н., исполн. : Ключковский С. П., Михайлова Т. В., Абдрахманов Р. Н., Савченко И. А., Сысоев В. И., Понамарева Т. Б. — Сатка, 2015. — 124 с.
10. **Ключковский, С. П.** Исследование процесса выщелачивания оксида магния из магнезита Саткинского месторождения с использованием угольной кислоты / С. П. Ключковский, А. Н. Смирнов, Ю. В. Шабалина // Теория и технология металлургического производства. — 2010. — № 1. — С. 142–147.
11. **Fernández, A. I.** Kinetic study of carbonation of  $MgO$  slurries / A. I. Fernández, J. M. Chimenos, M. Segarra [et al.] // Hydrometallurgy. — 1999. — № 53. — P. 155–167.
12. **Красновских, М. П.** Термическое разложение магнезита и доломита Саткинского месторождения / М. П. Красновских, А. А. Кетов, Ю. А. Кетов, Я. И. Вайсман // Вестник Пермского ун-та. Сер. Химия. — 2017. — Т. 7, № 2. — С. 145–151.
13. **Klochkovskii, S.** Thermodynamic and kinetic study of leaching magnesite from natural magnesites by carbon dioxide / S. Klochkovskii, A. Smirnov, U. Shabalina // Defect and Diffusion Forum. — 2011. — Vols. 309/310. — P. 261–264.
14. **Ключковский, С. П.** Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / С. П. Ключковский, А. Н. Смирнов, И. А. Савченко // Вестник Магнитогорского гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова. — 2015. — № 1 (49). — С. 26–31.
15. **Ключковский, С. П.** Кинетика выщелачивания оксида магния из продуктов обжига высокомагнезиальных сидеритов / С. П. Ключковский, А. Н. Смирнов, А. П. Лаптев // Теория и технология металлургического производства : межрег. сб. науч. тр. — 2012. — Вып. 12. — С. 117–120.
16. **Levenberg, K.** A method for the solution of certain problems in least squares / K. Levenberg // Quart. J. Appl. Math. — 1944. — Vol. 2. — P. 164–168.
17. **Marquardt, D.** An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters / D. Marquardt // SIAM J. Appl. Math. — 1963. — Vol. 11. — P. 431–441.
18. **Гилл, Ф.** Практическая оптимизация / Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт ; пер. с англ. — М. : Мир, 1985. — 509 с.
19. **Коган, В. Б.** Справочник по растворимости. Т. 3. Кн. 1. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / В. Б. Коган, С. К. Огородников, В. В. Кафаров. — Л. : Наука, 1969. — 944 с. ■

Получено 28.02.2019

© М. Ю. Турчин, А. В. Масалимов,  
А. Н. Смирнов, И. А. Гришин, 2019 г.