

Д. т. н. И. Д. Кашеев, к. т. н. К. Г. Земляной (✉), к. ф.-м. н. В. М. Устьянцев,
Е. А. Воскрецова

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.3:66.092

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАГНИЯ

Рассмотрены процессы термического разложения природных (магнезит, брусит) и синтетических (гидромагнезит, гидроксид) соединений магния. Установлены теплофизические характеристики процесса кальцинации, влияние скорости нагрева и температуры на фазовый состав и количество тепла, требуемого для кальцинации. Определены коэффициенты — энергия активации и предэкспоненциальный множитель в кинетическом уравнении Аррениуса для процессов разложения исследуемых материалов. Установлено, что более выгодной формой магнийсодержащего продукта, получаемого в результате процесса химического обогащения, является гидромагнезит.

Ключевые слова: оксид магния, кальцинация, кинетика, размер кристаллов, уравнение Аррениуса, энергия активации.

Одной из основных тенденций развития современных огнеупорных материалов является повышение качества, в том числе за счет использования более чистых исходных (сырьевых) материалов [1, 2]. Это в полной мере относится и к одному из основных огнеупорных материалов для металлургического производства — оксиду магния.

Магний как элемент занимает 8-е место по содержанию в литосфере Земли (~2 мас. %), 3-е по содержанию минералов в морской воде. Его концентрация около 1300 ppm. Элемент магний состоит из трех устойчивых изотопов: ^{24}Mg (78,6 %), ^{25}Mg (10,1 %), ^{26}Mg (11,3 %) со средней атомной массой 24,31. Известно более 60 минералов, содержащих магний. Наиболее важные породообразующие минералы, содержащие магний, — это хлориты, пироксены и амфиболы, доломиты и доломитизированные известняки. Он также присутствует в магнезите MgCO_3 и гидратных карбонатах, таких как несквегонит $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и лансфордит $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а также в брусите $\text{Mg}(\text{OH})_2$. К тому же существует ряд основных карбонатов магния, с эмпирической формулой $x\text{Mg}(\text{CO}_3) \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, к которым относятся, в частности, гидромагнезит $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и артинит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Магний также встречается в месторождениях солей, таких как карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и кисерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

Основными источниками получения оксида магния в промышленности служат магнезиты, бруситы и морская вода; водные растворы и ме-

сторождения водорастворимых магнийсодержащих солей используются в основном в качестве сырья для получения металлического магния и химически чистых солей.

Основные запасы магнезитов и бруситов с содержанием не менее 90 мас. % MgO (на прокаленное вещество) в мире оцениваются в 8,5 млрд т, в том числе подтвержденных запасов 3,6 млрд т [4]. Ведущими добывающими странами являются Китай, Россия, Северная Корея и Турция, причем доля беспорного лидера — Китая составляет около 65 % от мировой добычи.

Весьма ценным типом сырья для получения магнезиальных продуктов являются морская вода и рассолы, эти источники занимают значительное место в структуре получения магнезиальных порошков. Продукция, получаемая из морской воды и рассолов, характеризуется высоким качеством: 96–99 % MgO , высокая плотность и микрозернистый состав (40–80 мкм), что очень важно для качества огнеупоров. Основные производители оксида магния из морской воды — США, Нидерланды, Япония, Мексика, Израиль, Ирландия, Иордания.

Экономическая целесообразность этого способа подтверждается, в частности, тем, что, например, в США, несмотря на наличие значительных промышленных месторождений магнезита, большую часть оксида магния получают именно из морской воды, а также из подземных рассолов. По оценке Геологической службы США, на долю Японии, Нидерландов и США в настоящее время приходится 56 % мирового производства магнезиальных порошков из морской воды.

Наиболее распространенным типом промышленного сырья для получения магнезиальных продуктов является кристаллический магнезит, на его долю приходится около 70 % производства, 15 % составляет доля аморфного (скрытокристаллического) магнезита. По раз-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ным оценкам, из морской воды и рассолов получают около 15 % всего объема мирового производства магнезиальных порошков [5].

К крупнейшим потребителям магния в мире относится металлургия — производство легких металлов и сплавов на основе металлического магния и производство огнеупорных материалов на основе оксида магния (спеченного и плавленного).

Кроме металлургии, магний в виде чистого карбоната или гидроксида, а также не обожженного до химически инертного состояния чистого оксида магния (не менее 99 % MgO на прокаленное вещество) широко используется в качестве адсорбента при производстве нефтепродуктов; наполнителя — антипирена при производстве огнестойких полимеров (пластиков, резины) для электротехнической и строительной промышленности; тонкого электротехнического абразива для очистки поверхностей в электронной и электротехнической промышленности; применяется также для организации электроизоляционного слоя на трансформаторной стали при ее намагничивании; при получении оптически- и радиопрозрачной (обтекатели ракет, иллюминаторы) и электротехнической (стеатитовой, форстеритовой, кордиеритовой) керамики и монокристаллов для электроники; в качестве пищевой добавки (Е 530) и медицинского препарата (магнезии) для регулирования кислотности желудка.

В виде водорастворимых солей (сульфата, хлорида, нитрата и др.) магний используют как добавку при устройстве дорожных и аэродромных оснований и покрытий; в качестве компонента магнезиального цемента при производстве строительных материалов, наполнителя, а также как компонента, позволяющего сохранить и улучшить физико-механические показатели бумаги при использовании отбеливателей (особенно хлорсодержащих), применяют для получения огнестойких изделий из бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности; прекурсора для приготовления огнестойких составов для пропитки различных материалов и производства синтетических моющих средств (как стабилизатор перекисных соединений); наполнителя материалов, утяжелителя шелка и хлопка, протравы для покраски тканей и отбеливающего компонента в текстильной промышленности.

Несмотря на одно из ведущих мест в мире по суммарным запасам магнийсодержащих материалов, Россия в настоящее время не может обеспечить себя полностью чистыми (не менее 98 % MgO) магнийсодержащими материалами и вынуждена экспортировать ежегодно до 2,5 млн т оксида магния в виде жженой магнезии, огнеупорных и металлургических порошков (спеченных и плавленных). Это обусловлено как объективными причинами (низким качеством разрабатываемых

месторождений и высокой стоимостью освоения разведанных качественных месторождений магнезита и брусита), так и субъективными факторами: в России практически нет производства чистого оксида магния. В настоящее время действуют только ОАО «Михайловский завод химических реактивов», Алтайский край; ООО «Русское горно-химическое общество», г. Вязьма Смоленской области; ОАО «Крымский содовый завод», г. Красноперекоск, Республика Крым; готовится производство гидроксида и карбоната магния на НПЦ ОАО «Каустик», г. Волгоград с проектной мощностью 25–30 тыс. т в год. Однако все эти производства не могут обеспечить потребность российских предприятий в чистых магнезиальных продуктах.

Между тем еще одним источником магния могут служить горные магнийсодержащие породы: серпентиниты, дуниты, оливины, тальки, содержащие магнезиальные силикаты в виде диопсида $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, энстатита $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$, тремолита $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})(\text{OH})_2$, оливин-форстерита Mg_2SiO_4 , талька $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и других с содержанием MgO от 25 до 50 мас. %. Эти горные породы вмещают и сопровождают рудные и нерудные полезные ископаемые (железную, хромитовую и медную руды, хризотил-асбест, тальк и др.). Их добывают и складировать миллионами тонн, в настоящее время в отвалах и хранилищах горнодобывающих и металлургических предприятий накоплено 15–20 млрд т отходов, которые можно перерабатывать на чистые магнийсодержащие продукты различными методами химического обогащения [6–12].

Известно несколько технологических схем переработки природного или техногенного магнийсодержащего сырья: солянокислая, сернокислая, азотнокислая, аммиачная, карбонатная. Конечным твердым продуктом во всех схемах являются гидроксид или карбонат магния. Указанные продукты сами по себе могут быть товарными, но для использования в металлургической, керамической и электронной промышленности необходимо получать из них оксид магния.

Целью настоящей работы было исследование процесса кальцинации чистых карбоната и гидроксида магния, полученных химической переработкой серпентинитов Баженовского месторождения (отходы ОАО «Ураласбест», г. Асбест Свердловской обл.).

МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

Химический состав исследованных проб определяли эмиссионным спектральным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе «Optima 4300 DV», «Perkin Elmer», США.

Удельную поверхность порошков определяли согласно ГОСТ 21043–87 «Руды железные

и концентраты. Метод определения внешней удельной поверхности».

Дериватографические исследования проб (включая оценку величины потерь массы при прокаливании) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «STA 449 F3», «Jupiter Netzsch-G. GmbH», Германия, используя программный пакет Proteus Analysis 5.2, по методике DIN 51004:1994 Determination of melting temperatures of crystalline materials using differential thermal analysis (Определение температур плавления кристаллических материалов, используя дифференциальный термический анализ). Кинетические параметры процесса кальцинации анализировали по результатам дериватографических исследований с помощью программного пакета Thermokinetics 3.1 Netzsch®. На исследуемых образцах магнезиальных материалов были сняты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки образцов исследовали рентгенофазовым методом. Съемку рентгенограмм порошкообразных образцов проводили на дифрактометре с вращающимся анодом «Miniflex 600» (Cu K_α-излучение, λ = 0,1541862 нм, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) «Rigaku – Carl Zeiss», Япония, с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием банка данных JSPDS. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) L оценивали рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов, по формуле Селякова – Шерера [13]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физическое уширение, рад.

При исследовании гидромагнезита и гидроксида магния, полученных химической переработкой, для сравнения использовали природный магнезит Саткинского месторождения и природный брусит Кульдурского месторождения. Химический и фазовый составы исследуемых материалов представлены в табл. 1.

Поскольку синтетические карбонат и гидроксид получаются в виде тонкодисперсных порошков, для соблюдения одинаковых условий термообработки перед испытаниями все пробы были измельчены до полного прохода через сито 0,045 мм.

Кривые дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 10 °С/мин показаны на рис. 1, результаты опреде-

Таблица 1. Свойства исследуемых материалов

Показатели	Содержание в образце			
	магнезита	брусита	гидромагнезита	гидрата магния
Химический состав, мас. %:				
MgO	44,65	67,30	43,62	67,11
CaO	1,14	1,54	0,41	0,43
SiO ₂	2,05	0,12	0,09	0,08
Fe ₂ O ₃	0,76	0,02	0	0
R ₂ O	0,43	0,11	0	0
Al ₂ O ₃	0,12	0,06	0	0
Δm _{прк}	51,20	31,30	56,73	32,21
S _{уд} , м ² /г	6,20	6,70	12,70	34,80
Вещественный состав, мас. %:				
магнезит MgCO ₃	99,00	–	–	–
доломит CaMgCO ₃	0,65	4,60	–	–
кварцит SiO ₂	0,35	–	–	–
брусит Mg(OH) ₂	–	93,50	–	100,00
серпентин Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	–	1,10	–	–
кальцит CaCO ₃	–	0,70	–	–
гидромагнезит Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ · 4H ₂ O	–	–	100,00	–

лений приведены в табл. 2. Исследуемые материалы представлены сложным фазовым составом, и процессы потери массы в них происходят по-разному.

Природный магнезит (см. рис. 1, а) начинает разлагаться при 578,2 °С, тепловой эффект декарбонизации достигает максимума при 680,6 °С. Потери массы в магнезите начинаются с температуры 642 °С и составляют 51,20 %. Тепловой эффект реакции декарбонизации –279,6 Дж/г. Небольшие количества доломита не оказывают существенного влияния на тепловые процессы в природном магнезите.

Синтетический гидромагнезит Mg₅(CO₃)₄(OH)₂ · 4H₂O (см. рис. 1, б) разлагается в несколько стадий. Процесс разложения начинается при 219,3 °С с максимумом при 273,6 °С и удалением физически связанной воды, с поглощением 81,35 Дж/г тепла и потерей 16,84 % массы. Затем происходит удаление химически связанной воды с максимумом при 423,1 °С и потерей массы 13,05 %, с тепловым эффектом –29,35 Дж/г. Процесс завершается образованием карбоната магния с экзотермическим эффектом при 502,7 °С [14]. Карбонат магния разлагается при 525,6 °С с тепловым эффектом –80,45 Дж/г и потерей массы 26,83 %. Суммарные потери массы образца составляют 56,73 %.

Природный брусит (см. рис. 1, в) начинает разлагаться с 365,1 °С с максимумом при 425,3 °С. Процесс сопровождается потерей 25,93 % массы и тепловым эффектом –263,8 Дж/г. Заметны так-

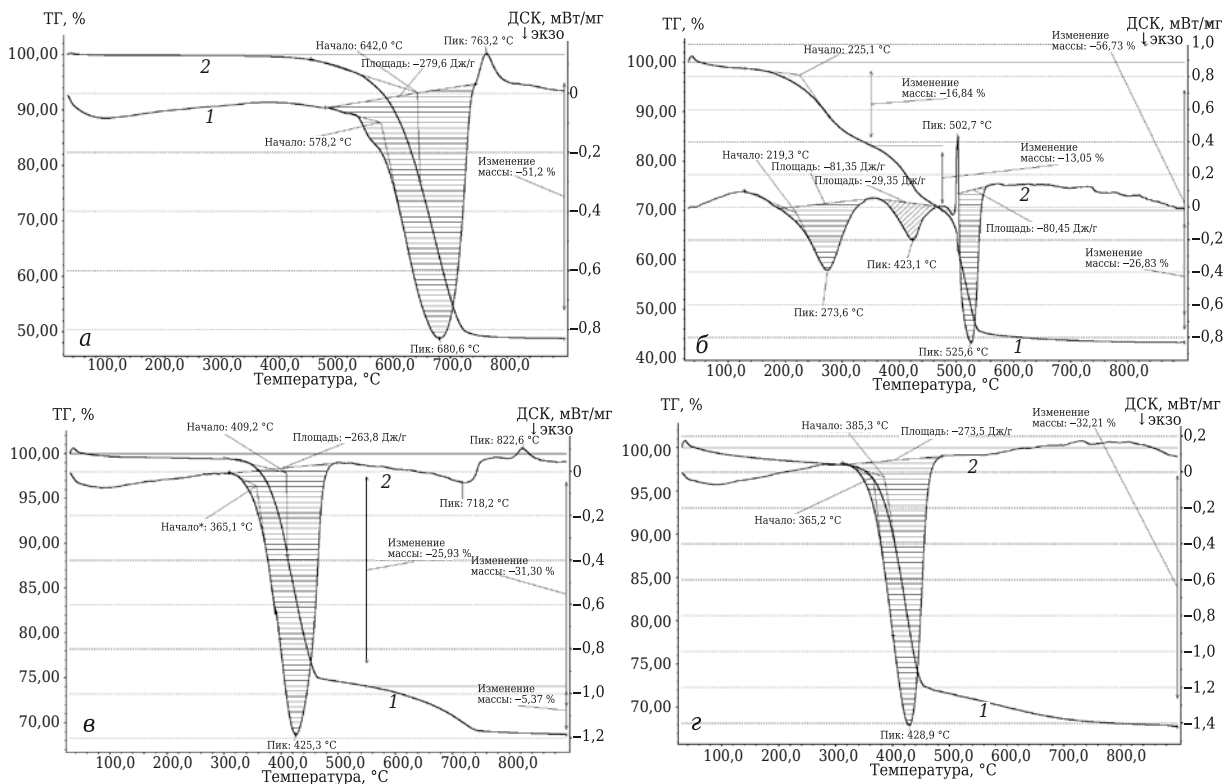


Рис. 1. Дериватографический анализ исследуемых образцов при скорости подъема температуры 20 °С /мин: а — сырой магнезит; б — синтетический гидромагнезит; в — сырой брусит; г — синтетический гидроксид магния; 1 — кривая потери массы (ТГ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

Таблица 2. Результаты дериватографического анализа исследуемых образцов

Материал	Потеря массы, %	Температура, °С			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потери массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
Магнезит	51,20	642,0	578,2	680,6	279,6	0,354
Гидромагнезит	56,73	225,1	219,3	525,6	191,2	0,152
Брусит	31,30	409,2	356,1	425,3	263,8	0,283
Гидроксид	32,21	385,3	365,2	428,9	273,5	0,342

* В установившемся режиме.

же эффекты разложения доломита при 718,2 °С с потерей 5,37 % массы и кристаллизации периклаза при 822,6 °С.

Синтетический гидроксид магния (см. рис. 1, г) начинает разлагаться при 365,2 °С с максимумом при 428,9 °С. Потери массы начинаются при 385,3 °С и составляют 32,21 %. Тепловой эффект процесса разложения синтетического гидроксида магния –273,5 Дж/г.

Отмечено, что скорость подъема температуры влияет на процесс разложения и кальцинации продукта, что особенно показано на примере гидрокарбоната магния (рис. 2). Уменьшение скорости термообработки приводит к смещению пиков тепловых эффектов в сторону меньших значений. Так, температура начала первого теплового эффекта снижается 231,5 °С при скорости нагрева 20 °С/мин до

195,6 °С в случае скорости нагрева 5 °С/мин, температура начала изменения массы снижается от 225,3 до 200,6 °С соответственно. При этом суммарный тепловой эффект реакции разложения гидромагнезита уменьшается с 191,2 Дж/г при скорости нагрева 20 °С/мин до 146,71 Дж/г при скорости нагрева 5 °С/мин, а затем повышается до 202,76 Дж/г при скорости нагрева 2,5 °С/мин (табл. 3).

Дополнительные исследования синтетических гидромагнезита и гидроксида магния —

Таблица 3. Поглощение тепла при кальцинации исследуемых материалов

Материал	Поглощение тепла, Дж/г, при скорости нагрева, °С/мин				
	1,25	2,5	5,0	10,0	20,0
Магнезит	131,2	273,0	180,9	264,6	264,1
Брусит	158,9	276,7	219,8	261,7	263,6
Гидромагнезит	119,2	202,8	146,7	176,4	191,2
Гидроксид	155,4	290,9	221,3	258,6	274,4

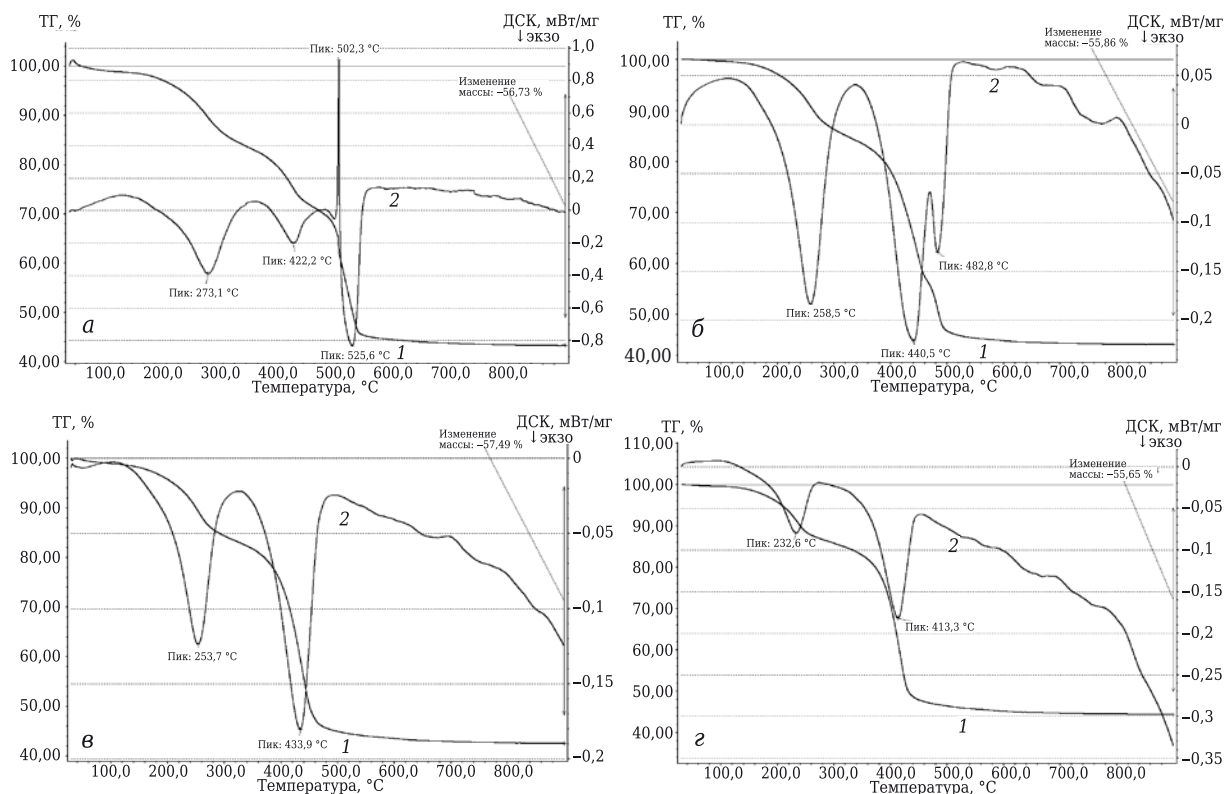


Рис. 2. Дериватограммы разложения синтетического гидромагнезита при разных скоростях нагрева, °C/мин: а — 20; б — 10; в — 5; г — 2,5; 1 — кривая потери массы (ТГ), 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК)

термообработка при 200, 400, 500, 600, 800 °C с выдержкой при конечной температуре 1 ч показали, что в процессе разложения гидромагнезита (см. рис. 3, а) при 500 °C вместе с периклазом MgO кристаллизуются магнезит $MgCO_3$ и кальцит $CaCO_3$. При термообработке гидроксида магния такого эффекта не наблюдается (см. рис. 3, б). Появление карбонатных фаз при быстром нагревании гидрокарбоната связано, по нашему мнению, с малой скоростью удаления газообразных продуктов (CO и CO_2) разложения гидрокарбоната и высокой реакционной способностью свежесформированных оксидов MgO и CaO, которые мгновенно вступают в реакцию образования карбонатов. Эффект согласуется с литературными данными [15, 16] и свидетельствует в пользу умеренных (5,0–10,0 °C/мин) или очень низких (1,00–1,25 °C/мин) скоростей подъема температуры в процессе кальцинации магнийсодержащих продуктов.

Размеры кристаллов образующегося периклаза в зависимости от температуры термообработки представлены в табл. 4.

Таблица 4. Размеры кристаллов периклаза по данным РФА

Исходный материал	Размер кристаллов периклаза (ОКР), нм, после термообработки при температуре, °C				
	200	400	500	600	800
Гидромагнезит	—	—	3,7	9,0	21,3
Гидроксид магния	—	—	2,2	6,3	20,8

Кинетика процесса кальцинации магнийсодержащих продуктов описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{d(C_\alpha)}{dt} = A_\alpha f(\alpha) \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right),$$

где C_α — степень превращения исходного материала; t — время, с; A_α — предэкспоненциальный множитель, описывает число столкновений частиц, с⁻¹ (число элементарных актов взаимодействия); $f(\alpha)$ — тип реакции (порядок реакции); E_α — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль·K⁻¹); T_α — термодинамическая температура, K.

При проведении кинетических расчетов используются два основных подхода: анализ без предположения о кинетической модели (безаприорный) и анализ, основанный на кинетической модели процесса.

Существует несколько методов безаприорного кинетического анализа: метод ASTM E1641-07, ASTM E698-11, Озавы – Флинна – Уолла, Фридмана. В настоящей работе использован метод ASTM E698-11 «Стандартный метод определения кинетических констант в уравнении Аррениуса для термически неустойчивых материалов» [17–19], основанный на формуле Киссинджера, устанавливающей связь между температурой точки максиму-

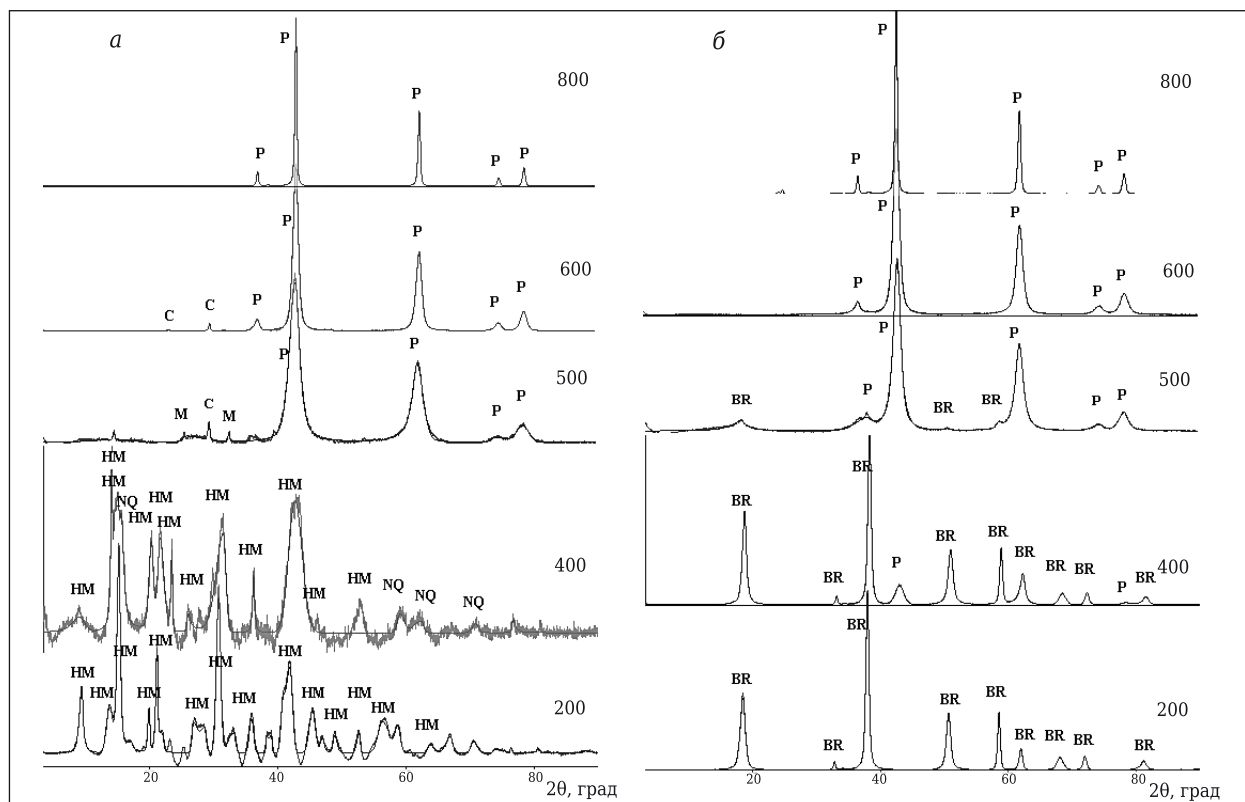


Рис. 3. Рентгенограммы гидрокарбоната (а) и гидроксида (б) магния после термообработки при температурах 200–800 °С (указаны на кривых): Р — периклаз MgO; М — магнезит $MgCO_3$; С — кальцит $CaCO_3$; HM — гидромагнезит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$; NQ — несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$; BR — брусит $Mg(OH)_2$

ма и скоростью нагрева. Из каждой кривой ДСК используют всего одну измеренную точку — точку максимума. При построении графика Аррениуса (натуральный логарифм скорости нагрева от обратной температуры максимума) все точки оказываются на одной прямой, а угол наклона этой прямой к горизонтали пропорционален энергии активации. Точка пересечения полученной прямой с вертикальной осью имеет значение $\lg(A)$, т. е. величину предэкспоненциального множителя.

В случае многостадийных процессов для нескольких одновременно протекающих параллельных или независимых элементарных стадий методами безаприорного кинетического анализа нельзя получить точного значения для каждой из стадий, определяется только одно (промежуточное) значение для каждой степени превращения. В анализе, основанном на кинетической модели, используется моделирование кривой ТГ при заданном наборе известных

кинетических параметров: типа реакции, ее порядка, энергии активации, предэкспоненциального множителя [20]. В работе использован аппарат анализа кинетического уравнения по результатам данных термогравиметрии пакета Thermokinetics 3.1 Netzsch®.

Реакции разложения природного магнезита и синтетического гидроксида происходят в одну стадию (см. рис. 1, а, з), разложение природного брусита и синтетического гидромагнезита — в несколько стадий (см. рис. 1, б, в).

Результаты кинетического анализа представлены на рис. 4 и в табл. 5.

Из данных рис. 4 и табл. 5 следует:

– разложение природного магнезита $MgCO_3$ происходит в одну стадию, и уравнение Аррениуса для реакции кальцинации природного магнезита запишется в виде $\frac{d(C_a)}{dT} = 5,74 \exp\left(-\frac{149,29}{RT_a}\right)$;

– разложение синтетического гидромагнезита $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ происходит в три

Таблица 5. Результаты кинетического анализа исследуемых материалов

Материал	$\lg A, c^{-1}$		Энергия активации E_a , кДж/моль		Порядок реакции $(f(\alpha))$
	ASTM E698–11	модельный анализ	ASTM E698–11	модельный анализ	
Магнезит	5,78	$5,74 \pm 0,16$	$145,39 \pm 7,91$	$149,29 \pm 2,48$	1
Гидромагнезит	3,78	$3,47 \pm 0,52$	$87,60 \pm 13,32$	$78,07 \pm 5,87$	2
Брусит	12,65	$9,99 \pm 0,38$	$193,08 \pm 29,42$	$157,92 \pm 4,53$	2
Гидрат	7,45	$14,18 \pm 1,23$	$127,98 \pm 13,81$	$203,51 \pm 14,43$	4

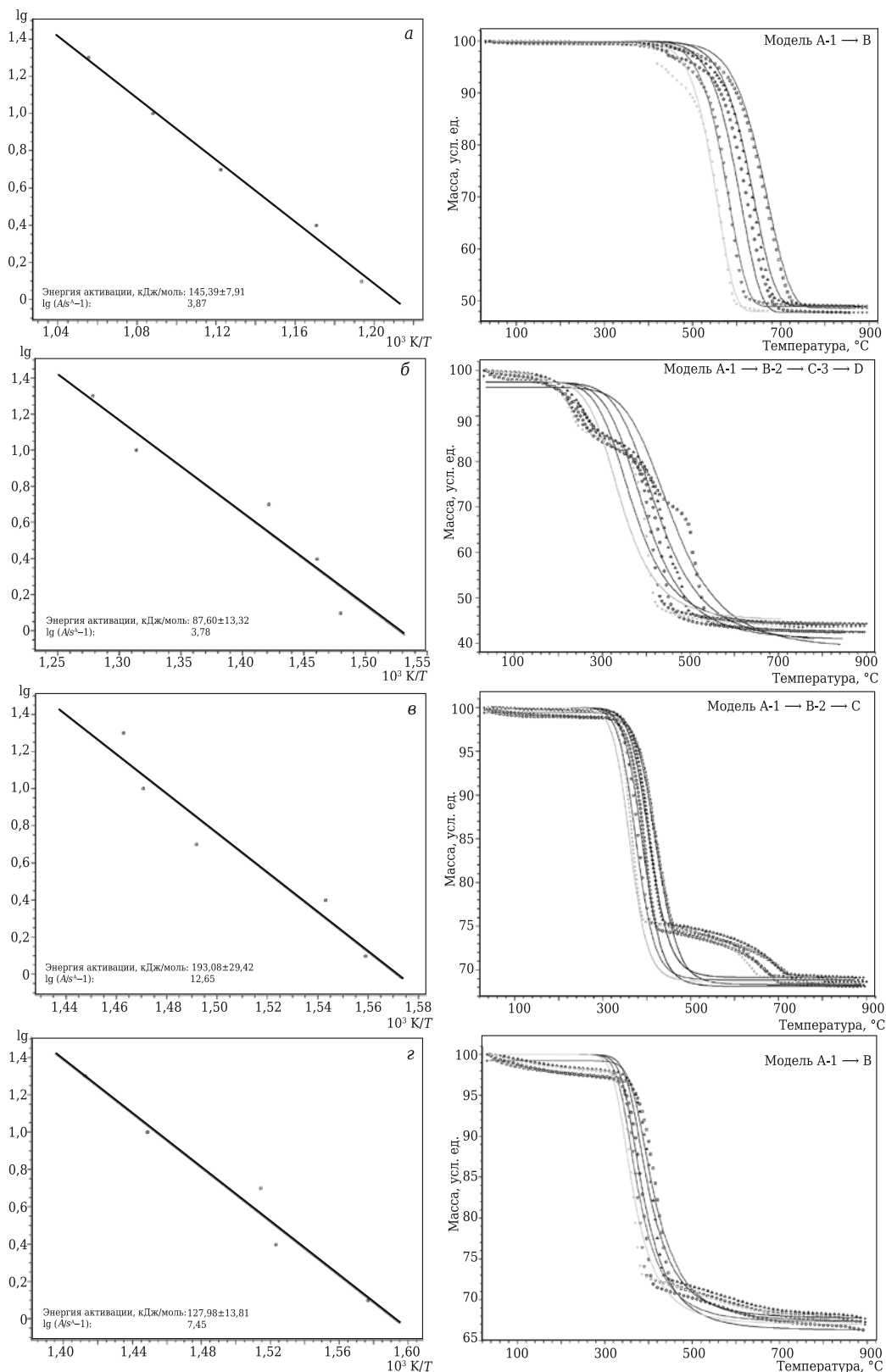


Рис. 4. Определение кинетических параметров процесса кальцинации исследуемых материалов: а — природный магнетит; б — синтетический гидромагнетит; в — природный брусит; г — синтетический гидроксид магния; указан $\lg$ (скорость нагрева / обратная температура максимума)

стадии и описывается моделью A-1 $\rightarrow$ B-2 $\rightarrow$ C-3 $\rightarrow$ D, уравнение Аррениуса для процесса кальцинации синтетического гидромагнетита запишется

в виде $\frac{d(C_a)}{dt} = 5,74 \cdot 2 \cdot \exp\left(-\frac{78,07}{RT_a}\right)$. Следует отметить, что, несмотря на сложность процесса разложения гидромагнетита, он характеризуется

наименьшей энергией активации ($78,07 \pm 5,87$ кДж/моль (см. табл. 5)) и наименьшим суммарным тепловым эффектом процесса разложения ($191,2$ Дж/г (см. табл. 2));

– разложение природного брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит в две стадии и описывается моделью $A-1 \rightarrow B-2 \rightarrow C$, уравнение Аррениуса для процесса кальцинации природного брусита запишется в виде $\frac{d(C_a)}{d\tau} = 9,99 \cdot 2 \cdot \exp\left(-\frac{157,92}{RT_a}\right)$;

– разложение синтетического гидроксида $\text{Mg}(\text{OH})_2$ происходит в одну стадию, рассчитанный порядок реакции 4 и уравнение Аррениуса для процесса его кальцинации запишется в виде $\frac{d(C_a)}{d\tau} = 14,18 \cdot 4 \cdot \exp\left(-\frac{203,51}{RT_a}\right)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены сравнительные испытания процесса кальцинации гидроксида магния и гидромагнезита, полученных химическим путем из магнийсодержащих отходов горнодобывающей промышленности, с природными аналогами. Установлены критические температуры и те-

пловые эффекты процесса кальцинации исследованных материалов.

Высокая скорость нагрева синтетического гидромагнезита приводит к кристаллизации в процессе разложения карбонатов магния и кальция, разложение которых требует дополнительных энергозатрат. Рекомендованная скорость нагрева материала в процессе кальцинации не более $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Более выгодной формой магнийсодержащего продукта, получаемого в результате процесса химического обогащения является гидромагнезит $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При низких и умеренных скоростях нагрева (до $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) на процесс его кальцинации требуются наименьшие энергетические затраты ($191,2$ Дж/г); процесс характеризуется наименьшей энергией активации ($78,07 \pm 5,87$ кДж/моль) и большой скоростью роста кристаллов периклаза (см. табл. 4).

Определены коэффициенты в кинетическом уравнении Аррениуса для исследуемых продуктов, что позволяет проводить анализ и проектирование процесса их кальцинации.

Библиографический список

1. **Аксельрод, Л. М.** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
2. **Смирнов А. Н.** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс] — 2014 г. Режим доступа : <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
3. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesite / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc. 2006. — 191 p.
4. **Kramer, D. A.** Minerals Year Book 2002. Magnesium Compounds. USGS, Reston. Virginia, 2002.
5. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ (3-е издание) / INFOMINE Research Group. — М. : ИнфоМайн, 2011. — 137 с.
6. **Зырянова, В. Н.** Использование магнийсодержащих отходов в производстве строительных материалов : дис. ... канд. техн. наук / Зырянова В. Н. — Новосибирск, 1987. — 249 с.
7. **Перепелицын, В. А.** Техногенное минеральное сырье Урала / В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. А. Коротеев [и др.]. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 332 с.
8. **Хуснутдинов, В. А.** Физико-химические основы технологии переработки нетрадиционного магнезиального сырья на чистый оксид и другие соединения магния : дис. ... докт. техн. наук / Хуснутдинов В. А. — Казань, 2000. — 434 с.
9. **Прокофьева, В. В.** Магнезиальные силикаты в производстве строительной керамики / В. В. Прокофьева, З. В. Багауценов. — СПб. : Золотой орел, 2005. — 160 с.
10. **Хорошавин, Л. Б.** Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
11. **Kramer, D. A.** Current mining of olivine and serpentine / D. A. Kramer. — U. S. Geological Survey Open-Pile Report, Reston. Virginia, 2002. — 256 p.
12. **Shand, M. A.** The Chemistry and Technology of Magnesite / M. A. Shand. — John Wiley & Sons, Inc., 2006. — 263 p.
13. Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.
14. **Иванов, В. П.** Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванов, Б. К. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розина. — Л. : Недра, 1974. — 399 с.
15. **Берг, Л. Г.** Введение в термографию / Л. Г. Берг. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. — 368 с.
16. **Горшков, В. С.** Термография строительных материалов / В. С. Горшков. — М. : Изд-во лит-ры по стр-ву, 1968. — 238 с.
17. **Roduit, B.** Computational aspects of kinetic analysis. The ICTAC Kinetics Project — numerical techniques and kinetics of solid state processes / B. Roduit // Thermochim. Acta. — 2000. — Vol. 355. — P. 171–177.
18. **Liu, C.** Thermal degradation studies of cyclic olefin copolymers / C. Liu [et al.] // Polymer Degradation and Stability. — 2003. — Vol. 81. — P. 197–205.
19. **Budrugeac, P.** Application of isoconversional and multivariate non-linear regression methods for evaluation of the degradation mechanism and kinetic parameters of an epoxy resin / P. Budrugeac, E. Segal // Polymer Degradation and Stability. — 2008. — Vol. 93, № 6. — P. 1073–1080. [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://www.sciencedirect.com/science/journal/0413910>. Дата доступа : 09.10.2008.
20. **Opfermann, J.** Kinetic analysis using multivariate nonlinear regression / J. Opfermann // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2000. — Vol. 60. — P. 641–658. ■

Получено 21.05.15

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
В. М. Устьянцев, Е. А. Воскресцова, 2015 г.