

На правах рукописи

Белоусов Михаил Викторович

**ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
СИЛИКОТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИЯ  
ИЗ УРАЛЬСКОГО ДОЛОМИТОВОГО СЫРЬЯ**

Специальность

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель Селиванов Евгений Николаевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Кожевников Георгий Николаевич, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН, главный научный сотрудник лаборатории электротермии восстановительных процессов

Чуб Александр Васильевич, доктор технических наук, ОАО «Соликамский магниевый завод», заместитель начальника опытного цеха

Ведущая организация ОАО «Российский научно-исследовательский и проектный институт титана и магния», г. Березники

Защита диссертации состоится 13 декабря 2013 года в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук

Дмитриев Андрей Николаевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** К началу 90-х годов мировое производство магния достигло 200 тыс. тонн в год, из них 80% производили электролитическим (США, Россия, Норвегия и др.) и 20% – силикотермическим (Франция, Япония, Бразилия и др.) способами. Развитие силикотермической технологии по способу Пиджена обеспечило рост производства магния до 833 тыс. т (2012 г.), 85% из которых вырабатывается в Китае.

В настоящее время в РФ первичный магний получают только электролитическим способом на Соликамском магниевом заводе и на Березниковском титано-магниевом комбинате, где в качестве сырья используют карналлит и оборотный хлорид магния титанового производства. Сложность и многостадийность технологической схемы, экологическая опасность производства (хлор, диоксины и др.), большое количество твердых отходов, дорогостоящие системы улавливания и отчистки газов, а также высокий расход электроэнергии обосновывают необходимость перехода на силикотермическую технологию переработки оксидно-карбонатного сырья.

Уральский регион располагает большими запасами магнийсодержащего сырья (доломит, магнезит и др.), масштабным производством ферросплавов, что предопределяет возможность развития силикотермической технологии. Для ее адаптации и совершенствования необходимы сведения об особенностях реакций, происходящих при термической обработке конкретных видов сырья, режимах работы агрегатов и параметрах технологической схемы.

**Цель работы** состоит в экспериментальном обосновании параметров процессов и технологии силикотермического получения магния из доломитов Бойцовского и Чернореченского месторождений (Свердловская область).

Для достижения цели поставлены задачи: оценки химического и фазового составов доломитов уральских месторождений, термодинамического моделирования диссоциации доломита и силикотермического восстановления магния, определения кинетических параметров диссоциации карбонатов и

свойств продуктов, обоснования параметров переделов обжига, измельчения, окускования (брикетирования), восстановления магния и технологической схемы в целом.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач использованы следующие методы и методики экспериментов: атомно-эмиссионный (iCAP 6300 Duo), рентгенофазовый, в т.ч. высокотемпературный (RIGAKU Dmax – 2200), газовольметрический (КОУК) методы анализа, ИК-спектрометрия (TENSOR27), дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия (NETZSCH STA 449C), термодинамическое моделирование – ТДМ (HSC 6.1 Chemistry). Лабораторное моделирование процессов проведено с использованием высокотемпературных установок. Расчет кинетических параметров термической диссоциации доломитов и обоснование реакционной модели выполнен с использованием программного комплекса NETZSCH Thermokinetics 3.0. Для обработки данных использованы методы статистического анализа с применением программы Excel.

### **Научная новизна**

- на основе данных о химизме и кинетике диссоциации доломита выявлены параметры двухстадийной реакционной модели процесса для конкретных образцов;

- определены физические характеристики доломита до и после обжига, а также влияние давления прессования смеси продуктов обжига с ферросилицием на прочность, плотность и открытую пористость брикетов;

- установлены температурные интервалы силикотермического восстановления магния из обожженного доломита, предотвращающие спекание образцов и обеспечивающие высокую скорость диффузионных реакций.

**Практическая значимость.** Показана принципиальная возможность и эффективность производства магния из уральских доломитов силикотермическим способом. Рекомендованы параметры процессов обжига доломита, измельчения оксидов и ферросилиция, брикетирования шихты, возгонки и конденсации магния. Оригинальность технологии состоит в

совместном измельчении обожженного доломита с ферросилицием, обороте отходящих газов печей восстановления на стадии обжига и переплава магниевого конденсата. Технология рекомендована для реализации на ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА».

**На защиту выносятся:** результаты термодинамических расчетов и определения кинетических параметров термической диссоциации доломита и восстановления ферросилицием продуктов его обжига; экспериментальные данные по определению прочностных свойств доломита до и после обжига, а также измельчения обожженного доломита с ферросилицием и последующего их брикетирования; технологическая схема переработки уральских доломитов и базовые режимы работы агрегатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на научных и научно-технических международных и российских конференциях: 69<sup>th</sup> Annual World Magnesium Conference IMA (San Francisco, California USA, 2012); 3<sup>rd</sup> International scientific conference European Science and Technology (Munich, Germany, 2012); Science, Technology and Higher Education: materials of the international research and practice conference (Westwood, Canada, 2012); Проблемы экологии и рационального природопользования стран АТЭС и пути их решения (Москва, 2010); Технические науки: традиции и инновации (Челябинск, 2012); XVI конференции Современные техника и технологии (Томск, 2010); I конференции Инновации в материаловедении и металлургии (Екатеринбург, 2011); Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения (Новокузнецк, 2010); Новые химические технологии: производство и применение (Пенза, 2010).

**Личный вклад соискателя.** Непосредственное участие соискателя заключается в анализе научно-исследовательских работ по теме и обосновании задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке полученных результатов, разработке схем эффективного использования отходящих газов печи восстановления, технологических и экономических

расчетах предлагаемой технологии получения магния из уральских доломитов, а также подготовке публикаций и патентов.

**Публикации.** Основные материалы диссертации опубликованы в 16 научных трудах, из них 3 в журналах рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций. Получен патент РФ № 2488639 на способ силикотермического производства магния.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка из 97 наименований. Работа изложена на 124 страницах текста, включает 2 приложения, 46 рисунков и 28 таблиц.

**Автор выражает благодарность** за помощь и поддержку в проведении экспериментов и подготовке диссертации сотрудникам Уральского федерального университета к.т.н. Ракипову Д.Ф., к.т.н. Колесниковой М.П., к.х.н. Никоненко Е.А., а также Института металлургии УрО РАН – к.т.н. Гуляевой Р.И., инж. Тюшнякову С.Н.

### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме исследования, в котором рассмотрен опыт применения силикотермического способа производства магния в мире и проведен анализ современного мирового рынка производства магния. Обсуждены технологические стадии производства магния силикотермическим способом, а также основные физико-химические процессы, протекающие в ходе переработки доломитовой шихты. На основе сравнительного анализа способов производства магния сделан вывод о возможности его получения методами силикотермии из уральских доломитов. Качественно оценены месторождения доломитов Бойцовского и Чернореченского месторождений, предположена возможность их использования для производства магния.

**Во второй главе** приведены результаты оценки химического и фазового составов взятых для исследования образцов доломитов. Показано, что

доломиты имеют высокое качество, содержат незначительное количество примесей щелочных и тяжелых металлов (менее 0,3%), состоят в основном из доломита (87,5–95%) с примесью кальцита (4,5–12,5%). Взятые для исследования образцы имели следующий химический состав, %:

Образец	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	п.п.п.	сумма
I – Бойцовское месторождение	20,4	31,1	0,08	0,03	0,02	0,04	46,0	97,6
II–Чернореченское месторождение	18,7	33,0	0,17	0,04	0,05	0,07	47,2	99,3

На рентгенограммах образцов идентифицированы только рефлексы  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{CaCO}_3$ . Структура (рис. 1) образцов отличается долей и крупностью включений карбоната кальция. Так образец I характеризуется включениями  $\text{CaCO}_3$  крупностью 10–20 мкм в количестве 7%, а образец II – более крупными (20–30 мкм) включениями  $\text{CaCO}_3$  – 12,5%. В обоих образцах присутствует некоторое количество поверхностно адсорбированной воды, подтверждаемое соответствующими полосами поглощения в ИК–спектре. Остальные полосы поглощения указывают на фазу карбонатов и близки по значениям. Оценка плотностных, акустических и упругих свойств показала, что доломиты в исходном состоянии имеют объемную массу 2,7 г/см<sup>3</sup>, скорость продольной упругой волны – от 3400 до 4880 м/с, в среднем - 4130 м/с. Динамический модуль упругости изменяется в пределах 31–64 ГПа и в среднем составляет 47 ГПа.

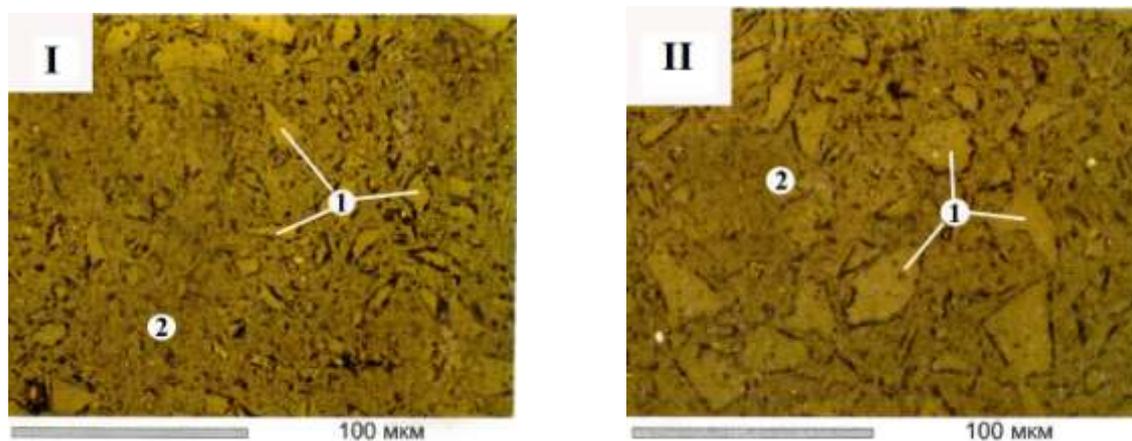


Рисунок 1 – Структура образцов доломитов ( $\times 500$ ) I и II:  
1 –  $\text{CaCO}_3$ , 2 –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Согласно данным ТДМ (рис.2), диссоциация доломита на воздухе, в азоте и среде диоксида углерода начинается выше 200°С и достигает максимальных величин для  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  около 600, а  $\text{CaCO}_3$  – 900°С. Изменение состава газовой фазы мало влияет на последовательность превращений в доломите, который первоначально разлагается на  $\text{MgO}$  и  $\text{CaCO}_3$ , а при повышенных температурах –  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ .

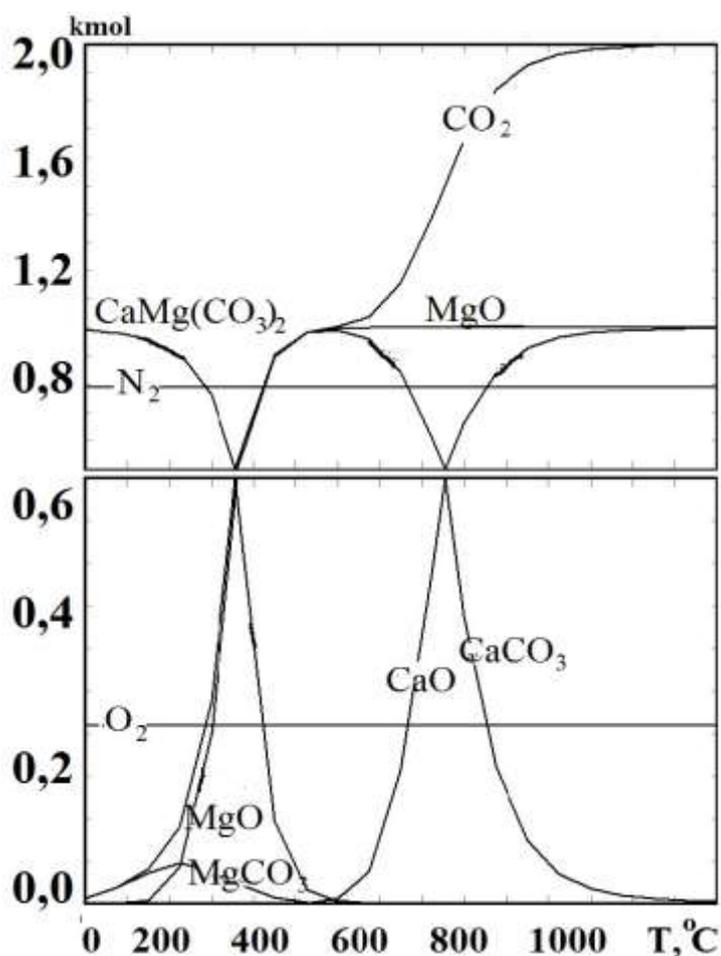


Рисунок 2 – Результаты ТДМ нагрева доломита на воздухе

Результаты термического анализа показали (рис. 3), что при нагреве образца I со скоростью 5 °С/мин убыль массы имеет место с 400°С, при 810°С она достигает 45% и в дальнейшем меняется мало. На кривой теплового потока (ДСК) при этом выявлен совмещенный эндотермический эффект с началом/максимумом при 690/793°С, связанный с разложением доломита. Увеличение скорости нагрева образца до 20 °С/мин приводит к разделению эффектов на кривой ДСК и смещению начала и окончания разложения до 740 (первая стадия) и 850°С (вторая стадия), соответственно.

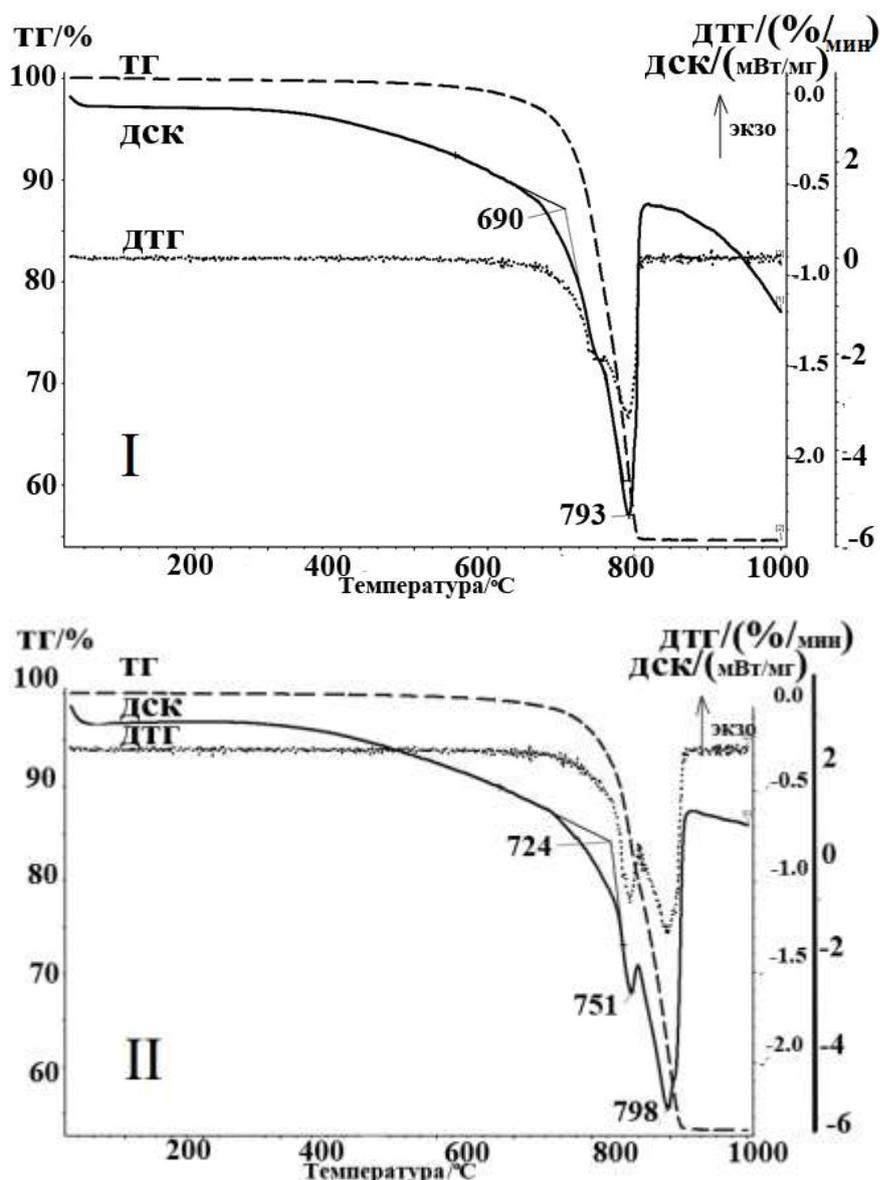


Рисунок 3 – Изменение массы (ТГ), скорости её изменения (ДТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве образцов доломитов I и II

Аналогичные данные получены для образца II, убыль массы которого при 890°C составила 46,8%. На кривой теплового потока выявлены совмещенные эндотермические эффекты с началом при 724°C и максимумами при 751 и 798°C. Увеличение скорости нагрева до 20°C/мин приводит к смещению начала разложения доломита до 758°C, а температурных максимумов – до 790, 853 и 866°C.

Согласно данным высокотемпературного рентгенофазового анализа (рис. 4) при температуре выше 700°C идентифицированы фазы MgO и CaCO<sub>3</sub>, а 900°C –

MgO и CaO. Полученные данные подтверждают двухстадийный химизм процесса:

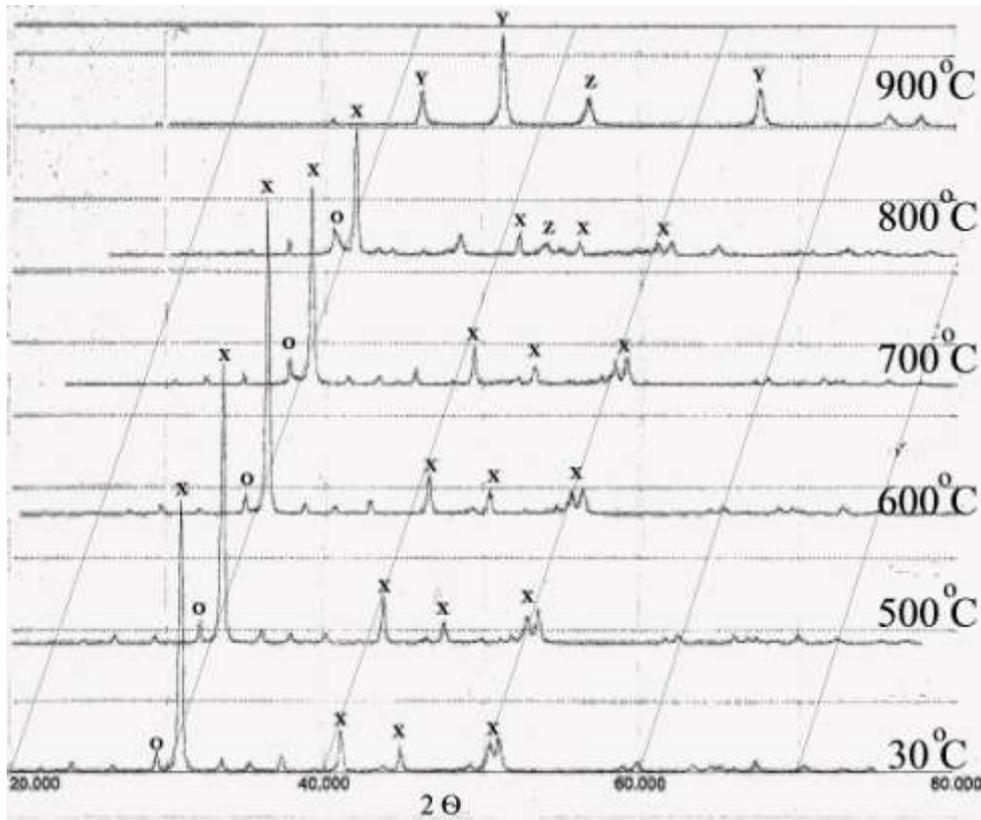
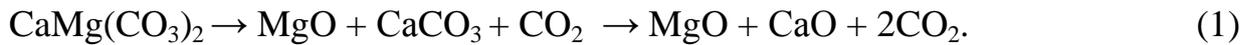


Рисунок 4 – Рентгенограммы доломита и продуктов его термической диссоциации при температурах 30–900°C:  
X – CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O – CaCO<sub>3</sub>, Z – MgO, Y – CaO

Данные по изменению массы при разложении доломита положены в основу расчета кинетических параметров и выявления реакционной модели (рис. 5). Результаты расчетов по двухстадийной модели (A→B→C) позволили выявить лимитирующие стадии, связанные с реакцией на трехмерной поверхности (R3) и кинетической реакцией n порядка (Fn). Общее кинетическое уравнение имеет вид суммы отдельных стадий

$$d\alpha/d\tau = k_1(T) f_1(\alpha_1) + k_2(T) f_2(\alpha_2), \quad (2)$$

где  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  – степени превращения в целом и отдельных стадий, определяемые как отношение текущего изменения массы к её исходной величине,  $\tau$  – продолжительность опыта,  $k(T)$  – константа скорости,  $f(\alpha)$  – функция степени превращения по реакционной модели,  $T$  – температура.

Процесс, лимитирующийся реакцией на трехмерной поверхности (R3), описан уравнением

$$d\alpha_1/d\tau = 3(1 - \alpha_1)^{2/3}, \quad (3)$$

а функция  $f_2(\alpha_2)$ , для кинетического режима  $n$  порядка имеет вид

$$d\alpha_2/d\tau = \ln A_2 - E_2/RT + n \ln(1 - \alpha_2). \quad (4)$$

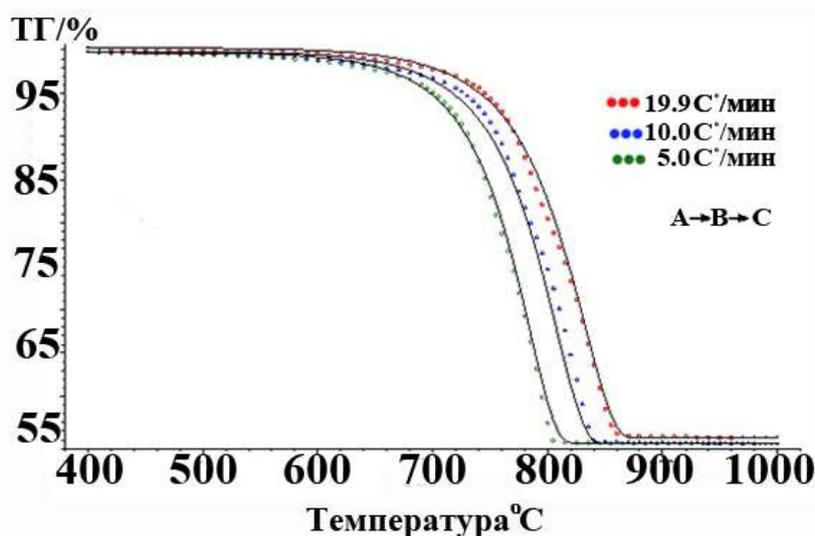


Рисунок 5 – Изменение массы образца I при нагреве со скоростями 5, 10 и 20 °C/мин: точки – эксперимент, линии – модель

Коэффициенты уравнений имеют следующие значения:

Образец	$E_1$ , кДж/моль	$\log A_1$	$E_2$ , кДж/моль	$\log A_2$	$n$
I	292	11,1	248	9,7	0,6
II	252	9,9	216	7,8	0,3

По температуре и продолжительности гашения оценена (ГОСТ 22688-77) активность образующихся при обжиге оксидов. Установлено, что изменение температуры обжига с 650 до 1050°C ведет к уменьшению продолжительности гашения оксидов и, соответственно, росту их активности. При температуре обжига выше 1100°C активность образующихся CaO и MgO резко снижается. На основании этого рекомендуемая температура обжига доломитов составляет 1000–1100°C.

В третьей главе приведены результаты, обосновывающие параметры процессов дробления, измельчения и брикетирования доломита и ферросилиция.

В ходе обжига в доломите протекают реакции диссоциации карбонатов магния и кальция сопряженные с перестройкой кристаллической решетки. При этом плотность обожженных образцов уменьшается до  $1,58 \text{ г/см}^3$ , скорость распространения в них упругой волны снижается до  $1040 \text{ м/с}$ , модуль упругости составляет  $1,4\text{--}2,4 \text{ ГПа}$ . Значимо снижаются прочностные характеристики продуктов обжига доломита (рис. 6). Обожженные образцы легко разламываются, их прочность при сжатии составляет  $16 \text{ МПа}$ , а величина сцепления –  $1,3 \text{ МПа}$ . Дробимость доломита после обжига увеличивается более чем в 6 раз, а удельная энергоемкость дробления уменьшается в 11,3 раза (табл. 1). Таким образом, предпочтительнее осуществлять дробление доломита до крупных фракций перед обжигом и доизмельчать продукты обжига.

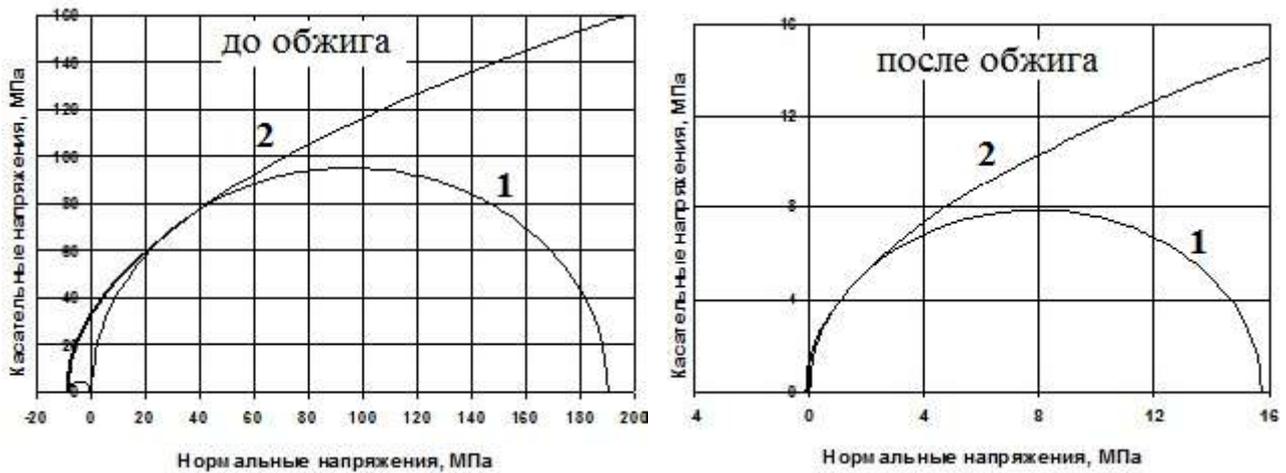


Рисунок 6 – Прочность доломита до и после обжига: 1 – напряжения при сжатии, 2 – огибающая кругов напряжений Мора

Таблица 1 – Характеристики дробимости доломита до и после обжига

Показатель		до обжига	после обжига
Средний размер продуктов дробления, мм		11,1	3,9
Степень дробления		2,5	7,0
Удельная энергоемкость дробления, кДж/м <sup>2</sup>		14,0	1,24
Дробимость $V_{\text{макс}}$ , см <sup>3</sup>		2,56	15,5
Показатель качества дробления $\text{tg } \alpha$		0,80	0,53
Характеристика дробимости породы:		трудно дробимые	легко дробимые
Модуль упругости, ГПа		46,9	1,75
Прочность доломита, МПа	при растяжении	8,8	0,13
	при сжатии	191	15,7

Измельчение продуктов обжига доломита в шаровых мельницах сопровождается их налипанием на шары (рис. 7). Добавка ферросилиция к обожженному доломиту и их совместный помол снижает налипание в три раза, агрегации пылевидных частиц не происходит. Добавка ферросилиция снижает налипание вследствие скалывания (срезания) слоев острыми более твердыми частицами, сокращения переизмельчения и образования пылевидных частиц за счет металлической прослойки между мелющими шарами.



Рисунок 7 – Мелющие шары до (а) и после измельчения в течении 5 (б) и 25 мин (в)

Измельченную таким образом шихту (94% менее 0,3 мм), состоящую из смеси обожженного доломита (81,8%) и ФС 75 (18,2%) брикетировали сухим способом при давлении прессования 300–1300 кг/см<sup>2</sup>. Брикетной цилиндрической формы (диаметр 20, высота 20–22 мм) испытывали на прочность, плотность и пористость.

Повышение давления прессования увеличивает плотность и механическую прочность брикетов и уменьшает пористость (рис. 8). При давлении выше 1100 кг/см<sup>2</sup> наблюдали явление перепрессования. Изменение пористости ( $\gamma$ ) брикетов от давления прессования ( $x$ ) описано уравнением с коэффициентом корреляции 0,94:

$$\gamma = a + b \cdot x = (60,3 \pm 2,0) - (0,0212 \pm 0,0028) \cdot x. \quad (5)$$

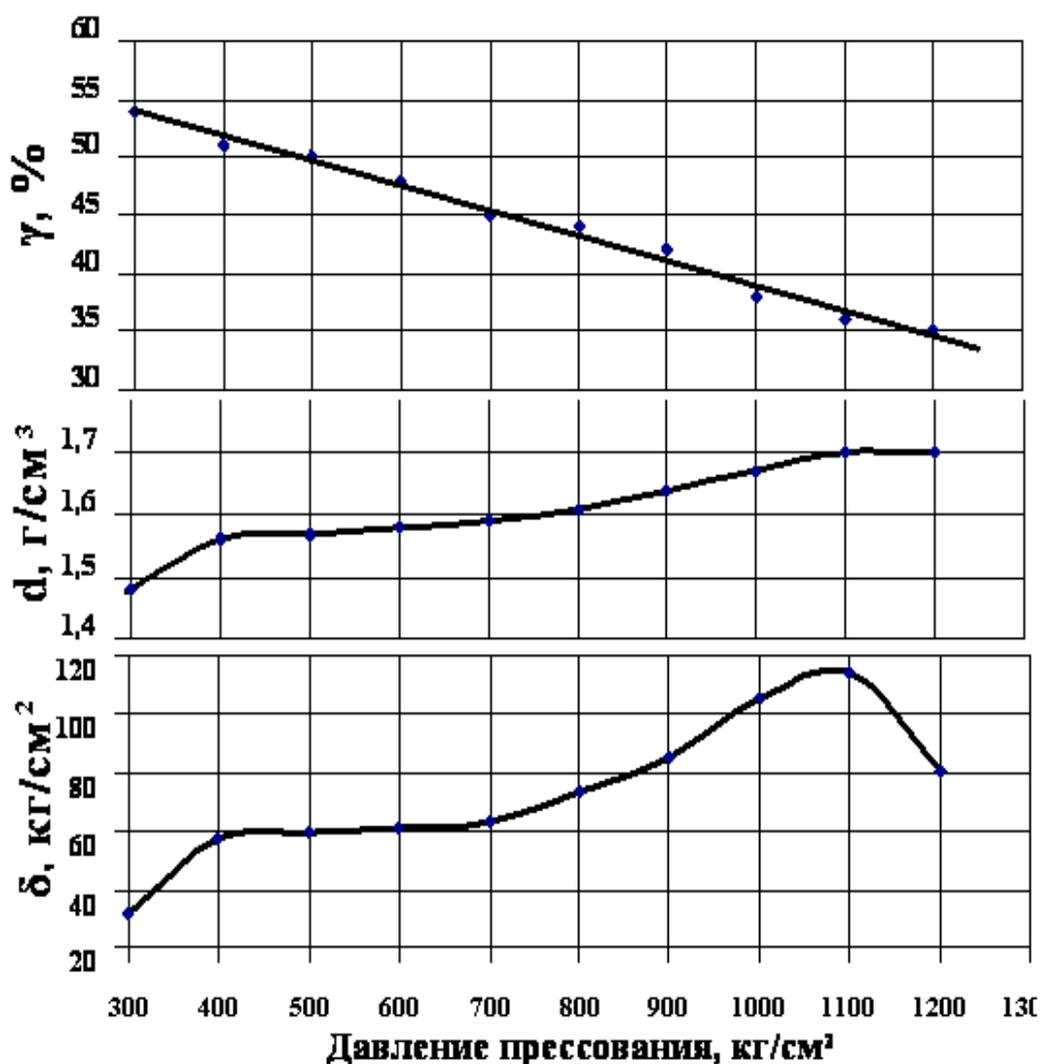
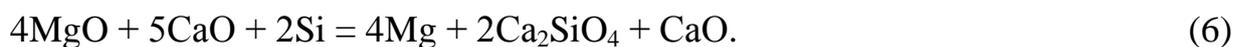


Рисунок 8 – Изменение прочности ( $\delta$ ), кажущейся плотности ( $d$ ) и открытой пористости ( $\gamma$ ) брикетов от давления прессования

Таким образом обоснованно техническое решение о совместном измельчении максимально крупных продуктов обжига доломита совместно с ферросилицием, а исходя из требований последующего передела восстановления и отгонки магнезия, рекомендовано давление прессования при брикетировании в пределах 950–1000 кг/см<sup>2</sup>.

В четвертой главе приведены результаты исследований по восстановлению магнезия из обожженного доломита 75%-ым ферросилицием. Согласно данным ТДМ (рис.9) восстановление ферросилицием магнезия (6) из его оксида протекает с образованием  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , который разлагается в твердом состоянии на  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{CaO}$



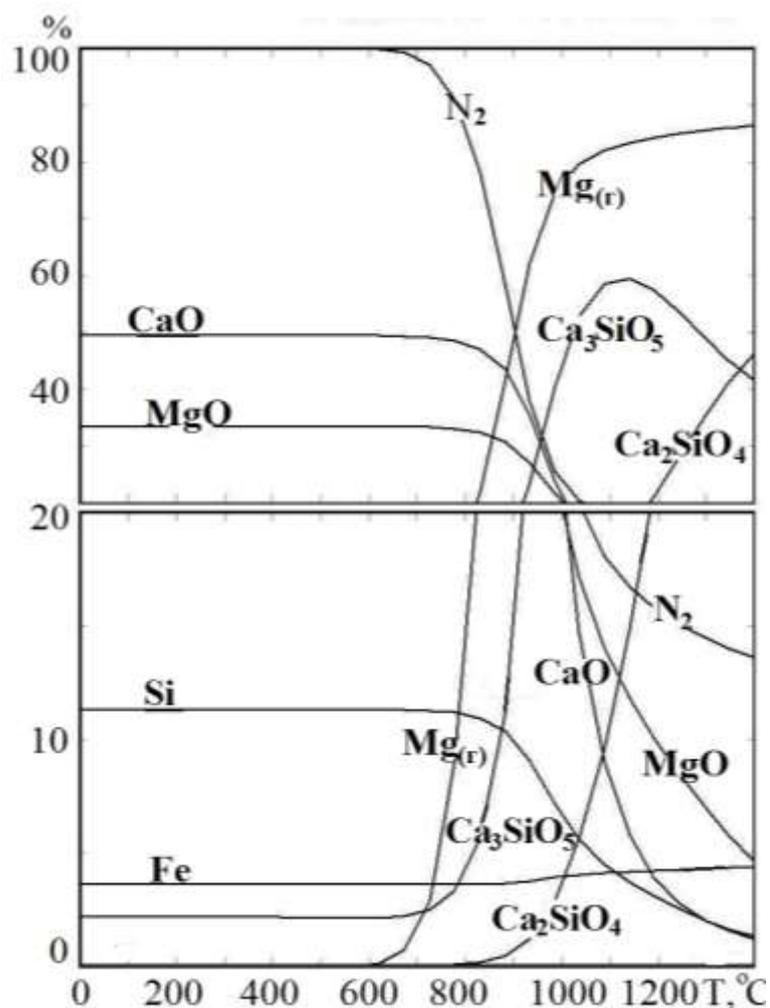


Рисунок 9 – Равновесные составы фаз по данным ТДМ нагрева смесей обожженного образца I с ферросилицием ( $P_{N_2} = 0,1$  МПа)

Силикотермическое восстановление магния проведено на лабораторной установке (рис. 10) состоящей из электропечи ПВК-1,4-25 с термоконтроллером, реторты из высоколегированной хромоникелевой стали, вакуум-насоса ВМ-461 и вакуумметра ВТ-2.

В ходе экспериментов давление в реторте поддерживали на уровне 0,1 кПа, а температуру 1195°C, температуру в конденсаторе 475–500°C. Шихту из обожженного доломита с ферросилицием (ФС 75) брикетировали при 1000 кг/см<sup>2</sup>. Соотношение MgO / Si в шихте устанавливали равным 2 / 1. Выход магниевого конденсата ( $\xi_{Mg}$ ) рассчитывали по формуле, %:

$$\xi_{Mg} = 100 (C_{конд} \cdot M_{конд}) / (C_{бр} \cdot M_{бр}), \quad (7)$$

где  $C_{конд}$  и  $C_{бр}$  – содержание магния в конденсате и исходном брикете,  $M_{конд}$  и  $M_{бр}$  – массы конденсата и исходных брикетов.

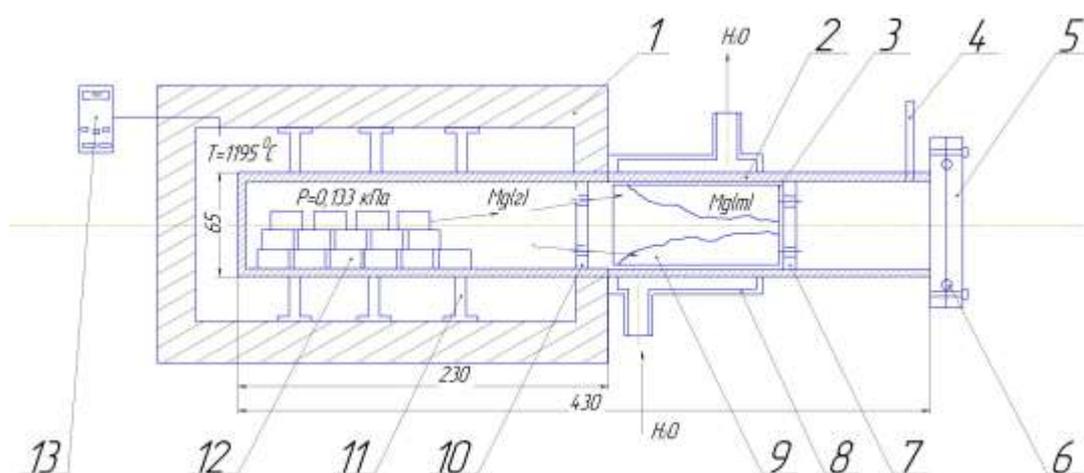


Рисунок 10 – Схема установки: 1 – печь, 2 – реторта, 3 – конденсатор, 4 – штуцер для вакуума, 5 – крышка, 6 – прокладка, 7 – ловушка, 8 – холодильник, 9 – конденсат, 10 – экран, 11 – нагреватели, 12 – шихта, 13 – термоконтроллер

При переработке доломита I (табл. 2) максимальный выход магния составил 81,2%. При увеличении содержания CaO в шихте (доломит II) максимальный выход магния снизился до 77,8%. Важно отметить, что в течение первых 60 мин восстановление магния протекает наиболее интенсивно, в этот период конденсируется до 70% металла. Полученные результаты хорошо согласуются (рис. 11) с данными Пиджена (1230 и 1165°C) и Тайца А.Ю. (1300°C).

Таблица 2 – Результаты силикотермического восстановления обожженного доломита (Т – 1195°C, Р – 0,13 кПа)

№ опыта	Продолжительность восстановления, мин	Масса брикета, г	Массы продуктов		$\xi_{Mg}, \%$
			Магниевый конденсат	Раймовка	
Доломит Бойцовского месторождения (CaO : MgO : Si = 2,2 : 2,0 : 1,0)					
1	120	12,00	1,94	10,06	81,2
2	90	13,42	2,08	11,34	78,1
3	60	12,52	1,67	10,85	67,1
4	40	11,58	1,37	10,21	59,7
5	20	12,75	0,89	11,85	35,2
6	10	12,81	0,59	12,21	23,3
Доломит Чернореченского месторождения (CaO : MgO : Si = 2,5 : 2,0 : 1,0)					
7	120	12,75	1,79	10,96	77,8
8	90	13,04	1,77	11,27	75,2
9	60	12,90	1,51	11,39	64,9
10	40	12,21	1,26	10,95	57,2
11	20	13,25	0,79	12,46	33,0
12	10	12,70	0,42	12,28	18,3

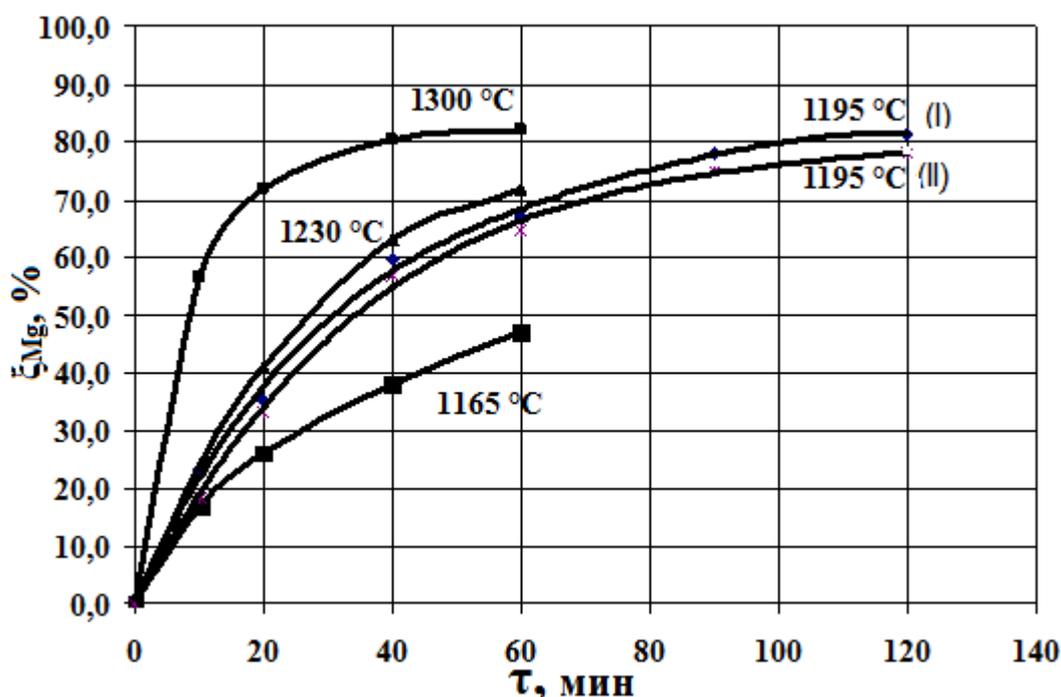


Рисунок 11 – Результаты восстановления магния из обожженных доломитов I и II в сравнении с данными Пиджена и Тайца

Выделенный магниевый конденсат содержит (табл. 3) незначительное количество примесей и близок по составу к магнию марки Мг90. Повышенное содержание кальция в конденсате связано с его частичным восстановлением.

Таблица 3 – Составы магниевого конденсата и раймовки, %

Наимен-е	Mg	Fe	Ni	Cu	Al	Mn	Si	Ca	K	Na	Zn	Ti
Конденсат	99,5	0,001	0,001	0,002	0,02	0,03	0,03	0,3	0,02	0,03	0,04	0,001
Раймовка	3,7	4,02	0,001	0,001	0,04	0,03	13,1	40,6	0,006	0,05	0,001	0,001
Мг 90	99,9	0,04	0,001	0,004	0,02	0,03	0,009	–	–	–	–	–

Согласно данным химического и рентгенофазового (рис. 12) анализов состав ретортных остатков (раймовка) отвечает смеси  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--CaO}$  (72–83%), мервинита  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  (6–9%) и  $\text{FeSi}$  (5–6%). Ретортные остатки по содержанию основных компонентов – 57–60%  $\text{CaO}$ , 20–24  $\text{SiO}_2$ , 6,0–6,5  $\text{MgO}$ , 3,8–4,0  $\text{Fe}$ , 1,3–1,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , близки к портландцементам и, после отделения металлической составляющей, могут быть использованы в качестве добавки в его производстве.

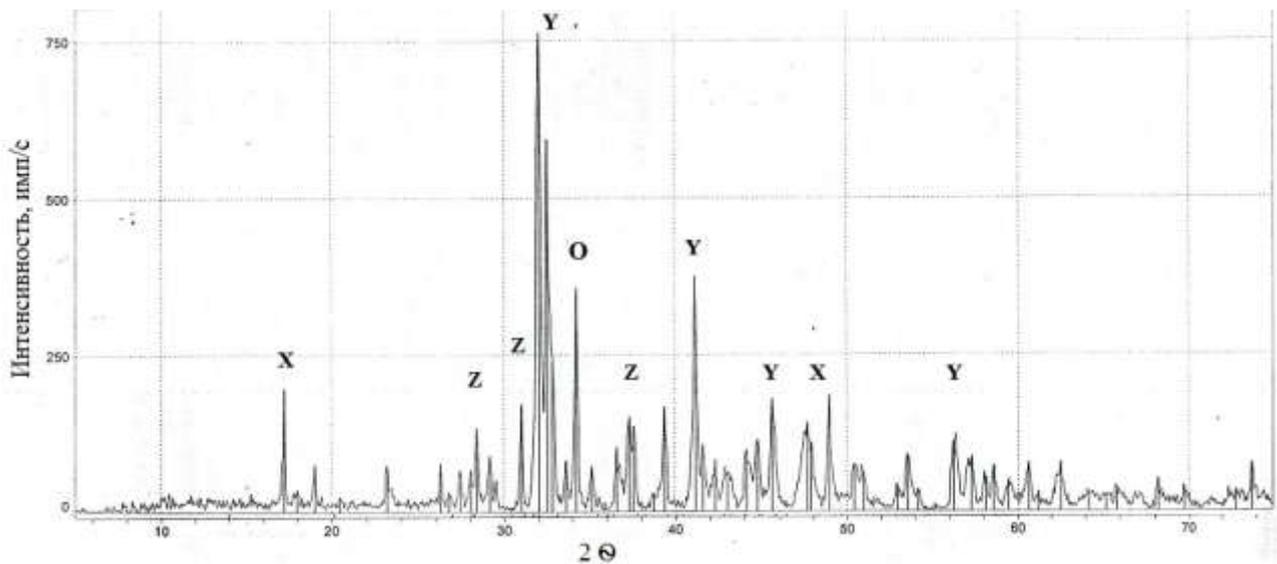


Рисунок 12 – Рентгенограмма раймовки:  
 X – FeSi, Y – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Z – Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, O – CaO

Составы исходных реакционных смесей (мольное отношение CaO : MgO = 1,1–1,25) и раймовки укладываются в триангуляцию Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> – MgO, CaO – Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> фазовой диаграммы CaO – MgO – SiO<sub>2</sub> (рис. 13). Помимо основной реакции (б) вероятны побочные, например, взаимодействие оксида магния с силикатами кальция, протекающее с образованием соединений типа мервинита (Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Такие реакции снижают активность MgO и, следовательно, количество возгонов и конденсата металлического магния.

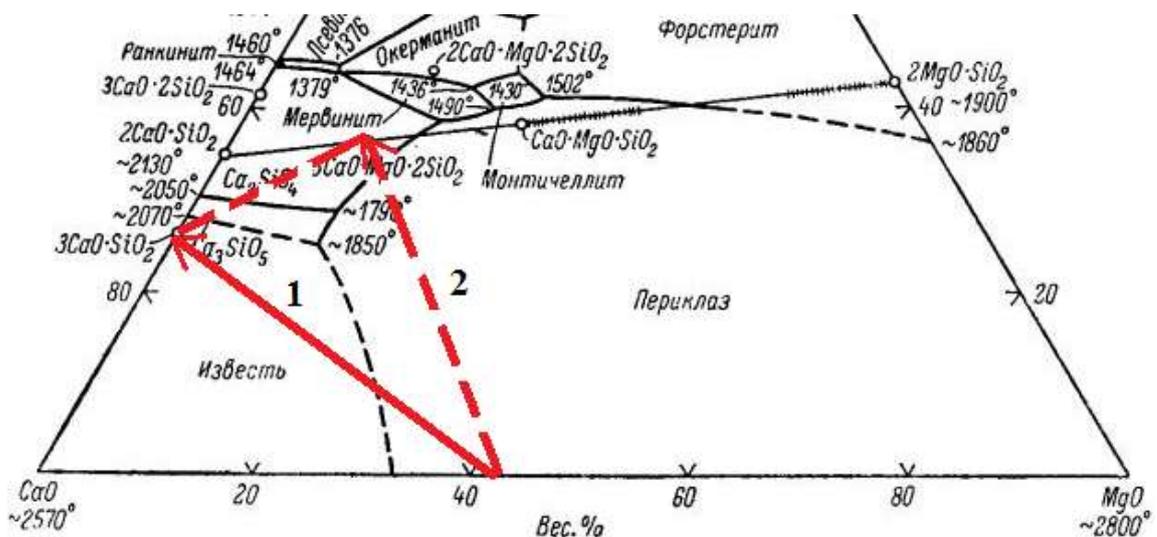


Рисунок 13 –Изменение состава раймовки при образовании Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (1) и Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (2)

На основе полученных данных по восстановлению магния из реакционной шихты установлено, что избыток СаО в шихте снижает выход магния, загрязняет конденсат. Для исключения нежелательных побочных эффектов рекомендовано восстановление вести при температурах 1180–1200°С.

В пятой главе обоснована технологическая схема (рис. 14) получения магния силикотермическим способом включающая: дробление (-120 мм) доломита, его обжиг (1100°С), измельчение совместно с ферросилицием (0,2 мм), брикетирование (1000 кг/см<sup>2</sup>), восстановление (1190°С), конденсацию (480°С) магния, а также последующий переплав (700°С) конденсата.

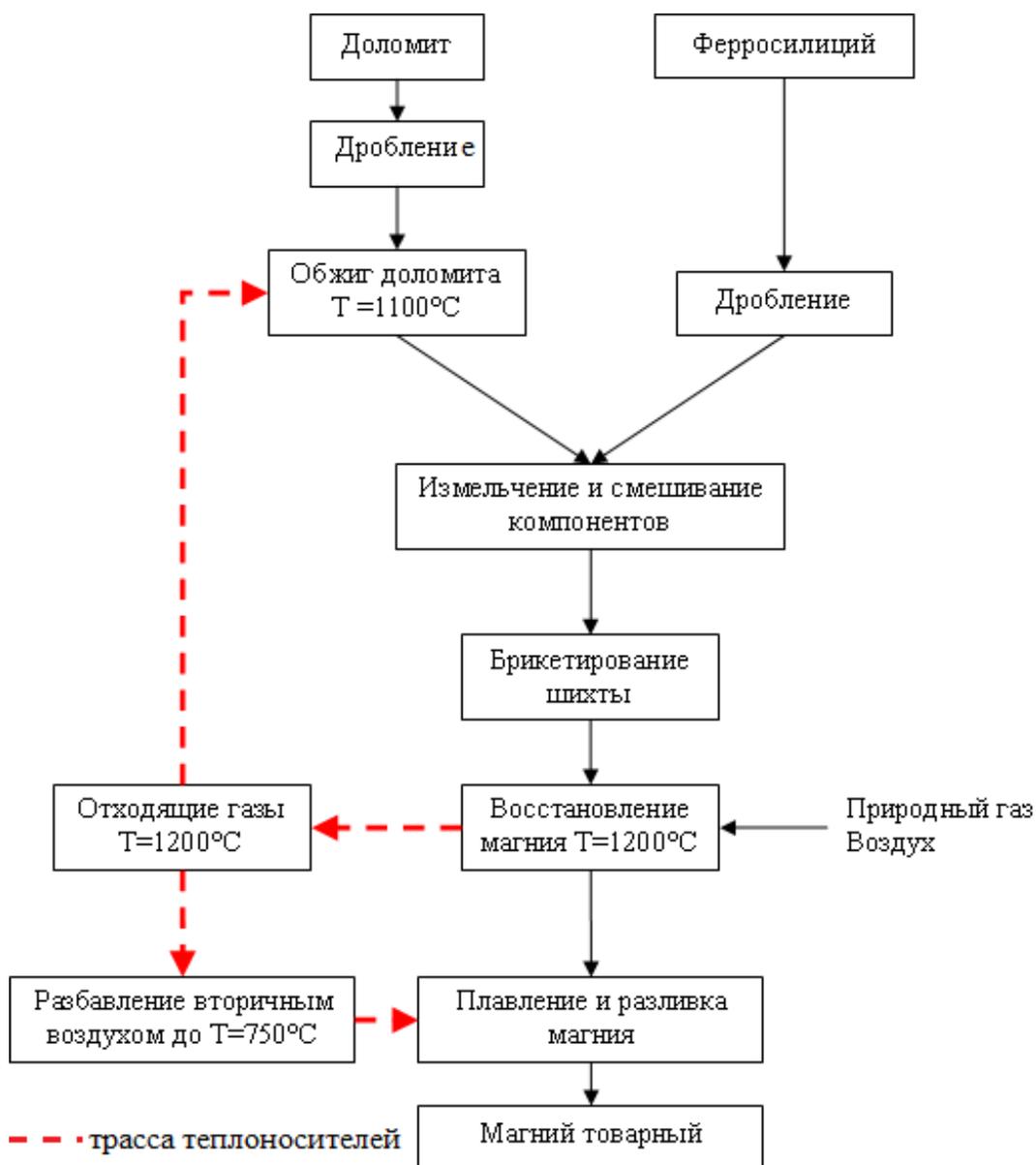


Рисунок 14 – Технологическая схема производства магния из доломита

Совместное измельчение продуктов обжига доломита и ферросилиция предотвращает налипание шихты в мелющих агрегатах и повышает их производительность. Расход материалов на 1 т получаемого магния:

– доломит, т	11,0	– флюс бариевый, т	0,003
– ФС 75, т	1,05	– природный газ, м <sup>3</sup>	1659

Элементом новизны технологии является рециркуляция отходящих газов печи восстановления магния, которые направляют на обжиг доломита и в печь плавки конденсата магния. При этом количество газов регулируют таким образом, чтобы отходящие газы шахтной печи обжига доломита имели температуру 100–150°C, а температура расплава магниевых конденсатов в печи плавки находилась на уровне 700–750°C. Использование отходящих газов позволяет более чем на 30% снизить расход природного газа (табл. 4).

Сопоставительный анализ экологических показателей технологий производства магния силикотермическим и электролитическим способами указал на существенные преимущества первого: исключен выброс хлора и его соединений, а также образование производственных стоков.

Таблица 4 – Энергетические затраты (на 1 т магния)

Наименование показателей и переделов		Технологическая схема	
		Пиджена	рекомендуемая
1. Расход природного газа по переделам, м <sup>3</sup>	обжиг	975	0
	восстановление	1659	1659
	плавка	508	0
Суммарный расход по переделам, м <sup>3</sup>		3142	1659
2. Энергоемкость производства, кВт·час	обжиг	9139	0
	восстановление	15556	15556
	плавка	4764	0
Суммарный расход по переделам, кВт·час		29459	15556
3. Объем газов выбрасываемых в атмосферу, м <sup>3</sup>	обжиг	10632	10855
	восстановление	18091	1447
	плавка	5540	5789
Суммарный объем отходящих газов по переделам, м <sup>3</sup>		34263	18091

Технико-экономические расчеты производства магния (12 тыс. т в год) силикотермическим способом показали, что при инвестициях в 420 млн. руб. чистая прибыль составляет 297 млн. руб., а интегральный экономический эффект инвестиционного проекта – 391 млн. руб. Срок окупаемости проекта 1,4 года.

### **Основные результаты и выводы**

1. Обоснована необходимость создания в РФ производства магния альтернативным электролизу способом. Для реализации силикотермического способа производства магния предложено использовать сырье уральских месторождений - доломит.

2. Определены химизм и кинетические параметры термической диссоциации доломитов Бойцовского и Чернореченского месторождений. Установлено, что диссоциация доломита протекает по двухстадийной модели описываемой на первой стадии – реакцией на трехмерной поверхности, а на второй – кинетическим уравнением  $n$  порядка.

3. Обоснованы режимы основных переделов технологии силикотермического производства магния: обжига ( $1100^{\circ}\text{C}$ ), измельчения совместно с ферросилицием, брикетирования шихты ( $950\text{--}1000\text{ кг/см}^2$ ), восстановления ( $1200^{\circ}\text{C}$ ,  $0,1\text{ кПа}$ ) и конденсации ( $470\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) магния. Установлены физические характеристики доломита и продуктов его обжига.

4. Определены параметры шихты (соотношение  $\text{CaO} / \text{MgO} / \text{Si}$ ) и режимы процессов ( $\tau$ ,  $T$ ) обеспечивающие максимально возможный переход магния в конденсат. Согласно полученным данным увеличение содержания  $\text{CaO}$  в доломите снижает показатели процесса. Максимальное извлечение магния из доломита Бойцовского месторождения определено равным  $81,2\%$ , а Чернореченского -  $77,8\%$ .

5. Предложена технологическая схема производства магния из доломита, обеспечивающая снижение энергозатрат за счет рекуперации газов, повышения производительности агрегатов за счет совместного измельчения продуктов

обжига доломита и ферросилиция, максимально полное извлечение магния в качественный конденсат за счет регулирования содержания СаО в шихте и температуры процесса.

6. Разработана методика технологических расчетов позволяющая проводить оценку показателей процесса для различных видов сырья. Методика использована в программе обучения студентов по направлению 150400 – Metallургия.

7. Приведена экономическая оценка производства магния из доломита, указывающая на высокую эффективность технологии. Выявлены существенные экологические преимущества в технологии перед используемой в настоящее время на Соликамском и Березниковском заводах. Технология предложена для реализации на ОАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» (г. Березники).

#### **Основное содержание работ изложено в публикациях:**

1. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф., Никоненко Е.А., Колесникова М.П. Исследование механизма разложения доломита Среднего Урала // Цветные металлы, 2012, №4. – С. 50–52.
2. Латышев О.Г., Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф. Дробление доломита в силикотермическом производстве магния // Изв. вузов. Горный журнал, 2012, № 6. – С. 76–80.
3. Белоусов М.В., Буторина И.В., Ракипов Д.Ф. Экологические аспекты производства магния // Цветные металлы, 2013, №7. – С. 64–68.
4. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф., Селиванов Е.Н. Состояние и перспективы развития производства магния // Цветная металлургия, 2013, №2. – С. 18–26.
5. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф. О сырьевых источниках силикотермического производства магния / Сб. тр. XVI междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Современные техника и технологии Т. 2 – Томск: Томский политехн. университет. 2010. Т. 2. – С. 101–104.

6. Белоусов М.В., Муллагулов М.Ф., Ракипов Д.Ф. Исследование механизма диссоциации доломита методом дериватографии / Тр. всерос. научн. конф. Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. – Новокузнецк: СибГИУ. 2010, вып. 14. ч. III.– С. 112–115.
7. Белоусов М.В., Колесникова М.П., Никоненко Е.А.. О возможности использования доломитов Среднего Урала в производстве MgO и CaO / Сб. статей XII всерос. научно-технич. конф. Новые химические технологии: производство и применение. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2010. – С.8–10.
8. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф. Производство магния из карбонатного сырья Свердловской области / Казань: Казанский Издательский Дом, 2010, вып. 1. №8. – С. 68–71.
9. Белоусов М.В., Колесникова М.П., Шопперт Н.В. Пути решения проблем переработки промышленных отходов и создание экологически чистых технологий // Экология Центрально-Черноземной области Российской Федерации, 2010, № 2 – С. 38–43.
10. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф., Колесникова М.П. Современное состояние и перспективы развития производства магния / Матер. I междун. интерактивной научно-практ. конф. Инновации в материаловедении и металлургии. – Екатеринбург: Уральский университет, 2012. – С. 250–254.
11. Белоусов М.В., Колесникова М.П., Шопперт Н.В., Никоненко Е.А., Ракипов Д.Ф. О возможности комплексного использования доломитов Бойцовского месторождения / Сб. тр. междун. заочной научн. конф. Технические науки: традиции и инновации. – Челябинск: Два комсомольца, 2012. – С. 101–105.
12. Selivanov E.N., Belousov M. V., Rakipov D.F Developing silicothermal technology of magnesium production in Sverdlovsk region / The collection of works 69<sup>th</sup> Annual World Magnesium Conference IMA, San Francisco, California USA, 2012. – С. 99–101.

13. Belousov M.V., Rakipov D.F., Nikonenko E.A., Kolesnikova M.P., Zakiryanova I.D. Research of structure and thermal dissociation mechanism of dolomite with the help of methods of infrared spectroscopy and X-ray phase analysis / 3rd International scientific conference European Science and Technology. Bildungszentrum Rdk e.V. Wiesbaden, 2012. – P.123-128.
14. Belousov M.V., Rakipov D.F. Nikonenko E.A. Kolesnikova M.P., Biserov A.G. Research of activity of burned dolomite in production of magnesium / Materials of the international research and practice conference Science, Technology and Higher Education. Westwood (Canada), 2012. – P. 142–148.
15. Патент РФ №2488639 Способ силикотермического производства магния / Ракипов Д.Ф., Белоусов М.В., Никоненко Е.А., Колесникова М.П., Селиванов Е.Н., Матюхин В.И. Заявка № 2012107400, опубл. 27.07.2013 Бюл. № 21.
16. Белоусов М.В., Ракипов Д.Ф. Расчет технологического процесса производства магния силикотермическим способом Пиджена. Учебное издание – Екатеринбург: Урал. ун-т, 2013. – 44 с.