УДК 669.721-553.682.041(477)

С.М. Лупінос [1], наук. співр., к.т.н.
С.Д. Венцев [2], ст. наук. співр., к.т.н.
В.М. Проценко [3], доцент, к.т.н.
В.М. Косенко [3], доцент, к.т.н.
М.П. Криворучко [4], гол. спеціаліст

ЩОДО МОЖЛИВОСТІ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИРОБНИЦТВА МАГНІЮ СИРОВИНОЮ ВІТЧИЗНЯНИХ РОДОВИЩ

[1] *ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану», м. Запоріжжя,*
[2] *Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, м. Київ,*
[3] *Запорізька державна інженерна академія,*
[4] *ДП « Запорізький титано-магнієвий комбінат»*

Рассмотрены расположение и геологическая структура месторождений талько-магнезитов Украины, их минералогический и химический состав. Показана целесообразность, а также возможные технологические схемы вовлечения руд в промышленное производство магния на предприятиях Украины.
Ключевые слова: магний, порода, талько-магнезит, скорость хлорирования, хлормагниевый расплав, электролизер

Розглянуто розміщення та геологічну структуру родовищ талько-магнезитів України, їх мінералогічний і хімічний склад. Показано доцільність, а також можливі технологічні схеми залучення руд у промислове виробництво магнію на підприємствах України.
Ключові слова: магній, порода, талько-магнезит, швидкість хлорування, хлормагнієвий розплав, електролізер

Placing and geological structure of deposits of talc-magnesites Ukraine, their mineralogical and chemical composition have been considered. The utility and also possible technological charts for involving of ores in the industrial production of magnesium on the enterprises of Ukraine have been shown.
Keywords: magnesium, rock, talc-magnesite, speed of chlorinating, chlormagnesium fusion, electrolyzer

Вступ. Відновлення виробництва магнію на ТОВ «*Магній*» (м. Калуш), яке в минулому столітті структурно входило до складу ВО «*Хлорвініл*», було здійснено у 2005 р. на основі постачань і переробки розсолів Полтавських бішофітів. Його продукція (реально близько 6 тис. т на рік за проектної потужності 22 тис. т на рік) значною мірою забезпечувала потреби країн Європи у постачанні магнію. У 2008 р. підприємство було зупинено через відсутність стабільних постачань сировини. В той же час відновлення виробництво товарного магнію на ТОВ «Магній» (м. Калуш), а також на державному підприємстві «Запорізький титано-магнієвий комбінаті (ДП «ЗТМК») є можливим на базі переробки українських магнезитів.

Геолого-економічна оцінка родовищ і рудовиявлень магнезиту в Україні, можливі напрями залучення його руд у промислове виробництво та перспективи їх комплексного використання розглянуто раніше в роботах [1-6]. Зроблено висновок, що у зв'язку із розвитком сучасних технологій сьогодні істотно змінилися вимоги до сировини, що добувалася, та з'явилася доцільність проведення переоцінки всієї мінерально-сировинної бази країни.

Родовища талько-магнезитів України. В Україні є відомими Правдинське та Веселянське родовища талько-магнезитів, а також ряд перспективних рудних проявів.

Веселянське родовище, яке було відкрито у 1952-1955 рр., локалізується біля с. Веселянка Запорізького району в 25 км від м. Запоріжжя. На родовищі найбільш поширеним є різновид талько-магнезитів у вигляді зеленувато-сірої, масляної на дотик, пористої та грубосланцеватої породи. Відзначається хороша блочність: характерна властивість порід, які є придатними для випилювання вогнетривкої цегли. Вміст мінералів у родовищі складає, %: магнезит - 46...92; тальк - 42…77; магнетит - 1,5...10; кварц - 1,0…2,0; пірит - до 1,0. Хімічний склад талько-магнезиту, % мас.: MgO - 18,5…36,6; SiO_2 - 30,8; FeO - 4,5…6,6; Fe_2O_3 - 0,1….4,5; CaO - 1,28; SO_3 - 0,4…0,5; Al_2O_3 - 0,2...0,9; NiO - 0,36; MnO - 0,08…0,2; (Na_2O + K_2O) - 0.08…0,16; TiO_2 - 0,04; CoO - 0,028; P_2O_5 - 0,02; H_2O - 0,06…0,78; CO_2 - 25,0; в.п.п. - 24,80. Породи також вміщують елементи-домішки: *Cr*, *Zr*, *Cu*, *Pb*, *Ag*, *P*, *Zn*. Серпентиніти мають такий хімічний склад, %: MgO -

© Лупінос С.М., Венцев С.Д., Проценко В.М., Косенко В.М., Криворучко М.П., 2015

37,25; SiO_2 - 34,02; *FeO* - 4,60; Fe_2O_3 - 3,43; Al_2O_3 - 1,40; *CaO* - 0,30; в.п.п. - 18,4.

З руд Веселянського родовища після збагачення одержували магнезитовий концентрат хімічного складу, %: *MgO* - 37,5...38,5; *FeO* - 5,8…6,1; *CaO* - 2,5...3,0; SiO_2 - 2,1…2,3; Fe_2O_3 - 1,4…2,1; CO_2 - 46,5 …48,0, який за вмістом заліза відповідає брейнериту.

Правдинське родовище талько-магнезитів і карбонатизованих серпентинітів розташоване біля с. Грушівка Криничанського району Дніпропетровської області у 25 км на південь від м. Дніпропетровська.

Талько-магнезитові породи (талько-магнезити) складаються з тальку (35...50 %) та магнезиту (40-…60 %), а також незначної кількості серпентину (антигориту), доломіту, магнетиту та хлориту. Масова доля основних хімічних компонентів складає, %: *MgO* - 32…36; SiO_2 - 25…30; Al_2O_3 - до 2; *CaO* - до 2.

Карбонатизовані серпентиніти складаються з мінералів групи серпентину (60…80 %), карбонату (*Ca-Mg-Fe*) (20…40 %), у тому числі магнезиту (10…30 %), тальку, магнетиту та хроміту.

У 2010 р. в межах південно-східної частини Верховцевської зеленокам'яної структури геологорозвідувальними роботами було досліджено Сухохуторську ділянку талько-магнезитових руд, де переважну кількість складають серпентиніти та талько-магнезити. Між ними спостерігаються поступові переходи та у товщі талько-магнезитів зустрічаються релікти серпентинітів. Серпентиніти є масивними (іноді смугастими) щільними породами, переважно рівномірного зеленувато-сірого, темно-зеленого, блакитнувато-темно-зеленого забарвлення. Мінералогічний склад, %: серпентин - 50…95; реліктовий олівін - 2...45; карбонат - 10…15; магнезит - 2…15; тальк+хлорит - до 5…10; акцесорні складові подано хромшпінелідами, рудні складові – пентландитом і халькопіритом.

Талько-магнезити мають світло-сіре, сіре, зеленувато-сіре забарвлення, а також масивну, іноді слабо смугасту текстуру. Мінералогічний склад, %: карбонат - 35…70; тальк - 25…65; магнетит - 2…10; серпентин - до 5; хлорит - 1…5; з реліктових мінералів зустрічаються амфібол і піроксен. За результатами хімічного аналізу карбонат подано переважно магнезитом, оскільки вміст *CaO* складає 0.25…9.6 %; а *MgO* – 32…45.5 %.

Хімічний склад талько-магнезитових руд Сухохуторської ділянки характеризується постійністю як за простяганням, так і за глибиною рудних покладів (табл. 1). Сировина є придатною для виробництва форстеритових вогнетривів.

Нині також виконано комплексну оцінку Капітанівського рудного поля, де у Тарноватському масиві виявлено магнієві руди, основу яких складають аподунітові серпентиніти. Хімічний склад серпентинітів, %: *MgO* - 40,20; SiO_2 - 32,60; Fe_2O_3 - 6,90; *FeO* - 2,61; Al_2O_3 - 0,66; Cr_2O_3 - 0,43; *NiO* - 0,39; *CaO* - 0,29; SO_3 - 0,13; *MnO* - 0,08; K_2O - 0,06; Na_2O - 0,06; TiO_2 - 0,06; P_2O_5 - 0,02; *CoO* - 0,01; H_2O - 0,22; в.п.п. - 15,09. Мінеральний склад магнієвих руд подано хризотилом (переважний мінерал), лизардитом, серпофітом, баститом, шпінеллю та карбонатами. У цьому родовищі також зосереджено запаси хромітових і силікатно-ніке-левих руд.

Таблиця 1 – Хімічний склад талько-магнезитових руд Сухохуторської ділянки

Вміст компонентів, %	SiO_2	Al_2O_3	*CaO*	*MgO*
мінімальний	5,0	0,10	0,25	32,0
максимальний	34,0	5,20	9,60	45,5
середній	30,3	0,48	1,93	37,6

Передбачається, що перелічені об'єкти поповнять мінерально-сировинну базу магнію України. При цьому об'єкти Капітанівського рудного поля є комплексними й, окрім магнезиту, доцільно також виділяти хромітові концентрати та концентрати силікатного нікелю. З магнієвих руд додатково можливе одержання нікель-кобальтового концентрату, оксиду заліза, чистого кремнезему, золота та металів платинової групи [6].

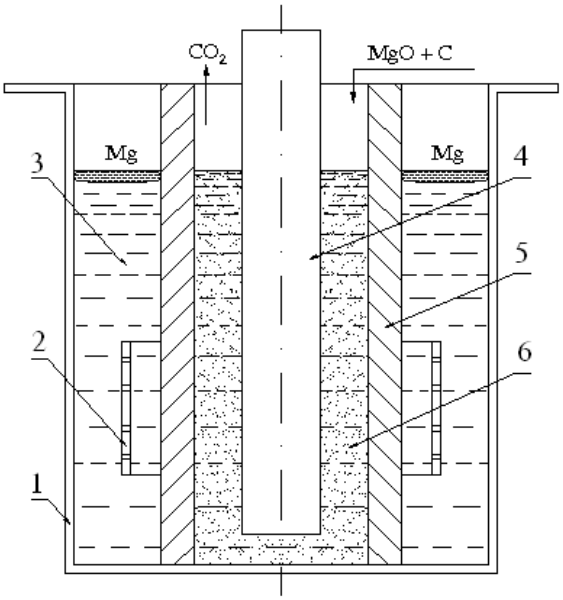
Технології одержання магнію з магнезиту. Як найбільш перспективний метод у 80-х роках XX століття, за техніко-економічними оцінками, розглядали спосіб електролітичного одержання магнію з оксидної сировини, що дозволяє не лише організувати безхлорне виробництво, але і максимально скоротити технологічну схему, та, тим самим, забезпечити мінімальну собівартість одержаного магнію. Розробку технології здійснювали фахівці Інституту титану та науково-дослідного технологічного університету «МІСІС» (Російська Федерація» [8-10].

Особливість технології полягає у роз'єднанні анроліту та католіту пористою діафрагмою, яка забезпечує транспортування іонів електроліту, але являється непроникною для частинок оксидновугільної шихти. Схему електролізера з пористою діафрагмою наведено на рис. 1.

Технологію випробували на експериментальних електролізерах із силою струму 250…1000 А, вихід магнію за струмом в окремі періоди досягав 80…90 % за відсутності хлору в газах, що відходять. Проте задовільно вирішити питання працездатності діафрагми, забезпечивши її необхідні стійкість у хлоридних розплавах, а також транспортні властивості в електролізері, не вдалося.

Відомо технологічну схему витягання магнію з серпентиніту або відходів виробництва азбесту, яка передбачає солянокислотне вилуговуванні руди та

наступну переробку хлормагнієвих розчинів і кремнеземвміщуючого залишку [11]. Інша технологія базується на вилуговуванні оксидної магнієвої сировини хлоридом амонію [12]. Проте промислова реалізація таких технологій потребує суттєвих капітальних витрат і виробничих площин на створення й експлуатацію гідрометалургійного переділу.



1 - тигель; 2 - сталевий катод; 3 - католіт; 4 – графітовий анод; 5 - пориста вогнетривка діафрагма; 6 - аноліт

Рисунок 1 – Схема електролізера з пористою діафрагмою для одержання магнію з оксидної сировини:

Коротший технологічний і менш капіталоємний шлях запропоновано у ДП «Державний науково-дослідний і проектний Інститут титану», де в 2010-2013 рр. виконано комплекс робіт [13-18], що завершують розробку основ високоефективної технології виробництва хлормагнієвих розплавів, із магнезитів для електролітичного одержання магнію.

У ході дослідження механізму та кінетики процесу хлорування за наявності твердого відновника [13,15] показано доцільність замінювання твердого відновника, що використовують у процесі, на газоподібний (оксид вуглецю). Під час досліджень механізму взаємодії магнезиту із сумішшю хлору й оксиду вуглецю встановлено дифузійну природу процесу, вивчено закономірності масоперенесення у системі, теоретично й експериментальним шляхом визначено умови рівного доставляння газових реагентів до поверхні хлорованого магнезиту [13]. Це дозволило за умов лабораторних і лабораторних досліджень у великих масштабах досягати максимальної швидкості процесу хлорування із практично повним засвоєнням хлору.

Розроблену технологію реалізовано на пілотній установці у хлораторі шахтного типу із внутрішнім діаметром шахти 0,3 м [16]. Масова доля компонентів у розплаві діхлориду магнію, що одержують на установці за період випробувань, складала, %: $MgCl_2$ - 97,0…98,8; $CaCl_2$ - 0,7…1,2; MgO - 0,3…0,6; SiO_2 - 0,008…0,04; $Fe_{заг}$ - 0,001...0,006; Al - 0,001...0,004; SO_4 - до 0,02. За вмістом основних домішок продукт, що одержують, повністю задовольняє вимогам електролітичного переділу для всіх типів електролізерів, які експлуатують у країнах СНД.

Порівняно з технологією хлорування магнезиту, яку раніше використовували, нова технологія, що передбачає попередню газифікацію відновника, дозволяє:

– суттєво скоротити та спростити апаратурно-технологічну схему підготовки сировини до процесу хлорування (усуваються сім переділів), а також понизити капіталоємність технології;

– підвищити швидкість хлорування магнезиту та питому продуктивність хлоратора у три рази (до 6,5…7,0 т $MgCl_2$/м^2·доба);

– понизити вміст домішок і поліпшити якість хлоридного розплаву, що одержують, та, тим самим, поліпшити показники наступного процесу електролітичного відновлення хлориду, а також підвищити якість одержаного магнію;

– досягати практично повного використання хлору в процесі, що обумовлює скорочення його питомої витрати та зниження витрат на газоочищення;

– понизити питому витрату сировини на 10 %, зменшити питоме енергоспоживання на 15…20 %, підвищити економічну ефективність технології.

Під час промислового оформлення розробленої технології досягається суттєве зниження капітальних витрат, а також собівартості одержаного розплаву хлориду магнію та магнію, що з нього вироблено. Одержані результати дозволяють реально розглядати магнезит як ефективну сировину для переробки з використанням хлорних технологій у магнієвій промисловості.

У виконаних дослідженнях було використано магнезити Кіргитейського та Саткінського родовищ (Російська Федерація) з незначним вмістом домішок (до 2,0…3,0 %). Переробка українських магнезитів із вищим вмістом супутніх мінералів потребує попереднього технологічного випробування їх руд і, можливо, розробки методів очищення від супутніх домішок. Проте наявність розвиненої інфраструктури у районі локалізації родовищ, можливі помірні експлуатаційні витрати під час його розробки дозволяють розглядати родовища, як досить перспективні. Особливо враховуючи, що Веселянське родовище розташовано в 25…30 км від запорізьких підприємств: ДП «ЗТМК», ПАТ «Завод напівпровідників» і ПАТ «Запоріжвогнетрив». Це створює перспективу для комплексного використання його руд за умови селективного хлорування

кремнеземвміщуючих мінералів з одержанням хлоридів кремнію та наступного виробництва технічного або полікристалічного кремнію. Потенційну можливість витягання кремнію у вигляді хлоридів відмічено раніше [19] під час досліджень хлорування титано-кремнієвих концентратів. Іншою перспективою для комплексної переробки є можливість витягання у процесі хлорування та відділення *Ni*, *Co*, *Cr*, *Zr*, *Cu* та інших супутніх елементів.

Враховуючи вищий вміст домішок у вітчизняних магнезитах, електролітичну переробку розплаву хлориду магнію доцільно організувати у потоковій лінії електролізерів [20-21]. Досвід промислової експлуатації потокової лінії на ЗАТ «Березняківський титано-магнієвий комбінат» (*Російська Федерація*) і на заводі фірми «Dead Sea Magnesium Ltd» (*Ізраїль*) [22] показав, що в головному апараті лінії може бути здійснено гравітаційне очищення розплаву електроліту від твердих суспензій часток непрохлорованого магнезиту, що вміщують *MgO* та SiO_2 (рис. 2).

При цьому в рафінувальних електролізерах потокової лінії буде досягнуте ефективне електрохімічне очищення розплаву від домішок більш електропозитивних металів, що поступають у розплав під час хлорування, у тому числі від сполук заліза.

Висновки. Мінерально-сировинну базу для вогнетривкої та магнієвої промисловості України може бути розширено шляхом залучення до промислової експлуатації вітчизняних родовищ талько-магнетитів. Питання про ефективність використання магнезитів Веселянського та інших українських родовищ у металургійній галузі для виробництва магнію й інших супутніх елементів може бути вирішеним на основі попереднього дослідження та технологічного випробування руд і концентратів цих родовищ.

1 - сумарна кількість шламу, що видаляється; 2 - шлам, що відкачують з шламо-електролітною сумішшю; 3 - шлам ручної вибірки; 4 - кількість шламу під час індивідуального обслуговування електролізеру

Рисунок 2 – Кількість шламу, що видаляють із електролізерів потокової лінії

Бібліографічний список

1. **Бондарчук, В. Г.** Геологія родовищ корисних копалин України [Текст] / В. Г. Бондарчук. – Київ : Наукова думка. – 1966. – 302 с. – Бібліогр.: с. 291-298. – 800 прим.
2. **Бордюгов, В. П.** Магнезит и талько-магнезит (геолого-экономический обзор) [Текст] / В. П. Бордюгов. – Киев : Геоиформ, 1997. – 25 с. – 300 экз.
3. **Комов, И. Л.** Геологические и геолого-экономические черты метаморфогенного сырья Украинского щита [Текст] / И. Л. Комов, Е. А. Кулиш // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – Київ : 2002. – Вип. 5-6. – С. 184-198. – Бібліогр.: с. 198.
4. **Галецкий, Л. С.** Перспективы освоения минерально-сырьевой базы магнезита Украины [Текст] / Л. С. Галецкий, Е. А. Ремезова, С. М. Лупинос и др. // Геологічний журнал. – 2012. – № 1. – С. 48-56. – Библиогр.: с. 56.
5. **Галецкий, Л. С.** О возможности комплексного использования месторождений талько-магнезитов Украины (на примере Веселянского месторождения) [Текст] / Л. С. Галецкий, Е. А. Ремезова, С. М. Лупинос и др. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2012. – № 2. – С. 100-105. – Библиогр.: с. 105.
6. **Бочевар, Р. О.** Геолого-економічна оцінка комплексних руд Капітанівського рудного поля (Голованівська шовна зона) [Текст] : автореф. дис. … канд. геол. наук : 04.00.19 «Економічна геологія» / Р. О. Бочевар. – Київ, 2012. – 20 с.
7. **Стрелец, Х. Л.** Металлургия магния [Текст] / Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц., Б. С. Гуляницкий. – М. : Металлургия, 1960. – 480 с. – Библиогр.: с. 477-479. – 1600 экз.
8. **Венцев, С. Д.** Разработка теории и технологии электролитического способа получения магния с применением оксидно-углеродной шихты [Текст] : автореф. дис. … канд. техн. наук / С. Д. Венцев. – М., 1986. – 25 с.
9. **Абрамов, В. Я.** Методика определения констант массообмена в электролизере с пористой диафрагмой [Текст] / В. Я. Абрамов, В. М. Проценко, Ю. Н. Чаусов // Цветные металлы. 1988. – № 9. – С. 73-74. . – Библиогр.: с. 74.
10. **Абрамов, В. Я.** Массообмен в магниевом электролизере с диафрагмой [Текст] / В. Я. Абрамов, В. М. Проценко // Цветные металлы. – 1988. – № 11. – С. 65-67. – Библиогр.: с. 67.
11. **Фрейдлина, Р. Г.** Комплексная переработка промышленных отходов с получением сырья для производства магния и кремнеземной продукции [Текст] / Р. Г. Фрейдлина, В. И. Грибов // Цветная металлургия. – 2010. – № 6. – С. 29-37. – Библиогр.: с. 37.
12. **Щеголев, В. И.** Исследования по подготовке оксидного магниевого сырья к электролитическому получению магния [Текст] / В. И. Щеголев, А. Н. Татакин, А. Б. Безукладников и др. // Цветные металлы. – 2000. – № 1. – С. 52-55. – Библиогр.: с. 55.

13. **Прутцков, Д. В.** Закономерности механизма взаимодействия магнезита со смесью хлора и оксида углерода и массоперенос в рассматриваемой системе [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Ю. М. Рябухин // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 3-4 (76-77). – С. 110-116. – Библиогр.: с. 116.
14. **Лупинос, С. М.** Разработка технологии получения хлормагниевых расплавов из природного карбоната магния [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, А. Н. Петрунько // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 4 (262). – С. 98-102. – Библиогр.: с. 102.
15. **Лупинос, С. М.** Исследование процессов хлорирования оксидного магниевого сырья с использованием твердого восстановителя [Текст] / С. М. Лупинос // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2011. – № 2 (267). – С. 75-79. – Библиогр.: с. 79.
16. **Прутцков, Д. В.** Исследование процесса хлорирования магнезита смесью хлора и оксида углерода на пилотной установке [Текст] / Д. В. Прутцков, С. М. Лупинос, Н. П. Криворучко // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 33-43. – Библиогр.: с. 43.
17. **Лупинос, С. М.** Влияние состава расплава на кинетику процесса хлорирования карбоната магния смесью хлора и оксида углерода [Текст] / С. М. Лупинос, Д. В. Прутцков, Ю. А. Динник // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 3-4 (82-83). – С. 78-82. – Библиогр.: с. 82.
18. **Лупинос, С. М.** Исследование поведения примесей в процессе хлорирования магнезита [Текст] / С. М. Лупинос // Металургія : наукові праці Запорізької державної інжернерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2013. – Вип. 1 (29). – С. 29-36. – Библиогр.: с. 36.
19. **Дрожжев, В. И.** Переработка титано-кремниевых концентратов методом хлорирования [Текст] / В. И. Дрожжев, В. А. Ильичев // Металлургия и химия титана : научные труды Института титана. – М. : Металургія, 1968. – Т. 2. – С. 105-110. – Библиогр.: с. 110.
20. **Зуев, Н. М.** Исследование и разработка поточной технологии электролитического производства магния [Текст] : дис. … докт. техн. наук : 05.16.03 / Николай Михайлович Зуев. – Л., 1975. – 327 с. – Библиогр.: с. 306-317.
21. **Бачурский, Д. В.** Особенности электролитического производства магния в поточной линии [Текст] / Д. В. Бачурский // Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2008. – Вип. 18. – С. 69-73. – Библиогр.: с. 73.
22. **Рабинович, З.** Производство магния на заводе фирмы «Dead Sea Magnesium» [Текст] / З. Рубинович, Г. Кацнельсон, Р. Эцион, Е. Агион // Цветные металлы. – 2002. – № 10. – С. 61-64. – Библиогр.: с. 64.

Стаття надійшла до редакції 01.04.2015 р.
Рецензент, проф. І. Ф. Червоний

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
http://www.zgia.zp.ua