

УДК 666.763.42

Г. Н. Некрасова¹, Д. М. Кузьменков²¹Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ДОЛОМИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «РУБА»**

В статье приведено физико-химическое исследование термомеханических превращений доломита месторождения «Руба» Витебской области. Изучено влияние температуры термообработки доломита на устойчивость клинкера к гидратации. Рассмотрены перспективы его использования с целью получения огнеупорных материалов. Приведен оксидный состав доломита с указанием высокого содержания в нем оксида магния (среднее значение 20,5%). Даны также другие физико-химические свойства этого минерального сырья. На основании термогравиметрического анализа доломита установлены температурные интервалы фазовых превращений, происходящих при его обжиге. Показаны изменения интенсивности основных рефлексов на рентгенограмме, кристаллических фаз, регистрируемых в продуктах обжига. Исследовано влияние температуры обжига доломита на содержание в нем активных оксидов кальция и магния. Полученные продукты обжига содержат гидравлически активные минералы в виде силикатов и алюминатов кальция, поэтому свойства доломитового клинкера будут зависеть от способности этих минералов к гидратации. Определен оптимальный температурно-временной режим обжига доломита с получением клинкера, пригодного для изготовления на его основе штучных огнеупорных изделий. Были исследованы минеральный состав и структура доломитовых образцов на полированных шлифах в отраженном свете. С помощью оптической микроскопии изучена микроструктура огнеупорных изделий.

Ключевые слова: доломит, минералогический состав, термическая обработка, гидратация, жаростойкий материал.

G. N. Nekrasova, D. M. Kuzmenkov¹ Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin² Belarusian State Technological University**STUDY OF THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS
OF DOLOMITE DEPOSITS “RUBA”**

The article presents a physico-chemical study of thermo-mechanical transformations of dolomite deposits “Ruba” Vitebsk region. The influence of temperature of thermal treatment of dolomite to the stability of the clinker to hydration. The prospects of its use with the aim of obtaining refractory materials are considered. The oxide composition of dolomite is indicated with a high content of magnesium oxide in it (average value 20.5%). Other physical and chemical properties of this mineral raw material are also given. Based on the thermogravimetric analysis of dolomite, the temperature intervals of the phase transformations occurring during its calcination are established. Changes in the intensity of the main reflections on the x-ray diffraction pattern, crystalline phases recorded in the roasting products are shown. The effect of the calcination temperature of dolomite on the content of active calcium and magnesium oxides in it was studied. The resulting firing products contain hydraulically active minerals in the form of silicates and calcium aluminates, therefore the properties of the dolomite clinker will depend on the ability of these minerals to hydrate. The optimal temperature-time mode of calcination of dolomite was determined with the production of clinker, suitable for the production of piece refractory products on its basis. The mineral composition and structure of dolomite samples on polished sections in reflected light were investigated. With the help of optical microscopy, the microstructure of refractory products has been studied.

Keywords: dolomite, mineralogical composition, heat treatment, hydration, heat-resistant material.

Ведение. Республика Беларусь, где производство огнеупорных материалов отсутствует, располагает большими запасами доломитов, пригодных в качестве сырья для производства доломитовых огнеупоров. Высокая огнеупорность обожженного доломита и хорошая устойчивость к агрессивным средам обуслов-

ливают возможность широкого применения доломитовых огнеупоров для футеровок различных тепловых аппаратов в промышленности строительных материалов и металлургии. Поэтому перспективным представляется разработка новых видов огнеупорных материалов на основе местного доломитового сырья.

Основная часть. Главным объектом исследования являлся доломит месторождения «Руба» Витебской области. Разведанные запасы месторождения составляют 742 млн. т по категориям А+В+С₁ [1].

С 1974 г. активно эксплуатируется карьер «Гралево». Пластообразная залежь доломита обрабатывается двумя добычными подступами и одним вскрышным. Для увеличения обрабатываемой мощности пласта выполнены три ступени водопонижения, в результате чего уровень воды снижен на 20 м, а обрабатываемая мощность пласта увеличена до 32–34 м. Добыча сырья и производство товарной продукции осуществляется ОАО «Доломит». Объем производства пылевидных карбонатных материалов в настоящее время составляет около 4,5 млн. т. Эта продукция востребована в строительстве, нефтедобывающей промышленности, стекольном производстве, металлургии, но основным ее потребителем является сельское хозяйство [2].

По содержанию CaO и MgO все пробы месторождения относятся к довольно чистым и однородным доломитам с небольшими примесями, главным образом SiO₂.

Основной модуль доломита, выражаемый отношением количества (мас. %) CaO к сумме оксидов SiO₂ и R₂O₃ (где R – Fe, Al), составляет 14,1. Массовое соотношение CaO : MgO = 1,5.

Химический состав доломитов месторождения «Руба» представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав доломитов

Оксиды	Содержание, мас. %		
	Пределы	Наиболее характерные значения	Среднее значение
CaO	23,84–34,54	29–31	30,02
MgO	15,75–22,36	20–21	20,5
SiO ₂	0,39–13,37	1–2	1,65
Al ₂ O ₃	0,10–1,79	0,2–0,5	0,37
Fe ₂ O ₃	0,11–1,27	0,2–0,5	0,35
TiO ₂	0,01–0,05	0,0–0,05	0,05
K ₂ O	0,02–0,64	0,05–0,2	0,13
Na ₂ O	0,03–0,24	0,03–0,10	0,05
SO ₃	0–1,02	0–0,62	0,26
P ₂ O ₅	0–0,17	0–0,03	0,03
MnO	0–0,11	0–0,05	0,02
П.п.п. (потери при прокаливании)	43–48	45–47	46,39
CaCO ₃	47–58	50–52	51
MgCO ₃	33–47	43–45	42
CaCO ₃ + MgCO ₃	95–99,8	93–96	95

Как видно из таблицы, в доломитах содержание основного компонента составляет 93–96%; MgO – 20,5%.

Согласно классификации доломитов по химическому и минеральному составу, используемой при геологоразведочных работах и оценке сырья, пробы относятся к 1-й группе по степени магнезиальности, отличаются низким содержанием полуторных оксидов, поэтому доломит является перспективным сырьем для использования в производстве огнеупорных материалов [3].

В данной работе для предварительного исследования была отобрана наиболее типичная проба доломита, по физико-химическим показателям соответствующая значениям, указанным в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ данного сырья показал, что его основу составляют доломит и кальцит, а также регистрируется рефлекс, характерный для α-кварца.

Таблица 2

Физико-химические показатели доломита

Наименование показателей	Норма
Химический состав, мас. %: MgO Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	Не менее 19 Не более 5
Плотность, кг/м ³	2800
Объемная масса, кг/м ³	2320–2520
Водопоглощение, %	2,0–3,0
Пористость, %	5–7
Предел прочности при сжатии (щебень), МПа	40–80
Морозостойкость (щебень), циклов	25–50
Цвет	Серый

Процесс термической диссоциации доломитов подробно изучали многие авторы. Так, по данным [4–8] разложение MgCO₃ происходит в интервале 700–870°C, а CaCO₃ – при 820–1000°C. Процесс разложения двойных карбонатов кальция и магния сильно зависит от кристаллического строения породы, содержания в ней карбоната магния и наличия вида и количества примесей. Однако некоторые исследователи кинетики диссоциации доломита указывают на то, что процесс разложения начинается с его распада на индивидуальные карбонаты при температуре примерно 400°C, затем при 500°C происходит разложение MgCO₃ до MgO, а при 700°C начинается диссоциация CaCO₃ [9]. Из вышеприведенных сведений следует, что характер термохимических превращений существенно зависит от его химического состава и физических свойств. Поэтому, в связи с отсутствием данных по термохимии диссоциации доломита месторождения «Руба», был проведен дериватографический анализ его в виде тонкодисперсного порошка и щебня.

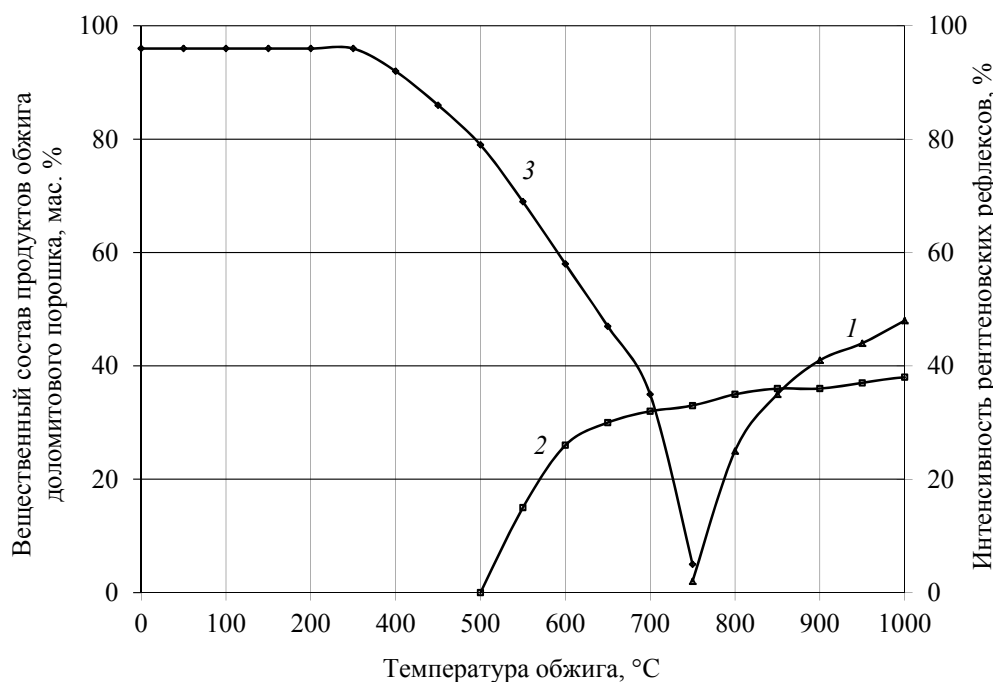


Рис. 1. Изменение интенсивности фаз при термической обработке порошка доломита:
1 – CaO, 2 – MgO, 3 – CaCO₃·MgCO₃

Термогравиметрическим анализом пробы порошка доломита регистрируются два эндотермических эффекта. Первый эффект отмечается в интервале 400–750°C и носит кооперативный характер, так как связан с разложением доломита на индивидуальные карбонаты и диссоциацией MgCO₃, начинающейся при 500°C. Второй эндотермический эффект при температуре 750°C связан с термической диссоциацией карбоната кальция.

На рис. 1 показано изменение интенсивности рефлексов фаз на рентгенограммах, образующихся при термической обработке порошка доломита.

При обжиге доломита в виде щебня процесс диссоциации CaCO₃ протекает с меньшей интенсивностью ввиду малой теплопроводности доломита и больших диффузионных торможений на пути эвакуации углекислого газа в плотной среде. Поэтому для снижения температуры обжига доломита сырье целесообразно использовать молотым.

Обжиг доломитового щебня проводился при температурах 900–1100°C. Результаты изучения химического состава обожженного доломита приведены в табл. 3, а минералогический состав – в табл. 4.

При расчете минералогического состава принималось во внимание, что сначала образуется CaO·Al₂O₃, а затем – 2CaO·Fe₂O₃ и 2CaO·SiO₂ за счет взаимодействия оксида кальция с примесями, входящими в состав доломита.

Таблица 3

Химический состав обожженных доломитов

Температура обжига, °C	П.п.п., %	CaO расч.	CaO эксп.	MgO расч.	MgO эксп.	Проч.
900	4,88	51,8	47,2	37,1	36,9	6,22
1000	0,64	51,9	50,3	37,2	37,0	10,26
1100	0,2	52,4	50,9	37,3	37,0	10,10

Анализ данных табл. 3 и 4 позволяет утверждать, что полученные продукты обжига содержат гидравлически активные минералы в виде силикатов и алюминатов кальция, поэтому свойства доломитового клинкера будут зависеть от способности этих минералов к гидратации.

Таблица 4

Минералогический состав продуктов обжига доломитов

Оксиды, минералы	Содержание, мас. %, после термообработки	
	при 900°C	при 1000°C
CaCO ₃	10,92	1,36
CaO	41,37	48,97
MgO	36,35	37,95
CaO·Al ₂ O ₃	0,64	0,67
2CaO·Fe ₂ O ₃	2,55	2,67
2CaO·SiO ₂	7,86	8,23
Прочее	0,31	0,15
Сумма	100,0	100,0

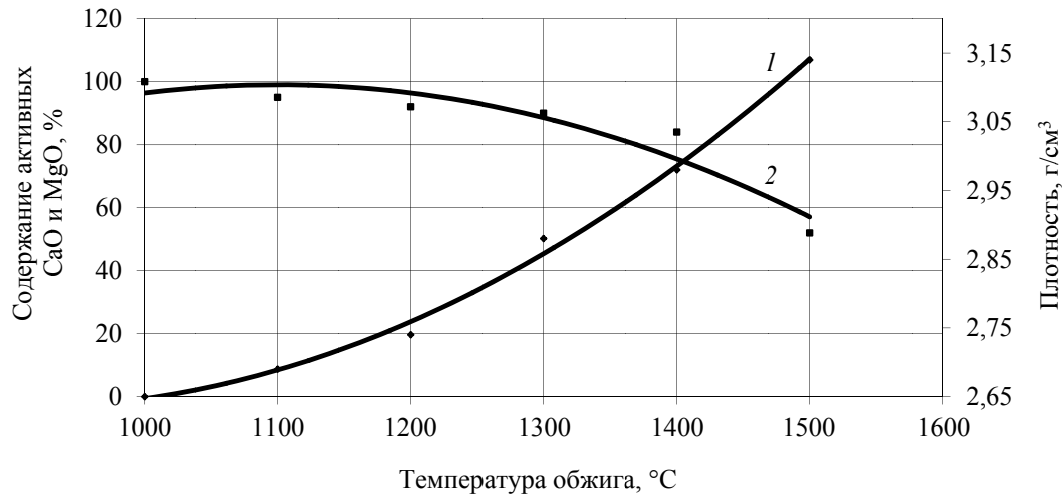


Рис. 2. Влияние температуры обжига на свойства доломита:
1 – плотность; 2 – активность

Кроме того, в обожженном доломите склонность к рассыпанию доломитового клинкера дополняется гидратацией присутствующего в нем свободного СаО [10–11]. Поэтому было проведено систематическое исследование по изучению влияния температуры термообработки на устойчивость клинкера к гидратации.

Установлено, что с повышением температуры обжига доломита с 1000 до 1600°C содержание в нем активных СаО и MgO по отношению к воде падает (ГОСТ 22688–77), а плотность клинкера повышается (рис. 2).

Однако даже после прокаливания доломита при 1600°C его взаимодействие с водой приводит к разрушению образцов огнеупорного материала. Исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации осуществлялось при длительном хранении при комнатной температуре (табл. 5).

анализ и исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации позволяют считать, что огнеупорные изделия, изготовленные на его основе, также будут склонны к гидратации при хранении в воздушных условиях.

Для подтверждения полученных экспериментальных данных были исследованы минеральный состав и структура доломитовых образцов на полированных шлифах в отраженном свете. Для этого обожженный доломит (1450 и 1600°C) измельчали в шаровой мельнице до размера зерен менее 0,5 мм, увлажняли раствором полифосфата натрия плотностью 1,40 г/см³, вводимого в количестве 3–7% по сухой массе, а затем из смеси под давлением 50 МПа прессовали брикеты диаметром 20 мм и высотой 30 мм. Брикеты обжигали при температуре 1100°C и выдержке 0,5 ч. Микроструктура брикетов приведена на рис. 3 и 4.

Таблица 5
Устойчивость обожженного доломита к гидратации

Температура обжига, °C	Начало разрушения		Полное разрушение	
	Сутки	Прирост массы, %	Сутки	Прирост массы, %
1450	2	1,8	6	10,0
1500	2	0,6	16	6,4
1550	2	0,2	19	6,5
1600	5	2,5	21	3,5

Как видно из табл. 5, устойчивость обожженного доломита к гидратации с увеличением температуры обжига растет незначительно, что обусловлено снижением реакционной способности оксида кальция. Качественный фазовый

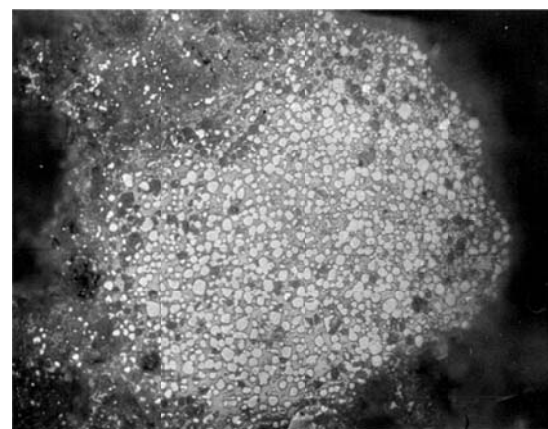


Рис. 3. Микроструктура брикета из средней пробы доломита, обожженного при 1450°C: светлые зерна – известь; темные – периклаз; увеличение 300 : 1

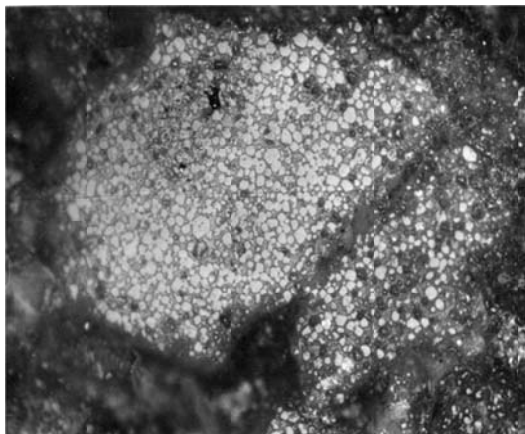


Рис. 4. Микроструктура брикета из средней пробы доломита, обожженного при 1600°C: светлые зерна – известь; темные – периклаз; увеличение 300 : 1

В целом брикеты из доломита, обожженного при 1450 и 1600°C, характеризуются спеченными сростками зерен периклаза размером

0,020–0,025 мм и извести, установленными микрорентгеноспектральным анализом. Мелкие изометрические зерна периклаза равномерно распределены между зернами извести.

По минералогическим и структурным особенностям оба образца практически аналогичны. Исследованные образцы при дальнейшем хранении в течении 30 суток при комнатной температуре покрывались трещинами вследствие замедленной гидратации присутствующего в термообработанном доломите активного оксида кальция [12].

Заключение. На основании вышеизложенного можно заключить, что получение доломитового огнеупорного материала описанным выше методом неперспективно из-за гидратации обожженного материала, что диктует необходимость химического связывания свободного CaO с переводом его при термической обработке в тугоплавкие соединения. Такое направление станет следующим этапом наших дальнейших исследований.

Литература

1. Хомич П. З., Карпук В. В. Ресурсы твердых полезных ископаемых Беларуси и первоочередные объекты для инвестиций // Горный журнал. 2003. № 7. С. 33–35.
2. Митрофанов Г. П. Добыча сырья для производства пылевидных известковых материалов // Горный журнал. 2003. № 7. С. 20–22.
3. Виноградов С. Г. Доломиты // Оценка месторождений при поисках и разведках. Вып. 17. М.: Геолтехиздат, 1961. 173 с.
4. Кинд В. А., Окорочков С. Д. Строительные материалы. М.: Госстройиздат, 1984. 243 с.
5. Misra A. K., Chandrawat M. P. Magnesium oxy-chloride cement from partially calcined dolomite // Res. and Ind. 1990. No. 5. P. 127–129.
6. Бикбау М. Я. Строительные материалы и изделия на основе высокопрочного магниезиального вяжущего из доломитового сырья // Строительные материалы. 1997. № 5. С. 3–5.
7. Пащенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев: Вища школа, 1985. 440 с.
8. Вайвад А. Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Зинатне, 1971. 332 с.
9. Брон В. А., Харитонов С. Г. Технологические испытания доломита Лисьегогорского месторождения // Огнеупоры. 1976. № 8. С. 34–37.
10. Гропянов В. М., Кабаргин С. Л. Способ изготовления неформованных огнеупоров из клинкеров, содержащих свободную известь и связка-пластификатор для его осуществления: пат. 2159220 Российская Федерация: МКИ⁷ С 04 В 35/057, С 04 В 35/22, заявл. 05.05.1999, опубл. 20.11.2000.
11. Гропянов В. М. Способ изготовления плотноспеченного клинкера из высокочистого карбонатного сырья: пат. 2068822 Российская Федерация: МКИ⁷ С 04 В 35/03, заявл. 27.06.1991, опубл. 10.11.1996.
12. Некрасова Г. Н., Щур С. Н. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента на скорость связывания свободного оксида кальция в доломитовом клинкере // Актуальные проблемы природо-научных, технических и гуманитарных наук: сб. науч. работ аспиранта. Мазыр, 1998. С. 51–53.

References

1. Khomich P. Z., Karpuk V. V. Resources of solid minerals of Belarus and priority objects for investment. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2003, no. 7, pp. 33–35 (In Russian).
2. Mitrofanov G. P. Extraction of raw materials for the production of pulverized lime materials. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2003, no. 7, pp. 20–22 (In Russian).
3. Vinogradov S. G. The dolomites. *Otsenka mestorozhdeniy pri poiskakh i razvedkakh. Vyp. 17* [Evaluation of deposits during prospecting and exploration. Issue 17]. Moscow, Geoltekhizdat Publ., 1961. 173 p. (In Russian).

4. Kind V. A., Okorokov S. D. *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials]. Moscow, Gosstroyizdat Publ., 1984. 243 p.
5. Misra A. K., Chandrawat M. P. Magnesium oxy-chloride cement from partially calcined dolomite. *Res. and Ind.*, 1990, no. 5, pp. 127–129.
6. Bikbau M. Ya. Building materials and products based on high-strength magnesia binder of dolomite raw materials. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 1997, no. 5, pp. 3–5 (In Russian).
7. Pashchenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya Ye. A. *Vyazhushchiye materialy* [Acrylic materials]. Kiev, Vishcha shkola Publ., 1985. 440 p.
8. Vayvad A. Ya. *Magnezial'nyye vyazhushchiye veshchestva* [Magnesian astringents]. Riga, Zinatne Publ., 1971. 332 p.
9. Bron V. A., Kharitonov S. G. Technological tests of the dolomite of the Lisyegorsk deposit. *Ogneupory* [Refractories], 1976, no. 8. pp. 34–37 (In Russian).
10. Gropyanyov V. M., Kabargin S. L. *Sposob izgotovleniya neformovannykh ogneuporov iz klinkerov, soderzhashchikh svobodnyuyu izvest' i svyazka-plastifikator dlya yego osushchestvleniya* [The method of manufacturing unshaped refractories from clinkers containing free lime and a binder-plasticizer for its implementation]. Patent RF, no. 2159220, 2000.
11. Gropyanyov V. M. *Sposob izgotovleniya plotnospechennogo klinkera iz vysokochistogo karbonatnogo syr'ya* [Method of manufacturing densely-sintered clinker from high-purity carbonate raw materials]. Patent RF, no. 2068822, 1996.
12. Nekrasova G. N., Shchur S. N. Influence of the type of silica-containing component on the rate of binding of free calcium oxide in the dolomite clinker. *Aktual'nyye problemy pryrodaznauchnykh, tekhnichnykh i gumanitarnykh nauk: zb. nauk. robot aspirantov* [Actual problems of nature-study, technical and humanitarian sciences: Collection of scientific works of aspirants]. Mazyr, 1998, pp. 51–53 (In Russian).

Информация об авторах

Некрасова Галина Николаевна – старший преподаватель кафедры инженерно-педагогического образования. Мозырский государственный педагогический университет им. И. П. Шамякина (247760, г. Мозырь, ул. Студенческая, 28, Республика Беларусь). E-mail: gala-nekrasova@yandex.ru

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.by

Information about the authors

Nekrasova Galina Nikolayevna – Senior Lecturer, the Department of Engineering and Pedagogical Education. Mozyr State Pedagogical University named after I. P. Shamyakin (28, Studencheskaya str., 247760, Mozyr, Republic of Belarus). E-mail: gala-nekrasova@yandex.ru

Kuzmenkov Dmitriy Mikhaylovich – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.by

Поступила 09.04.2018