

*Д-р техн. наук Г. Н. Шабанова,  
канд. техн. наук В. В. Тараненкова, С. С. Дяков, Е. Д. Кузьменков  
(НТУ «Харьковский политехнический институт»  
г. Харьков, Украина)*

## **Влияние некоторых щелочных добавок на первую ступень разложения доломита**

### **Введение**

В настоящее время активно ведется поиск новых технологических решений, которые обеспечивают более низкие параметры обжига сырьевых материалов. Доломитовые породы — один из наиболее распространенных в Украине видов минерального сырья. Суммарные запасы месторождений доломита, расположенных на территории Украины, составляют около 670 млн т. При этом необходимо отметить, что государственным балансом запасов учитываются только месторождения для металлургии, запасы которых составляют 60 % от общих запасов Украины.

Дешевый и доступный доломит является достойной альтернативой магнезиту (месторождения которого отсутствуют в Украине) при производстве магнезиальных вяжущих. Традиционно магнезиальное вяжущее получают из магнезита или доломита путем их обжига и получения каустического продукта, который затворяется хлоридами или сульфатами магния [1]. Вместе с тем, до настоящего времени не удавалось получать высококачественное вяжущее на основе каустического доломита. На наш взгляд, это связано с выбором таких температур обжига, при которых наряду с оксидом магния образуется свободный оксид кальция. При затворении такого вяжущего свободный СаО реагирует с раствором хлорида магния и процесс твердения сопровождается резким увеличением материала в объеме и выделением тепла, и, как следствие, структура материала получается пористой и непрочной. Таким образом, наличие в доломитовом вяжущем даже 0,3—0,5 мас. % свободной извести резко снижает его прочностные характеристики.

Известный способ получения магнезиального вяжущего предусматривает дробление доломита на куски различных размеров с последующим обжигом до полной декарбонизации магнезиальной составляющей и помолом продукта обжига. Такая

технология получения магнезиального вяжущего не всегда обеспечивает оптимальный режим обжига и образование достаточного количества активного оксида магния, влияющего на прочность вяжущего. С целью повышения активности вяжущего за счет интенсификации процесса обжига авторами [2—4] предлагается 2-стадийная термообработка дробленого доломитового сырья путем нагревания его сначала до 450—550 °С в течение 20—120 мин, а затем до 600—720 °С в течение 5—25 мин. При этом заметно возрастает активность получаемого вяжущего, однако присутствие в вяжущем свободного оксида кальция в количестве 3 мас. % и более существенно снижает его качество, связывая в процессе твердения значительную массу солевого затворителя доломитового вяжущего — бишофита, что приводит к торможению реакции гидратации оксида магния и потере прочности цементного камня, а в последующие сроки твердения вызывает появление высолов на поверхности изделий.

Из литературы [5] известно, что щелочесодержащие добавки могут существенно влиять на первую стадию декарбонизации доломита, а именно — ускорять разложение  $MgCO_3$  на  $MgO$  и  $CO_2$ . Исследователями было изучено влияние только  $NaCl$  на процесс декарбонизации, поэтому возникает необходимость проверки влияния других щелочных соединений.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния натрийсодержащих добавок  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  на температуру первой ступени разложения доломита Еленовского месторождения и свойства полученного доломитового вяжущего.

## Экспериментальная часть

В данной работе для получения каустического доломита использовали доломит ПАО «Докучаевский флюсо-доломитовый комбинат» (г. Докучаевск, Донецкая обл.). Комбинат разрабатывает крупнейшее в Европе Еленовское, а также Стыльское месторождения известняков и доломитов. Химический состав использованного доломита (в мас. %):  $CaO$  — 34,40;  $MgO$  — 17,60;  $SiO_2$  — 0,77;  $Al_2O_3$  — 0,50;  $Fe_2O_3$  — 0,29;  $\Delta m_{\text{прк}}$  — 46,44.

Добавки  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  и  $Na_2SO_4$  вводились в необожженный доломит в количестве 0,5—2,0 мас. %.

Как затворитель использовали раствор природного минерала бишофита Новоподольского месторождения (Черниговская обл.) плотностью 1,2 г/см<sup>3</sup> следующего состава (в мас. %):  $MgCl_2$  — 36,20;  $CaSO_4$  — 0,05;  $KCl$  — 0,31;  $NaCl$  — 0,59.

Обжиг доломита осуществляли в лабораторной муфельной печи. Для идентификации продуктов разложения использовали рентгенографический и дифференциально-термический методы физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $\text{Cu-K}_\alpha$ ), дифференциально-термический анализ (до  $1000^\circ\text{C}$ , скорость подъема температуры  $13^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) — на дериватографе Q-1500D системы F. Paulik — J. Paulik — L. Erdey.

Расчет энергии активации первой стадии разложения доломита производили в соответствии с методикой, изложенной в [6].

Физико-механические свойства полученного доломитового вяжущего исследовали с привлечением методики малых образцов М. И. Стрелкова [7].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные рентгенофазового анализа необожженного доломита. Как свидетельствуют полученные результаты, на рентгенограмме наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие доломиту  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ( $d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,444; 1,789; 1,8057; 2,017; 2,194; 2,886; 3,698$ ) и кальциту  $\text{CaCO}_3$  ( $d \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,517; 1,626; 1,912; 2,095; 2,442; 3,035; 3,857$ ).

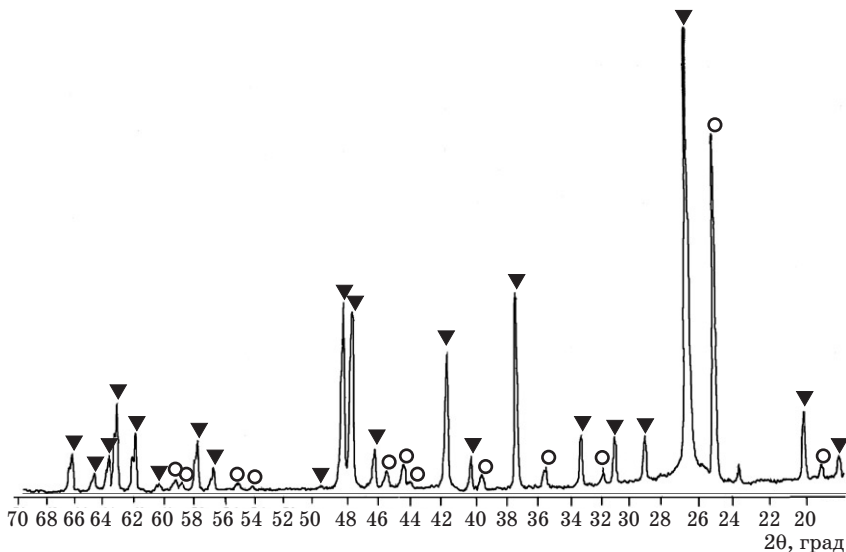


Рис. 1. Рентгенограмма необожженного доломита: ▼ —  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ○ —  $\text{CaCO}_3$

На дериватограмме доломита (рис. 2) наблюдаются два эндоэффекта при температуре 820 и 960 °С: первый эндоэффект соответствует разложению доломита и диссоциации  $\text{MgCO}_3$ , а второй — соответственно  $\text{CaCO}_3$  [8]. Таким образом, основными минералами исследуемого доломита Еленовского месторождения являются доломит и кальцит.

Установлено, что оптимальная температура первой ступени разложения доломита составляет 700 °С. Предел прочности при сжатии полученного доломитового вяжущего, затворенного раствором бишофита, после трех суток твердения составил 85 МПа, после 28 суток — 92 МПа.

На рис. 3—5 представлены дериватограммы доломита с добавкой  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Как видно из представленных результатов, в присутствии натрийсодержащих добавок температура первого эндоэффекта, отвечающего разложению доломита и диссоциации  $\text{MgCO}_3$ , существенно снижается. На дериватограмме доломита с добавкой  $\text{NaCl}$  (рис. 3) этот эндотермический эффект наблюдается при температуре 750 °С, с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис. 4) — при температуре 720 °С, с добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис. 5) — при 780 °С. По-нашему мнению, перераспределение ионов в кристаллической решетке в присутствии солей натрия определяет кинетику разложения доломита.

Установлено, что наибольшее влияние на степень разложения доломита оказывает  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а наименьшее —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Температура первого эндоэффекта в присутствии добавки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 100 °С меньше по сравнению с бездобавочным доломитом, что позволяет снизить базовую температуру обжига от 700 до 600 °С.

В связи с вышесказанным температура 600 °С была выбрана в качестве базовой для дальнейших исследований. Потери при прокаливании доломита, обожженного при температуре 600 °С в течение 2 ч, составили: с добавкой  $\text{NaCl}$  — 7,97 мас. %, а с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — 5,68 мас. %. Данный факт свидетельствует о недостаточной степени разложения доломита, содержащего эти добавки. Потери при прокаливании обожженного при этих же условиях доломита с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составили 19,06 мас. % (для сравнения —  $\Delta m_{\text{прк}}$  чистого доломита, обожженного при температуре 700 °С с выдержкой в течение 2 ч, составляют 18,3 мас. %). Образование в каустическом доломите с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  достаточного количества  $\text{MgO}$  и отсутствие свободного оксида кальция подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 6).

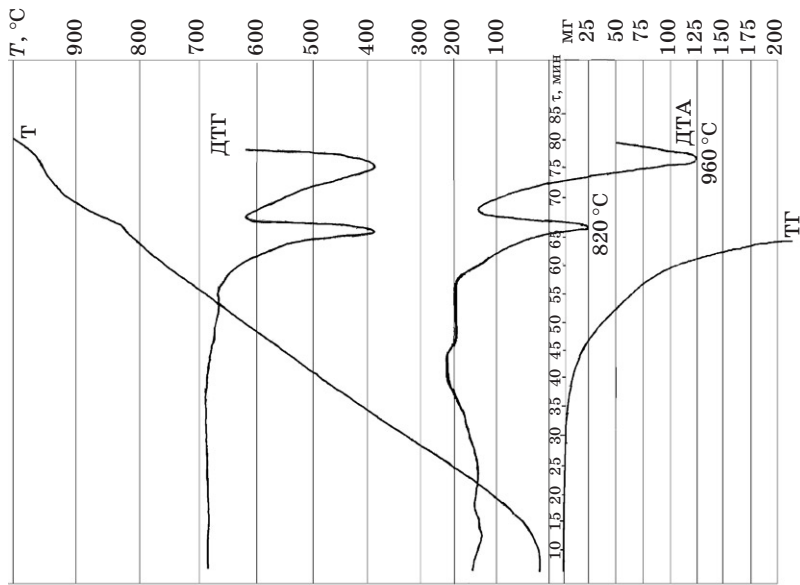


Рис. 2. Дериватограмма доломита

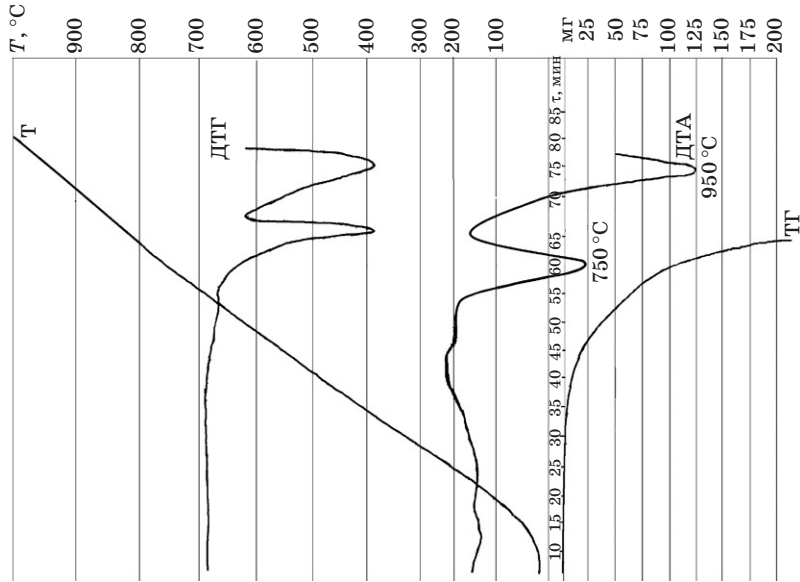


Рис. 3. Дериватограмма доломита с добавкой NaCl

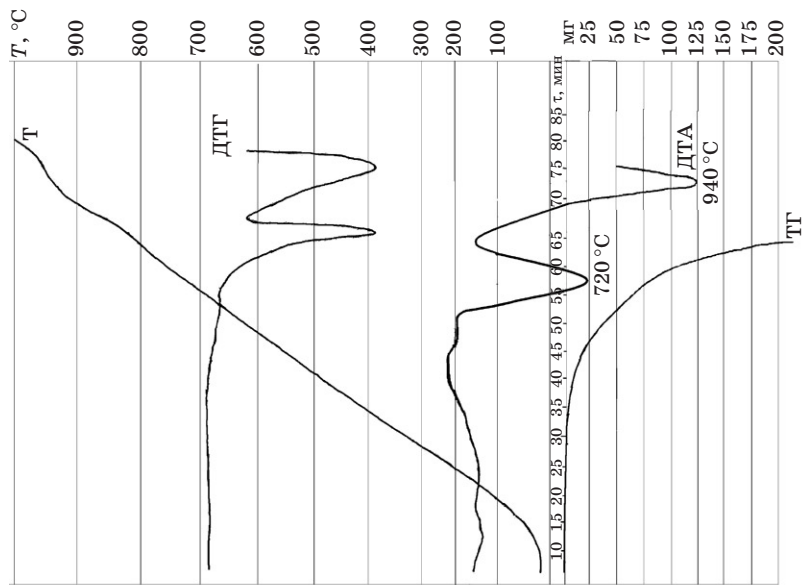


Рис. 4. Деривагограма доломита с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

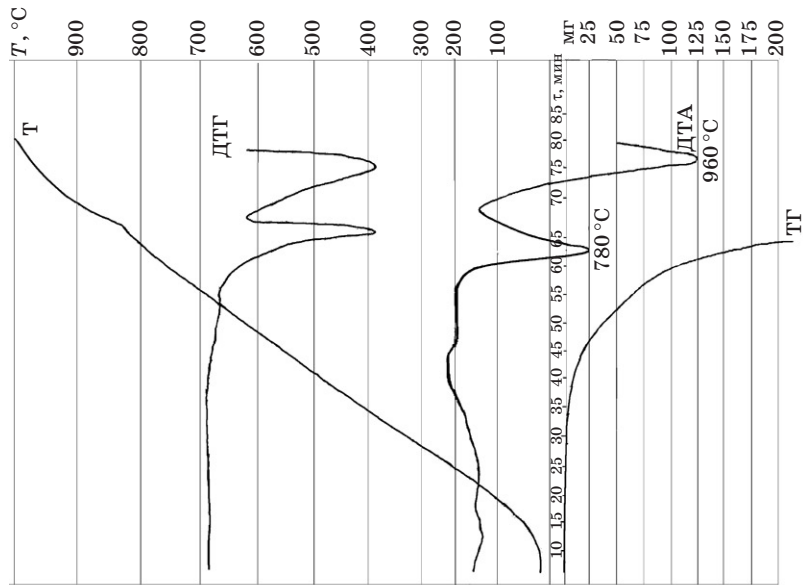


Рис. 5. Деривагограма доломита с добавкой  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Кроме того, значительное снижение энергозатрат показали исследования энергии активации первой ступени разложения доломита (первый эндотермический эффект) (см. рис. 2 и 4).

Расчетами, выполненными в соответствии с [6], установлено, что энергия активации процесса удаления 1 моля  $\text{CO}_2$  из  $\text{MgCO}_3$  без добавок составляет:  $E_1 = 81,2$  кДж/моль, а энергия активации процесса удаления 1 моля  $\text{CO}_2$  из  $\text{MgCO}_3$  с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $E_2 = 53,3$  кДж/моль, т. е. энергия активации процесса удаления 1 моля  $\text{CO}_2$  из  $\text{MgCO}_3$  с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1,5 раза меньше, чем из чистого доломита.

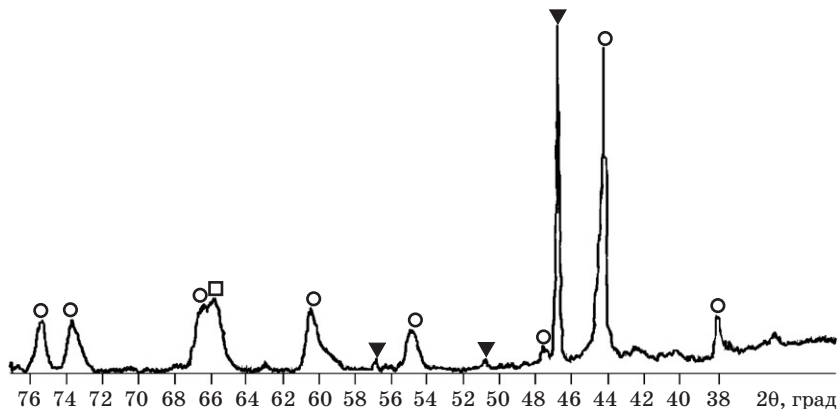


Рис. 6. Рентгенограмма обожженного доломита с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

□ —  $\text{MgO}$ , ○ —  $\text{CaCO}_3$ , ▼ —  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

В таблице приведены физико-механические свойства доломитового вяжущего, полученного при различных температурах обжига (без добавки и с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Установлено, что после 1 суток твердения предел прочности при сжатии образцов доломитового вяжущего, обожженного с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , составляет 32 МПа, а на 28 суток — 96 МПа, что даже несколько превышает характеристики образцов на каустическом доломите без добавок.

Таблица

Физико-механические свойств образцов доломитового вяжущего

Каустический доломит, обожженный	В/Ц	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа в возрасте			
		начало	конец	1 сутки	3 суток	7 суток	28 суток
Без добавки	0,42	Не определяли		65	85	88	92
С добавкой $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,42	4-30	5-05	32	71	92	96

Таким образом,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  является оптимальной добавкой (из опробованных натрийсодержащих добавок —  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) для ускорения процесса декарбонизации на первой стадии разложения доломита при получении высокопрочного доломитового вяжущего.

### Заключение

Установлено, что наибольшее влияние на первую стадию декарбонизации доломита, а именно, на разложение  $\text{MgCO}_3$ , оказывает добавка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , что позволяет снизить температуру обжига на  $100^\circ\text{C}$  и существенно уменьшить энергозатраты на получение каустического продукта. Рассчитано, что энергия активации процесса удаления 1 моля  $\text{CO}_2$  из  $\text{MgCO}_3$  с добавкой  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 1,5 раза меньше, чем из бездобавочного доломита. Прочность при сжатии образцов доломитового вяжущего, полученного из обожженного с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  каустического доломита, к трем суткам твердения достигает 71 МПа, а к 28 суткам — 96 МПа, что даже несколько превышает характеристики образцов на бездобавочном каустическом доломите. В результате проведенных исследований разработана энергосберегающая технология высокопрочного доломитового вяжущего.

### Библиографический список

1. Тараненкова В. В. Перспективы получения магнезиальных вяжущих на основе минеральных ресурсов Украины / [В. В. Тараненкова, Г. Н. Шабанова, А. Л. Смаль, Е. Д. Кузьменков] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов : междунар. науч.-техн. конф., 22—23 нояб. 2012 г. : сб. матер. в 2 ч. — Минск : БГТУ, 2012. — Ч. 1. — С. 31—34.
  2. А. с. 172217 СССР, МПК С 04b, Кл. 80b, 4<sub>91</sub>. Способ получения магнезиального вяжущего / В. Н. Богомолов, Л. И. Дворкин (СССР). — № 870603/29-14; заявл. 13.12.1963 ; опубл. 22.06.1965, Бюл. № 12.
  3. Пат. 2063937 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 04 В 9/00. Способ получения вяжущего из дробленого доломитового сырья / Бикбау М. Я., Фридман И. Я., Абросимова Е. А., Полагаева Н. И. ; заявитель и патентообладатель АО «ИМЭТ». — № 93026305/33 ; заявл. 20.05.1993 ; опубл. 20.07.1996.
  4. Пат. 2158241 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 04 В 9/00. Способ получения каустического доломита / Бикбау М. Я. ; заявитель и патентообладатель ОАО «ИМЭТ». — № 98100788/03 ; заявл. 15.01.1998 ; опубл. 27.10.2000.
  5. Пащенко О. О. В'язучі матеріали / О. О. Пащенко, В. П. Сербін, О. О. Страчевська. — К. : Вища шк., 1995. — 416 с.
  6. Зубехин А. П. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А. П. Зубехин, В. И. Страхов, В. Г. Чеховский. — СПб. : Синтез, 1995. — 189 с.
  7. Бутт Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. — М. : Высш. шк., 1973. — 504 с.
  8. Термический анализ минералов и горных пород / [Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л.]. — Л. : Недра, 1974. — 399 с.
- Рецензент к. т. н. Чаплянко С. В.*