

Г. Н. Некрасова, М. И. Кузьменков, М. Л. Лешкевич, М. М. Драбович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛОМИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ГРАЛЕВО»

В статье приведено физико-химическое исследование доломита месторождения «Гралево» Витебской области. Изучено влияние температуры термообработки доломита на устойчивость клинкера к гидратации. Рассмотрены перспективы его использования с целью получения современных огнеупорных материалов.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, доломит, химический состав, физико-химические показатели, минералогический состав.

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 высокой температуре и агрессивным расплавам обуславливают широкое применение доломитовых огнеупоров во многих промышленно-развитых странах для футеровок различных тепловых аппаратов металлургической и строительной промышленности. Поэтому перспективным представляется разработка современных видов огнеупорных материалов на основе местного доломитового сырья.

Главным объектом исследования являлся доломит месторождения «Гралево» Витебской области. Разведанные запасы месторождения на 1999 г составляли более 900 000 тыс. тонн.

Доломит является осадочной карбонатной горной породой, сложенной минералом доломитом, и представляет собой двойную углекислую соль кальция и магния. Кристаллохимическая формула – $\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$.

Доломиты месторождения «Гралево» по данным инженерно-геологических изысканий представляют собой не монолитные массивные

горные породы, сложенные из отдельных пластов мощностью от 0,05 м до 0,4 м. Пласты имеют поры, пустоты и трещины. Все это обуславливает большую разрыхляемость породы. Доломиты в основном серого и желтовато-серого цвета, сильно трещиноватые и кавернозные, частично кремненные. Размер каверн изменяется от нескольких десятых мм до 4–5 мм. Выполнены они, как правило, доломитовой мукой, реже кристаллами и друзами кальцита. Доломиты перекристаллизованы и чаще всего имеют тонко- и мелкозернистую структуры, иногда среднезернистую структуру. Порода на 96–99 % состоит из кристаллов доломита ромбоэдрической, реже неправильно ромбоэдрической формы. Размер зерен колеблется от 0,01 до 0,5 мм и чаще всего составляет 0,03–0,1 мм. Контур зерен четкий, прямолинейный. Кристаллы обычно загрязнены мельчайшими перлитовыми включениями, которые чаще всего скапливаются в центре зерна. Вокруг отдельных зерен наблюдаются тонкие рамочки новообразований доломита. Пространство между кристаллами занято глиняным веществом зеленовато-бурого цвета. Иногда между зернами доломита наблюдаются мелкие (до 0,5 мм) сферолитоподобные выделения халцедона. Редки включения алевритовых зерен кварца и полевого шпата, нитеобразные включения битуминизированного и углистого органического вещества. Наблюдаются единичные зерна пирита, гидроксидов железа, фосфата, циркона, ильменита, слюды.

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 (масс. %) CaO к сумме оксидов SiO₂ и R₂O₃, составляет 14,1. Массовое соотношение CaO : MgO \cong 1,5.

Химический состав доломитов месторождения «Гралево» представлен в таблице 1.

Таблица 1. – Химический состав доломитов

<i>Оксиды (соли)</i>	<i>Количество, масс. %</i>	<i>Наиболее характерные значения, %</i>	<i>Среднее значение</i>
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

Продолжение таблицы 1

MnO	0–0,11	0–0,05	0,02
п.п.п.	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 показывает химический анализ доломитов месторождения «Гралево», содержание основного компонента в нем составляет 93–96 %; MgO – 20,5 %.

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

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

Таблица 2. – Физико-химические показатели доломита

Наименование показателей	Единица измерения	Норма
Химический состав, масс. %:		
MgO	%	не менее 19
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃		не более 5
Плотность	г/см ³	2,8
Объемная масса	г/см ³	2,32–2,52
Водопоглощение	%	2,0–3,0
Пористость	%	5–7
Предел прочности при сжатии (щебень)	МПа	40–80
Морозостойкость (щебень)	цикл	25–50
Цвет		серый

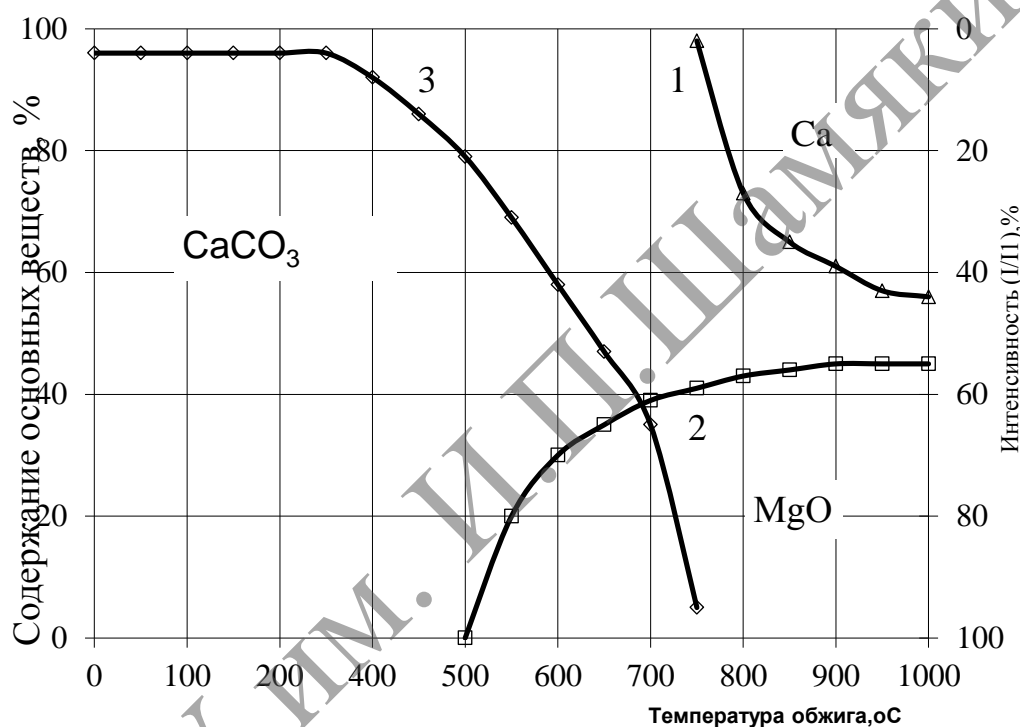
Данные рентгенофазового анализа доломита показали, что основу исходного сырья составляет доломит и кальцит. На дифрактограмме, кроме рефлексов, соответствующих карбонатным минералам, присутствует рефлекс, характерный для α-кварца.

Термогравиметрическим анализом пробы доломита установлено два эндотермических эффекта, характерных для доломитовых пород. Первый эндотермический эффект отмечается при температуре 770–850 °С, обусловлен разложением доломита на MgCO₃ и CaCO₃, причем MgCO₃ в момент своего образования диссоциирует на MgO и CO₂, что подтверждается эндотермическим минимумом при 810 °С. Второй эндотермический эффект

при температуре 860–960 °С с минимумом при 940 °С характеризует термическую диссоциацию карбоната кальция.

Как известно, главным недостатком обожженного доломита как сырья для изготовления огнеупорных изделий является склонность к рассыпанию вследствие гидратации присутствующего в нем свободного СаО. В данной работе проведены систематические исследования по изучению влияния температуры термообработки доломита на устойчивость клинкера к гидратации.

Обжиг доломита проводили при температурах 900–1600 °С. Изменение интенсивности фаз при термической обработке порошка доломита представлены на рисунке 1.



1 – СаО, 2 – MgO, 3 – СаСО₃·MgCO₃

Рисунок 1. – Изменение интенсивности фаз при термической обработке порошка доломита

Результаты изучения минералогического состава доломита приведены в таблице 3. При расчете минералогического состава принималось, что сначала образуется СаО·Al₂O₃, а затем – 2СаО·Fe₂O₃ и 2СаО·SiO₂.

Таблица 3. – Минералогический состав обожженных доломитов

Оксиды, минералы	мас. %	
	900°С	1000°С
СаСО ₃	10,92	1,36
СаО	41,37	48,97
MgO	36,35	37,95

Продолжение таблицы 3

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
Сумма	100,0	100,0

Анализ данных таблицы 3 позволяет утверждать, что полученные продукты обжига содержат некоторое количество гидравлических минералов в виде силикатов и алюминатов, поэтому свойства доломитового клинкера будут зависеть от способности этих минералов к гидратации. Для предотвращения этого явления ряд авторов предлагают обжигать доломит при высоких температурах [2], [3].

Проведенные нами исследования показывают, что, действительно, с повышением температуры обжига доломита 1000–1500 °С, содержание в нем суммы (CaO + MgO), активных по отношению к воде, падает, а плотность клинкера повышается [4]. Однако, даже после прокаливания доломита при 1600 °С его взаимодействие с водой приводит к разрушению образцов огнеупорного материала. Исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации осуществлялось при длительном хранении при комнатной температуре (таблица 4).

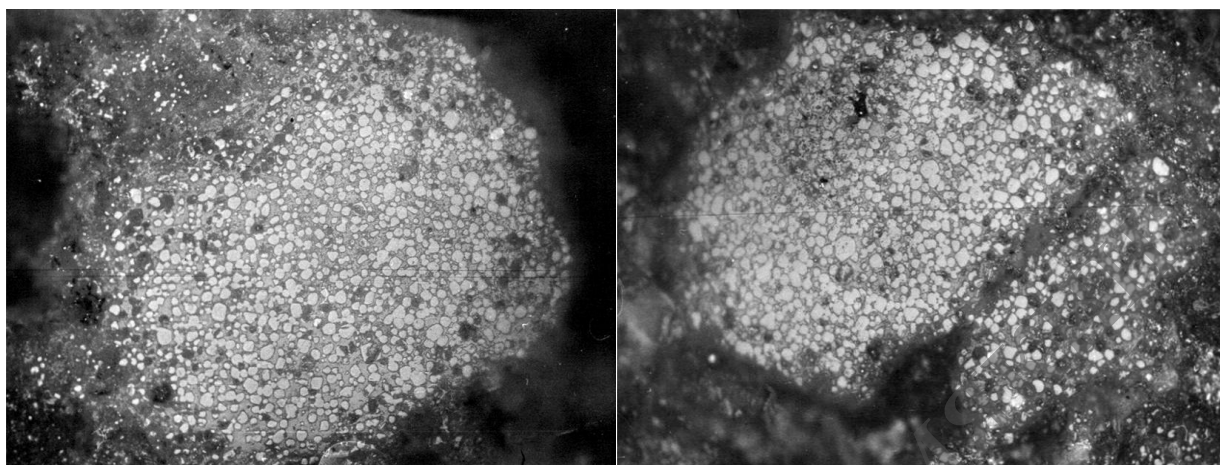
Таблица 4. – Устойчивость обожженного доломита к гидратации

Температура обжига	Начало разрушения		Полное разрушение	
	сутки	увеличение массы, %	сутки	увеличение 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 показывают данные таблицы 4, устойчивость обожженного доломита к гидратации с увеличением температуры обжига увеличивается незначительно, что обусловлено замедленной гидратацией присутствующего в термообработанном доломите активного оксида кальция. Качественный фазовый анализ и исследование устойчивости обожженного доломита к гидратации позволяют предположить, что 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 °С и 1600 °С) измельчали в шаровой мельнице до размера зерен менее 0,5 мм, увлажняли раствором полифосфата натрия плотностью 1,40 г/см³, вводимого в количестве 6 % 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 °С и выдержке 0,5 часа. Микроструктура брикетов приведена на рисунке 2.



а

б

**а) обожженный при 1450°С и б) обожженный при 1600°С:
светлые зерна – известь; темные – периклаз, увеличение 300**

Рисунок 2. – Микроструктура брикета из средней пробы доломита

В целом, брикеты из доломита, обожженного при 1450 °С и 1600 °С характеризуются спеченным сростком зерен периклаза размером 0,02–0,025 мм и извести. 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 дней в воздушных условиях покрывались трещинами.

Выводы. Таким образом, приведенные данные подтверждают ранее сделанные выводы о наличии в доломите активного СаО, обуславливающего гидравлическую активность обожженного доломита, а следовательно незначительные сроки хранения готового изделия.

На основании вышеизложенного можно заключить, что получение доломитового огнеупорного материала по этому направлению неприемлемо, во-первых: из-за гидратации обожженного материала; во-вторых, из-за недостаточного количества топливно-энергетических ресурсов в Республике Беларусь, поэтому наиболее целесообразным является метод химического связывания в процессе одностадийного обжига свободного СаО кремнеземсодержащими компонентами в тугоплавкие соединения.

Список основных источников

1. Виноградов, С. Г. Оценка месторождений при поисках и разведках / С. Г. Виноградов. – М. : Геолтехиздат, 1961. – Вып. 17 : Доломиты. – 173 с.

2. Непша, А. В. Конвертерные смолодолмитовые огнеупоры / А. В. Непша. – М. : Metallurgiya, 1967. – 124 с.

3. Брон, В. А. Технологические испытания доломита Лисьегогорского месторождения / В. А. Брон, С. Г. Харитонов // Огнеупоры. – 1976. – № 8. – С. 34–37.

4. Некрасова, Г. Н. Влияние вида кремнеземсодержащего компонента на скорость связывания свободного оксида кальция в доломитовом клинкере / Г. Н. Некрасова, С. Н. Щур // Актуальные проблемы прирорознаўчых, тэхнічных і гуманітарных навук : зб. навук. работ аспірантаў / пад рэд. В. В. Валетава. – Мазыр : МазДПІ імя Н. К. Крупскай, 1998. – С. 51–53.

**Galina Nekrasova, Mikhail Kuzmenkov, Michael Leshkevich,
Maksim Drabovich**

PHYSICAL AND CHEMICAL RESEARCH OF DOLOMITE IN GRALEVO FIELD

Summary. The physical and chemical research of dolomite in Gralevo field in Vitebsk region is given in article. Influence of temperature of heat treatment of dolomite on resistance of clinker to hydration is studied. The prospects of his use for the purpose of receiving modern fire-resistant materials are considered.

Keywords: fire-resistant materials, dolomite, chemical composition, physical and chemical indicators, mineralogical structure.