

УДК 666.962.3

ДОБАВКИ-ИНТЕНСИФИКАТОРЫ ОБЖИГА ДОЛОМИТА

А.В. Носов, Т.Н. Черных, Л.Я. Крамар

В работе представлены результаты исследований влияния различных добавок-интенсификаторов на изменения фазового состава доломита при нагреве методом рентгенофазового анализа. Выявлено, что при использовании добавок, способных с составляющими доломита вступать в ионно-обменные реакции, происходит значительное замедление кристаллизации новообразований вследствие дестабилизации кристаллической решетки доломита. Установлено, что наиболее эффективными интенсификаторами обжига являются добавки, способные образовывать расплав до декарбонизации $MgCO_3$ и сохраняющие жидкую фазу до полного окончания этого процесса.

Ключевые слова: доломит, доломитовое вяжущее, обжиг, добавки-интенсификаторы обжига.

Известно, что для получения качественного вяжущего из доломитов, не уступающего по эксплуатационным характеристикам вяжущим из высокомагнезимального сырья, обжиг необходимо вести так, чтобы при максимальной декарбонизации $MgCO_3$ исключить разложение $CaCO_3$ [1, 2, 3]. Это приводит к необходимости точного выдерживания температуры, времени обжига и постоянному регулированию режима в связи с изменениями химико-минералогического состава породы, что затруднительно в промышленных масштабах. Существует эффективный способ разделения процессов разложения $MgCO_3$ и $CaCO_3$ в доломите и создания температурного интервала между ними – это введение добавок-интенсификаторов обжига, позволяющих снизить температуру разложения $MgCO_3$ [4, 5].

Оценка эффективности различных добавок-интенсификаторов обжига весьма сложна, при ее проведении нужно обращать внимание на кристаллохимические свойства добавки, в частности на радиус и электроотрицательность катиона, способность диссоциировать на ионы при нагревании, образовывать жидкую фазу при обжиге и на температуру ее появления, но при этом выявить наиболее значимые факторы сложно. Также необходимо учитывать механизм действия добавок, который обуславливает их влияние на кристаллизацию новообразований, происходящих при обжиге доломита. Однако современными исследованиями не установлено влияние добавок-интенсификаторов на кристаллизацию продуктов обжига доломита.

Целью данной работы стало изучение изменений фазового состава, происходящих при обжиге доломита в присутствии различных добавок-интенсификаторов и выявления влияния добавок на формирование новообразований – периклаза и кальцита.

Для этого, одновременно с нагревом был проведен рентгенофазовый анализ доломитовой породы без добавок (рис. 1) и в присутствии добавок-интенсификаторов (рис. 2, 3). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, (модернизированном приставкой PDWin), съемку РФА вели одновременно с нагревом материала до 900 °С, скорость нагрева составляла 10 град/мин.

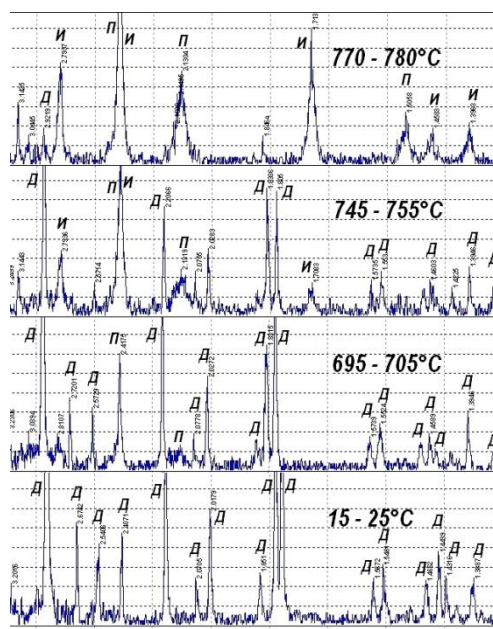


Рис. 1. Изменение фазового состава в доломите в процессе обжига.

Одно деление по оси ординат соответствует 50 имп/сек.

Д – отражения, соотв. доломиту, П – периклазу, К – кальциту, И – извести

При температурах 695–705 °С наблюдается уменьшение высоты основных отражений доломита и появление небольших пиков, соответствующих началу образования периклаза (MgO). Исходя из того, что отражения кальцита не фиксируются на рентгенограммах – кальциевая составляющая доломита находится в полуморфном состоянии, о чем также свидетельствует диффузная дуга, зафиксированная при температурах 695–705 °С. При температурах 745–755 °С отмечается появление отражений, соответствующих образованию СаО, диффузная дуга пропадает, следовательно разложение полуморфной кальциевой составляющей начинается при 700...750 °С. При дальнейшем нагреве до 795–805 °С полностью пропадают отражения доломита, на рентгенограмме можно наблюдать характерные пики оксидов магния и кальция.

Изменение фазового состава с введением добавки хлорида натрия (рис. 2-а) начинается при температурах 620–630 °С, что на 70 °С ниже, чем в случае с бездобавочным материалом. При этой температуре начинают формироваться широкие пики, соответствующие периклазу. В отличие от бездобавочного материала, одновременно с этим отмечаются отражения

формирующегося кальцита. С повышением температуры до 670–680 °С высота пиков кальцита и периклаза увеличивается, что говорит об увеличении количества этих минералов, а ширина пиков уменьшается, свидетельствуя об упорядочении их кристаллической структуры. В то же время высота отражений доломита закономерно снижается. При дальнейшем повышении температуры до 695–705 °С отражения кальцита уменьшаются, и можно наблюдать начало кристаллизации оксида кальция. Дальнейшее нагревание материала приводит к увеличению высоты пиков периклаза и оксида кальция.

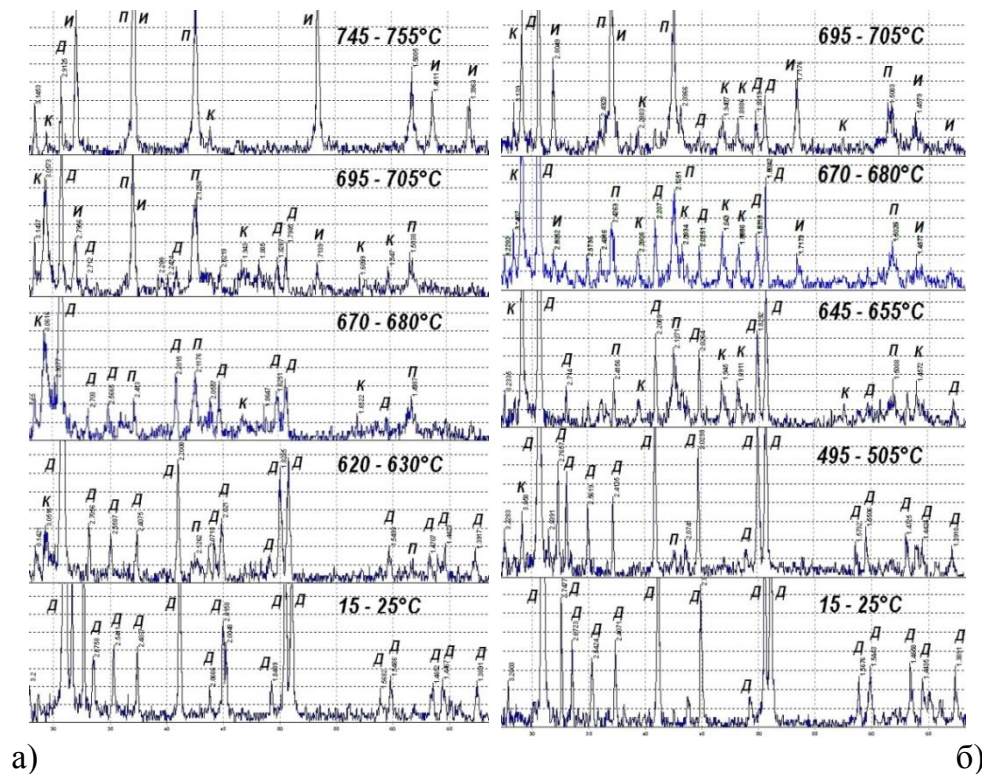
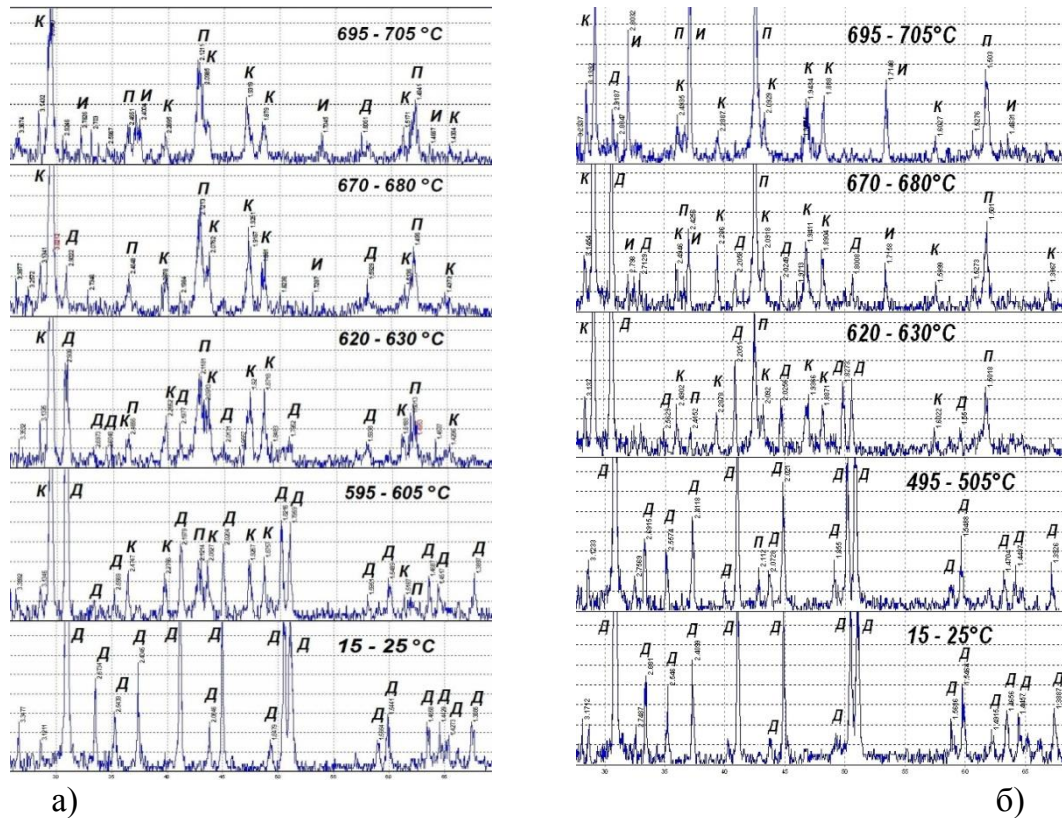


Рис. 2. Изменение фазового состава в доломите в процессе обжига в присутствии 2% добавки: а) NaCl; б) MgCl₂·6H₂O
Д – отражения, соотв. доломиту, П – периклазу, К – кальциту, И – извести

При введении добавки бишофита (рис. 2-б) фазы кальцита и периклаза начинают формироваться уже при 495–505 °С. С повышением температуры фаза доломита постепенно сменяется кальцитом и периклазом. При температурах 670–680 °С начинается уменьшение отражений кальцита и формирование оксида кальция, но отражения доломита фиксируются до 695–705 °С, что свидетельствует о не полном его разложении при этих температурах. К 745–755 °С на рентгенограмме обнаружены только отражения оксидов магния и кальция, что говорит о полном разложении породы.

В присутствии гидрокарбоната натрия (рис. 3-а) изменение фазового состава фиксируется при температурах 595–605 °С – начинают формироваться фазы периклаза и кальцита. С повышением температуры фазы доломита постепенно сменяются фазами периклаза и кальцита, однако ново-

образованиям соответствуют широкие пики, что свидетельствует об их слабой степени закристаллизованности. Следовательно, при использовании добавок, способных с составляющими доломита вступать в ионно-обменные реакции, происходит значительное замедление кристаллизации новообразований, причиной чего является дестабилизация кристаллической решетки доломита в процессе обжига. При температурах 670–680 °С начинают появляться отражения, соответствующие оксиду кальция, а к 745–755 °С на рентгенограмме можно обнаружить только широкие отражения оксидов магния и кальция.



а)

б)

Рис. 3. Изменение фазового состава в доломите в процессе обжига в присутствии 2% добавки: а) NaHCO_3 ; б) $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Д – отражения, соотв. доломиту, П – периклазу, К – кальциту, И – извести

При введении карналлита (рис. 3-б) фазы кальцита и периклаза также начинают формироваться уже при температурах 495–505 °С, т.е. на 200 °С ниже, чем в бездобавочном доломите. С повышением температуры фаза доломита постепенно сменяется периклазом и кальцитом, а после 670–680 °С доломит практически не фиксируется на рентгенограмме. При температурах 670–680 °С также начинается уменьшение отражений кальцита и к 745–755 °С на рентгенограмме можно обнаружить только отражения оксидов магния и кальция. Следовательно, для исключения разложения CaCO_3 , обжиг доломита с добавкой карналлита необходимо проводить при температурах до 700 °С.

Таким образом, при использовании добавок, способных с составляющими доломита вступать в ионно-обменные реакции, происходит значительное замедление кристаллизации новообразований вследствие дестабилизации кристаллической решетки доломита. Такие добавки не рекомендуется использовать в качестве интенсификаторов, т.к. слабая степень закристаллизованности новообразований может значительно повлиять на качество вяжущего.

Предпочтительно использовать добавки, образующие жидкую фазу и не вступающие в ионно-обменные реакции с составляющими доломита (т.е. добавки первой группы), с низкой температурой плавления и временем существования расплава до окончания декарбонизации $MgCO_3$. Такие добавки наиболее эффективно понизят температуру разложения магниевой составляющей доломита, не оказывая влияния на кальциевую, что позволит получить качественное доломитовое вяжущее для строительных целей.

Библиографический список

1. Шелихов, Н.С. Особенности формирования активной фазы MgO в доломитовом цементе / Н.С. Шелихов, Р.З. Рахимов, В.П. Морозов // Строительные материалы. – 2008. – № 10. – С. 32–33.
2. Falikman, W.R. Magnesium Caustic Dolomite Concrete. *Industrieboden* / W.R Falikman, Ju.W. Sorokin, A.Ja. Weiner, N.F. Baschlykow, L.G. Bernstein, W.A. Smirnow // 5 Internationales Kolloquium. Ostfildern/Stuttgart. – 2003. – Pp. 186–191.
3. Galai, H. Mechanism of growth of MgO and $CaCO_3$ during a dolomite partial decomposition / H. Galai, M. Pijolat, K. Nahdi, M. Trabelsi-Ayadi // *Solid State Ionics*. – V. 178. – 2007. – Pp. 1039–1047.
4. Кузьменков, М.И. Интенсификация процесса декарбонизации доломита солевыми добавками / М.И. Кузьменков, Е.В. Марчик, Р.Я. Мельникова // Работа в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы». – Минск: БГТУ. – 2009. – 9 с.
5. Черных, Т.Н. Снижение температуры получения магниезального вяжущего из бруситов / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов, А.В. Перминов // *Инженерно-строительный журнал*. – 2013. – № 3. – С. 29–35.
6. Волконский, Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В. Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д. Макашев. – М.: Стройиздат. – 1963. – 192 с.

[К содержанию](#)