

ДОЛОМИТ И ОБЛАСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Волочко А.Т.

ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»

Доломит — это горная порода более чем на 90 % (в зависимости от месторождения) состоящая из минерала доломит, принадлежащего к классу карбонатов, и по своей химической формуле представляет $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Рациональный состав чистого доломита: MgCO_3 — 45,8 %, CaCO_3 — 54,2 %. В пересчете на оксиды он содержит MgO — 21,87 %, CaO — 30,41 %, CO_2 — 47,72 %. В качестве компонентов в доломите могут быть оксиды SiO_2 , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , органические и др.

Этот минерал назван в честь французского химика и минеролога Д. Долонье (1753–1801). Доломит (рис. 1) отличается от известняка меньшей растворимостью и более сильным блеском и достоверно определяется химическим анализом. Он может использоваться для тех же целей что и известняк. Но вместе с тем, доломит может находить применение в таких отраслях, как нефтедобывающая промышленность, строительство, металлургия, производство огнеупоров, получение магнезия и др. Это может стать основой импортозамещения и источником валютных поступлений.

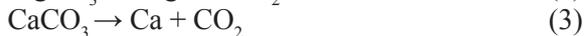


Рис. 1. Внешний вид доломитового минерала

Республика Беларусь занимает одно из первых мест в Европе по залежам и добыче этого полезного ископаемого, относящегося к верхнедевонским отложениям Палеозойской эры (более 400 млн. лет назад), образовавшимся в результате выпадения солей водных растворов древних морей. Из всех месторождений промышленное значение имеет Рубовское, состоящее из четырех участков (Гралевское — 730 млн. тонн, Краснотворское — 487 млн. т, Таков-Кайтовское — 20 млн. т, Рубовское — 4,75 млн. т). Мощность доломитовых пород может находиться в пределах 70–90 метров. Наиболее удобны для разработки открытым способом пласты преимущественно до 10 м. Ознакомиться со способом добычи доломита, чем-то напоминающим открытый способ добычи алмазов, залегающих в кимберлитовых трубках, можно посетив окрестности городского поселка Руба в 15 км от Витебска. Здесь неподалеку можно посетить имение великого русского художника И.Е. Репина (1844–1930). С 1931 г. в этих местах была начата промышленная добыча и изготовление извести, столь необходимой в строительстве, а затем и продукции с использованием доломита. В 1978 г. предприятие приобрело статус ОАО «Доломит». Продукция этого предприятия востребована в первую очередь в сельском хозяйстве в качестве доломитовой муки (ГОСТ 14050-93) для раскисления почв, снижения количества нитратов и радионуклидов. Потребителями доломитов могут быть предприятия стекольной промышленности. Использование в составе стекла оксида магнезия MgO необходимо в тех случаях, когда к стеклу предъявляются требования по оптическим характеристикам, а также для сортовой продукции (ГОСТ 23672-79).

Обжиг доломита и вяжущие материалы из него

При нагреве доломит разлагается на оксиды магнезия, кальция и углекислый газ [1]:



В зависимости от температуры обжига можно получать вяжущие материалы для строительства различного состава и назначения.

Разложение MgCO_3 на MgO и CO_2 происходит при 700–750 °С, а разложение CaCO_3 на CaO и CO_2 при нагреве до 900 °С [2].

Резкой границы разложения MgCO_3 и CaCO_3 в указанных интервалах не существует. Выделение CO_2 из магнезиальной карбонатной составляющей сопровождается и частичным разложением карбоната кальция.

Так, в зависимости от содержания тех или иных продуктов разложения выделяют следующие вяжущие:

- каустический доломит;
- доломитовый цемент;
- доломитовая известь.

Каустический доломит состоит в основном из MgO и CaCO_3 и получают его при температуре до 750 °С.

Доломитовый цемент, состоящий из MgO , CaO и CaCO_3 , получают при температуре разложения CaCO_3 доломита. В этом случае выделяется часть углекислоты.

Доломитовая известь, состоящая из MgO и CaO и получаемая при температуре 900–1000 °С, обладает теми же свойствами, что и обычная известь, применяется для отделки и побелки помещений, с тем преимуществом, что более устойчива и имеет глянцевый блеск.

Несмотря на то, что основным вяжущим в строительстве является портландцемент, в последние годы возрастает и потребность в магнезиальных вяжущих. Благодаря их белизне и введению таких пигментов, как мел, охра, сурик, оксид марганца, ультрамарин и др., можно изготавливать изделия различных цветов [3]. В качестве заполнителей к таким вяжущим могут быть вещества как органического происхождения (стружка, отходы бумаги, костра льна, искусственные полимеры и др.), так и неорганические (керамзит, песок, тальк, шлаки металлургического производства).

К настоящему времени можно выделить несколько направлений создания строительных материалов [4]:

- а) теплоизоляционные конструктивные материалы с органическими заполнителями (ксилит, фибролит и др.);
- б) пенобетон на магнезиальном вяжущем;
- в) облицовочные материалы;

г) сухие строительные смеси;

д) кровельные безасбестовые листы на магнезиальном вяжущем.

Магнезиальные вяжущие имеют ряд достоинств: высокая прочность при сжатии и изгибе, высокая прочность сцепления с заполнителями, быстрый набор прочности в начальный период. Для повышения водостойкости в эти составы вводят различные добавки (силикаты, фосфаты AlPO_4 , MgHPO_4 , гидросиликаты магнезия, цеолиты и др.), а также пропитка изделий веществами образующими защитные пленки [5–7].

Доломит в металлургии

В металлургии используется главным образом обожженный при достаточно высокой температуре (1500–1700 °С) доломит или флюсы на его основе. От металлургического доломита требуется высокая степень спекания, что обеспечивает его устойчивость против гидратации [8].

Для высокотемпературного обжига доломита могут использоваться как шахтные, так и вращающиеся печи. Среди лидеров в поставке шахтных печей можно выделить фирму RCE [9]. Такие печи (рис. 2) имеют суточную производительность от 25 до 300 т, а внешний диаметр от 2 до 3,2 м.

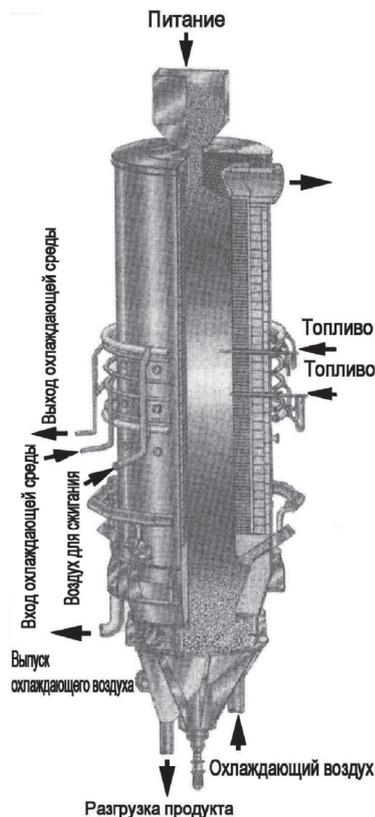


Рис. 2. Схема высокотемпературной печи фирмы RCE для обжига

Доломит обожженный можно получать и во вращающихся печах (рис. 3), которые схожи с печами по обжигу цемента.

После обжига по расчетному содержанию CaO подразделяются на 3 группы:

- I — CaO — 50–60, MgO \geq 36;
- II — CaO — 40–50, MgO — 32–36;
- III — CaO — 25–40, MgO — 29,0–32,5.

Различают три структурных типа обожженно-го доломита (табл. 1) [10]:

- крупнокристаллический с зернами >0,25 мм (К);
- среднекристаллический с зернами 0,10–0,25мм (С);
- мелкокристаллический с зернами менее 0,1 мм (М).



Рис. 3. Общий вид вращающейся печи для обжига

Таблица 1

Классификация доломитов по температуре спекания

Группа	Подгруппы и структурные типы							
	1			2			3	
	К	С	М	К	С	М	к	М
I	(–)1700	(–)1700	(–)1700	(–)1700	(+)1500	–	–	–
II	(–)1700	(±)1700	(±)1700	(±)1700		(+)1500	(±)1700	–
III	–	(±)1700				(+)1500	–	(+)1500

Примечание: знак (+) указывает на достижение спекания, (–) указывает на отсутствие спекания и (±) на достижение границы спекания.

Спекаемость растет от подгруппы I к III и от структурного типа К к М. На доломит обожженный металлический предназначенный для ремонта и заправки сталеплавильных печей существует украинский ГСТУ 322-14-005-97.

Самой распространенной добавкой из-за доступности и дешевизны является оксиды железа FeO и Fe₂O₃. В этом случае обожженный доломит называют флюсом. Они применяются для образования и регулирования состава шлака, предохраняя расплавленный металл от воздействия с внешней газовой средой, а также для связывания окислов при пайке и сварке металлов.

Известен ряд способов получения доломито-ферритовых флюсов. Так, в патенте [11] массовое соотношение доломита и оксида железа ограничивается соотношением 8:1, а обжиг производят при 1570–1670 °С.

Присодержанию оксида железа во флюсе 5–15% и удельной поверхности частиц 2500–3000 см²/г температура обжига во вращающейся печи составляет 1360–1450 °С, причем чем ниже содержание оксида железа, тем больше снижается температура обжига (10 °С на 1 %).

Введение в состав флюса оксида кремния SiO₂ связано с повышением его основности. Срок хранения таких флюсов достигает до 10–120 суток [12].

Доломит в производстве огнеупорных материалов

Доломитовые огнеупоры получили широкое распространение в европейских странах для футеровки электропечей, ковшей, конвекторов, вращающихся печей и др. [13]. Эти огнеупоры имеют широкое применение в строительной отрасли для футеровки цементных печей, они устойчивы к основному (клинкерному) расплаву.

В УП «НИИСМ» Минстройархитектуры РБ проведен цикл научных исследований по разработке технологии получения доломитового огнеупора из доломитовой муки, кварцевого песка и апатитового концентрата [14].

Решением проблемы получения таких огнеупоров со стабильными свойствами является метод химического связывания в процессе обжига (1650 °С) оксида кальция в соединения, способные к гидрационному твердению, что реализовано в системе CaO · MgO · SiO₂ в присутствии 2 % R₂O₃. Полученные методом прессования штучные

огнеупоры на основе стабилизированного клинкера в сравнении с такими известными огнеупорами как периклазоизвестковый, смолодоломитовый, не разрушаются на воздухе от гидратации, а при термообработке не выделяют токсичных веществ и сохраняют свойства при длительном хранении.

Совместные работы ФТИ НАН Беларуси и УП «НИИСМ» на предмет использования таких огнеупоров и оценки их на совместимость с другими огнеупорами в термических печах показал их перспективность при замене периклазовых, шамотных изделий в газовых, закалочных-отпусковых печах, соляных электрованнах [15]. Огнеупоры, обладая достаточно высокой прочностью 45–55 МПа, позволяют рекомендовать их, в первую очередь, для футеровки таких мест печи, которые регулярно подвергаются сильным механическим воздействиям (таких как под печи). Результаты опытно-промышленных испытаний показали, что срок службы таких печей увеличивается в 1,5–3 раза.

В ФТИ НАН Беларуси проводятся исследования по получению с использованием доломита огнеупорной керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$, которая имеет высокую температуру плавления (2135 °C) и химически инертна к жидким металлам и шлакам. Такие материалы предлагается получать методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В качестве восстановителя этой системы используются порошки алюминия [16]. На рис. 4 представлены основные процессы, протекающие в этой системе.

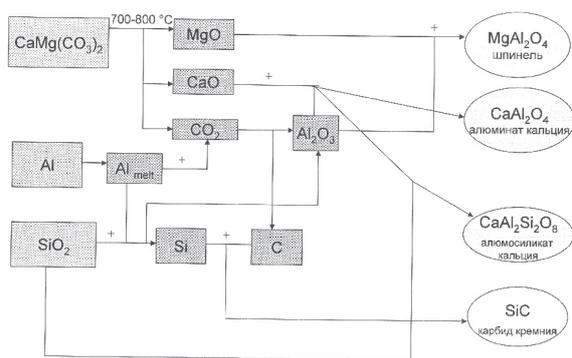


Рис. 4 Основные реакционные процессы в системе $CaMg(CO_3)_2 - Al - SiO_2$ исходные компоненты, промежуточные соединения, конечные продукты СВС-процесса

Имеются также наработки по использованию доломита в качестве активных добавок для

получения термостойких огнеупорных покрытий на алюмосиликатные, корундовые изделия с прочностью адгезии 1,5–3,0 МПа. Это становится актуальным для нанесения их в местах термических печей, подвергаемых термоударам (места установки газовых горелок, дверки печей и др.).

Доломит при производстве магния

Получение магния из обожженного доломита следует рассматривать как возможность комплексного решения проблемы, ориентированной на создание широкой номенклатуры сырья новых материалов для металлургии и машиностроения.

Имеется мировой опыт, когда такое государство, как Китай, располагая в достаточном количестве запасами этого минерала, стало в короткое время основным поставщиком магния в мире. Так, объемы производства этого металла в Китае около 600–700 тыс. т, что составляет около 80 % мирового производства.

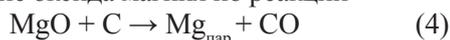
Причем любопытным фактом служит то обстоятельство, что спрос на этот металл возрос в первую очередь в самом Китае и составляет около 30 % мирового спроса. Экспансия магния в Китае началась с возможностью замены алюминиевых и других сплавов в машиностроении, в том числе двигателестроении.

Магний — самый легкий и достаточно широко распространенный металл. При плотности 1,74 г/см³ он в 4,5 раза легче железа, в 5 раз — меди, в 2,6 раза — титана и в 1,6 раза — алюминия. Магниевого сплавы обладают очень хорошей вибрационной и демпфирующей прочностью, которая в 100 раз выше, чем у дюралюминия, и в 20 раз, чем у легирующей стали [17]. Эти сплавы незаменимы в деталях, работающих на продольный и поперечный изгиб и превосходят алюминиевые на 20 %, а стальные на 50 %.

Рынок магния, в первую очередь, связан с изготовлением изделий из легких алюминиевых и магниевых сплавов (40–60 %) для авиа- и автомобилестроения; в черной металлургии для раскисления, десульфации и модифицирования чугуна с целью получения сплавов с шаровидным графитом (до 11–16 %); при производстве магниевых протекторов для защиты от коррозии (до 8 %); в металлотермических процессах для получения трудно восстанавливаемых и редких металлов (Ti, Hf, Zr и др.) (7–15 %). Составы из порошков магния с окислителями служат как зажигатели и осветители [18].

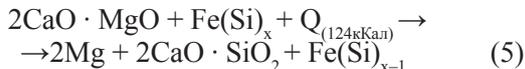
Среди промышленных способов получения магния следует выделить электролитический и термический. При электролитическом способе

в качестве сырья используют соли магния — карпалит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, морскую воду и др. Процесс производят при температуре 720–750 °С. Расплавленный магний, всплывающий на поверхность электролита, периодически извлекают из катодного пространства. Последующая чистка осуществляется сублимацией в вакууме [18]. Расход электроэнергии при таком способе составляет около 20 кВт/ч на 1 кг металла. Для сравнения в Китае этот способ используется лишь на 3 из 100 предприятий, получающих магний. Термические способы в зависимости от восстановителя разделяют на углетермический и металлотермический (восстановления силикоалюминием и ферросилицием). В первом случае расход электроэнергии находится на уровне не менее чем при электрохимическом. Брикетты из смеси угля с оксидом магния нагревают в электропечах до температуры более 2100 °С, а затем происходит восстановление оксида магния по реакции



Далее пары магния отгоняют и конденсируют.

Для получения магния из доломита наиболее эффективным оказывается силикотермический метод (способ магнетермический), основанный на реакции



Магний, получаемый этим способом, содержит 99,6–99,9 % металлического магния. По этому способу (рис. 5) брикетты из прокаленного до полного разложения доломита и ферросилиция, содержащего <75 % Si, нагревают до 1280–1300 °С в вакууме при давлении 0,1–0,2 МПа. Пары магния конденсируют при 400–500 °С, затем под флюсом переплавляют и разливают в изложницы.

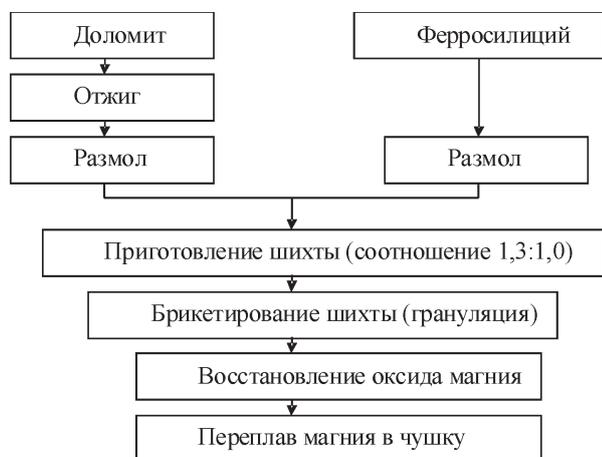


Рис. 5. Технологическая схема получения магния металлотермическим способом

Этот метод начал применяться в период второй мировой войны, когда необходимо было быстро вводить новые магниевые заводы. Этому способствовала сравнительная простота технологии и дешевое магниевое сырье (магнезит, доломит). В последнее время способ достаточно усовершенствован. Вместо малопродуктивных периодически действующих реторт стали использоваться непрерывно действующие электроустановки, оборудованные средствами автоматизации.

Наглядным примером получения магния в печи непрерывного действия может служить схема, приведенная на рис. 6.

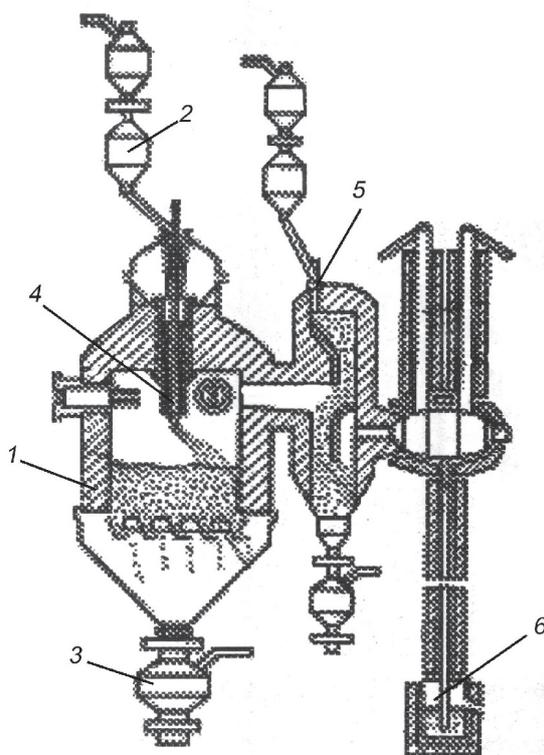


Рис. 6. Схема вакуумной печи для непрерывного получения магния силикотермическим способом

Печь состоит из реактора, промежуточной и конденсаторной камер. Шихта из раскаленного до полного разложения доломита и ферросилиция погружается через затвор 2 во вращающуюся для равномерности трубу 4. Остатки от восстановления выгружают через затвор 3. Пары магния поступают в начале в конденсатор 5, а затем в камеру 6.

Таким образом, следует говорить о целесообразности комплексного подхода в переработке и использованию доломита в сельском хозяйстве, строительстве, металлургии и машиностроении.

Литература

1. Вагантов, А.П. Ксилолит (производство и применение) / А.П. Вагантов. — М.: Metallургия, 1984. — 448 с.
2. Бутт, Ю.М. Химические технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, М.Н. Сычев, В.В. Тимошев. — М.: Высшая школа, 1980. — 472 с.
3. Душевина, А.М. Разработка способов комплексного использования доломитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11. А.М. Душевина. — Барнаул, 2005. — 23 с.
4. Строительные материалы и изделия на основе высокопрочного магнезиального вяжущего из доломитового сырья / Бибкау М.Я. [и др.] // Строительные материалы. — 1997. — № 5. — С. 3–5.
5. Барбанягрэ, В.Д. Волостойкий доломитовый брикет со свободным СаО на основе Лисьегорского доломита / В.Д. Барбанягрэ, Л.Е. Зубакова // Огнеупоры и техническая керамика. № 10. — С. 12–14.
6. Заявка 55-140747 Япония, КЛ С 04 В 9/02. Водостойкая композиция на основе магнезиального цемента / Аракаи Такэси, Такасука Такэо, Насу Хироёси, Сэкисуи Кагаку Когё к.к. — № 54-49447. Заявл. 20.04.70. Оpubл. 4. П. 80.
7. Заявка 55-126561 Япония, КЛ С 04 В 17/05 С 04 В 13/24. Магнезиальный цемент с органической добавкой, образующей хелатные связи. / Сингу КЭН, Косуга Кэйро, Насу Хакуто, Сэкисуи Кагаку Когё к.к. — № 54-23854. Заявл. 20.03.79 Оpubл. 30.09.80.
8. Антонов, Г.И. Спекание и устойчивость к гидратации доломитов Завадского месторождения / Г.И. Антонов, Ж.А. Гривакова // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 24–27.
9. Хорошавин, Л.Б. Металлический магний — металл XXI века / Л.Б. Хорошавин, Т.М. Головина // Уральский рынок металлов. — 2001. — № 7. — С. 46–47.
10. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. П.П. Будникова. — М.: Стройиздат, 1972. — 552 с.
11. Магнезиальный флюс для сталеплавильного производства и способ его получения: пат. № 2205232, РФ, МПК⁷ С 21 С 5/36, 5/28. / И.М. Шатохин. — № 2001133292/02; заявл. 11.12.01; опубл. 27.05.03.
12. Шихта для получения сталеплавильного флюса: пат. 2141534, РФ, МПК⁶ С 21 С 5/36, 5/54. / Б.А. Алексеев и др.; ОАО «Волховский алюминий», ОАО «Уральский институт металлов», ОАО «Северсталь». — № 98122983/02; заявл. 17.12.98; опубл. 20.11.99.
13. Шубин, В.И. Огнеупоры для цементных вращающихся печей / В.И. Шубин // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. — М.: Наука, 1986. — С. 173–175.
14. Доломитовый огнеупор: пат. РБ №6910. Приоритет от 27.12.2001 / В.Н. Гончарик, И.А. Белов, О.-Г. Бацевичус Огнеупор на основе стабилизированного доломита // Архитектура и строительство, 2001, № 3. — С.16.
15. Волочко, А.Т. Оценка применимости керамических огнеупорных материалов на основе доломита для футеровки термических печей / А.Т. Волочко, О.Г. Бацевичус, А.А. Жукова // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. материалов: в 3 кн. / ред. коллегия: С.А. Астапчик (гл. ред) [и др.]. — Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2009. — Кн. 1. — С. 74–80.
16. Исследование возможности получения керамических материалов в системе алюминий – диоксид кремния – доломит методом СВС / Б.Б. Хина [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. материалов: в 3 кн. / ред. коллегия: С.А. Астапчик (гл. ред) [и др.]. — Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2009. — Кн. 2. — С. 104–109.
17. Фирма Maerz ofenbau AG [Электронный ресурс]. — Режим доступа: http://www.maerz.com/rce_tech_ru.pdf.
18. Уткин, Н.И. Metallургия цветных металлов / Н.И. Уткин. — М.: Metallургия, 1985. — 440 с.