УДК 666.9

Г.Ф. АВЕРИНА, инженер, Т.Н. ЧЕРНЫХ, д-р. техн. наук, А.А. ОРЛОВ, канд. техн. наук,
Л.Я. КРАМАР, д-р техн. наук (kramar-l@mail.ru)

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет)
(454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76)

Выявление возможности использования магнезиальных отходов ГОК для производства вяжущих

Рассмотрена возможность расширения сырьевой базы для производства магнезиальных вяжущих и строительных материалов за счет использования отходов горно-обогатительных комбинатов и огнеупорных производств. Разработана методика оценки пригодности таких отходов на примере отвалов ОАО «Групп Магнезит» г. Сатки, принятых в качестве сырья, и предложена методологическая схема технологии производства вяжущих. Исследование включает фракционирование пород и анализ их минералогического состава с помощью рентгенофазового и дериватографического анализа. В качестве сырья приняты магнезиты 3-го и 4-го сортов из отвалов комбината.
В результате установлены особенности распределения примесей в породах в зависимости от фракционного состава; предложена технология производства вяжущего, включающая комбинированный метод обжига с применением добавок-интенсификаторов, что позволяет исключить присутствие в нем потенциально вредных примесей.

Ключевые слова: магнезиальное вяжущее, минералогический и фракционный состав, магнезит, доломит, кальцит.

Для цитирования: Аверина Г.Ф., Черных Т.Н., Орлов А.А., Крамар Л.Я. Выявление возможности использования магнезиальных отходов ГОК для производства вяжущих // *Строительные материалы.* 2017. № 5. С. 86–89.

G.F. AVERINA, Engineer, T.N. CHERNYKH, Doctor of Sciences (Engineering), A.A. ORLOV, Candidate of Sciences (Engineering),
L.Ya. KRAMAR, Doctor of Sciences (Engineering) (kramar-l@mail.ru)
South Ural State University (National Research University) (76, Lenina Avenue, Chelyabinsk, 454080, Russian Federation)

Revealing Possibilities to Use Magnesia Wastes of Mineral Processing Plant for Manufacturing Binders

A possibility to expand the raw materials base for manufacturing magnesia binders and building materials due to the use of wastes of mineral processing plants and refractory productions is considered. Methods for assessing the suitability of such wastes on the example of dumps of OAO «Grupp Magnezit», the city of Satka, adopted as a raw material have been developed and a methodological scheme of technology of binders production was proposed. The study includes fractioning of rocks and an analysis of their mineralogical composition with the help of X-ray phase and derivatographic analyses. Magnesites of the 3rd and 4th grade from the dumps of the plant are adopted as raw materials. As a result, features of the distribution of admixtures in rocks depending on the fraction composition was established; the technology of binder production, which includes the combined method of burning with the use of additive-intensifiers that makes it possible to exclude the presence of potentially harmful impurities, is proposed.

Keywords: magnesia binder, mineralogical and fractional composition, magnesite, dolomite, calcite.

For citation: Averina G.F., Chernykh T.N., Orlov A.A., Kramar L.Ya. Revealing possibilities to use magnesia wastes of mineral processing plant for manufacturing binders. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 5, pp. 86–89. (In Russian).

Рациональное природопользование и энергоэффективность в настоящее время являются основными принципами развития отрасли строительных материалов в Российской Федерации, которые в полной мере могут быть реализованы в технологии магнезиальных вяжущих строительного назначения и материалов на их основе. Магнезиальные вяжущие вещества можно получить умеренным обжигом магнезитовых, бруситовых и доломитовых пород. Но при этом на балансе Российской Федерации, по статистическим данным «Государственного баланса запасов полезных ископаемых Российской Федерации», числятся запасы категории С2 в виде отходов производств магнезита – 1,78 млрд т, доломитов металлургических – 530–700 тыс. т, доломитов строительных – 1,87 млрд т и бруситов низких сортов – до 4 млн т. Вопрос утилизации таких отходов на сегодняшний день актуален, так как они занимают огромные площади плодородных земель, способствуют загрязнению грунтовых вод и воздушного бассейна. Одно из направлений утилизации магнезиальных отходов связано с их применением в строительном производстве, при этом наиболее эффективным и рациональным является получение магнезиальных вяжущих и материалов.

В настоящее время самым распространенным способом получения вяжущего из магнезиальных пород является умеренный обжиг природных кристаллических магнезитов древних осадочных толщ при температуре 800–1000°С, бруситов и пелитоморфных магнезитов (гидромагнезитов) до 1100°С [1]. Такой способ требует значительных энергетических затрат для достижения необходимых свойств вяжущих и обусловлен влиянием на процесс обжига примесей, присутствующих в породах [2–4]. Как правило, примеси доломита, гидромагнезита, серпентинов и кальцитов повышают энергозатраты на производство и влияют на качество получаемого вяжущего. С целью снижения энергозатрат при производстве вяжущих разработаны новые высокоэффективные технологии обжига.

Для доломитовых пород известен ряд методов регулирования термического разложения минерала $CaMg(CO_3)_2$. В первую группу входят технологические методы:

– обжиг узких фракций кускового доломита [5];

– обжиг при температуре 830°С с применением изотермической выдержки длительностью 15 мин при крупности щебня 15–25 мм [6];

– обжиг при контролируемой температуре и давлении CO_2 [7];

– режим обжига, оптимизированный по величине суммарного эффекта от степени разложения сырья [8].

Ко второй группе относят физико-химические методы влияния на диссоциацию доломита:

– обжиг при введении добавок-интенсификаторов (содовый плав и кальцинированная сода) [9, 10];

– ускорение диссоциации доломитов с использованием фосфатов [11];

Рис. 1. Методологическая схема назначения технологии производства вяжущих из магнезиальных отходов ГОК

– снижение температуры первой ступени диссоциации доломита с помощью нитратов, фторидов, хлоридов, сульфатов и карбонатов [12].

Наиболее эффективным является комбинированный метод, сочетающий технологические и физико-химические методы, заключающийся в совместном помоле доломитовой породы с добавкой-интенсификатором, последующей их грануляции и обжиге [13]. Из других магнезиальных пород, например бруситовых, также возможно получение магнезиальных вяжущих по комбинированной технологии интенсификации обжига, включающей грануляцию с введением добавок и обжиг во вращающихся или пересыпных печах.

Все вышеперечисленные методы оптимизации режимов обжига магнезиальных пород различного генезиса разработаны на основе известных данных о минералогическом и фракционном составе сырья. Необходимость учета фракционного состава заключается в особенностях совместного обжига крупных и мелких фракций [14], а исследование минералогического состава необходимо для выявления присутствия примесей в породе.

Наиболее проблемными примесями являются минералы, содержащие одновременно серпентины с кальцитом или доломитом. Для магнезиального вяжущего примесь оксида кальция, образующаяся при разложении доломита и кальцита, считается вредной и должна быть ограничена 5% по ГОСТ 1216–87. Отрицательное влияние оксида кальция на качество магнезиального вяжущего подтверждается многими, в том числе зарубежными, исследователями [15–20]. Присутствие серпентинов в бруситовых и гидромагнезитовых породах сдерживает полное удаление химически связанной воды, вследствие чего замедляет кристаллизацию оксида магния и требует повышения энергозатрат на обжиг [21].

При использовании рассматриваемых отходов производств и пород, содержащих большое количество потенциально вредных примесей, наиболее эффективным можно считать применение комбинированного способа оптимизации обжига с возможностью выбора конкретной для каждого случая добавки-интенсификатора. Таким образом, выбор технологии производства зависит от двух основных характеристик сырья: его фракционного и минералогического состава с обязательным учетом вида и количества примесей.

Целью данной работы явилась разработка и апробация единой методики исследования отходов магнезиальных производств, выявление пригодности их применения в качестве сырья для получения строительного вяжущего и назначения технологии его производства.

Основные этапы комплексной оценки сырья включают:

– изучение фракционного состава шихты;

– минералогический анализ отдельных фракций с целью выявления состава примесей;

– назначение технологии и режима обжига сырьевой шихты.

Для исследования был принят кристаллический магнезит 3-го и 4-го сортов Саткинского месторождения с размером зерен 60–0 и 40–0 мм нерегулируемого минералогического состава. Фракционный состав определяли рассевом проб на ситах по ГОСТ 6613–86. Сырьевые материалы подвергали комплексному исследованию с применением дериватографии, рентгенофазового анализа и стандартных методов. Термический анализ минералов проводили на дериватографе системы «Luxx STA 409» («Netsch», Германия). Скорость подъема температуры в печи – 10°С/мин, максимальная температура нагрева 1000°С. Для испытания использовали платиновые тигли, нагревали в среде азота.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе ДРОН-3М, модернизированном приставкой PDWin, при напряжении 30 кВт, силе тока 10 мА и ширине выходной щели 1 мм. Съемки вели в интервале углов 6–70°.

Согласно проведенному теоретическому исследованию возможностей переработки отходов магнезиальных ГОК с целью получения магнезиальных вяжущих была разработана методологическая схема назначения оптимальной технологии (на рис. 1).

Апробирабация методики проводилась на магнезите 3-го и 4-го сортов Саткинского месторождения. Первый этап оценки заключался в исследовании фракционного состава сырья. С этой целью был произведен отбор 38 проб, которые в дальнейшем рассевали на ситах 40, 20, 10. Полученные остатки на ситах вычисляли в процентах от массы пробы (табл. 1).

Полученные результаты позволяют выявить нестабильный полифракционный состав отвалов Саткинского месторождения. Зерна более 40 мм при совместном обжиге с мелкими фракциями по стандартной технологии могут снизить качество получаемого вяжущего за счет увеличения процента слабообожженного материала (недожога). Согласно методике для пород с большим разбросом по фракционному составу проведение обжига без предварительного фракционирования или комбинированного метода интенсификации невозможно.

На втором этапе устанавливали минералогический состав исследуемой породы и присутствие примесных минералов.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что помимо основного минерала карбоната магния $MgCO_3$ (d/n = 2,7987; 2,1276; 1,6986Å) в пробах исследуемых фракций присутствуют примеси кальцита $CaCO_3$ (d/n = 3,0345; 1,8463; 1,8021Å), доломита $CaMg(CO_3)_2$ (d/n = 2,8837; 2,1905; 1,7843Å) и железистых включений Fe_2O_3 (d/n = 2,6671; 2,5365; 1,698Å).

Для определения количественного содержания потенциально вредных примесей кальцита и доломита в различных фракциях сырьевой шихты использовали дериватографию. Отбор материала осуществляли из усредненных проб фракций 10–0, 20–10, 40–20 и ≥ 40 мм (рис. 2).

Из полученных дериватограмм следует, что фракция ≥ 40 мм состоит преимущественно из карбоната кальция (кальцита), имеет в своем составе примеси карбоната магния и доломита, что делает эту фракцию непригодной

Таблица 1

Среднее содержание фракций в пробах

Материал	Фракция, мм			
	> 40	40–20	20–10	10–0
Содержание, %	0–26	2–40	2–34	8–38

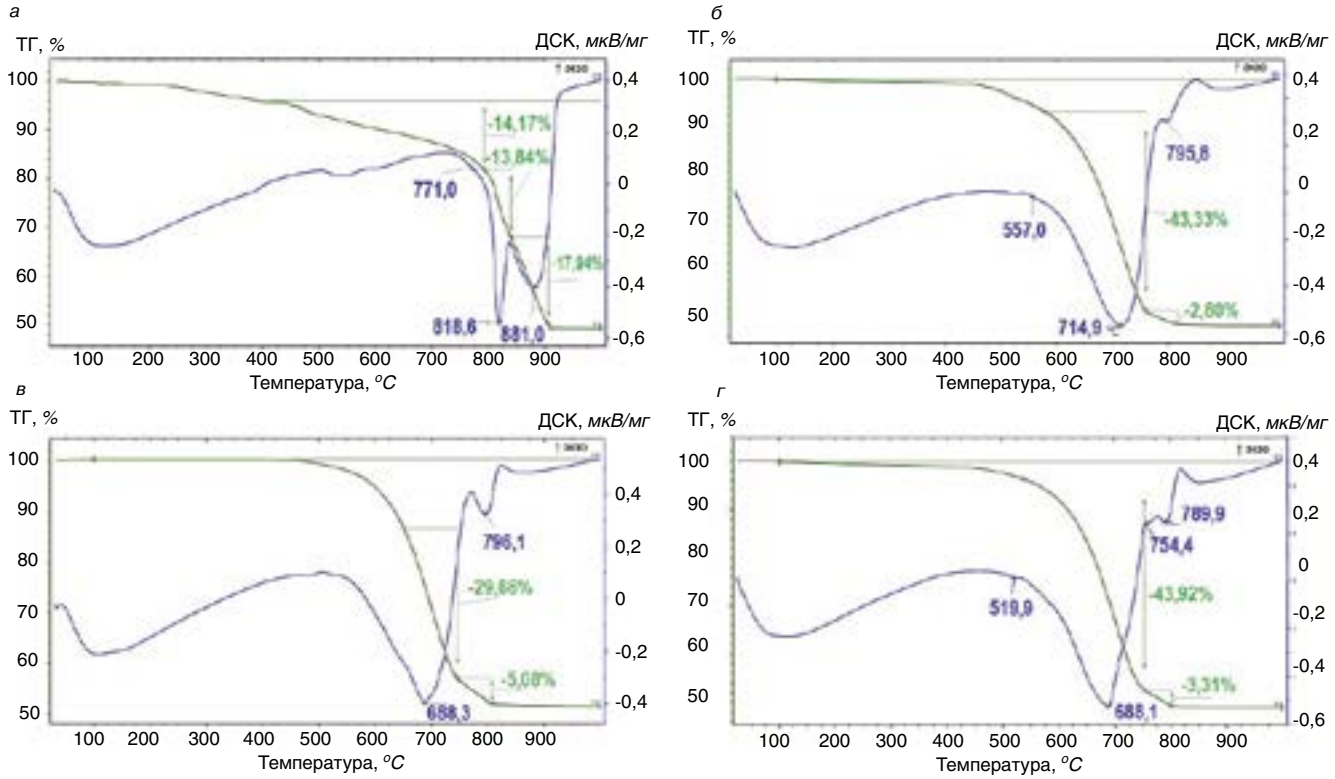

Рис. 2. Дериватограммы усредненной пробы магнезита 3-го и 4-го сортов Саткинского месторождения фракции: *а* – ≥ 40 мм; *б* – 20–40 мм; *в* – 10–20 мм; *г* – 10–0 мм.

для получения магнезиального вяжущего. Во фракциях 40–20, 20–10 и 10–0 мм преобладает минерал доломит, а также присутствуют примеси магнезита, кальцита и оксида железа. Используя стехиометрические уравнения, установили процентное содержание минералов в зернах исследуемых фракций. Результаты количественного анализа минералогического состава сырья различных фракций представлены в сводной таблице (табл. 2).

Согласно методологической схеме обжиг полиминеральных пород допускается проводить с применением химического или комбинированного методов интенсификации.

Анализ полученных результатов выявил, что отвалы комбината ОАО «Групп Магнезит» разнородны как по фракционному, так и по минералогическому составу и представлены в основном доломитизированным магнезитом. Фракция больше 40 мм имеет наибольший процент содержания карбоната кальция и должна быть полностью исключена из состава сырьевой шихты для предотвращения появления в порошке вяжущего примеси оксида кальция. Фракции менее 40 мм практически полностью состоят из доломита. Следовательно, для использования их в качестве сырья необходимо проводить мероприятия по интенсификации обжига с целью увеличения температурного интервала разложения карбонатов магния и кальция в доломите.

На третьем этапе осуществлялся подбор технологии обжига сырьевой шихты согласно полученным результатам. Учитывая высокий разброс сырья по фракционному и минералогическому составу, добиться полного разложения карбонатов магния и его соединений без образования примеси оксида кальция по традиционной технологии обжига с использованием любых видов печей невозможно.

Таблица 2

Минералогический состав фракций магнезита

Фракция	$MgCO_3$, %	$CaCO_3$, %	$CaMg(CO_3)_2$, %	Углисто-хлористое вещество, %
>40 мм	18–19	40–41	38–39	3–4
40–20 мм	–	6–4	90–91	3–4
20–10 мм	18–19	10–11	69–70	< 1
10–5 мм	17–18	4–5	78–80	< 1

По методологической схеме для полиминеральных пород с большим разбросом по фракционному составу необходимо проводить обжиг с комбинированным методом интенсификации. Комбинированный метод обжига для исследуемого материала является более рациональным, так как не требует дополнительных трудовых ресурсов и энергозатрат на фракционирование сырья, а также на переналадку оборудования, что обеспечивает в большей степени постоянство качества получаемого материала.

Выводы.

По результатам исследования разработана методика комплексной оценки пригодности отходов магнезиальных производств с целью их использования в качестве сырья для строительных вяжущих. Она включает исследование особенностей фракционного и минералогического состава сырья, что позволяет назначить наиболее эффективную технологию производства магнезиальных вяжущих.

Для магнезиального сырья 3-го и 4-го сортов Саткинского месторождения установлено, что кроме магнезита порода включает в значительных количествах примеси доломита и кальцита. При этом зерна фракции >40 мм непригодны для использования в качестве сырья в производстве вяжущего строительного назначения из-за высокого содержания кальцита $CaCO_3$ (более 40%).

В связи с большим разбросом сырья по фракционному и минералогическому составу для получения магнезиального вяжущего из фракций 40–0 мм рационально проведение обжига, интенсифицированного по комбинированной технологии, включающей размол, грануляцию и обжиг в присутствии добавок-интенсификаторов.

Исследовательская работа проводилась при поддержке ОАО «Групп Магнезит».

Список литературы

1. Будников П.П., Матвеев М.А., Яновский В.К., Харитонов Ф.Я. Спекание высокочистой окиси магния с добавками // *Неорганические материалы*. 1967. № 5. С. 840–848.
2. Магнезиальный суперпол «Maglit» // *Строительные материалы*, 2000. № 3. С. 30–31.
3. Мирюк О.А. Магнезиальные композиции оксихлоридного твердения // *Цемент и его применение*. 2003. № 4. С. 38–40.
4. Монолитные бесшовные полы на магнезиальном вяжущем // *Строительные материалы*. 1998. № 6. С. 31.
5. Истомин М.Ю. Эффективные стеновые материалы на основе магнезиально-доломитового цемента и отходов промышленности. Дис... канд. техн. наук. Улан-Удэ. 1998. 145 с.
6. Кузьменков М.И., Бахир Е.Н. Получение древесно-минерального композиционного материала на магнезиальном вяжущем из каустического доломита // *Энерго- и ресурсосбережение в производстве цемента и других вяжущих материалов: Сборник докладов Международной конференции*. Белгород: БелГТАСМ, 1997. Т. 1. С. 83–87.
7. Маткович В., Рогич И. Модифицированный магнезиальный цемент (цемент Сореля) // *VI Международный конгресс по химии цемента*. М.: Стройиздат, 1976. Т. 2. С. 94–100.
8. Шелихов Н.С. Особенности формирования активной фазы MgO в доломитовом цементе // *Строительные материалы*. 2008. № 10. С. 32–33.
9. Марчик Е.В. Получение из доломита магнезиального цемента и пенобетона на его основе. Дисс... канд. техн. наук. Минск. 2010. 121 с.
10. Кузьменков М.И., Марчик Е.В., Мельникова Р.Я. Интенсификация процесса декарбонизации доломита солевыми добавками // *Работа в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы»*. Минск: БГТУ, 2009. 192 с.
11. Иванов А.Е. Разработка основ технологии водостойких магнезиальных вяжущих из доломита. Дисс... канд. техн. наук. Иваново 1996. 117 с.
12. Вайвад А.Я., Гофман Б.Э., Карлсон К.П. Доломитовые вяжущие вещества. Рига: Наука 1958. 240 с.
13. Носов А.В. Доломитовое вяжущее строительного назначения и материалы на его основе. Дисс... канд. техн. наук. Челябинск. 2014. 118 с.
14. Аверина Г.Ф., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Влияние фактора фракционной неоднородности магнезиального сырья на свойства получаемого вяжущего // *Сборник докладов XIII Международной конференции «Тенденции развития науки и образования»*. Самара: НИЦ «Л-Журнал», 2016. С. 5–7.
15. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Наука, 1971. 315 с.
16. Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M. Effect of mixtures of H_2O (g) and CO_2 (g) on the thermal halfdecomposition of dolomite natural stone inhigh CO_2 pressure regime // *Thermochimica Acta*. 2003. pp 25–33.
17. Noll W. Uber den halbgebranntenDolomit. // *Angew. Chem.*, 1950, 62, 23/24, z. 567–572.
18. Haul R.A., Heystek H. Differential Thermal Analysis of the Dolomite Decomposition. – *Am. Mineralogist*. 1952. pp. 166-179.
19. Hedvall J.A. Uber die thermischem Zersetzung von Dolomit. Z. anorg.allg. Chem. 1953. pp. 22–24.
20. Chernykh T.N., Nosov A. V., Kramar L.Ya. Dolomite magnesium oxychloride cement properties control method during its production // *International Scientific Conference of Young Scientists: Advanced Materials in Construction and Engineering*. 2015. V. 71. 4 p.

References

1. Budnikov P.P., Matveev M.A., Yanovskii V.K., Kharitonov F.Ya. Sintering of high-purity magnesium oxide with additives. *Neorganicheskie materialy*. 1967. No. 5, pp. 840–848. (In Russian).
2. Magnesian Super fields «Maglit». *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2000. No. 3, pp. 30–31. (In Russian).
3. Miryuk O.A. Magnesian compositions of oxychloride curing. *Tsement i ego primenenie*. 2003. No. 4, pp. 38–40. (In Russian).
4. Monolithic seamless floors on magnesian knitting. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 1998. No. 6, pp. 31. (In Russian).
5. Istomin M.Y. Effective wall materials based on magnesia-dolomite cement and industrial wastes. Cand. Diss. (Engineering). Ulan-Ude. 1998. 145 p. (In Russian).
6. Kuzmenkov M.I., Bahir E.N. Production of wood-mineral composite material on a magnesia astringent of caustic dolomite. *Energy-saving in the production of cement and other cementitious materials: Proceedings of the International Conference*. Belgorod. 1997. Vol. 1, pp. 83–87. (In Russian).
7. Matkovic V., Rogich I. Modified magnesia cement (Sorel cement). *The Sixth International Congress of cement chemistry*. Moscow. 1976. Vol. 2, pp. 94–100. (In Russian).
8. Shelikhov N.S. Features of the formation of the active phase of MgO in dolomitic cement. Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]. 2008. No. 10, pp. 32–33. (In Russian).
9. Marchik E.V. Production of dolomite and magnesia cement foam on its basis. Cand. Diss. (Engineering). Minsk. 2010. 121 p. (In Russian).
10. Kuzmenkov M.I., Marchik E.V., Melnikova R.Ya. The intensification of the process of decarbonising dolomite salt additives. Work under GKPNI "Chemical reagents and materials". Minsk: Belarusian State Technological University. 2009. 192 p. (In Russian).
11. Ivanov A.E. Development of bases of technology reconstituted magnesia binders of dolomite. Cand. Diss. (Engineering). Ivanovo. 1996. 117 p. (In Russian).
12. Vaivade A.Ya., Hoffman B.E., Carlson K.P. Dolomitovye vyazhushchie veshchestva [Dolomite binders]. Riga: Nauka. 1958. 240 p.
13. Nosov A.V. Dolomite astringent construction application and materials on its basis. Cand. Diss. (Engineering). Chelyabinsk. 2014. 118 p. (In Russian).
14. Averina G.F., Chernikh T.N., Kramar L.Ya. Impact factor factional heterogeneity magnesia raw materials on the properties of the resulting binder. *Proceedings of the XIII International Conference "Trends in the development of science and education"*. Samara. 2016, pp. 5–7. (In Russian).
15. Vayvade A.Ya. Magnezial'nye vyazhushchie veshchestva [Magnesium binders]. Riga: Nauka. 1971. 315 p.
16. Beruto D.T., Vecchiattini R., Giordani M. Effect of mixtures of H_2O (g) and CO_2 (g) on the thermal half decomposition of dolomite natural stone in high CO_2 pressure regime. *Thermochimica Acta*. 2003. Vol. 404. Iss. 1–2, pp. 25–33.
17. Noll W. Uber den halbgebrannten Dolomit. *Angewandte Chemie*. 1950. Vol. 62. Iss. 23/24, pp. 567–572. (In Germany).
18. Haul R.A., Heystek H. Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. *American Mineralogist*. 1952. Vol. 37. pp. 166–179.
19. Hedvall J.A. Uber die thermische Zersetzung von Dolomit. *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*. 1953. Vol. 272. Iss. 1–4, pp. 22–24. (In Germany).
20. Chernykh T.N., Nosov A.V., Kramar L.Ya. Dolomite magnesium oxychloride cement properties control method during its production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2015. Volume 71. Conference 1. http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/71/1/012045/pdf.