

Перспективы Использования Магнезиального Сырья И Технологии Их Термохимической Обработки Доломита Ваушского Месторождения

Сабиров Бахтиёр Тохтаевич

Доктор технических наук, Навоийское отделение Академии наук Республики Узбекистан

Мирзаев Баховуддин Абдуразакович, PhD

Докторант, Навоийское отделение Академии наук Республики Узбекистан

Эргашева Шохиста Аскарровна

Соискатель, Навоийское отделение Академии наук Республики Узбекистан

Received 9th Aug 2022, Accepted 8th Sep 2022, Online 6th Oct 2022

Аннотация: Статья посвящена анализу имеющихся сведений по формированию магнезиодежащих пород, в частности доломита, способам их переработки. Изложены результаты проведенных экспериментов по исследованию химико-минералогического состава и основных его свойств, комплексному термохимическому разложению доломита Ваушского месторождения. Строгое соблюдение режима процесса обжига, правильный подбор гранулометрического состава сырья являются важными условиями получения оксида магния. Отмечено, что при обжиге процесс разложения $MgCO_3$, содержащегося в мелких кусках доломита, доходит до конца, при этом наблюдается, что крупные куски разлагаются не полностью.

Ключевые слова: магнезиальное сырьё, месторождение, минерал, доломит, каустический доломит, переработка, способ, разложение, термообработка, химический метод, оксид магния, карбонат кальция, карбонат магния.

Введение. Магний является 8-м наиболее распространенным элементом в литосфере Земли (около 2% по массе) и 3-м наиболее распространенным минералом в морской воде. Элемент магния состоит из трех стабильных изотопов: ^{24}Mg (78,6%), ^{25}Mg (10,1%) и ^{26}Mg (11,3%), со средней атомной массой 24,31. В природе выявлено более 60 магнезиодежащих минералов. Важнейшими породообразующими минералами магния являются хлориты, пироксены и амфиболы, доломиты и доломитизированные известняки и др. Магний также встречается в магнезите ($MgCO_3$) и гидратированных карбонатах, включая несквегонит ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) и ланцфордит ($MgCO_3 \cdot 5H_2O$), а также брусит ($Mg(OH)_2$). Существует также ряд основных карбонатов магния с эмпирической формулой $xMg(CO_3) \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$. К ним относятся гидромагнезит ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$) и артинит ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$). Он также встречается в месторождениях солей магния, таких как карналлит ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) и кизерит ($MgSO_4 \cdot H_2O$) [1].

Элемент магний занимает 3-е место по количеству минералов в морской воде гидросферы Земли, а 8-е место как элемент в литосфере и составляет 2,1 %. [2]. Его доля в почве равна 0,6%, и он находится в основном в составе минералов, таких как магнезит, доломит, мусковит, биотит, и в виде простых солей в поглощенном в почвенные коллоиды состоянии (таких как $MgSO_4$, $MgSi$). Основными производителями соединений магния являются Китай, США, Южная Корея, Малайзия, Израиль, Бразилия, Украина, Сербия, а также Россия и Казахстан в странах СНГ. 86 % соединений магния, производимых этими странами, составляют магнезит, 9 % морская вода и 5 % карналлитовое сырье [3].

Ведущими странами по добыче магнезита являются Китай, Россия, Северная Корея и Турция, и на их долю приходится 73% всего добываемого в мире магнезита [4].

Анализ сведений о региональном размещении месторождений и месторождений промышленно важных магнезиальных полезных ископаемых показывает, что формирование или образование месторождений таких полезных ископаемых происходило в результате различных геологических условий и процессов, протекавших очень длительное время на этапах геотектонической эволюции Земной коры [5].

Некоторые месторождения доломита состоят из химических осадочных пород, образовавшихся в результате процесса высыхания озёр и заливов и в результате жизнедеятельности растений и живых организмов. В настоящее время нет единого взгляда по установлению происхождения доломитовых пород. Основная часть доломитов образовалась в результате изменения известняков под влиянием морской воды, проходящей через известковые илы на морском дне. В большинстве случаев доломит встречается среди древнейших осадочных пород докембрийского и палеозойского периодов. Доломит образуется в результате химической реакции сульфатов кальция и магния с морской водой. Как подтверждение этой теории, доломитовые породы часто располагаются вместе с гипсовыми и ангидридными слоями. Доломит также может образоваться в результате доломитизации известняка [6-9].

По происхождению доломиты делятся на две генетические группы: экзогенные и эндогенные доломиты. Основная часть доломитов образовалась экзогенно в результате диагенетических изменений (переобразования) известковых турбидитов из-за высокой минерализации воды в морских, соленых озерах. Такие породы обычно появляются в виде обломков между слоями известняка, иногда в виде скоплений кристаллов, простирающихся на большие расстояния между глинистыми отложениями вместе с сульфатными породами (ангидридами). Экзогенные доломиты образовались в результате эпигенетической доломитизации известняков. Этот тип доломита образуется в результате гидротермальных и гидротермально-метасоматических процессов. Доломиты встречаются во всех пластах геологических периодов, но формирование основной их части соответствует докембрийскому и палеозойскому периодам.

Доломит представляет собой карбонатную породу, состоящую в основном из минерала доломита и дополнительных минералов, таких как кальцит, гипс, ангидрит, оксиды железа и глинистые минералы. Карбонатные породы, содержащие более 11% доломита, называются доломитами [10].

Объект и методики исследований. Объектом исследования является геологическая проба доломита Ваушского месторождения, лабораторные образцы продуктов механической, термической и химической обработки доломита, каустический доломит, карбонаты кальция и магния, гидроксиды и оксиды кальция и магния.

В исследовательской работе применены аналитические методы изучения научно-технической информации, химические, рентгенографические термические методы физико-химического

анализа, механо- и термохимические методы обработки лабораторных магнийсодержащих образцов.

В Навоийской области Узбекистана выявлены месторождения доломитов Вауш, Кетменчи и Навбахор, имеются перспективы добычи и переработки природного магниезиального сырья в количествах, имеющих промышленное значение. До настоящего времени месторождения магнезита в республике не выявлены, поэтому добыча магнезита путем разложения минерального сырья из действующих месторождений доломита дает возможность покрыть потребности промышленности в этом необходимом сырье. [11-12].

Ваушское месторождение доломита находится вблизи населенного пункта Учтут в Навбахорском районе Навоийской области (рис.1).



Рис.1. Место залегания доломита в месторождении Вауш

Основные физико-технические показатели пробы доломита Ваушского месторождения приведены в таблице № 1.

Таблица № 1

Физико-технические показатели доломита Ваушского месторождения

№	Наименование показателя	Показатель
1.	Цвет породы	белый, желтовато-белый
2.	Объемная масса, кг/м ³	2343-2348
3.	Пористость, %	6,1-6,4
4.	Водопоглощение, %	2,5-2,7
5.	Предел прочности при сжатии, МПа	46-48

Таблица № 2

Химический состав доломита Ваушского месторождения

Содержание оксидов								ППП	Σ
MgO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₃		
20,98	28,61	0,27	0,18	0,02	0,09	0,12	0,10	49,96	99,99

ИК-спектрографический анализ пробы доломита Ваушского месторождения выполнен в Навоийском государственном горно-технологическом университете на ИК-спектростропе марки IR100 (рис.2).

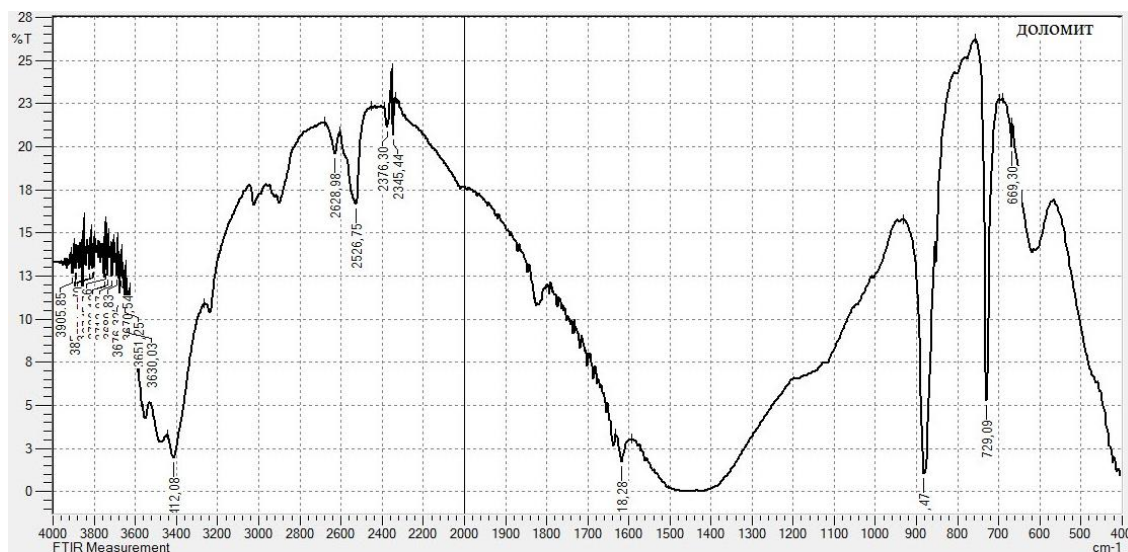


Рис.2. ИК-спектроскопграмма пробы доломита Ваушского месторождения

На ИК-спектрограмме наблюдаются спектры поглощения, относящиеся к кристаллам группы CO_3^{2-} 6,90-6,97 μm ($1450\text{-}1435\text{ см}^{-1}$); 11,28-11,15 μm ($887\text{...}897\text{ см}^{-1}$) и 13,36-14,02 μm ($748\text{-}710\text{ см}^{-1}$), а также две слабые пики 3,92-3,97 и 5,47-5,52 μm .

Таблица № 3

Интенсивность пиков рентгенограммы Ваушского доломита

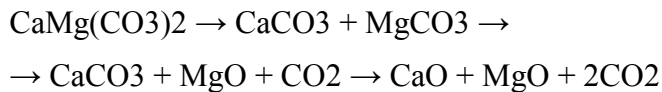
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc-Calc	Line	Intensity
Ca	96,481	[0,260]	Quant.-FP	CaKa	186,6788
Fe	1,146	[0,022]	Quant.-FP	FeKa	14,8442
Si	0,767	[0,118]	Quant.-FP	SiKa	0,1423
S	0,477	[0,031]	Quant.-FP	S Ka	0,7202
Mn	0,460	[0,015]	Quant.-FP	MnKa	4,4046
Pd	0,256	[0,019]	Quant.-FP	PdKa	5,0332
K	0,251	[0,026]	Quant.-FP	K Ka	0,5630
Sr	0,099	[0,006]	Quant.-FP	SrKa	6,0710
Cu	0,050	[0,009]	Quant.-FP	CuKa	1,1397
Ni	0,013	[0,012]	Quant.-FP	NiKa	0,2456

Процесс термообработки для разложения доломита проводили с учетом температуры его термической диссоциации, то есть разложение MgCO_3 происходит в интервале температур 700-800 $^{\circ}\text{C}$, а разложение CaCO_3 протекает в интервале температур 800-1000 $^{\circ}\text{C}$. По этой причине, оптимальным диапазоном температур является 700-750 $^{\circ}\text{C}$, так как при температуре ниже 750 $^{\circ}\text{C}$ полное разложение не происходит, а при температуре выше 750 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается лишь частичное разложение CaCO_3 .

Далее, на следующем этапе лабораторных исследований по получению магнезита и карбоната кальция комбинированным способом, в отличие от традиционного термического метода разложения доломита, требующего большого количества тепловой энергии.

Для исследований образец доломита, отобранный из месторождения рудника Вауш, предварительно измельчали и пропустили через сито № 016, а в качестве добавки к измельченному доломиту использовали добавку на основе одновалентного металла. Эта добавка

снижает температуру термического разложения $MgCO_3$ до 100-150°C. При разложении доломита с целью получения каустического добавили 0,5% добавки на основе одновалентного металла к массе доломита. В результате происходит реакция разложения карбоната магния на MgO и CO_2 с образованием смеси MgO и $CaCO_3$, который диссоциирует при повышенной температуре:



$CaMg(CO_3)_2 = MgO + \uparrow CO_2 + CaCO_3$ и образуется каустический доломит ($MgO+CaCO_3$).

Следует отметить, что получение каустического доломита основано на том, что температуры диссоциации карбоната магния и карбоната кальция различны, а именно 550°C и 910°C соответственно. При частичном (неполном) обжиге доломита в интервале температур 650-750°C, что значительно ниже температуры разложения карбоната кальция, образуется промежуточный продукт, содержащий гидратированный MgO . Здесь $CaCO_3$ является инертным компонентом вяжущего. Повышение температуры сжигания до 800°C и выше ускоряет разложение $CaCO_3$ и приводит к образованию CaO , который быстро гасится в большом количестве воды. Кроме того, высокая температура вызывает переход MgO в периклазатную форму и созревание, что ухудшает качество получаемого вяжущего. Строгое соблюдение режима процесса обжига, правильный подбор гранулометрического состава сырья являются важными условиями получения оксида магния. При обжиге процесс разложения $MgCO_3$, содержащегося в мелких кусках доломита, доходит до конца, при этом наблюдается, что крупные куски разлагаются не полностью. В то же время при повторном повышении температуры MgO , образовавшийся при распаде мелких кусочков, может сгореть в перихалазную форму. По этой причине желательно сжигать сырье одинакового размера, без очень мелкой фракции, в соответствии с режимом сжигания, выбранным для этого размера.

Литература

1. Shand, M. A. The chemistry and technology of magnesia / M. A. Shand. — John Wiley&Sons, Inc. 2006. — 191 p.
2. Кашеев И.Д., Земляной К.Г., Устьянцев В.М., Воскресова Е.А. Исследование термического разложения природных и синтетических соединений. // Новые огнеупоры. – 2015. - №10. – С.28-35.
3. Минсев В.Г. Агрохимия. – М.: Изд-во МГУ. – 2004. – 720 с.
4. Складорова Г.Ф. Перспективы комплексного использования магнезитового сырья месторождений Дальнего Востока // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2012. С.302-309.
5. Климовская Е.Е., Фролов П.В., Ильина В.П., Иванов А.А. Оценка минерально-сырьевого потенциала магнезиальных пород Республик Карелия. //Труды Карельского научного центра РАН. № 6, 2020.С.36-57. DOI: 10.17076/them1260.
6. Аверина Г.Ф. Магнезиальное вяжущее строительного назначения из полиминеральных отходов производства огнеупоров и материалы на его основе. Автореферат дисс.на соис. уч. ст. канд. техн. наук. Челябинск, 2020. 24 с.]
7. Carmichael, S. K. Formation of Replacement Dolomite in the Latemar Carbonate Buildup, Dolomites, Northern Italy: Part 1. Field Relations, Mineralogy, and Geochemistry / S. K. Carmichael, J. M. Ferry, W. F. McDonough // Am. Journal of Science. – 2008. – v. 308. – P. 851 – 884.

8. Budd, D. A. Cenozoic dolomites of carbonate islands: Their attributes and origin/ D. A. Budd // *Earth Science Reviews*, 1997, v. 42, P. 1 – 47.
9. Carmichael, S. K. Formation of Replacement Dolomite in the Latemar Carbonate Buildup, Dolomites, Northern Italy: Part 2. Origin of the Dolomitizing Fluid and the Amount and Duration of Fluid Flow / S. K. Carmichael, J. M. Ferry // *Am. Journal of Science*. – 2008. – v. 308. – P. 885 – 904.
10. Белоусов М.В., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Тюшняков С.Н., Ракипов Д.Ф. Термодинамика и кинетика процесса термической диссоциации доломита // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2016. No. 2. С. 18–25. DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-18-25](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2016-2-18-25)
11. Адылов Д.К., Алиев А.Т., Ким Р.Н., Мирзаев А.У. Технология получения магниевых и кальциевых соединений на основе местного сырья // *Узбекский химический журнал*. 2011, № 4. 48-50.
12. Адылов Д.К., Мирзаев А.У., Турдиалиев У.М., Черниченко Н.И., Шарипов Ш.Ф. Комплексная переработка доломита // *Горный вестник Узбекистана*. 2019, № 2 (77). С. 80-82.