

УДК 549.741

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151

М.П. Красновских¹, А.А. Кетов¹, Ю.А. Кетов², Я.И. Вайсман²

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МАГНЕЗИТА И ДОЛОМИТА САТКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Исследовано термическое поведение магнезита и доломита Саткинского месторождения методами термогравиметрии и синхронной масс-спектропии. Выявлены условия образования оксидов и механизм термического разложения.

Ключевые слова: магнезит; доломит; термическое разложение; оксид магния; оксид кальция; термогравиметрия; масс-спектропия

M.P. Krasnovskikh¹, A.A. Ketov¹, I.A. Ketov², I.I. Vaisman²

¹Perm State National Research University, Perm, Russia

²Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia

THERMAL DECOMPOSITION OF SATKA FIELD MAGNESITE AND DOLOMITE

Thermal behavior of Satka field magnesite and dolomite by methods of thermogravimetry and mass spectroscopy was investigated. The conditions of oxides formation and the mechanism of thermal decomposition were found.

Keywords: magnesite; dolomite; thermal decomposition; magnesium oxide; calcium oxide; thermogravimetry; mass spectroscopy

Введение

Залежи кристаллического магнезита в окрестностях г. Сатки были обнаружены и частично разведаны в конце XIX в. В 1898 г. лаборант Саткинского чугуноплавильного завода Пётр Гаврилович Сальников, обнаружив на Карагайской горе залежи синего камня, исследовал его свойства и пришел к выводу, что данный минерал – магнезит – обладает огнестойкими качествами и может применяться при выплавке металлов. В 1900 г. на средства частных предпринимателей (М. И. Маркусон, А. Ф. Шуппе, А. О. Немировский) была начата добыча магнезита и строительство завода, и уже осенью 1901 г. завод выдал первую продукцию. Магнезитовые изделия впервые были испытаны на Златоустовском металлургическом заводе. К 1940 г. завод «Магнезит» стал крупнейшим предприятием огнеупорной промышленности страны. Максимальных объемов производства комбинат достиг в 1988 г.: добыто 4897 тыс. тонн руды, произведено 1617 тыс. тонн порошков и 605 тыс. тонн изделий.

К настоящему времени в г. Сатка в отвалах комбината «Магнезит» скопилось свыше 150 млн тонн вскрышных доломитовых пород, занимающих огромные площади плодородных земель, что оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду, к тому же содержание отвалов связано с огромными затратами [1].

Одним из возможных путей утилизации доломитов может быть их применение в качестве закладочных пород, в том числе и с применением магнезиальных вяжущих [2]. Так, известно использование в качестве заполнителя доломитовой породы Саткинского месторождения. В этом случае технический хлористый магний (бишофит $MgCl_2 \cdot 6H_2O$) применялся как затворитель смеси.

Однако техническое решение, связанное с добавлением в вяжущую композицию солей, не является безальтернативным. Наличие в составе как доломита, так и магнезита, карбоната магния позволяет предположить получение оксида магния термическим разложением минералов. Оксид магния, в свою очередь, может являться основой для магнезиальных вяжущих без привлечения дополнительных соединений магния, а только при затворении растворами кислот [3], что существенно удешевляет процесс получения магнезиальных вяжущих, по сравнению с традиционной схемой, использующей в качестве затворителя растворы солей магния [4].

В связи с наличием в составе доломита карбоната магния, представляется целесообразным получать один из компонентов магнезиального вяжущего, а именно оксид магния, сразу из доломита, путем термического разложения последнего. Поэтому задачей настоящей работы являлось исследование термического разложения магнезита и доломита Саткинского месторождения с целью выявления условий получения оксидов.

Экспериментальная часть

Термогравиметрический анализ проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1, производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик. Анализ газовых продуктов проводили на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos (Германия). Обработку полученных результатов осуществляли на соответствующем приборам программном обеспечении.

Исследовали магнезит и доломит Саткинского месторождения. Химический состав доломита по

данном ОАО «Группа "Магнезит"» представлен в таблице. Средний химический состав магнези-

та (мас. %): MgO – 46,0; CaO – 1,5; SiO₂ – 1,1; Fe₂O₃ – 0,9; Al₂O₃ – 0,3.

Химический состав доломита Саткинского месторождения

Материал	Содержание оксидов, мас. %					Δm, %
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
Доломит	22,0	0,30	3,00	28,0	0,70	—
Прокаленный материал	40,7	0,56	5,56	51,9	1,30	46,0

Результаты и обсуждение

Результаты исследования термического разложения магнезита Саткинского месторождения представлены на рис. 1. Помимо основного процесса диссоциации карбоната магния с максимальной скоростью при 694°C на термограмме

отчетливо прослеживается ступень с максимальной скоростью при 749°C. Отметим, что незначительное падение массы, связанное со вторым этапом, свидетельствует не о ступенчатом разложении основного вещества, а о наличии примеси в исходном образце.

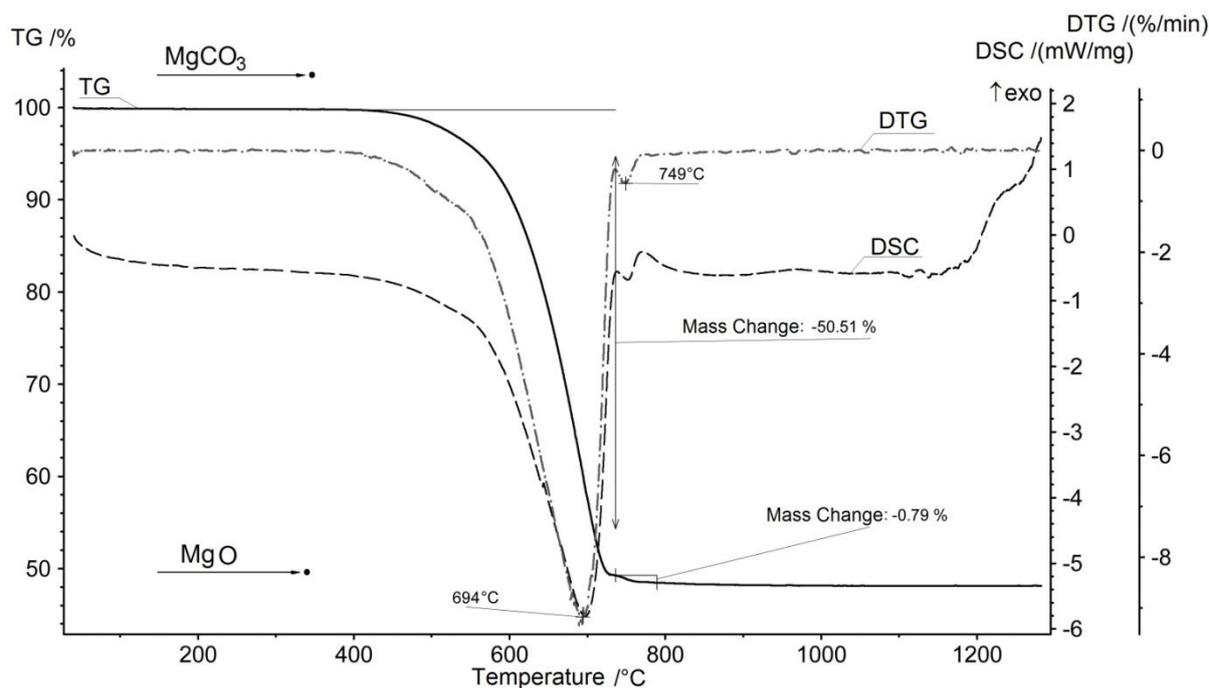


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа магнезита Саткинского месторождения

О карбонатном характере данной примеси говорит наличие пика на кривой ионного тока углекислого газа ($m/z=44$) соответствующего пику на кривой DTG образца (рис. 2). Поэтому за опорную величину, соответствующую известному химическому соединению, следует принять массу после завершения первого этапа термодеструкции, что соответствует оксиду магния. Местоположение теоретического оксида магния по шкале ординат указано на рис. 1. В этом случае потеря массы на первом этапе термодеструкции составляет 50,51 мас.%, что несколько меньше, чем следовало бы ожидать при разложении стехиометрического и химически чистого карбоната

струкции, что соответствует оксиду магния. Местоположение теоретического оксида магния по шкале ординат указано на рис. 1. В этом случае потеря массы на первом этапе термодеструкции составляет 50,51 мас.%, что несколько меньше, чем следовало бы ожидать при разложении стехиометрического и химически чистого карбоната

магния, местоположение которого также показано.

Вероятно, меньшее, чем теоретически рассчитанное, падение массы связано с наличием в магнезите примеси карбоната кальция, образующего меньшее количество углекислого газа в расчете на одинаковую массу. При этом отдельный пик, соответствующий разложению карбо-

ната кальция на кривых DTA и DSC не может быть выделен вследствие близких условий термодеструкции карбонатов магния и кальция.

В этом случае вышеупомянутый пик разложения при 749°C можно предположительно отнести к деструкции карбонатов железа и марганца.

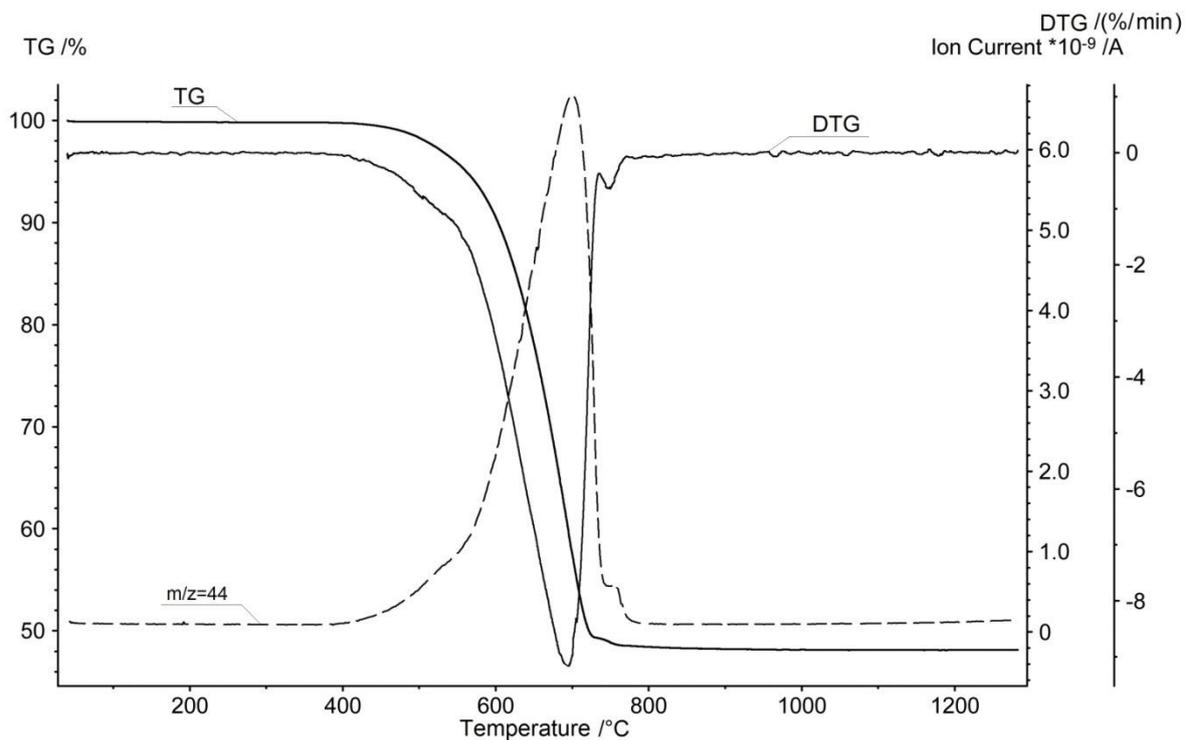


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа магнезита Саткинского месторождения, синхронизированные с кривой силы тока масс-спектра $m/z=44$ (углекислый газ)

Поэтому можно утверждать, что термическая обработка магнезита Саткинского месторождения уже при 760÷770°C позволяет получить технический оксид магния без примесей карбонатов.

Однако, как отмечалось выше, большой интерес в качестве сырья для магнезиальных вяжущих представляет собой доломит, результаты термогравиметрического анализа которого представлены на рис. 3. За опорную массу следует выбрать стабильную эквимольную смесь окси-

дов кальция и магния, образующуюся после температуры 912°C, при которой прекращаются все процессы деструкции. На рисунке указаны значения по оси ординат, соответствующие химически чистому двойному карбонату магния-кальция, эквимольной смеси оксида магния и карбоната кальция при выборе в качестве опорной массы эквимольной смеси оксидов магния и кальция.

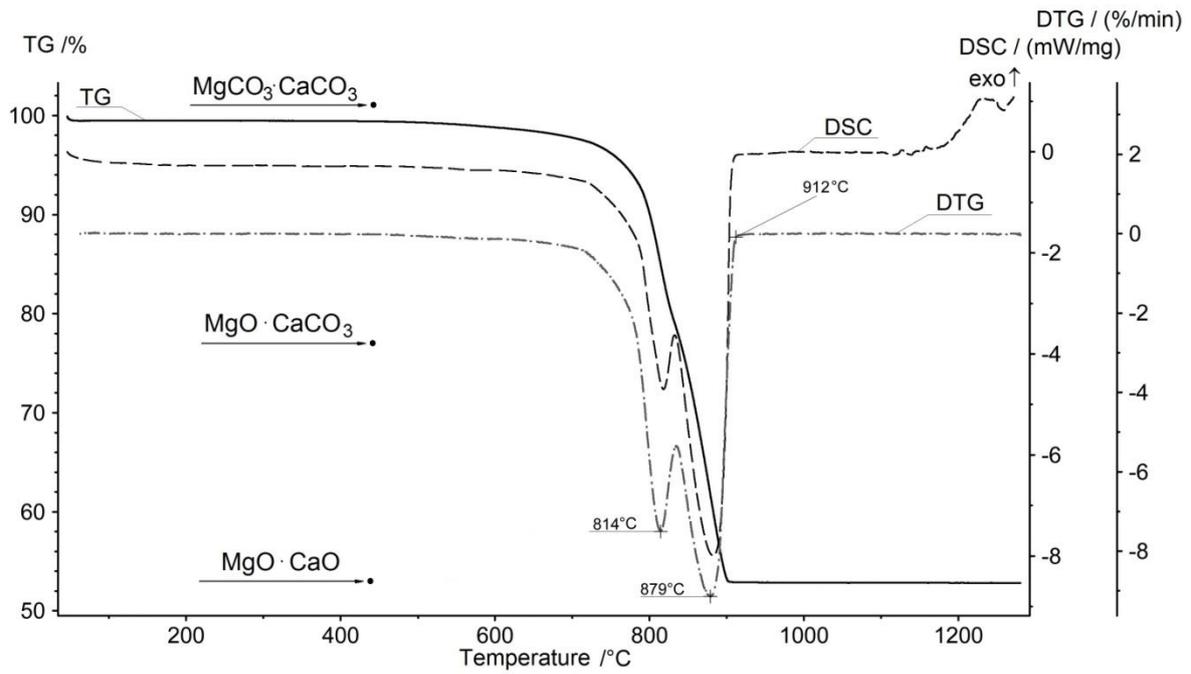


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа доломита Саткинского месторождения

Представленные на рис. 4 результаты синхронного термогравиметрического и масс-спектроскопического анализа позволяют утверждать, что термическое разложение карбоната магния и карбоната кальция происходит при от-

личающихся температурах, но технически остановить процесс на стадии получения смеси карбоната кальция и оксида магния не представляется возможным.

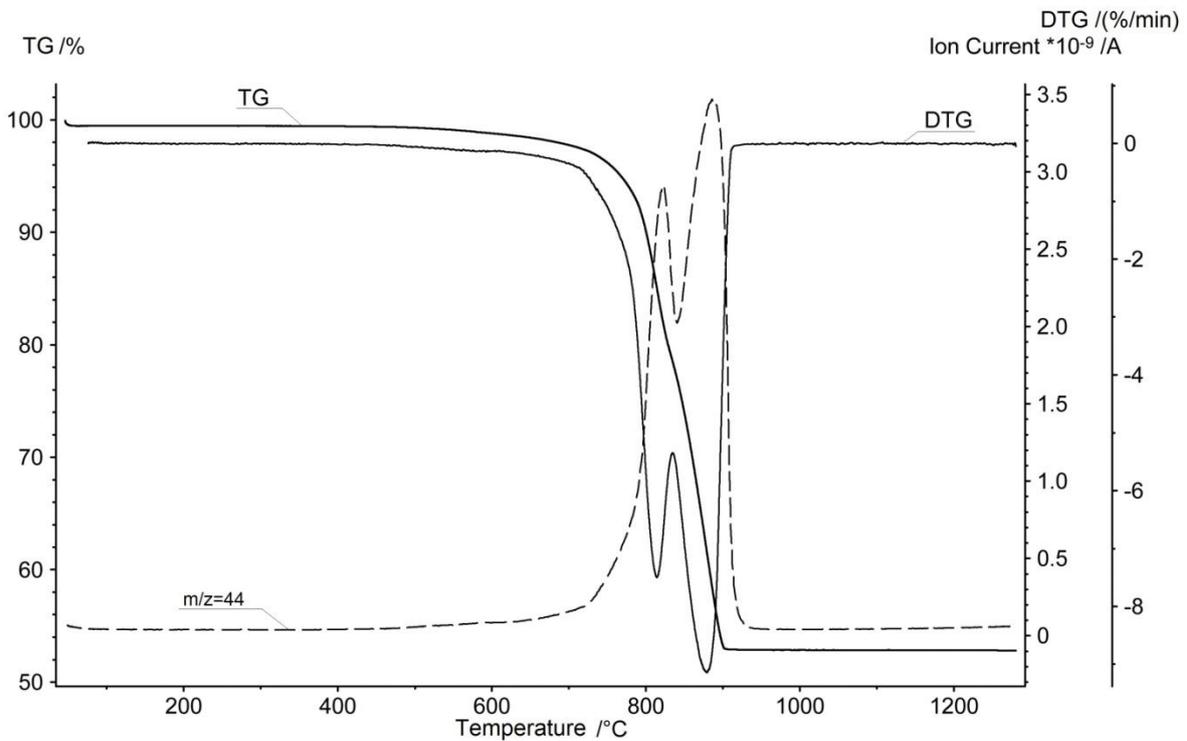


Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа доломита Саткинского месторождения, синхронизированные с кривой силы тока масс-спектра $m/z=44$ (углекислый газ)

Вероятно, незначительное отклонение расчетной массы исходного образца от теоретической связано с наличием в исходном образце примесей соединений кремния, алюминия, железа и марганца. Определить химическое строение этих соединений по данным термогравиметрии не представляется возможным, так как вероятные процессы термодеструкции этих примесей не проявляются на мощном фоне термодеструкции карбоната магния-кальция.

Очевидно, что термическое разложение карбоната магния в двойном карбонате магния-кальция протекает при температурах существенно более высоких, чем термическое разложение чистого карбоната магния. Тем не менее, можно считать целесообразным получение эквимолярной смеси магния-кальция прямым синтезом при термическом разложении доломита.

Библиографический список

1. Носов А.В., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Комплексное использование доломитов при производстве твердеющих закладочных смесей // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: сб. статей. Оренбург, 2014. С. 740–744.
2. Аверина Г.Ф., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Разработка закладочной смеси из техногенных доломитов методом исследования минералогического состава композиций // Техника и технологии: актуальные вопросы, достижения и инновации: сб. статей междунар. науч.-практ. конф. Пенза, 2016. С. 9–14.
3. Скрамтаев Б. Г. Строительные материалы. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1954. 643 с.
4. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. Рига: Наука, 1971. 315 с.

Заключение

Показано, что технически чистые оксид магния и эквимолярная смесь оксидов магния и кальция могут быть получены соответственно из магнезита и доломита Саткинского месторождения. Оксид магния без примесей карбонатов из магнезита образуется при термообработке выше 760÷770°C.

В ходе исследований было установлено, что термическое разложение карбоната магния и карбоната кальция в доломите происходит при отличающихся температурах, но технически остановить процесс на стадии получения смеси карбоната кальция и оксида магния не представляется возможным. Эквимолярная смесь оксидов кальция и магния из доломита без примесей карбонатов образуется при термообработке выше 912°C.

References

1. Nosov, A.V., Shernih, T.N., Kramar, L.I. (2014) “Comprehensive useing of dolomite in the production of the hardening filling mixtures”, *University complex as a regional center of education, science and culture: collection of articles*, Orenburg, pp. 740–744. (In Russ.).
2. Averina, G.F., Shernih, T.N., Kramar, L.I. (2016) “The development of backfilling mixtures of man-made dolomites by the mineralogical composition research method”, *Technique and technology: current issues, achievements and innovations: collection of papers of international scientific-practical conference*, Penza, pp. 9–14. (In Russ.).
3. Skramtaev B.G. *Stroitel'nyye materialy* [Construction materials]. (1954) Moscow. (In Russ.).

4. Vaivad A.I. (1971) *Magnezial'nyye vyazhushchiye veshchestva* [Magnesia binders]. (1971) Riga, Nauka. (In Russ.).

Об авторах

М.П. Красновских,
инженер, кафедра неорганической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева 15

А.А. Кетов,
доктор технических наук, профессор
кафедра неорганической химии
Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева 15

Ю.А. Кетов,
аспирант
кафедра охраны окружающей среды
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29

Я.И. Вайсман,
доктор медицинских наук, профессор
кафедра охраны окружающей среды
Пермский национальный исследовательский
политехнический университет
614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29

About the authors

M.P. Krasnovskikh
Engineer, Department of inorganic chemistry
Perm State University
614090, Bukireva st. 15, Perm, Russia

A.A. Ketov
Doctor of science, professor
Department of inorganic chemistry
Perm State National University
614090, Bukireva st. 15, Perm, Russia

I.A. Ketov
aspirant, Department of environmental
Perm National Research Polytechnic University
614090, Komsomolsky av.29, Perm, Russia

I.I. Vaisman
doctor of science, professor
Department of environmental
Perm National Research Polytechnic University
614090, Komsomolsky av.29, Perm, Russia

Информация для цитирования

Красновских М.П., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Вайсман Я.И. Термическое разложение магнезита и доломита Саткинского месторождения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 2. С. 145–151 DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151.

Krasnovskikh M.P., Ketov A.A., Ketov I.A., Vaisman I.I. Termicheskoye razlozheniye magnezita i dolomita Satkinskogo mestorozhdeniya [Thermal decomposition of Satka field magnesite and dolomite] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. № 2. P. 145–151 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-2-145-151.