

УДК 666.962

ГИДРОМАГНЕЗИТОВАЯ ПОРОДА В ТЕХНОЛОГИИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Митина Наталия Александровна¹,
mitinana@tpu.ru

Хабас Тамара Андреевна¹,
tak@tpu.ru

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью комплексного использования магнезиального сырья, в том числе отходов добычи. При добыче магнезиального сырья как огнеупорного и стратегического материала на некоторых месторождениях сопутствующей является гидромагнезитовая порода, которая не находит применения в классических магнезиальных технологиях. В то же время она обладает характеристиками, позволяющими применять ее для получения важных продуктов: антипиренов для различных материалов, поризующий компонент в огнестойких покрытиях, исходный компонент для получения водостойких магнезиальных вяжущих.

Цель: определить возможность и условия применения гидромагнезитовой породы Халиловского месторождения в качестве исходного сырья при получении водного раствора бикарбоната магния – жидкости затворения водостойкого магнезиального вяжущего.

Объекты: гидромагнезитовая порода, сопутствующая магнезиту скрытокристаллической структуры Халиловского месторождения, Оренбургская область. Изучаемая порода состоит из гидрокарбонатных минералов: гидромагнезита, дипингита, несквигонита, а также примеси клинохризотила. Гидрокарбонатный состав не позволяет применять ее для формованных обжиговых магнезиальных изделий.

Методы: метод термической активации гидромагнезитовой породы, позволяющий получить высокорекреационную дефектную структуру; получение раствора бикарбоната магния искусственной карбонизацией суспензии активированного гидромагнезитового материала; термические методы исследования – дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия; рентгенофазовый анализ; титриметрический метод определения концентрации бикарбонат-ионов.

Результаты. Установлена возможность использования гидромагнезитовой породы для получения водного раствора бикарбоната магния с концентрацией по бикарбонат-иону до 3,8 г/л; установлена эффективность термической обработки гидромагнезитов в диапазоне температур 300–375 °С, которая позволяет получить высокодефектный продукт $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2$; термическая активация гидромагнезитов повышает эффективность перехода бикарбонат-ионов и катионов магния в раствор в присутствии CO_2 при низком давлении процесса карбонизации 0,2 МПа; полученный при низком давлении газа CO_2 водный раствор бикарбоната магния с высокой концентрацией бикарбонат-ионов позволит получить гидравлические магнезиальные вяжущие композиции высокой водостойкости.

Ключевые слова:

Гидромагнезитовая порода, карбонизация, водный раствор бикарбоната магния, магнезиальное вяжущее, водостойкость.

Введение

Гидромагнезитовые породы являются продуктами выветривания магнезиально-силикатных магматических и метаморфических пород, таких как серпентиниты, с образованием серой высокодисперсной рыхлой массы [1]. Кроме этого, гидрокарбонаты магния обнаружены как отложения в условиях озерных обстановок континентальных депрессий кайнозоя. Разведенные месторождения хемокластогенных магнезитов (гидромагнезитов) известны в Турции, Греции, Австралии (г. Рокхемптон, штат Квинсленд), Канада и в других странах [2–5]. Их формирование связано с химическими экзогенными процессами в речных и озерных структурах континентальных депрессий.

В России такие формирования содержит Халиловская площадь в Оренбургской области. Площадь объединяет массив серпентинитов и прилегающие к нему депрессивные кайнозойские структуры. По серпентинитам развита кора выветривания, с которой генетически связано магнезит-гидромагнезитовое образование в виде проявлений тонкодисперсного белого по-

рошка в пойкилитовых структурах [3]. Аллюмосиликатные и силикатные минералы, подвергаясь агрессивному действию микробиологические объектов, формируют гидрокарбонатные минеральные фазы магния. Это происходит за счет жизнедеятельности микроорганизмов, которые выделяют активный CO_2 , реагирующий с магнием выветренного серпентинита с образованием гидромагнезита в виде тонкодисперсных агрегатов белого цвета [6, 7].

Гидратированные карбонаты магния, несквигонит и дипингит, также были обнаружены на выходах кимберлитовой брекчии трубки Обнаженная Куойкинского месторождения Якутской кимберлитовой провинции (рис. 1) [8]. Формирование этих минералов связано с уникальными характеристиками кимберлитовой трубки, выходящей на поверхность реки Куойки и состоящей из магматических и постмагматических пород – серпентинит, оливин, кальцит [9]. Здесь образование гидратированных карбонатов магния происходит в результате фильтрации дождевой воды через верхнюю часть обнажения. Обогащенные магнием растворы улавливают углекислый газ из ат-

мосферы попадают на вертикальную поверхность кимберлитовой брекчии, где происходит осаждение

несквигонита, который, претерпевая фазовые превращения, переходит в дипингит и гидромагнетит [3].

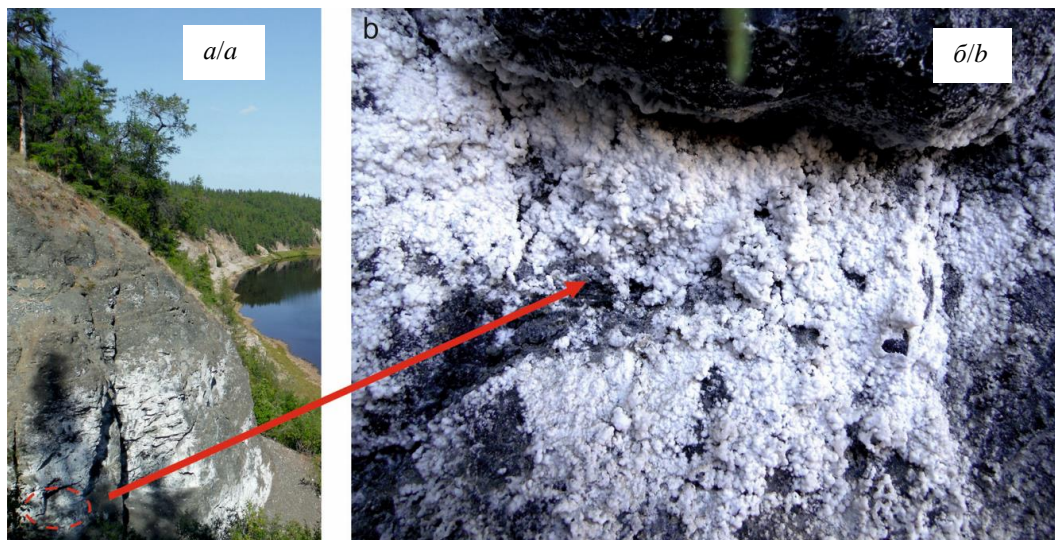


Рис. 1. Фотография обнажения трубки Обнаженная (а) и белая корка гидратированных карбонатов магния, несквигонита и дипингита, на кимберлитовой брекчии (б) [7]

Fig. 1. Photo of an outcrop of the Obnazhennaya pipe (a) and a white crust of hydrated magnesium carbonates, nesquehonite, and dypingite, on kimberlite breccia (b)

Гидратированные карбонаты магния – несквигонит, дипингит, гидромагнетит, обычно образуются в подземных условиях, обнаруживаются в угольных шахтах, штат Пенсильвания (США), и в Челябинском угольном месторождении [10], а также на поверхности серпентинитов [11]. Данные минералы относятся к низкотемпературным эпигенетическим минералам, и фазовые переходы их в системе $MgO-CO_2-H_2O$ подробно рассмотрены в [12, 13].

По мнению ученых [3–8], кайнозойский геолого-промышленный тип магнезитов, а именно гидрокарбонатные магниальные геологические образования, имеют хорошие перспективы как высокомагниальное сырье, так как проявления располагаются в хорошо доступных поверхностных и приповерхностных горизонтах и характеризуются рыхлой дисперсной структурой масс [9].

Гидрокарбонатные минералы магния, составляющие гидромагнетитовые породы, обладают рядом уникальных свойств в силу своих структурных и химических особенностей. Структурная формула минералов $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ и $MgCO_3 \cdot xH_2O$ содержит кристаллогидратную, гидроксильную составляющие, а также карбонат магния. Данные вещества могут применяться в качестве эффективных антипиренов, при нагревании ступенчато выделяя газообразные вещества, которые не поддерживают горение и обладают гасящим эффектом [14–18]. Кроме того, целенаправленно синтезированные гидромагнетитовые наноразмерные кристаллические сферолиты могут использоваться в качестве носителей катализаторов для генерации водорода, а также в качестве адсорбирующих веществ [19–22] в силу весьма развитой поверхности кристаллических сростков. В неиз-

менном, природном виде и специально синтезированные гидрокарбонаты магния могут использоваться в качестве активной минеральной добавки [23, 24] в технологии магниальных вяжущих, повышая при этом прочность и водостойкость композиций без применения хлоридных и сульфатных растворов жидкостей затворения. Также гидрокарбонатные минеральные фазы рассматриваются как продукты эффективного связывания антропогенного CO_2 из окружающей среды [25, 26].

Основной недостаток магниальных оксихлоридных (оксисульфатных) композиций, получаемых в настоящее время, – это низкая стойкость во влажных условиях, которая значительно ограничивает сферы их применения. Установлено, что решение данной проблемы возможно при замене классической традиционно применяемой жидкости затворения растворов хлорида (сульфата) магния на водный раствор бикарбоната магния. Применение такой жидкости затворения позволяет получать в продуктах твердения водонерастворимые соединения гидрокарбонатов магния, которые формируют прочную водостойкую структуру твердения магниальных композиций [27–30].

Целью настоящей работы является исследование возможности использования гидромагнетитовой породы в технологии магниальных вяжущих веществ в качестве основы для получения водного раствора бикарбоната магния.

Материалы и методы

Материалы

В данной работе использовали гидромагнетитовую породу Халиловского месторождения (Оренбургская область). Материал содержит гидрокарбонатные минералы – гидромагнетит $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$, дипингит

$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5H_2O$, несквингит $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2H_2O$, а также примеси клинохризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, так как гидрокарбонатное минералообразование происходит по выветренным серпентинитам. Это подтверждается химическим составом гидрокарбонатных пород Халиловского месторождения:

- о магниальном характере породы свидетельствует большое содержание оксида магния – 43,32 мас. %;
- значительное количество оксида кремния SiO_2 – 9,86 мас. % – доказывает наличие в минералогическом составе клинохризотила минерала серпентинитовой группы, таким образом указывая на происхождение магниальной формации Халиловского месторождения;

- низкое содержание оксида кальция CaO – 0,52 мас. % – говорит об отсутствии в гидромагнетитовой породе примеси доломита как одной из частых сопутствующих примесей многих магниевых месторождений;
- оксиды алюминия и марганца находятся в малых количествах – Al_2O_3 0,69 мас. %, MnO 0,029 мас. %;
- количество оксида железа Fe_2O_3 более 1 % (1,17 мас. %) при термической обработке дает незначительное окрашивание материала в светло-коричневый цвет;
- значительные потери при прокаливании – 45,33 мас. % – свидетельствуют о гидрокарбонатной природе минеральных образований, что подтверждается термическим анализом породы (рис. 2).

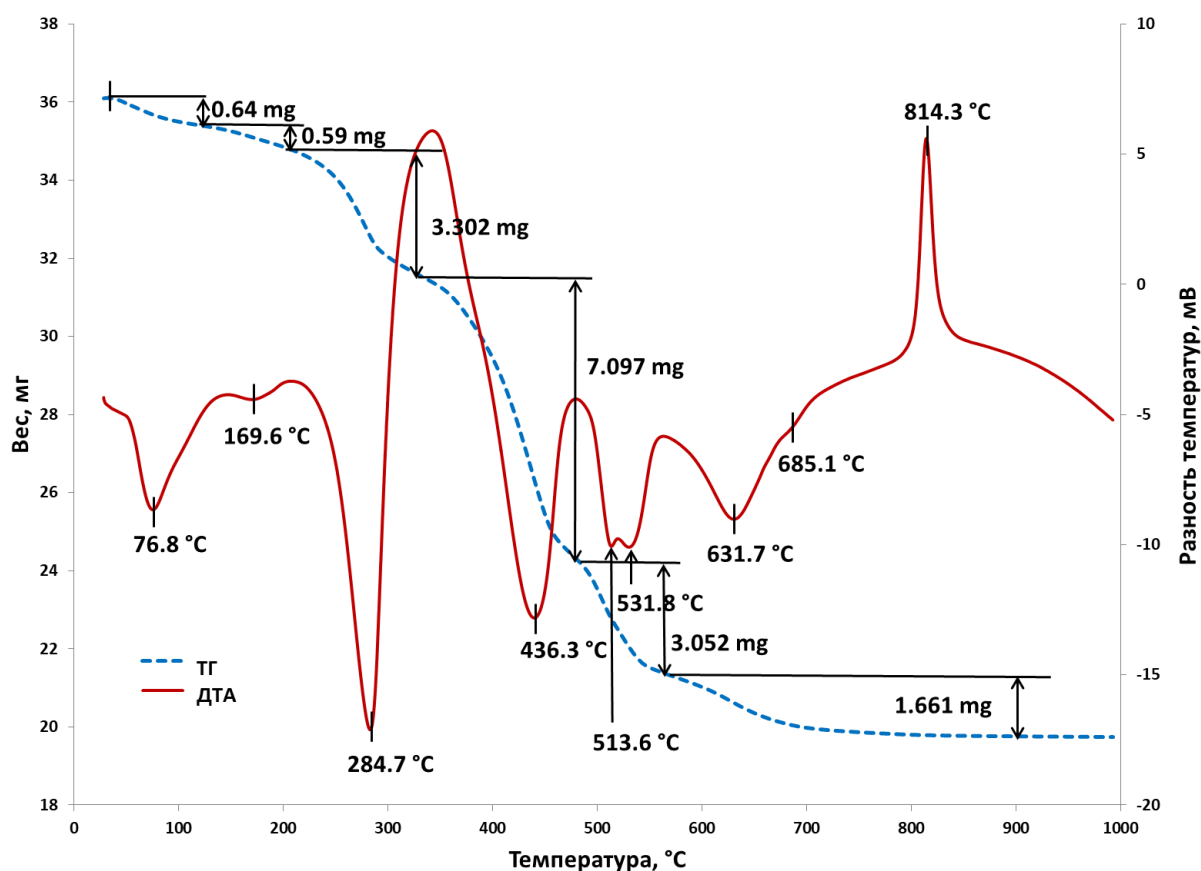


Рис. 2. Термограмма гидромагнетитовой породы

Fig. 2. Thermogram of hydromagnesite rock

На термограмме пробы гидромагнетита (рис. 2) наблюдается большое количество эндотермических эффектов и выраженный экзотермический эффект (табл. 1).

Методы

Пробы гидромагнетитовой породы прокаливались при температурах 200, 300, 375, 475, 520, 575, 675, 775 °C с выдержкой в течение часа. Выбор температур обжига связан с термическими эффектами, наблюдаемыми на термограмме (рис. 2), которые наблюдаются при ступенчатой дегидратации и декарбонизации.

Водный раствор бикарбоната магния готовили искусственной карбонизацией суспензии магниально-

го порошка в автоклаве в течение 30 мин при давлении углекислого газа 0,2 МПа [31].

Для проведения термического анализа образцы нагревались в воздухе с 25 до 1000 °C со скоростью 10 град/мин с использованием прибора для синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH (Германия).

Рентгенограммы исходной гидромагнетитовой породы и после прокалывания получены на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием излучения Cu-анода, шаг сканирования 2 °/мин, время измерения интенсивности в точках сканирования 1 с, напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 30 мА.

Таблица 1. Термические эффекты при прокаливании гидромагнетитовой породы

Table 1. Thermal effects during calcination of hydromagnesite rock

Температура эффекта, °C Effect temperature, °C	Потеря массы, мг Weight loss, mg	Термический эффект Thermal effect
220–320 (284)	3,302	Удаление кристаллизационной воды Crystallization water removal
436,3	7,097	Дегидроксилирование и начало декарбонизации Dehydroxylation and initiation of decarbonization
500–560	3,052	Декарбонизация Decarbonization
520	–	Формирование карбоната магния в аморфной форме и его декарбонизация Magnesium carbonate formation in amorphous form and its decarbonization
631,7 685,1	1,661	Декарбонизация и удаление кристаллизационной воды из клинохризотила Decarbonization and removal of crystallization water from clinochrysotile
814,3	–	Формирование фазы силиката магния из клинохризотила Formation of the magnesium silicate phase from clinochrysotile

Определение концентрации водного раствора бикарбоната магния по содержанию бикарбонат-ионов

проводилось титриметрическим методом с использованием метилоранжа в качестве индикатора [32].

Результаты и обсуждение

Приготовление раствора бикарбоната магния основано на использовании порошка активного оксида магния, полученного при низкотемпературном обжиге (до 800 °C) магниальных пород [23]. Свойства твердого MgO оказывают значительное влияние на качество получаемого водного раствора бикарбоната магния. В связи с этим было исследовано изменение свойств и фазового состава гидромагнетитовой породы при нагревании.

При прокаливании гидромагнетитовой породы происходит значительное изменение фазового состава и свойств. Изменение фазового состава при обжиге представлено на рентгенограмме (рис. 3). Исходный порошок породы состоит в основном из гидрокарбонатных пород, таких как гидромагнетит, несквегонит и дипингит, также есть примесь – клинохризотил, которая стабильна до температуры 575 °C.

При нагревании порода проходит ступенчатое преобразование (1)–(3), постепенно теряя структурную воду, гидроксильную группу, и декарбонизируется:

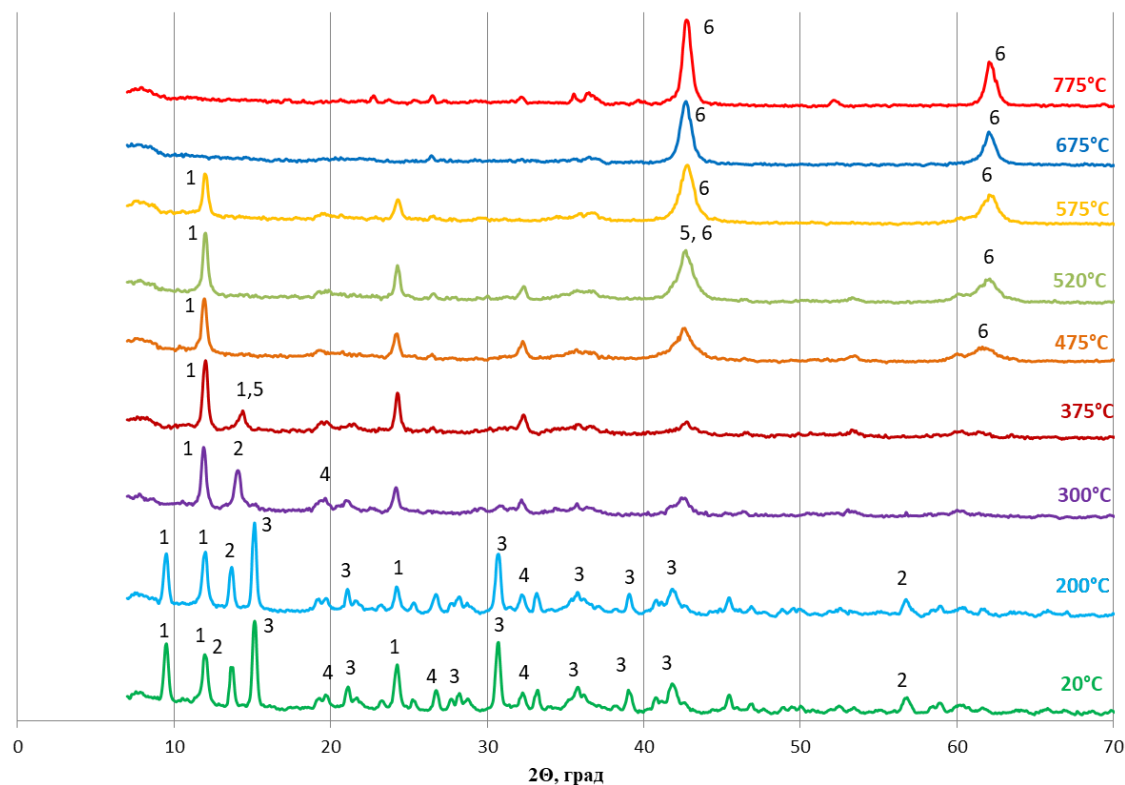
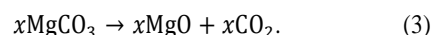
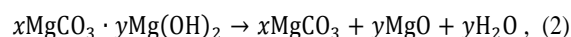
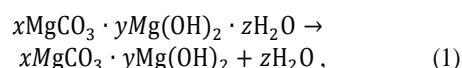


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов обжига гидромагнетитовой породы при разных температурах: 1 – клинохризотил, 2 – несквегонит, 3 – гидромагнетит, 4 – дипингит, 5 – магнезит, 6 – оксид магния

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of fired products of hydromagnesite rock at different temperatures: 1 – clinochrysotile, 2 – nesquehonite, 3 – hydromagnesite, 4 – dypingite, 5 – magnesite, 6 – magnesium oxide

При нагреве свыше 375 °С видно, что гидрокарбонатные фазы исчезают. При увеличении температуры обжига до 775 °С видно, что фазовый состав будет представлен лишь одним оксидом магния, клинохризотил и магнезит исчезнут при температуре свыше 575 °С. С увеличением температуры менялся и цвет порошка от светло-серого при температуре до 375 °С и до светло-красно-коричневого при температуре от 475 °С. На рентгенограммах прокаленных проб при 375, 475, 520 и 575 °С отмечаются низкие уширенные

рефлексы оксида магния, что свидетельствует о слабозакристаллизованной псевдомангнетитовой структуре высокодефектного MgO. Такое состояние продукта термического разложения гидрокарбонатов магния характеризуется высокой активностью. Эти данные подтверждаются данными по удельной поверхности гидромагнетитовой породы (рис. 4). В интервале температур 550–750 °С наблюдаются максимальные значения удельной поверхности.

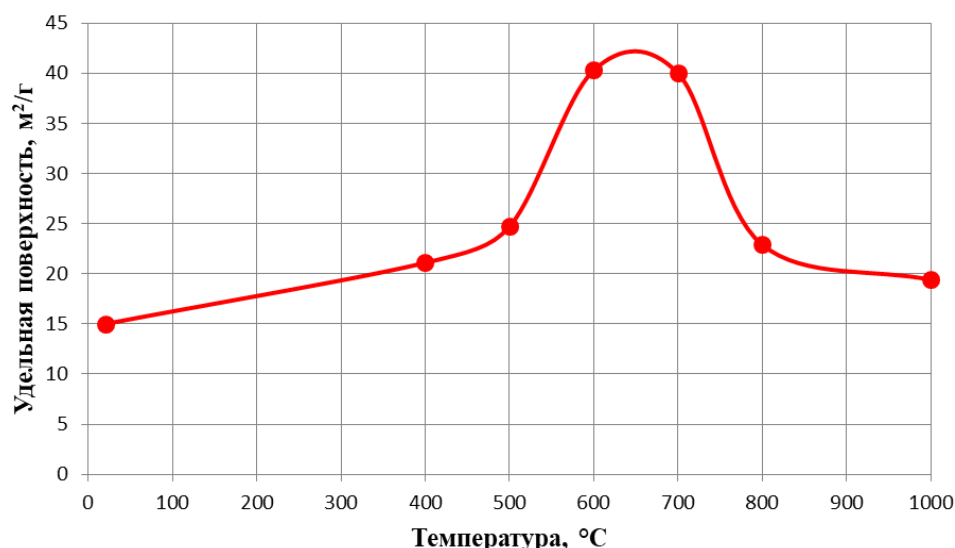
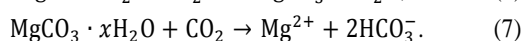
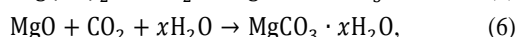
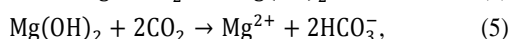


Рис. 4. Изменение удельной поверхности гидромагнетита при термообработке

Fig. 4. Change in the specific surface area of hydromagnesite during heat treatment

Формирование высокодисперсной дефектной и весьма реакционной структуры после обжига является благоприятным фактором при проведении карбонизации суспензии из прокаленного гидромагнетита с целью получения водного раствора бикарбоната магния. Этот процесс осуществляется по реакциям (4)–(7):



Для проведения карбонизации магниальной суспензии в автоклаве и получения раствора бикарбоната магния были выбраны пробы гидромагнетитовой породы, прокаленные при температурах 200, 300, 375, 475, 520 и 575 °С. После проведения процесса определяли концентрацию ионов бикарбоната в растворе, результаты представлены в табл. 2.

Данные таблицы показывают, что оптимальным интервалом обжига гидромагнетитовой породы для получения наиболее высокой концентрации раствора бикарбоната в условиях низкого давления карбонизации является диапазон температур 300–375 °С. В этом диапазоне температур, согласно данным табл. 1, основным процессом при нагревании выступает удаление кристаллизационной воды, что значительно ослабляет кристаллическую структуру исходным минералов.

Таблица 2. Концентрация бикарбонат-ионов в растворе бикарбоната магния в зависимости от температуры обжига породы

Table 2. Concentration of bicarbonate ions in magnesium bicarbonate solution depending on the temperature of rock firing

Температура обжига гидромагнетитовой породы, °С Firing temperature of hydromagnesite rock, °С	Концентрация ионов HCO_3^- , г/л Concentration of HCO_3^- ions, g/l
–	2,196
200	2,013
300*	3,416
375*	3,818
475	1,525
520	1,037
575	1,769

* – оптимальные температуры обжига для получения максимальной концентрации ионов HCO_3^- /optimal burning temperatures for obtaining maximum concentration of HCO_3^- ions.

Термическая обработка гидромагнетитов в диапазоне температур 350–375 °С позволяет получить высокодефектный продукт $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2$, прошедший дегидратацию, частичное дегидроксилирование и начальную декарбонизацию. Данная дефектная структура в большей степени подвержена растворению и переходу бикарбонат-ионов HCO_3^- и катионов магния Mg^{2+} в раствор в присутствии растворенного в воде CO_2 , вследствие чего концентрация водного рас-

твора бикарбоната магния по бикарбонат-иону будет наибольшая без применения повышенного давления углекислого газа в автоклаве.

Испытание прочностных свойств магниального вяжущего с использованием раствора бикарбоната магния на основе прокаленной гидромагнезитовой породы проводили после твердения образцов на воздухе, в воздушно-влажных условиях и в воде в течение 28 суток. Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии в зависимости от температуры

обжига гидромагнезитовой породы, а, следовательно, от концентрации раствора бикарбоната магния, приведены в табл. 3.

Данные испытаний показывают увеличение прочности во всех случаях при твердении образцов во влажных и водных условиях. Отмечается максимальная прочность до 40 МПа композиции магниального вяжущего при использовании раствора бикарбоната из прокаленной при 375 °С гидромагнезитовой породы.

Таблица 3. Прочностные свойства магниального камня с использованием раствора бикарбоната магния из прокаленной гидромагнезитовой породы

Table 3. Strength properties of magnesia stone using magnesium bicarbonate solution from calcined hydromagnesite rock

№ серии образцов Sample series no.	Температура обжига гидромагнезита, °С (концентрация раствора бикарбоната магния по HCO_3^- , г/л) Firing temperature of hydromagnesite rock, °С (concentration of magnesium bicarbonate solution by HCO_3^- , g/l)	Среда твердения Curing conditions	Предел прочности при сжатии, МПа Compressive strength, MPa
1.1	300 (3,416)	воздух air	10,83
1.2		воздушно-влажная air humid	23,40
1.3		вода water	29,83
2.1	375 (3,818)	воздух air	20,00
2.2		воздушно-влажная air humid	30,67
2.3		вода water	40,20
3.1	520 (1,037)	воздух air	13,73
3.2		воздушно-влажная air humid	27,90
3.3		вода water	33,63

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена возможность использования прокаленной при 300–375 °С гидромагнезитовой породы для получения жидкости затворения магниального вяжущего – водного раствора бикарбоната магния. Низкотемпературная термическая обработка гидромагнезитовой породы позволяет получить продукт $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2$ с дефектной высокорекреационноспособной структурой.

Использование гидромагнезитовой породы, прокаленной при температуре 300–375 °С, позволяет получать водный раствор бикарбоната магния с концентрацией 3,82 г/л при карбонизации под давлением углекислого газа 0,2 МПа в течение 30 мин. Данная концентрация раствора необходима и достаточна для получения прочных водостойких магниальных композиций, способных твердеть не только на воздухе, но и в воде.

Исследования проводились на базе Центра «Физико-химических методов анализа» ТПУ. Работа поддержана программой развития ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шевелев А.И., Щербакова Т.А. Высокомagneзиальное минеральное сырье. – М.: Наука, 1991. – С. 153–157.
- Schmid H. Turkey's Salda Lake. A genetic model for Australia's newly discovered magnesite deposits // *Industrial Minerals*. – 1987. – № 239. – P. 19–31.
- Щербакова Т.А., Шевелев А.И., Сенаторов П.П. Новое высокомагнезиальное карбонатное сырье для огнеупорной промышленности России // *Новые огнеупоры*. – 2015. – № 5. – С. 11–15.
- Щербакова Т.А., Шевелев А.И. Сырьевая база магнезита России и перспективы ее развития // *Георесурсы*. – 2016. – Т. 18. – № 1. – С. 75–78.
- Atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues and impacts on leachate water chemistry at the Dumont Nickel Project, Quebec, Canada / A. Grasa, G. Beaudoin, J. Molson, B. Plante // *Chemical Geology*. – 2020. – V. 546. – P. 119661.
- Rausis K., Cwik A. Direct moist carbonation of brucite-rich serpentized dunites: an alternative to the carbonation of heat-activated serpentine // *Applied Geochemistry*. – 2021. – V. 127. – P. 104851.
- Microorganisms and microbially induced fabrics in cave walls / J.C. Cañveras, S. Sanchez-Moral, V. Sloer, C. Saiz-Jimenez // *Geomicrobiology Journal*. – 2001. – V. 18. – № 3. – P. 223–240.
- Zayakina N., Ugapeva S., Oleinikov O. Rare hydrated magnesium carbonate minerals of the kimberlite pipe Obnazhennaya, The Yakutian Kimberlite Province // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – V. 609. – P. 012007.

9. Колингит из кимберлитовой брекчии трубки Манчары (центральная Якутия) / Н.В. Заякина, О.Б. Олейников, Т.И. Васильева, Н.А. Опарин // Записки Российского минералогического общества. – 2015. – Т. 144. – № 1. – С. 115–121.
10. Genth F.A., Penfield S.L. On lansfordite, nesquehonite, a new mineral, and pseudomorphs of nesquehonite after lansfordite // American Journal of Science. – 1890. – № 139. – P. 121–137.
11. Carbon dioxide fixation within mine wastes of ultramafic-hosted ore deposits: examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada / S.A. Wilson, G.M. Dipple, I.M. Power, J.M. Thom, R.G. Anderson, M. Raudsepp, J.E. Gabites, G. Southam // Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology. – 2009. – V. 104 – P. 95–112.
12. Phase transitions in the $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system and the thermal decomposition of dypingite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: implications for geosequestration of carbon dioxide / P. Ballirano, C. De Vito, S. Mignardi, V. Ferrini // Chemical Geology. – 2013. – V. 340. – P. 59–67.
13. Phase transitions in the system $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ during CO_2 degassing of Mg-bearing solutions / L. Hopkinson, P. Kristova, K. Rutt, G. Cressey // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2012. – V. 76. – P. 1–13.
14. Unluer C., Al-Tabbaa A. Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis // J Therm Anal Calorim. – 2014. – V. 115. – P. 595–607.
15. Hollingbery L.A., Hull T.R. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite – a review // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – V. 95. – P. 2213–2225.
16. Hollingbery L.A., Hull T.R. The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite // Thermochimica Acta. – 2012. – V. 528. – P. 45–52.
17. Hollingbery L.A., Hull T.R. The fire retardant effects of huntite in natural mixtures with hydromagnesite // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – V. 97. – P. 504–512.
18. Fire-proof silicate coatings with magnesium-containing fire retardant / O. Kazmina, E. Lebedeva, N. Mitina, A. Kuzmenko // Journal of Coatings Technology and Research. – 2018. – V. 15 (3). – P. 543–554.
19. Ground improvement and its role in carbon dioxide reduction: a review / M.A. Mohammed, N. Z. Mohd Yunus, M. Azril Hezmi, Dayang Zulaika Abang Hasbollah, Ahmad Safuan A Rashid // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – V. 28. – P. 8968–8988.
20. Chen D., Jordan E.H. Synthesis of porous, high surface area MgO microspheres // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 783–785.
21. Efficient removal of fluoride by hierarchical MgO microspheres: performance and mechanism study / Z. Jin, Y. Jia, T. Luo, L.-T. Kong, B. Sun, W. Shen, F.-L. Meng, J.-H. Liu // Applied Surface Science. – 2015. – V. 357. – P. 1080–1088.
22. Rectangular MgO microsheets with strong catalytic activity / T. Selvamani, A. Sinhamahapatra, D. Bhattacharjya, I. Mukhopadhyay // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – V. 129. – P. 853–861.
23. The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends / C. Kuenzel, F. Zhang, V. Ferrándiz-Mas, C.R. Cheeseman, E.M. Gartner // Cement and Concrete Research. – 2018. – V. 103. – P. 123–129.
24. Effect of hydromagnesite addition on the properties and water resistance of magnesium oxysulfate (MOS) cement / Yan Guan, Zhiqi Hu, Zuhua Zhang, Jun Chang, Wanli Bi, Chris R. Cheeseman, Tingting Zhang // Cement and Concrete Research. – 2021. – V. 143. – P. 106387.
25. Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO_2 capture in simulated flue gas / Yafei Guo, Chang Tan, Peng Wang, Jian Sun, Weiling Li, Chuanwen Zhao, Ping Lu // Fuel. – 2019. – V. 243. – P. 298–305.
26. Influence of cellulose pulp on the hydration followed by fast carbonation of MgO-based binders / G. Mármola, L. Mattosob, A. Carolina Correab, C.A. Fioronia, H. Savastano Jr. // Journal of CO_2 Utilization. – 2020. – V. 41. – P. 101236.
27. Waterproof magnesia binder for composite materials / N.A. Mitina, I.B. Revva, A.A. Ditts, D. Simonov // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 182–187.
28. Торфосодержащие композиции на основе магниального вяжущего / Н.А. Митина, В.А. Лотов, М.А. Ковалева, Н.О. Копаница // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 81–88.
29. Митина Н.А., Лотов В.А., Сухушина А.В. Жидкость затвердения для магниального вяжущего // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 64–68.
30. Митина Н.А., Лотов В.А. Формирование структуры цементного камня при гидратации и твердении гидрокарбонатного магниального вяжущего // Строительные материалы. – 2017. – № 8. – С. 68–73.
31. Смирнов А.П., Лотов В.А., Архипов В.А., Прохоров А.Н., Резников И.В. Способ получения ультрадисперсных порошков карбонатов: пат. Рос. Федерация № 2374176; заявл. 10.10.2007; опубл. 27.11.2009. Бюл. № 2374176. – 2 с.
32. Муравьев А.Г. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб: Кримас+, 2004. – 248 с.

Поступила 26.05.2021 г.

Информация об авторах

Митина Н.А., кандидат технических наук, доцент научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Хабас Т.А., доктор технических наук, профессор научно-образовательного центра Н.М. Кижнера Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDK666.962

HYDROMAGNESITE WASTE-ROCK IN MAGNESIA CEMENT TECHNOLOGY

Natalia A. Mitina¹,
mitinana@tpu.ru

Tamara A. Khabas¹,
tak@tpu.ru

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The research is relevant due to the need for the integrated use of magnesium materials, including mining waste. During the extraction of magnesia raw materials, as a refractory and strategic material, in some deposits the accompanying material is hydromagnesite rock, which is not used in classical magnesia technology. Simultaneously, it has characteristics that make it possible to obtain important products: fire retardants for various materials, a porous component in fire-resistant coatings, a feedstock for creating waterproof magnesia binders.

The aim of the research is to determine the possibility and conditions of using the hydromagnesia formation of the Khalilovskoe field as a feedstock for obtaining water solution of magnesium bicarbonate – a mixing liquid of a waterproof magnesia binder.

Materials: hydromagnesite rock accompanying magnesite of the cryptocrystalline structure of the Khalilovskoe deposit, Orenburg region. The studied rock consists of hydrocarbonate minerals: hydromagnesite, deepingite, nesvignite, as well as admixture of clinochrysotile. The bicarbonate composition does not allow its use for molded fired magnesia products.

Methods. The method of thermal activation of hydromagnesite rock makes it possible to produce a highly reactive defect structure; obtaining a solution of magnesium bicarbonate by artificial carbonization of a suspension of activated hydromagnesite material; thermal research methods – differential scanning calorimetry, thermogravimetry; X-ray phase analysis; titrometric method for determining the concentration of bicarbonate ions.

Results. The possibility of using hydromagnesite formation to obtain water solution of magnesium bicarbonate with the bicarbonate ion concentration of up to 38 g/l was determined; the efficiency of heat treatment of hydromagnesites in the temperature range of 300–375 °C was established, that allows obtaining a highly defective product $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2$; thermal activation of hydromagnesites increases the efficiency of the transition of bicarbonate ions and magnesium cations into solution in the presence of CO_2 at the low pressure of 0.2 MPa of the carbonization process; water solution of magnesium bicarbonate with high concentration of bicarbonate ions obtained at the low pressure of CO_2 gas will make it possible to create hydraulic magnesia binders with high water resistance.

Key words:

Hydromagnesite rock, carbonation, water solution of magnesium bicarbonate, magnesia binder, water resistance.

The research was carried out using the core facilities of TPU's «Physical and chemical methods of analysis». This research was supported by the TPU development program.

REFERENCES

1. Shevelev A.I., Shcherbakova T.A. *Vysokomagnezialnoe mineralnoe syre* [High magnesium mineral raw materials]. Moscow, Nauka Publ., 1991. pp. 153–157.
2. Schmid H. Turkey's Salda Lake. A genetic model for Australia's newly discovered magnesite deposits. *Industrial Minerals*, 1987, vol. 239, pp. 19–31.
3. Shcherbakova T.A., Shevelev A.I., Senatorov P.P. New high-magnesia carbonate raw material for Russian refractory industry. *New refractories*, 2015, vol. 5, pp. 11–15. In Rus.
4. Shcherbakova T.A., Shevelev A.I. Magnesite raw material base of Russia and prospects of its development. *Georesursy*, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 75–78. In Rus.
5. Grasa A., Beaudoin A., Molson J., Plante B. Atmospheric carbon sequestration in ultramafic mining residues and impacts on leachate water chemistry at the Dumont Nickel Project, Quebec, Canada. *Chemical Geology*, 2020, vol. 546, pp. 119661.
6. Rausis K., Cwik A. Direct moist carbonation of brucite-rich serpentinized dunites: An alternative to the carbonation of heat-activated serpentine. *Applied Geochemistry*, 2021, vol. 127, pp. 104851.
7. Cañveras J.C., Sanchez-Moral S., Sloer V., Saiz-Jimenez C. Microorganisms and Microbially Induced Fabrics in Cave Walls. *Geomicrobiology Journal*, 2001, vol. 18, no. 3, pp. 223–240.
8. Zayakina N., Ugapeva S., Oleinikov O. Rare hydrated magnesium carbonate minerals of the kimberlite pipe Obnazhennaya, The Yakutian Kimberlite Province. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, vol. 609, p. 012007.
9. Zayakina N.V., Oleinikov O.B., Vasileva T.I., Oparin N.A. Coalingite from kimberlite breccia of the Manchary pipe, Central Yakutia. *Geology of Ore Deposits*, 2015, vol. 57, no. 8, pp. 732–736.
10. Genth F.A., Penfield S.L. On lansfordite, nesquehonite, a new mineral, and pseudomorphs of nesquehonite after lansfordite. *American Journal of Science*, 1890, vol. 139, pp. 121–137.
11. Wilson S.A., Dipple G.M., Power I.M., Thom J.M., Anderson R.G., Raudsepp M., Gabites J.E., Southam G. Carbon dioxide fixation within mine wastes of ultramafic-hosted ore deposits: examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. *Society of Economic Geologists, Inc. Economic Geology*, 2009, vol. 104, pp. 95–112.
12. Ballirano P., De Vito C., Mignardi S., Ferrini V. Phase transitions in the $\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system and the thermal decomposition of dypingite, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: implications for geosequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology*, 2013, vol. 340, pp. 59–67.
13. Hopkinson L., Kristova P., Rutt K., Cressey G. Phase transitions in the system $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ during CO_2 degassing of Mg-bearing solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 76, pp. 1–13.
14. Unluer C., Al-Tabbaa A. Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis. *J Therm Anal Calorim*, 2014, vol. 115, pp. 595–607.
15. Hollingbery L.A., Hull T.R. The fire retardant behaviour of huntite and hydromagnesite – a review. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, pp. 2213–2225.
16. Hollingbery L.A., Hull T.R. The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite. *Thermochimica Acta*, 2012, vol. 528, pp. 45–52.

17. Hollingbery L.A., Hull T.R. The fire retardant effects of huntite in natural mixtures with hydromagnesite. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, vol. 97, pp. 504–512.
18. Kazmina O., Lebedeva E., Mitina N., Kuzmenko A. Fire-proof silicate coatings with magnesium-containing fire retardant. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, vol. 15, no. 3, pp. 543–554.
19. Mohammed M.A., Mohd Yunus N. Z., Azril Hezmi M., Abang Hasbollah Dayang Zulaika, Ahmad Safuan A Rashid. Ground improvement and its role in carbon dioxide reduction: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, vol. 28, pp. 8968–8988.
20. Chen D., Jordan E. H. Synthesis of porous, high surface area MgO microspheres. *Materials Letters*, 2009, vol. 63, pp. 783–785.
21. Jin Z., Jia Y., Luo T., Kong L.-T., Sun B., Shen W., Meng F.-L., Liu J.-H. Efficient removal of fluoride by hierarchical MgO microspheres: performance and mechanism study. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 357, pp. 1080–1088.
22. Selvamani T., Sinhamahapatra A., Bhattacharjya D., Mukhopadhyay I. Rectangular MgO microspheres with strong catalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129, pp. 853–861.
23. Kuenzel C., Zhang F., Ferrándiz-Mas V., Cheeseman C.R., Gartner E.M. The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends. *Cement and Concrete Research*, 2018, vol. 103, pp. 123–129.
24. Guan Yan, Hu Zhiqi, Zhang Zuhua, Chang Jun, Bi Wanli, R. Cheeseman Chris, Zhang Tingting. Effect of hydromagnesite addition on the properties and water resistance of magnesium oxy-sulfate (MOS) cement. *Cement and Concrete Research*, 2021, vol. 143, pp. 106387.
25. Yafei Guo, Chang Tan, Peng Wang, Jian Sun, Weiling Li, Chuanwen Zhao, Ping Lu. Magnesium-based basic mixtures derived from earth-abundant natural minerals for CO₂ capture in simulated flue gas. *Fuel*, 2019, vol. 243, pp. 298–305.
26. Mármola G., Mattosob L., Carolina Correab A., Fioronia C.A., Savastano Jr.H. Influence of cellulose pulp on the hydration followed by fast carbonation of MgO-based binders. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, vol. 41, pp. 101236.
27. Mitina N.A., Revva I.B., Ditts A.A., Simonov D. Waterproof magnesia binder for composite materials. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 712, pp. 182–187.
28. Mitina N.A., Lotov V.A., Kovaleva M.A., Kopanitsa N.O. Peat-containing composition containing magnesia binder. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2018, vol. 61, no. 8, pp. 81–88.
29. Mitina N.A., Lotov V.A., Suhushina A.V. Mixing fluid for magnesia binder. *Construction Materials*, 2015, no. 1, pp. 64–68. In Rus.
30. Mitina N.A., Lotov V.A. Formation of the structure of a cement stone during hydration and hardening of a hydrocarbonate magnesia binder. *Construction Materials*, 2017, no. 8, pp. 68–73. In Rus.
31. Smirnov A.P., Lotov V.A., Arhipov V.A., Prohorov A.N., Reznikov I.V. *Sposob polucheniya ultradispersnykh poroshkov karbonatov* [A process for preparing ultrafine powders of carbonates]. Patent RF, no. 2374176, 2009.
32. Muravev A.G. *Rukovodstvo po opredeleniiu pokazatelei kachestva vody polevymi metodami* [Guidance for the determination of water quality indicators by field methods]. St-Petersburg, Krismas+ Publ., 2004. 248 p.

Received: 26 May 2021.

Information about the authors

Natalia A. Mitina, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Tamara A. Khabas, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.