

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПОРОД****Н. А. Митина***Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Горные породы и минералы, имеющие в своем составе элемент магний, весьма распространены. Данные минералы слагают как магматические материнские породы, прошедшие кристаллизацию непосредственно из магматического расплава, так и осадочные породы механогенного происхождения, образовавшиеся как продукты выветривания и метасоматического генезиса ультраосновных пород. Магний – восьмой элемент по содержанию в солнечной системе. В настоящее время известно более 60 минералов, содержащих магний.

В качестве высокомагнезиального сырья широкого использования выступают магнезит $MgCO_3$, брусит $Mg(OH)_2$, дунит, калий-магниевого и хлормагниевого соли, серпентин, тальк, асбест и флогопит, а также магнезиальные силикаты – тремолит, диопсид, энстатит, форстерит. Кроме этого, важными являются породообразующие минералы группы гидратных карбонатов – несквигонит, лансфордит и др., а также ряд основных карбонатов магния с эмпирической формулой $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$ сюда входят гидромагнезит, артинит и др. Месторождения магнезиальных пород распространены по всему миру. [1, 2]

На основе магнезиального сырья получают магнезиальные порошки, по составу являющиеся оксидом магния (MgO) с небольшим количеством примесей. В зависимости от условий термической обработки и качества исходного сырья порошки обладают различными физическими и физико-химическими свойствами и, соответственно, применяются в различных отраслях промышленности.

Наиболее массовым продуктом переработки магнезиального сырья является «намертво» обожженный при температуре более 1000 °С магнезит и на его долю приходится 70-75% мирового производства магнезиальных порошков. Доля каустического магнезита составляет 25-30%, для получения которого магнезиальные породы обжигают при температуре 600-800 °С, плавящего периклаза – 3-5%, получаемого путем обжига до спекания при 1600—1650 °С или электроплавкой природных магнезиальных материалов [3].

Использование магнезиальных материалов определяется их свойствами, приобретенными в процессе термической обработки. Известно, например, что движущей силой процесса спекания является разность свободных поверхностных энергий порошкообразного и компактного материалов, а величина поверхностной энергии пропорциональна удельной поверхности порошков. Периклазовые порошки, прошедшие высокотемпературную обработку и имеющие плотную структуру периклаза, применяются для получения высококачественных огнеупоров для футеровки промышленных высокотемпературных печей сталеплавильного производства.

Термообработка в пределах 500-800 °С предполагает получение высокоактивного оксида магния, способного взаимодействовать с водой и различными другими веществами, что определяет его использование в качестве основного компонента при получении огнеупорного бетона и строительных материалов.

Изменение физических и физико-химических свойств, при нагревании природных магнезиальных материалов имеет большое значение для синтеза новых фаз при получении готовых продуктов, таких как магнезитовые, хромомагнезитовые и шпинелидные огнеупорные материалы, а также композиционные материалы строительного назначения с набором уникальных свойств [4, 5].

Исходя из вышеизложенного, основные физические и физико-химические свойства, такие как: истинная плотность, удельная поверхность и фазовый состав магнезиальных материалов зависит от режима термообработки высокомагнезиального сырья.

В последнее время, в связи с ухудшением экологической ситуации в мире, проблеме выделения углекислого газа в атмосферу уделяют большое внимание. Так по данным Межправительственной группы экспертов по изменению климата (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)) в последние три десятилетия выбросы парниковых газов (CO_2) увеличились в среднем примерно на 2%.

Значительное количество CO_2 выделяется при обжиге сырьевой цементной смеси при температуре 1450 °С, при сжигании топлива в печи, а также при производстве электроэнергии. Цементная промышленность вносит свой вклад (5-8 %) глобальных антропогенных выбросов CO_2 . По сравнению с этим обжиг магнезита $MgCO_3$ и получение магнезиального вяжущего при температуре 700-800 °С выглядит более выгодно.

Для решения глобальной проблемы снижения парниковых газов в атмосфере, в настоящее время, разрабатываются и практикуются следующие мероприятия:

- частичная замена цемента материалами, получаемыми при низком выделении CO_2 ;
- примененке возобновляемых источников энергии и низкоэнергетических методов производства;
- разработка новых составов вяжущих с более низким потреблением энергии и выделением углекислого газа, наиболее хорошим примером таких вяжущих является каустические магнезиальные порошки.

Также разрабатываются различные методы улавливания и безопасного хранения CO_2 . К таким методам относится минеральная карбонизация, включая синтез минералов в результате реакции с углекислым газом магний-кальциевых силикатных пород с образованием гидратированных карбонатов магния. В этой связи

подходящим материалом является высокоактивный каустический магнезит MgO так как он способен поглощать из воздуха CO_2 и связывать его в стабильную прочную форму гидрокарбонатов магния. По нашему мнению, полученные таким образом, гидрокарбонаты магния являются весьма перспективным сырьем для производства материалов на основе магнезильного вяжущего.

Наиболее актуальным в области строительного материаловедения было и остается создание новых универсальных высокоэффективных связующих материалов и изделий на их основе. В направлении достижения этой цели разрабатывается гидравлическое магнезильное строительное вяжущее.

Магнезильное вяжущее из каустического магнезита, затворяемого растворами солей магния, является воздушным вяжущим веществом с низким коэффициентом водостойкости вследствие образования водорастворимых продуктов гидратации и твердения-тригидроксихлоридов ($3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$) или тригидроксисульфатов ($3Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$) магния. В воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает. Поэтому, сфера применения изделий из традиционного магнезильного вяжущего ограничена, вследствие их низкой водостойкости.

Образование водорастворимых соединений, обусловлено применением в традиционных составах магнезильных вяжущих в качестве затворителей растворов солей хлоридов и сульфатов магния. Идея повышения водостойкости основана на синтезе водонерастворимых соединений. Такой процесс возможен лишь при использовании принципиально новой жидкости затворения. Так, в качестве жидкости затворения предлагается использовать водный раствор бикарбоната магния.

Бикарбонат магния $Mg(HCO_3)_2$ – это соединение, широко распространенное как в природе, так и в различных сферах деятельности человека. Оно входит в состав природных минеральных вод, а также обуславливает жесткость водопроводной воды. Раствор бикарбоната магния, наряду с бикарбонатом кальция, используется в медицине для проведения бикарбонатного диализа при заболеваниях почек [7]. Для этого получают раствор бикарбоната магния с максимальным содержанием бикарбонатных ионов при строгом контроле показателя pH раствора. По этим данным можно сказать, что раствор бикарбоната магния совершенно безвредное, экологически чистое вещество, в отличие от растворов хлорида и сульфата магния.

При взаимодействии каустического магнезита с водным раствором $Mg(HCO_3)_2$ сначала протекает реакция гидратации:



Образовавшийся гидроксид магния далее взаимодействует с бикарбонатом магния по реакции:



с образованием гидрата гидрокарбоната магния и диоксида углерода, который вступает во взаимодействие с избытком гидроксида магния, образует вторичный БКМ:



Вторичный бикарбонат магния вновь взаимодействует с гидроксидом магния по реакции (2) с образованием новой порции гидрата гидрокарбоната магния, который вместе с гидроксидом магния образует первичные продукты гидратации магнезильного цемента, обеспечивающие его твердение в процессе перекристаллизации первичных коллоидных продуктов в кристаллическое состояние.

Таким образом, в результате протекания последовательных и параллельных реакций (1, 2, 3) в цементном камне образуются две основные кристаллические фазы – гидроксид магния и гидрат гидрокарбоната магния, количественное соотношение между, которыми предопределяется содержанием бикарбоната магния в жидкости затворения. [6] Образовавшиеся кристаллогидраты практически нерастворимы в воде и определяют высокую водостойкость магнезильного камня.

Получив нерастворимые соединения в составе магнезильного камня при твердении его на воздухе, при помещении образцов в воду они не только не разрушаются, а продолжают твердеть с интенсивным набором прочности за счет интенсификации структурообразования в присутствии воды. Тем самым, мы получаем гидравлический магнезильный вяжущий материал, который способен твердеть не только на воздухе, но в воде, показывая более высокие показатели прочности. Получаемые, свойства магнезильного цемента будут широко использоваться в наружной отделке зданий и сооружений, при устройстве полов во влажных помещениях, при строительстве гидротехнических сооружений.

Литература

1. Высокомагнезильное минеральное сырье. Под ред. В.П. Петрова. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
2. Mark A. Shand The Chemistry and Technology of Magnesia. Hardcover. 2006. P. 266.
3. Сиваш В.Г., Перепелицин В.А., Митюшов Н.А. Плавленый периклаз. – Екатеринбург: «Уральский рабочий», 2001. – 584 с.
4. Галимов Г.Г., Сидоров А.Ю., Никифоров А.А. Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели // Огнеупоры и техническая керамика. - № 9, 2014. – С. 21-26.
5. Зырянова В.Н., Бердов Г.И. Магнезильные вяжущие вещества их отходов обогащения брусита. // Строительные материалы. - № 4, 2006. – С. 61-64.
6. Лотов В.А., Митина Н.А. Получение водостойкого магнезильного вяжущего. //Техника и технология силикатов, 2010 - т. 17, - № 3. - С. 19-22.