

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ
ПОРОД АРМЕНИИ В ФОРСТЕРИТОВЫХ ОГНЕУПОРАХ

Э. Р. СААКЯН, Г. Г. БАБАЯН, В. В. САРДАРЯН и М. К. АНДРЕАСЯН

Научно-производственная фирма "Камень и силикаты", Ереван

Поступило 10 IV 1998

С целью обогащения севанских магнезиально-силикатных пород оксидом магния рассматривались альтернативные варианты извлечения из породы SiO_2 и дополнительное введение в сырьевую смесь MgO , полученного из иджеванского доломита. Определены оптимальные методы обработки. Разработана технология безобжиговых изделий форстеритового состава из полученных продуктов.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Оксид магния является составной частью магнезиальных, шпинелидных и форстеритовых огнеупоров. Магнезиальные-силикатные породы — оливиниты, дуниты, серпентиниты могут явиться основой технологии форстеритовых огнеупоров. Однако эти породы не всегда содержат оксид магния в достаточном количестве для связывания всего кремнезема породы в форстерит ($\text{MgO}:\text{SiO}_2=2$), а полуторных оксидов — в магнезиальные шпинелиды.

Ценность сырья определяется содержанием в нем оксида магния и прочих компонентов. Для получения форстерита целесообразно использовать сырье с большим содержанием оксида магния и с возможно меньшим содержанием оксидов железа, алюминия (не более 0,5-1,0%) и кальция (не более 2-3%) [1].

С целью обогащения сырья оксидом магния до необходимого количества рассматривались альтернативные варианты

извлечения из породы кремнезема и дополнительное введение в сырьевую смесь оксида магния, полученного из магнийсодержащих пород.

Результаты опытов и их обсуждение

В качестве исходных пород использовали шоржинские силикаты магния и иджеванский доломит, химический состав которых приведен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав пород

№ пп	Наименование проб	Содержание компонентов, масс.%							
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	П.п.п.
1	Дунит	36,74	0,27	0,93	8,87	0,33	37,52	сл.	15,04
2	Серпентинит	30,60	0,20	1,36	6,03	0,65	38,16	сл.	22,62
3	Доломит РД-1	0,33	0,01	0,54	0,30	30,96	19,94	0,73	46,55

Для обогащения серпентинитовой породы производилась термощелочная обработка ее различными щелочными соединениями в интервале 800-1200°С. Эффективность переработки оценивалась по степени извлечения кремнезема (SiO₂_{извл.}:SiO₂_{исх.}). Результаты приведены в табл.2.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о возможности извлечения кремнезема и полуторных оксидов из серпентинитовой породы. Из использованных щелочных соединений наиболее эффективен гидроксид натрия. С повышением количества последнего степень превращения в основном возрастает. Отклонение от этой зависимости в опыте с сырым серпентинитом и большим количеством гидроксида (15 г), очевидно, можно объяснить влиянием кинетических факторов.

Практически полное извлечение SiO₂ достигается при обработке пробы расплавленной щелочью.

Однако для обеспечения необходимого молярного модуля MgO:SiO₂ из породы необходимо извлечь 11-12% SiO₂. Очевидно, наиболее оптимальном методом обработки является термощелочная обработка прокаленного (700°С) серпентинита по первой схеме при сравнительно малом расходе гидроксида натрия. Степень превращения в этом случае составляет 0,31, а выход кремнезема — 12,27%.

Зависимость степени превращения серпентениновой породы от условий термощелочной обработки

Наименование проб	Схема обработки	Количество щелочного соединения на 1 г пробы, г				Режим термообработки		Содержание извлеченных компонентов, %		Степень превращения по SiO ₂
		NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SiF ₆	t°, C	τ, ч	SiO ₂	R ₂ O ₃	
Серпентинит сырой	I	0,5	—	—	—	800—1000	0,5	7,24	нет	0,19
	I	1,0	—	—	—	"	"	8,67	0,58	0,22
	I	5,0	—	—	—	"	"	31,06	—	0,80
	I	15,0	—	—	—	"	"	20,17	1,05	0,52
	II	3,0	—	—	—	"	"	13,46	—	0,35
	III	3,0	—	—	—	"	"	27,82	0,62	0,72
	I	—	1,0	—	—	1200	1,0	1,64	0,28	0,04
	I	—	—	0,3	—	1100	8,0	нет сплавления		0,00
I	—	—	—	0,5	1200	1,0	0,34	0,16	0,01	
Серпентинит, прокаленный при 700°C — 1 ч	I	0,6	—	—	—	800—1000	0,5	5,83	нет	0,15
	I	1,0	—	—	—	"	"	12,3	0,85	0,31
	I	5,0	—	—	—	"	"	20,96	1,08	0,53
	I	10,0	—	—	—	"	"	32,01	—	0,81
	I	—	1,0	—	—	1200	1,0	3,10	0,76	0,08
	II	3,0	—	—	—	800—1000	0,5	12,27	—	0,31
	III	3,0	—	—	—	"	"	31,99	—	0,81
	III	15,0	—	—	—	"	"	37,13	—	0,94

Примечание: I — смешение сухих компонентов, термообработка, выщелачивание; II — смешение компонентов вместе с водой (1 г + 1 г + 20 мл), термообработка, выщелачивание; III — расплавление NaOH, смешение компонентов, термообработка, выщелачивание.

По данным [1], обжигом доломита при температуре 1500-1600°C получается продукт, содержащий оксиды : $MgO - 29 \pm 3,5$; $SiO_2 - 7 \pm 1,1$; $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Mn_2O_4 - 7 \pm 0,9$; $CaO - 52 \pm 5,8$ и п.п.п. — 2%. Отсюда следует, что с введением в огнеупорную смесь такого обожженного доломита с целью превышения количества MgO на требуемые 10-15% одновременно в ней увеличивается во много раз допустимое количество CaO . Судя по химическому составу иджеванского доломита, аналогичная ситуация наблюдается и в данном случае.

Именно это обстоятельство диктует необходимость изыскания другого пути использования оксида магния доломитовой породы, а именно, извлечение его в виде продукта, его содержащего, или соединений без вредных примесей.

Для достижения указанной цели использовали с некоторыми изменениями классический аналитический метод определения щелочно-земельных оксидов.

Схема переработки следующая. Доломитовый порошок растворяли в соляной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком до запаха, раствор нагревали до кипения, к нему приливали насыщенный раствор оксалата аммония и отстаивали 6-12 ч, после отделения кальция фильтрат подкисляли соляной кислотой и нагревали до кипения, приливали 5% раствор двухзамещенного фосфата натрия, затем удаляли избыток аммиака. Осадок через 5 ч отфильтровывали и высушивали в термостате. После прокаливания получали пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$.

Последний является химической связкой в огнеупорных массах [3], вследствие чего введение в огнеупорные форстеритовые массы оксида магния через пирофосфат особенно целесообразно.

Как известно, технология форстеритовых огнеупоров требует двойного высокотемпературного обжига (1400-1500°C) сырьевых материалов и изделий, что делает ее чрезвычайно энергоемкой [1].

Получение же магниезиальных огнеупорных бетонов и изделий на химической связке, в частности, на полифосфатной, делает возможным отверждение этих бетонов при значительно низких температурах 150-300°C [3], в связи с чем мы и выбирали эту технологию форстеритовых огнеупоров. Кроме того, основанием для подобного выбора послужили составы продук-

тов обогащения по вышеприведенным методам магнийсодержащих пород.

В магнезиальных бетонах на серпентините и полифосфатной связке в количестве 3% и из дунита на магнезиальной связке рентгенометрически идентифицированы фазы: форстерит (2,51; 2,45; 1,796Å) и, возможно, примеси оливина (2,51; 2,76; 2,45 Å). Небольшое количество пирофосфата магния (3,02; 2,98; 4,14 Å) в огнеупоре сохраняется до температуры 1250°C; выше температуры 1400°C пирофосфат разлагается и его рефлексы более не обнаруживаются.

Разработанная технология магнезиальных бетонов форстеритового состава в обоих вариантах — из обогащенных магнием породы и составлением шихты синтезированным пирофосфатом магния — является безобжиговой, т.к. процесс отверждения осуществляется практически при сушке (при температуре 150-300°C). Это обстоятельство делает технологию малознергоемкой.

Таким образом, разработана малознергоемкая технология получения магнезиальных бетонов форстеритового состава из севанских силикомагнезиальных пород и иджеванских доломитов. Разработана схема обогащения магнием природных силикатов магния при термощелочной обработке. Определена возможность получения соли магния из доломитовой породы — пирофосфата магния, для использования ее в огнеупорной массе.

ՖՈՐՍՏԵՐԻՏԱՅԻՆ ՀՐԱԿԱՅՈՒՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԱԳՆԻՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ԿԻՐԱՍԱՆ ՀԱՐՅԻ ՄԱՍԻՆ

Է. Ռ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Վ. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ և Մ. Կ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ

Փորստերիտային բովախառնուրդի ստացման նպատակով ուսումնասիրվել են Հայաստանի սիլիկամագնեզիտայ ապարների և դոլոմիտների հարստացման ուղիները: Ցույց է տրվել մագնեզիտա պարունակող ապարների վերամշակման միջոցով մագնեզիտ բետոնների ստացման հնարավորությունը:

POSSIBILITY OF USE OF MAGNESIUM CONTAINING ROCKS OF ARMENIA IN FORSTERIT REFRACTORY MATERIALS PREPARATION

E. R. SAHAKYAN, H. G. BABAYAN, V. V. SARDARYAN and M. K. ANDREASSYAN

Armenia is rich of Magnesium-silicate rocks-olivinites, dunites, serpentinites, which can be basis for technology of forsterit refractory materials. But these raw materials not always contain sufficient supply of MgO to bind all amount of the selica into forsterit (2MgOSiO_2).

To enrichment of raw materials with magnesium oxide, alternative variants were examined: extraction of SiO_2 from the rock and complementary injection of MgO in the rock mixture, which was obtained from dolomite of Idjevan deposit.

In first case the thermal alcalization of calcined (700°C) serpentinit is the most suitable method of forsterit preparation. Degree of transformation in this case 0,31, and SiO_2 output is 12,3%.

In second case magnesium oxide complementary injection in the mixture by magnesium pyrophosphate was carried out. The latter material was obtained from dolomite by chemical processing.

Magnesium pyrophosphate is the chemical binder in the refractory material. Therefore, the magnesium oxides injection in the refractory forsterit body by pyrophosphate is especially expedient.

The worked out technology of forsterit materials refractory in both is low temperature process, because the hardening process is carried out at $150\text{-}300^\circ\text{C}$. This circumstance makes this technology very attractive.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Будников П.П. и др. Химическая технология и огнеупоров. М., Изд. литературы по строительству, 1972.
- [2] Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих. М., Стройиздат, 1950.
- [3] Хорошавин Л.Б. Магнезиальные бетоны. М., Металлургия, 1990.