Д. т. н. **Т. В. Вакалова**¹ (🖂), **Л. П. Говорова**¹, к. т. н. **В. В. Горбатенко**¹, к. т. н. **В. В. Промохов**²

 ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

УДК 66.32/.36:66.3.015.4

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДУНИТОВЫХ ПОРОД СЕВЕРНОГО УРАЛА

Исследованы особенности химического и минерального составов дунитовой породы Иовского (Кытлымского) месторождения и ее поведение при нагревании до 1500 °C. Установлено, что по химическому составу порода характеризуется высоким содержанием MgO (более 48 %) и невысоким содержанием вредных примесей: Al₂O₃ до 0,2 мас. % и CaO до 0,4 мас. %. По минеральному составу порода относится к дунитам преимущественно оливинового состава с низкой степенью серпентинизации (содержание серпентина менее 25 %). Выявлено, что исследуемый дунит спекается в температурном интервале от 1200 до 1500 °C: до 1300 °C спекается в твердой фазе, от 1300 до 1500 °C — с участием расплава, обеспечивая формирование в спеченном состоянии (при 1500 °C) высокопрочных керамических структур с пределом прочности при сжатии 100–110 МПа.

Ключевые слова: дунитовая порода, оливин, серпентин, форстерит, энстатит, магнезиоферрит, фазообразование, спекание, упрочнение.

введение

Силикаты магния являются одним из важнейших видов керамического сырья. Их месторождения широко распространены, а запасы составляют миллиарды тонн. Среди большого разнообразия силикатов магния (форстерит, оливин, серпентин, тальк, антофиллит, пироксены и др.) особый интерес представляют оливиниты и серпентиниты.

Оливиниты сложены преимущественно минералом оливином (Mg,Fe)₂SiO₄, представляющим собой твердый раствор ортосиликата закиси железа (фаялита Fe₂SiO₄) в форстерите Mg₂SiO₄. Породообразующим минералом серпентинитовых пород служат серпентин 3MgO·2SiO₂·2H₂O, а также его разновидности (офит, антигорит и хризотил-асбест) с примесью оливина (не более 20 %) [1-4].

Породы, занимающие промежуточное положение по составу между оливинитом и серпентинитом, называются дунитами. Они сложены на 45-60 % из оливинита и на 40-55 % из серпентинита. Дуниты характеризуются высокими значениями магнезиально-силикатного MgO/ SiO₂ и магнезиально-железистого MgO/Fe₂O₃ модулей, обладают небольшими потерями массы при прокаливании. Эти качества делают данный

> ⊠ T. B. Вакалова E-mail: vakalova@mail.ru

вид сырья весьма перспективным с точки зрения использования в производстве форстеритовой керамики.

В России основные, практически неисчерпаемые месторождения магнезиальносиликатного сырья сосредоточены на Урале, дунито-серпентинитовый пояс которого имеет протяженность от Полярного до Южного Урала. Одним из самых крупных месторождений данного региона является Иовское (Кытлымское) месторождение дунитов [5, 6].

Многообразие разновидностей природного магнезиально-силикатного сырья и их дифференцированный состав обусловливают необходимость детального исследования отечественных пород этого вида с целью разработки технологии магнезиально-силикатных керамических материалов на их основе.

Данная работа заключалась в комплексном исследовании дунита Иовского (Кытлымского) месторождения с целью использования ее результатов в технологии керамических пропантов — керамических материалов, применяемых в качестве расклинивающих агентов в операции гидроразрыва пласта при разработке трудноизвлекаемых запасов нефти и природного газа. Среди керамических пропантов наибольшее распространение получили пропанты алюмосиликатной природы на основе огнеупорных глин, каолинов и бокситов [7]. В то же время появляется спрос на пропанты магнезиально-силикатного (форстеритового и энстатитового) состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химический анализ пробы исследуемого дунита проводили согласно ГОСТ 2642. Минеральный состав дунита устанавливали комплексом физико-химических методов анализа (рентгеновским и термическим методами). Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре «Shimadzu XRD-7000S» в Си K_α-излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 25 мА, скорость вращения гониометра 4 град/мин.

Термический анализ исследуемых проб выполняли на совмещенном ТГА/ДСК/ДТА анализаторе SDT Q600 при следующих условиях съемки: скорость поднятия температуры 10 град/мин, среда — воздушная, тигли — корундовые, навеска 20-40 мг. Поведение иовского дунита при обжиге в температурном интервале от 600 до 1500 °C исследовали на образцах полусухого прессования, сформованных под давлением 15 МПа. Выдержка при максимальной температуре обжига 2 ч.

Структурно-фазовые изменения при нагревании оценивали методом рентгенофазового анализа. Микроструктуру и элементный анализ исходного дунита и прокаленного при 900

и 1300 °С исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа «JEOL 6000».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было установлено, что по химическому составу проба дунита Иовского месторождения характеризуется высоким содержанием оксида магния (более 48 мас. % MgO) и невысоким содержанием оксида алюминия (0,21 мас. % Al₂O₃) и оксида кальция (0,39 мас. % СаО), которые являются вредными компонентами в форстеритовой керамике, и в ней содержание Al₂O₃ не должно превышать 0,5-1,0 %, СаО 2-3 %. Химический состав исследуемого дунита, мас. %: SiO₂ 38,50, MgO 48,91, Fe₂O₃ 7,59, Al₂O₃ 0,21, TiO₂ 0,41, CaO 0,39, MnO 0,25, K₂O 0,09, Na₂O 0,10, Δ*m*_{пDK} 3,55; MgO/SiO₂ 1,27, MgO/Fe₂O₃6,44.

Для оценки качества магнезиально-силикатного сырья имеют значение его магнезиально-силикатный и магнезиально-железистый модули. Чем больше значения этих модулей, тем магнезиально-силикатное сырье более огнеупорно. В случае иовского дунита MgO/SiO₂ = 1,27 (для минерала форстерита 1,34, оливинита 1,24) и MgO/Fe₂O₃ = 6,44 (для оливинита 3,5), что свидетельствует о его повышенном качестве. Потери массы при прокаливании дунитовых пород обусловлены присутствием в их составе серпентина. Расчетным способом выявлено, что содержание серпентина в иовском дуните 27,5 %. Это свидетельствует о том, что данный дунит в отличие от серпентинизированных дунитов имеет преимущественно оливиновый состав с низкой степенью серпентинизации. Полученные данные химического анализа хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа (рис. 1).

Анализ результатов обработки полученной дифрактограммы пробы дунита Иовского месторождения свидетельствует о том, что его основными породообразующими минералами являются оливин (Mg,Fe)₂SiO₄, о чем свидетельствуют характеристические рефлексы с межплоскостным расстоянием d 0,279, 0,246, 0,226, 0,174 нм, форстерит Mg₂SiO₄ (0,508, 0,387, 0,348, 0,298, 2,75, 2,45 нм) и серпентин (0,724, 0,364, 0,251 нм и др.). Кроме того, в этой породе присутствует вюстит FeO, на что указывают рефлексы с межплоскостным расстоянием 0,245, 0,215 и 0,149 нм.

Отсутствие на кривой ДТА иовского дунита ярко выраженных высокотемпературных термических эффектов (рис. 2) подтверждает вывод о



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма иовского дунита



Рис. 2. Термограмма дунитовой породы



Рис. 3. Электронные микроснимки и элементный состав светлой разновидности дунитовой породы: *a* — ×1000; *δ* — ×4000



Рис. 4. Электронные микроснимки и элементный состав темной разновидности дунитовой породы: *a* — ×200; *б* — ×1000; *в* — ×4000



Рис. 5. Расположение состава исследуемого дунита в диаграмме состояния системы MgO-Al₂O₃-SiO₂; *k* — поле кристаллизации кристобалита

его преимущественно оливиновом составе, который термоинертен вплоть до 1200 °С. Потери массы при нагревании до 600 °С в количестве 3,66 % связаны с присутствием в составе дунитов серпентина. Появление экзотермического эффекта при 300 °С, сопровождающегося потерей массы, вызвано горением органических примесей. Прирост массы при нагревании породы выше 800 °С обусловлен окислением двухвалентного железа FeO до трехвалентного Fe₂O₃.

Данные электронной микроскопии светлой разновидности дунитовой породы свидетельствуют о ее массивной плотной структуре (рис. 3), на фоне которой прослеживается наличие отдельных волокнистых образований. Микроструктура темной разновидности дунитовой породы более пористая, менее однородная, сложена частицами размерами от 2-3 до 20 мкм и более. Волокнистых включений не обнаружено (рис. 4). Преимущественно магнезиальножелезисто-силикатный состав обеих разновидностей дунита подтверждается результатами энергодисперсионного анализа. Многокомпонентный химический состав исследуемого дунита был приведен к 3-компонентным составам (по правилу Рихтерса). Было рассмотрено поведение их в системах MgO-Al₂O₃-SiO₂ и MgO-FeO-SiO₂ (рис. 5, 6) и построены кривые плавкости (рис. 7).

Характеристика расплавов (табл. 1), образующихся при нагревании дунита, свидетельствует о том, что в системе MgO-Al₂O₃-SiO₂ появление эвтектического расплава происходит при 1365 °C, в то время как в системе MgO-FeO-SiO₂ — при 1305 °C.

Сопоставительный анализ процессов кристаллизации расплавов состава исследуемого дунита свидетельствует в пользу применения



Рис. 6. Расположение состава исследуемого дунита в диаграмме состояния системы MgO-FeO-SiO₂

Система	Содержание оксидов, мас. %				Харак	Томпоротиро нолиото	
	MgO	SiO ₂	FeO	Al_2O_3	температура, °С	содержание эвтектического расплава, %	расплавления, °С
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	53,1	41,6	_	5,3	1370	24,2	1900
MgO-FeO-SiO ₂	53,9	42,4	3,7	_	1305	6,6	1880

Таблица 1. Приведенный химический состав дунита и характеристика его поведения при нагревании в системах MgO-Al₂O₃-SiO₂ и MgO-FeO-SiO₂

системы MgO-FeO-SiO₂. Таким образом, теоретический анализ поведения иовского дунита при нагревании свидетельствует о том, что процессы его термического разложения и спекания до 1300 °C будут протекать в твердой фазе, выше 1300 °C — с участием расплава.

Исследования рентгеновским методом физико-химических процессов, протекающих при обжиге иовского дунита в интервале 600-1500 °C (рис. 8), показали, что их условно можно разделить на два вида: низкотемпературные до 1000 °C и высокотемпературные выше 1000 °C.

К низкотемпературным относится процесс термического распада (дегидратации) серпентина, который, судя по рентгеновским данным, завершается к 700 °C:

$$3MgO\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O \rightarrow 3MgO\cdot 2SiO_2 + 2H_2O.$$
 (1)
Серпентин

Появление рефлексов гематита на рентгеновских дифрактограммах дунита, обожженного в интервале 800-1000 °С, вызвано процессами окисления примесного вюстита FeO до гематита Fe₂O₃, что подтверждается термогравиметрическим анализом (набором массы на *TГ*-кривых):



Рис. 7. Кривые плавкости дунита в системах MgO–Al $_2O_3-SiO_2$ (a) и MgO–FeO–SiO $_2$ (б)



Рис. 8. Изменение рефлексов исходных и синтезируемых минералов при нагреве иовского дунита до 1500 °С

$$4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3. \tag{2}$$

Высокотемпературные физико-химические процессы при нагревании дунита связаны главным образом с присутствием в нем основного породообразующего минерала — оливина. В частности, увеличение интенсивности рефлексов форстерита и гематита, появление рефлексов энстатита при нагревании выше 1100 °С вызвано процессами разложения оливина и дегидратированного серпентинита по реакциям:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 \rightarrow 2MgO\cdot SiO_2 + Fe_2O_3 + SiO_2,$$
 (3)
Оливин Форстерит Гематит

 $3MgO\cdot 2SiO_2 \rightarrow 2MgO\cdot SiO_2 + MgO\cdot SiO_2 + SiO_2.$ (4) Форстерит Энстатит

Отсутствие на дифрактограммах рефлексов, присущих кремнезему, свидетельствует о том, что он выделяется из структуры оливина и серпентина в рентгеноаморфном состоянии.

Появление на дифрактограммах дунита, обожженного при температуре выше 1200 °С, рефлексов магнезиоферрита вызвано двумя причинами:

 – взаимодействием образовавшихся энстатита MgO·SiO₂ и гематита Fe₂O₃ по реакции

$$MgO·SiO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow MgO·Fe_2O_3;$$
 (5)
Магнезиоферрит

взаимодействием оксида железа Fe₂O₃ с форстеритом по реакции

$$2MgO \cdot SiO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow MgO \cdot SiO_2 + MgO \cdot Fe_2O_3.$$
 (6)

Для получения керамики форстеритового состава из исследуемого дунита необходимо перевести образующиеся энстатит и гематит в форстерит и магнезиоферрит.

Таким образом, установлено, что фазовый состав иовского дунита, обожженного при 1300-1400 °C (применяемых в технологиях пропантов) представлен форстеритом, магнезиоферритом и энстатитом с присутствием остаточного оливина (табл. 2).



Рис. 9. Кривые спекания дунита в интервале 600–1500 °С: 1 — предел прочности при сжатии; 2 — водопоглощение; 3 — усадка

Химический и минеральный составы исследуемого дунита определяют его поведение при обжиге: процесс спекания начинается при 1200 °С и полностью завершается при 1500 °С (рис. 9). В спеченном состоянии изделия полусухого прессования из пробы иовского дунита характеризуются пределом прочности при сжатии на уровне 108 МПа (при 1500 °С).

Таким образом, установлено, что при обжиге иовского дунита до 1300 °С упрочнение керамической структуры происходит вследствие протекания реакций в твердой фазе главным образом за счет формирования форстерита из серпентина и оливина. При нагревании выше 1300 °С процесс спекания протекает с участием расплава. Это визуально подтверждается также данными растровой электронной микроскопии — наличием округлых пор и округлой поверхностью частиц изометрической и вытянутой формы размерами от 5 до 10–15 мкм на электронных микроснимках образца полусухого прессования (рис. 10), обожженного при 1350 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что дуниты Иовского (Кытлымско-

Таблица	2. Фазовый	состав	дунитовой п	ороды. с	обожженной	в интервале	600-1500	°C
Гаолица						D min op Dane		_

Toursonormo vornono %C	Относительное содержание минералов*							
температура нагрева, С	серпентин	оливин	форстерит	гематит	энстатит	магнезиоферрит		
600	+	+++	++	-	-	-		
700	-	+++	++	-	-	-		
800	-	+++	++	-	-	-		
900	-	+++	++	-	-	-		
1000	-	++	+++	-	-	-		
1100	-	+	+++	+	++	-		
1200	-	+	+++	-	++	-		
1300	-	+	+++	-	++	++		
1400	-	+	+++	-	++	++		
1500	-	-	+++	-	++	++		
* «+» — присутствует, «++» — присутствует в значительном количестве, «+++» — преобладает, «-» — отсутствует.								

10



Рис. 10. Электронные микроснимки и элементный анализ дунита, прокаленного при 1350 °С (скол прессованного образца): *a* — ×200; *б* — ×1000; *в* — ×4000

Библиографический список

1. **Худякова, Л. И.** Строительная керамика на основе местного сырья Республики Бурятия / *Л. И. Худякова, О. В. Войлошников* // Строительные материалы. — 2011. — № 12. — С. 8–9.

2. Гурьева, В. А. Структурно-фазовые изменения природных силикатов магния в процессе синтеза изделий строительной керамики / В. А. Гурьева // Техника и технология силикатов. — 2008. — Т. 15, № 1. — С. 17–21. 3. Кабальеро, Р. Дунит — экономичный сырьевой материал в основных огнеупорных массах для производства ста-

ли / Р. Кабальеро, М. Гарсиа-Ариас, А. Рубио [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2010. — № 9. — С. 32–35.

4. **Бондаренко, А. В.** Современные огнеупорные материалы на основе дунита Соловьевогорского месторождения / А. В. Бондаренко, Д. И. Баламыгин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2008. — № 3. — С. 57–59.

го) месторождения перспективны в качестве основного сырья для производства огнеупорной магнезиально-силикатной (форстеритовой и энстатитовой) керамики. В случае использования их для получения пропантов преимущественно оливиновый состав позволит исключить из производственного цикла операцию предварительной термической подготовки дунита, что повлечет за собой сокращение производственных затрат. Для повышения прочности керамических пропантов на основе иовских дунитовых пород необходимо проведение исследований по активации процессов их тердо- и жидкофазного спекания за счет изыскания эффективных минерализующих и упрочняющих добавок. Должны быть проведены работы по их изысканию.

5. **Солодкий, Н. Ф.** Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности : справ. пособие / *Н. Ф. Солодкий, А. С. Шамриков, В. М. Погребенков* ; под ред. проф. Г. Н. Масленникова. — Томск : ТПУ, 2009. — 332 с.

6. *Яговкин, В. С.* Месторождения уральских дунитов / *В. С. Яговкин //* Минеральное сырье Урала. — 2005. — № 4. — С. 16-19.

7. *Vakalova, T. V.* Criteria for selecting clay initial materials for making aluminum silicate propants / *T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, A. A. Reshetova //* Glass and Ceramics. — 2009. — Vol. 66, № 9/10. — P. 313–317.

Получено 04.12.15 © Т. В. Вакалова, Л. П. Говорова, В. В. Горбатенко, В. В. Промохов, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

<text><text><text><text><section-header><section-header><list-item><list-item><list-item><list-item><list-item>