

Р. Х. Хузиахметов

ТЕХНОЛОГИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ ДОЛОМИТОВОГО ПОРОШКА И ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ОБЖИГА

Ключевые слова: карбонатное сырье, термическое разложение, каустический доломит, доломитовая известь, активность, магнезиальное вяжущее, степень обжига

Разработана технология магнезиальных вяжущих (каустического доломита) из доломитового порошка $[MgCa(CO_3)_2]$. Показано, что из-за отсутствия разности температур между внешней и внутренней слоями частиц порошка при этом исключается разложение $CaCO_3$ на поверхности частиц. Предложен экспресс-метод оценки степени разложения $MgCO_3$ доломита. Сущность метода заключается в определении степени обжига сырья и состава продуктов лишь по одной величине массы продуктов обжига. Все необходимые расчеты выполняются в EXCEL в виде двух стандартных таблиц (материальный баланс обжига доломита и состав продуктов). В промышленных условиях предлагаемая методика позволит осуществить непрерывный контроль процесса обжига и регулировать степень разложения $MgCO_3$ в требуемом диапазоне.

Keywords: carbonate raw materials, thermal decomposition, caustic dolomite, dolomite lime, activity, magnesia binder, the degree of roasting.

The technology of magnesia binders (caustic dolomite) of dolomite powder $[MgCa(CO_3)_2]$. It is shown that the lack of a temperature difference between inner and outer layers of the powder particles while avoiding decomposition of $CaCO_3$ on the surface of the particles. We propose a rapid method for assessing the degree of decomposition $MgCO_3$ dolomite. The essence of the method is to determine the degree of calcination of raw materials and products of only one value of the mass of the calcine. All necessary calculations are performed in EXCEL as two standard tables (material balance firing of dolomite and composition of the products). In industrial environments the proposed method will allow for the continuous monitoring of the roasting process and adjust the degree of decomposition $MgCO_3$ in the desired range.

Введение

Портландцемент и керамика в настоящее время являются основными строительными материалами [1, 2]. Однако в последние годы наблюдается огромный интерес к технологии строительных материалов на основе цемента Сореля (магнезиальный камень на основе MgO и магниевых солей – $MgCl_2$, $MgSO_4$) [3-6]. Это связано не только с сравнительно низкими энергозатратами на его производство (по сравнению с портландцементом), но и его особыми свойствами. Цемент Сореля является экологически чистым материалом, изделия из него гигиеничны, стойки к гниению, к размножению микробов, появлению насекомых и грызунов. Они также не пылят, не искрят и не горят.

В строительстве магнезиальное вяжущее применяют для получения изделий широкого назначения: фибролит, ксилолит, тяжелые бетоны, магнезиальные бетоны, шпатлевки, стекломгнезитовый лист (СМЛ) и т.д. Стекломагнезитовый лист, как и гипсокартон, является негорючим облицовочным материалом, но при этом выдерживает значительно более высокую температуру (до 600-1000⁰C).

В настоящее время требования к пожарной безопасности объектов промышленного и гражданского назначения (а также административных, медицинских зданий и др.) возросли в значительной степени (особенно после известных трагических событий 2009 г. в Перми). Поэтому следует ожидать увеличения спроса на СМЛ, который предназначен не только для огнезащиты, но и для внутренней и внешней отделки стен, устройства перегородок, подвесных потолков, изготовления декоративных и звукопоглощающих изделий и т.д.

Преимуществом изделий на основе цемента Сореля относительно других является также то, что они, в зависимости от используемых заполнителей, могут изменять свои свойства в широких пределах (прочность, например, для тяжелых бетонов ~ 70 МПа, для легких – 1-4 МПа).

В настоящее время на отечественном рынке преобладают СМЛ импортного производства (Китай, Греция и др.). В некоторых регионах налажено производство СМЛ относительно небольшой производительности (преимущественно на частных предприятиях) по разрабатываемым ими же рецептурам и техническим условиям [7-9].

Основным магнезиальным вяжущим для производства магнезиального камня остается каустический магнезит – ПМК-75 (отход обжига магнезита ОАО «Комбинат «Магнезит», г. Сатка). Технология магнезиального вяжущего и магнезиального водостойкого вяжущего на основе брусита Кульдурского месторождения (Хабаровский край) разработана Л.Я. Крамар с сотрудниками [10,11]. В отличие от требований к показателям качества ПМК-75 (ГОСТ 1216-87), в разработанных ими технических условиях на указанные магнезиальные вяжущие регламентировано не только содержание общего MgO (н.м. 75 %), но и «пережога» MgO (н.б. 5 %).

Несмотря на то, что производство магнезиальных вяжущих существует сотни лет и вопросам их производства посвящено огромное количество публикаций, среди производителей и исследователей до настоящего времени нет единой точки зрения даже в определении основных критериев качества вяжущих. Чаще всего в производстве оперируют понятием «активность» (активность MgO и суммы оксидов $MgO+CaO$). В соответствии с ГОСТ 22688

активность CaO в магнезиальной и доломитовой извести оценивают по взаимодействию с раствором сахарозы, а активность MgO – трилонометрическим методом [12]. При этом известь растворяют соляной кислотой, следовательно, в раствор переходит не только «свободный» MgO , но и «связанный» MgO (т.е. MgCO_3). Однако необходимо подчеркнуть, что «связанный» MgO по определению не может быть активным, т.е. не способен к взаимодействию с водой (или с растворами солей магния).

Существуют стандарты, предусматривающие определение активности MgO (или суммы $\text{MgO}+\text{CaO}$) через другие косвенные показатели (например, «лимонное число» [13], «время достижения максимальной температуры» и т.п.), которые также не дают объективной оценки качества вяжущих.

Таким образом, в производстве магнезиальных вяжущих на основе доломита в большинстве случаев происходит смешение основных понятий как «активность», «активность MgO », «связанный MgO », «свободный MgO », «степень обжига доломита», «степень разложения MgCO_3 доломита» и др., используемых для оценки степени перехода MgCO_3 в «активный» MgO . Первостепенное значение величины «степень разложения MgCO_3 доломита» связано с тем, что именно она, определяет состав продуктов обжига; следовательно, в дальнейшем, «активность» магнезиальных вяжущих, а также прочность и другие важные свойства изделий на их основе.

Целью данной работы является разработка технологии магнезиального вяжущего из доломита, а также экспресс-метода оценки качества продукта (степени разложения MgCO_3 и состава каустического доломита).

Экспериментальная часть

В работе использовали доломит ($d=0-10$ мм) Киндерского – $D_{\text{Кинд}}$ (Татарстан) и Каменищинского – $D_{\text{Кам}}$ (Нижегородская обл.) месторождений, а также порошок марки ПМ-1 ($d < 1$ мм), полученный измельчением Каменищинского доломита.

Состав сырья и продуктов обжига определяли стандартными химическими методами [12].

Для получения магнезиального вяжущего (КД) кусковой доломит или доломитовый порошок обжигали в муфельной печи при температуре ниже температуры разложения CaCO_3 (по данным ДТА анализа). Термогравиметрический анализ доломита (а также продуктов гидратации КД) проводили на дериватографе Q-I500D ($m = 100$ мг, $q = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Опыты проводили по схеме, представленной на рис. 1. При этом куски доломита предварительно дробили ($d = 10-20$ мм), затем измельчали до порошкообразного состояния ($d = 1-2$ мм). Обжиг проводили при $750-800^\circ\text{C}$ в течение определенного времени (в зависимости от размеров частиц).

Продукты обжига охлаждали и помещали в герметичную посуду (для дальнейшего использования в производстве изделий, например, СМЛ).

Затем по химическому составу сырья (в виде условных оксидов) и продуктов обжига рассчитывали реальный состав доломита (MgCO_3 , CaCO_3)

и продуктов обжига: каустического доломита – КД (MgO , остаток MgCO_3 , CaCO_3); доломитового цемента – ДЦ (MgO , остаток CaCO_3 , CaO); доломитовой извести – ДИ (MgO , пережог MgO , CaO).

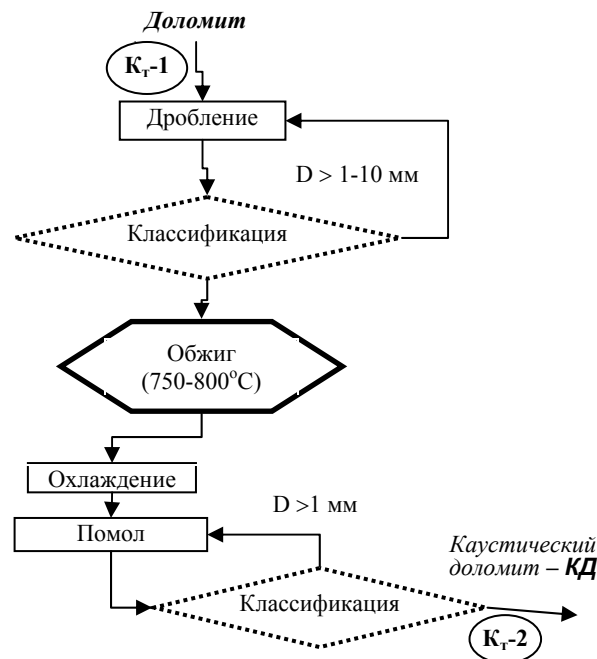


Рис. 1 – Блок-схема получения магнезиального вяжущего из доломита

Степень обжига доломита определяли по методике, разработанной нами (в таблице EXCEL). При этом в зависимости от вида продукта обжига использовали различные обозначения данной величины:

- $S_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)}$ – степень разложения MgCO_3 доломита при получении КД;
- $S_{\text{Обж}(\text{CaCO}_3)}$, – степень разложения CaCO_3 доломита (в случае $S_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)} = 100\%$) при получении ДЦ;
- $S_{\text{Обж}}$ – степень полного разложения доломита при получении ДИ.

Обсуждение результатов

Как уже было отмечено, активность магнезиальных вяжущих определяется, в первую очередь, степенью обжига магнийсодержащего сырья. Обжиг доломита необходимо проводить так, чтобы полностью разложился только MgCO_3 с образованием «каустического доломита», т.е. необходимо, чтобы выполнялось основное условие:

$$S_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)} = 100\% \text{ при } S_{\text{Обж}(\text{CaCO}_3)} = 0\%.$$

Активность магнезиальных вяжущих определяется в дальнейшем способностью MgO взаимодействовать с водой (или с растворами магниевых солей в производстве СМЛ). Однако при этом с водой взаимодействует и CaO , если в процессе обжига произошло разложение некоторой части CaCO_3 доломита (на верхних слоях кусков). Причем, чем больше размер кусков сырья, тем больше свободного CaO на их поверхности, в то время как внутри кусков может оставаться значительная часть неразложившегося MgCO_3 .

Исходя из вышесказанного, можно предложить следующее определение понятия *активность* оксида магния: – это доля MgO (от общего его количества), которая способна к химическому взаимодействию с водой при кипячении. При этом величина $MgO_{общ}$ включает в себя:

- $MgO_{связ}$ – связанный неактивный («недожог», $MgCO_3$ или $MgO \cdot CaCO_3$);
- $MgO_{своб}$ – свободный «активный» (способный к гидратации при нормальных условиях и кипячении);
- $MgO_{пережог}$ – свободный «неактивный» («пережог», не реагирующий с водой при кипячении).

Температурный интервал разложения $MgCO_3$ и $CaCO_3$ доломитов обычно определяют по данным термического анализа для каждого месторождения индивидуально (рис. 2).

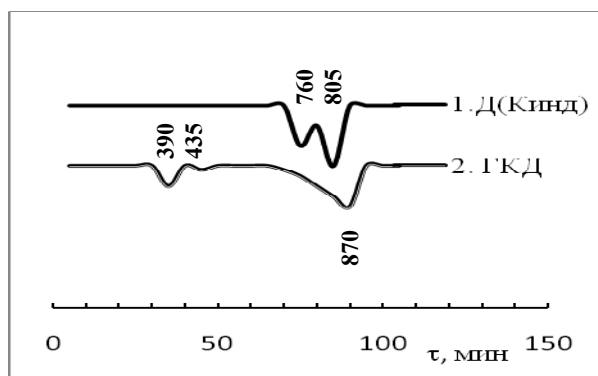


Рис. 2 – Термогравиграмма исходного доломита ($D_{киндр}$) и гидратированного КД-1 (полученного обжигом $D_{киндр}$ при $750^{\circ}C$ в течение 50 мин).

Как видно из рис. 2 (кр.1), в исследуемом образце доломита Киндерского месторождения ($D_{киндр}$) температуры диссоциации $MgCO_3$ и $CaCO_3$ очень близки (кривые ДТА $D_{кам}$ практически совпадают с кривыми ДТА $D_{киндр}$). Это может приводить при обжиге к образованию небольшого количества свободного CaO (допустимое содержание CaO в КД – 2-4%), которое обнаруживается на кривых ДТА гидратированного КД-1 в виде эндоэффекта дегидратации $Ca(OH)_2$ при $435^{\circ}C$ (рис. 2, кр. 2).

В промышленных условиях качество продуктов обжига оценивают по содержанию общего количества оксидов (условно): MgO , CaO , CO_2 (потери при прокаливании), а также примесей (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3). Далее условный оксидный состав пересчитывают на реальный (оксидно-солевой) состав вяжущих (при получении КД – $MgO_{своб}$, $MgCO_{3(КД)}$, $CaCO_{3(КД)}$; в случае ДИ – $MgO_{своб}$, $CaO_{своб}$ и $CaCO_{3(ДИ)}$).

Очевидно, что такой подход оценки качества продуктов обжига требует значительного времени (на проведение анализов с последующим пересчетом) и не позволяет быстро регулировать условия обжига (уменьшить температуру и время – в случае «пережога» и, наоборот, увеличить данные параметры при получении «недожога»).

При расчетах реального состава продуктов обжига по данным их условного (оксидного) состава обычно принимают следующие обозначения и сокращения основных показателей:

- общее содержание MgO ($MgO_{общ} - X1$);
- общее содержание CaO ($CaO_{общ} - X2$);
- потери при прокаливании – (ППП – $X3$);
- прочие примеси (SiO_2 , R_2O_3 и др. – $X4$).

Во избежание путаницы при расчетах процентного состава продуктов обжига (по отношению к массе целевого продукта или суммарной массе продуктов) следует вводить также дополнительные условные буквенные обозначения:

Y – процентный состав КД от массы всех продуктов (КД + газообразные побочные продукты);

Z – процентный состав КД от массы целевого продукта (т.е. принимаем массу КД = 100 %).

Методика определения степени разложения $MgCO_3$ доломита и расчета состава образовавшегося КД приведена ниже на примере обжига Киндерского доломита в оптимальном режиме ($t = 750^{\circ}C$; $\tau = 50$ мин при $l = 2$ см).

Дано:

оксидный (условный) состав исходного доломита ($D_{киндр}$) и продукта его обжига – КД-1 ($750^{\circ}C$; 50 мин).

А) $D_{киндр}$: $MgO - 20,69\%$ ($X1$); $CaO - 30,40\%$ ($X2$);

ППП – 46,60% ($X3$); примеси – 2,31% ($X4$).

Б) КД-1: $MgO_{КД} - 26,02\%$; $CaO_{КД} - 38,23\%$;

ППП_{КД} – 32,85 %; примеси_(КД) – 2,9%.

Найти:

А) реальный состав исходного доломита;

Б) реальный состав продуктов обжига;

В) степень разложения $MgCO_3$ ($C_{обж}(MgCO_3)$).

Решение:

При проведении расчетов оперируют лишь с основными оксидами (MgO ; CaO) и CO_2 (примеси SiO_2 , R_2O_3 и др. оставляют без изменений).

А) Расчет состава доломита

Расчет реального состава доломита подразумевает определение основных веществ – $MgCO_3$ и $CaCO_3$.

1) Рассчитывают количество CO_2 , связанного с MgO ($X3_{(1)} - CO_{2\text{ связ } MgO}$):

$$40 \text{ г (47,62\%)} \quad 44 \text{ г (52,38\%)} \quad 84 \text{ г (100\%)}$$



$$X1 \quad X3_{(1)}$$

$$X3_{(1)} = X1 \cdot 44 \text{ г} / 40 \text{ г} = 20,69\% \cdot 1,1 = 22,76\%$$

$$[X3_{(1)} = X1 \cdot 52,38\% / 47,62\% = 20,69\% \cdot 1,1 = 22,76\%]$$

2) Определяют содержание $MgCO_3$ в доломите:

$$MgCO_3 = X1 \cdot 84 \text{ г} / 40 \text{ г} = 20,69\% \cdot 2,1 = 43,45\%$$

$$(\text{или } MgCO_3 = X1 + X3_{(1)} = 20,69\% + 22,76\% = 43,45\%)$$

3) Аналогичным образом рассчитывают количество CO_2 , связанного с CaO ($X3_{(2)} - CO_{2\text{ связ } CaO}$):

$$56,1 \text{ г (56,04\%)} \quad 44 \text{ г (43,96\%)} \quad 100,1 \text{ г (100\%)}$$



$$X2 \quad X3_{(2)}$$

$$X3_{(2)} = X2 \cdot 44 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 30,40\% \cdot 0,784 = 23,84\%$$

$$[X3_{(2)} = X2 \cdot 43,96\% / 56,04\% = 30,40\% \cdot 0,784 = 23,84\%]$$

4) Определяют содержание $CaCO_3$ в доломите:

$$\text{CaCO}_3 = X_2 \cdot 100,1 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 30,4\% \cdot 1,784 = 54,24\% \\ (\text{или } \text{CaCO}_3 = X_2 + X_{3(2)} = 30,40\% + 23,84\% = 54,24\%)$$

5) Суммарная масса CO_2 , связанного с MgO и CaO :

$$\text{CO}_{2 \text{ общ}} = X_{3(1)} + X_{3(2)} = 22,76\% + 23,84\% = 46,60\%$$

Проверка расчета:

$$X = \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{примеси} = \\ = 43,45\% + 54,24\% + 2,31\% = 100\%.$$

Б) Расчет состава продуктов обжига доломита

Расчет реального состава *продуктов обжига* доломита подразумевает определение основных веществ: MgO , остаток MgCO_3 и CaCO_3 .

6) Рассчитывают количество CO_2 , связанного с $\text{CaO}_{\text{КД}}$ ($Z_{3(2)} - \text{CO}_2 \text{ связ CaO}$):

$$\begin{array}{ccccc} 56,1 \text{ г} (56,04\%) & 44 \text{ г} (43,96\%) & 100,1 \text{ г} (100\%) \\ \text{CaO}_{\text{КД}} & + & \text{CO}_2 & = & \text{CaCO}_3 (\text{КД}) \\ Z_{3(1)} & & Z_{3(2)} & & Z_3 \\ Z_{3(2)} = \text{CaO}_{\text{КД}} \cdot 44 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 38,23\% \cdot 0,784 = 29,98\% \end{array}$$

7) Содержание $\text{CaCO}_3 (\text{КД})$ в каустическом доломите:

$$Z_3 = Z_{3(1)} + Z_{3(2)} = 38,23\% + 29,98\% = 68,21\%$$

8) Затем рассчитывают количество CO_2 , связанного с MgO ($Z_{1(2)} - \text{CO}_2 \text{ связ MgO}$):

$$Z_{1(2)} = \text{ППП}_{\text{КД}} - Z_{3(2)} = 32,85\% - 29,98 = 2,87\%.$$

9) Определяют количество MgO , эквивалентное к $\text{CO}_2 \text{ связ MgO}$ ($Z_{1(1)} - \text{MgO}_{\text{связ}}$):

$$\begin{array}{ccccc} 40 \text{ г} (47,62\%) & 44 \text{ г} (52,38\%) & 84 \text{ г} (100\%) \\ \text{MgO}_{\text{связ}} & + & \text{CO}_2 & = & \text{MgCO}_3 (\text{КД}) \\ Z_{1(1)} & & Z_{1(2)} & & Z_1 \\ Z_{1(1)} = Z_{1(2)} \cdot 40 \text{ г} / 44 \text{ г} = 2,87\% \cdot 0,909 = 2,61\% \end{array}$$

10) Тогда содержание неразложившегося $\text{MgCO}_3 (\text{КД})$:

$$Z_1 = Z_{1(1)} + Z_{1(2)} = 2,61\% + 2,87\% = 5,48\%$$

11) Содержание свободного $\text{MgO}_{\text{своб}}$ составляет:

$$Z_2 = \text{MgO}_{\text{КД}} - Z_{1(1)} = 26,02\% - 2,61\% = 23,41\%$$

12) Количество примесей составляет:

$$Z_4 = 100\% - (Z_1 + Z_2 + Z_3)\% = \\ = 100 - (5,48 + 23,41 + 68,21)\% = 100\% - 97,1\% = 2,9\%.$$

Проверка расчета:

$$Z = Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 = \\ = 5,48\% + 23,41\% + 68,21\% + 2,90\% = 100\%.$$

В) Расчет степени обжига доломита

Расчет *степени обжига* доломита подразумевает определение доли неразложившейся части MgCO_3 (при этом предполагаем, что CaCO_3 не разлагается).

12) Рассчитывают *убыль массы* доломита – $\Delta m(\text{Д})$ (количество CO_2 , эквивалентное с $\text{MgO}_{\text{своб}}$):

$$\Delta m(\text{Д}_{\text{Кинд}}) = X_{3(1)} - Z_{1(2)} = 22,76\% - 2,87\% = 19,89\%.$$

13) Тогда масса продуктов разложения составляет:

$$Z = 100\% - 19,89\% = 80,11\%.$$

14) Условное расчетное количество MgCO_3 исходного доломита от общей массы КД равно:

$$Z_{1\text{Усл}} = \text{MgCO}_3 \cdot 100 / Z = 43,45 \cdot 100 / 80,11 = 54,24\%.$$

15) Доля неразложившегося MgCO_3 в КД:

$$C_{\text{MgCO}_3} = Z_1 / Z_{1\text{Усл}} \cdot 100\% = 5,48\% / 54,24\% \cdot 100\% = 10,1\%$$

16) Степень обжига доломита при получении КД:

$$C_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)} = 100 - C_{\text{MgCO}_3} = 100\% - 10,1\% = 89,9\%.$$

Как видно из расчета состава исходного сырья, для $\text{Д}_{\text{Кинд}}$ разница $[\Delta(\text{CO}_2)]$ между расчетным количеством CO_2 и экспериментальными данными (ППП) равна нулю:

$$\Delta(\text{CO}_2) = \text{ППП} - \text{CO}_{2 \text{ общ}} = 46,60 - 46,60 = 0\%.$$

Однако в большинстве случаев она бывает весьма существенной (например, для порошка ПМ-1 $\Delta(\text{CO}_2) \sim 2\%$). Это связано с тем, что величина ППП может включать в себя, кроме CO_2 , также кристаллогидратную воду, (например, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), органические примеси и т.д. Наличие примесей гипса указывает, что часть CaO может быть связана также с SO_4^{2-} . Следовательно, в дальнейших расчетах следует ориентироваться вместо величины ППП на содержание CO_2 .

Как видно из приведенной методики расчета степени обжига и реального состава всего лишь одного продукта обжига (полученного при определенной температуре и продолжительности), она занимает много времени, достаточно сложна и при этом не гарантирует точности (при отсутствии баланса сырья и продуктов необходимо делать перерасчет).

Все указанные недостатки можно избежать, если необходимые расчеты производить в таблицах EXCEL (на основе химического состава доломита) в виде *материальных балансов*, отдельно для каждой из стадий: обжиг доломита с получением КД (ДЦ или ДИ), гидратация продуктов обжига и т.д.

При этом в качестве основных следует выбрать следующие параметры:

- *исходный состав доломита* ($X_1 - \text{MgO}$; $X_2 - \text{CaO}$; $X_3 - \text{CO}_2$ и $X_4 - \text{примеси}$);
- *входные параметры*: температура и время обжига [при заданном размере зерен (кусков) сырья];
- *выходной параметр*: масса продуктов обжига (Z);
- *критерий оптимизации*: степень обжига MgCO_3 доломита [$C_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)}$].

При этом оптимальными можно считать параметры, обеспечивающие получение КД лишь с небольшим содержанием неразложившегося MgCO_3 [$C_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)} = 90-95\%$]. В случае стремления достижения более высокого значения $C_{\text{Обж}(\text{MgCO}_3)}$ велика опасность начала разложения CaCO_3 на поверхности зерен доломита (максимально допустимое количество $\text{CaO}_{\text{своб}}$ в продуктах обжига строго регламентировано и не должно превышать 4 %).

Предлагаемый вариант методики расчета состава сырья и продуктов обжига (на примере получения КД из Киндерского доломита) представлен ниже (табл. 1-5).

Таблица 1 – Исходные данные и основные реакции

1A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
2										
3	Дано:	Масса доломита, г				100				
4		Состав, %:				MgO	20,69	X1		
5						CaO	30,40	X2		
6						ППП	46,70	X3		
7						примеси	2,31	X4		
8					Масса продуктов обжига, г				79,52	m _{кд(эксп)}
9	Найти:									
10					C _{Обж} (MgCO ₃) =				...? %	
11	Решение:									
12					Подбор C _{Обж} (MgCO ₃)				90	(0-100%)
13	(при условии m _{кд(эксп)} = m _{кд(расч)} : табл. 3, ячейка №126)									
14					84 г	40 г	44 г			
15					MgCO ₃	=	MgO	+	CO ₂	
16					100,1 г		56,1 г		44 г	
17					CaCO ₃	=	CaO	+	CO ₂	

При этом в табл. 1 приводятся следующие обязательные исходные данные:

- масса сырья (доломита);
- условный оксидный состав (MgO – X1, CaO – X2, ППП – X3, примеси – X4);
- масса продуктов обжига (ячейка № 18).

Сущность всех расчетов (степени обжига и состава продуктов обжига) в таблице EXCEL заключается в подборе величины C_{Обж} (MgCO₃) в интер-

Таблица 2 – Материальный баланс (приход)

22	B	C	D	E	F	G
23	ПРИХОД					Обозначение
24	Наименование	Масса, кг			%	
25		сырье	вещество	примеси		
26	1. Доломит	100			100	
27	в т.ч. MgCO ₃		43,45		43,45	
28	в т.ч. CaCO ₃		54,24		54,24	
29	в т.ч. примеси			2,31	2,31	X4
30						
31	MgO _{общ}		20,69		20,69	X1
32	CaO _{общ}		30,40		30,40	X2
33	CO ₂ связ MgO _{общ}	22,76	22,76		22,76	X3(1)
34	CO ₂ связ CaO _{общ}	23,84	23,84		23,84	X3(2)
35						
36						
37	Сумма, кг	100	97,69	2,31		
38	Сумма, %				100	

вале 0-100 % (табл. 1, ячейка № I 12) таким образом, чтобы удовлетворялось условие:

$$m_{\text{КД(эксп)}} = m_{\text{КД(расч)}}.$$

В рассматриваемом примере это достигается путем постановки в ячейку № I 12 числа 90. При этом экспериментальная масса m_{КД(эксп)} (табл.1, ячейка № I 12) практически совпадает с расчетной массой m_{КД(расч)} (табл. 3, ячейка № I 26).

Расчеты достаточно проводит в двух основных таблицах EXCEL:

- Материальный баланс получения КД (из 100 кг сырья) – [табл. №2(приход) и №3 (расход)];
- Реальный состав продуктов обжига (табл. №4).

Дополнительная таблица №5 (условный оксидный состав продуктов обжига) при этом является лишь вспомогательной и позволяет контролировать соответствие экспериментальных данных химического состава продуктов обжига с расчетными данными, представленными в таблицах 2-4.

Реальный (оксидно-солевой) состав исходного доломита и продуктов его обжига представлен в табл. 4. В случае C_{Обж}(MgCO₃) > 100% продукт обжига представляет собой доломитовый цемент или доломитовую известь. При этом предполагается, что

Таблица 3 – Материальный баланс (расход)

22	H	I	J	K	L	M	N
23	РАСХОД						
24	Наименование	Масса, кг		%	Обозначение	% от КД	Обозначение
25		Продукт (m _{КД(расч)})	компоненты				
26	1. КД	79,52		79,52		100	
27	в т.ч. MgCO _{3(КД)}	4,34	4,34	Y1	5,46	Z1	
28	в т.ч. MgO _{своб}	18,62	18,62	Y2	23,42	Z2	
29	в т.ч. CaCO _{3(КД)}	54,24	54,24	Y3	68,22	Z3	
30	в т.ч. примеси _(КД)	2,31	2,31	Y4	2,90	Z4	
31	MgO _{связ CO2}	2,07			2,60	Z1(1)	
32	CO ₂ связ MgO	2,28			2,86	Z1(2)	
33	CaO _{связ CO2}	30,40			38,23	Z3(1)	
34	CO ₂ связ CaO	23,84			29,98	Z3(2)	
35	2. Газы	20,48		20,48			
36	в т.ч. CO _{2 экв MgOсв}	20,48	20,48				
37	Сумма, кг	100	100				
38	Сумма, %			100		100	

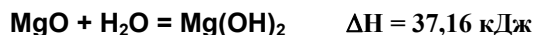
Таблица 4 – Реальный (оксидно-солевой) состав доломитов и продуктов их обжига

Условное обозначение	С _{Обж} (MgCO ₃), %	С _{Обж} (CaCO ₃), %	Реальный (оксидно-солевой) состав, %				
			MgCO ₃	CaCO ₃	MgO	CaO	прочие
Доломит кусковой (Д _{Кинд}) и продукты его обжига							
1. Д _{Кинд}	–	–	43,45	54,24	0	0	2,31
2. КД-1 _{Кинд}	90	–	5,46	68,22	23,42	0	2,90
3. КД-2 _{Кинд}	100	–	0	70,23	26,79	0	2,99
4. ДЦ _{Кинд}	–	90	0	9,73	37,12	49,06	4,10
5. ДИ _{Кинд}	–	100	0	0	38,8	56,9	4,28
Доломитовый порошок (ПМ-1) и продукты его обжига							
6. ПМ-1	–	–	40,11	50,14	0	0	9,75
7. КД-1 _{ПМ-1}	90	–	4,95	61,83	21,2	0	12,02
8. КД-2 _{ПМ-1}	100	–	0	63,5	24,18	0	12,30
9. ДЦ _{ПМ-1}	–	90	0	8,48	32,29	42,75	16,48
10. ДИ _{ПМ-1}	–	100	0	0	33,5	49,3	17,12

разложение MgCO₃ произошло уже полностью (т.е. C_{Обж}(MgCO₃)=100%) и началось разложение CaCO₃. В данном случае необходимо рассчитать величину

$S_{\text{Обж}}(\text{CaCO}_3)$, которая определяется по аналогичной методике.

При достижении оптимальной степени разложения MgCO_3 доломита ($S_{\text{Обж}}(\text{MgCO}_3) = 95-98\%$) можно приступать к определению степени активности MgO в КД. Для этого его необходимо подвергать гидратации при высокой температуре в течение значительного времени:



Количество образовавшегося при гидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эквивалентно величине активности MgO (A_{MgO} оценивают как отношение $\text{MgO}_{\text{КД}}$, прореагировавшего с водой, к $\text{MgO}_{\text{общ}}$).

Таблица 5 – Условный (оксидный) состав доломитов и продуктов их обжига

Условное обозначение	С _{Обж} (MgCO ₃), %	С _{Обж} (CaCO ₃), %	Условный (оксидный) состав, %			
			MgO _{общ}	CaO _{общ}	ППП	прочие
Доломит кусковой (Д _{Кинд}) и продукты его обжига						
1. Д _{Кинд}	–	–	20,69	30,40	46,60	2,31
2. КД-1 _{Кинд}	90	–	26,02	38,23	32,85	2,90
3. КД-2 _{Кинд}	100	–	26,79	39,36	30,87	2,99
4. ДЦ _{Кинд}	–	90	37,12	54,51	4,28	4,10
5. ДИ _{Кинд}	–	100	38,77	56,94	0	4,28
Доломитовый порошок (ПМ-1) и продукты его обжига						
6. ПМ-1	–	–	19,10	28,10	43,05	9,75
7. КД-1 _{ПМ-1}	90	–	23,55	34,65	29,77	12,02
8. КД-2 _{ПМ-1}	100	–	24,18	35,57	27,9	12,30
9. ДЦ _{ПМ-1}	–	90	32,29	47,50	3,73	16,48
10. ДИ _{ПМ-1}	–	100	33,54	49,34	0	17,12

Таким образом, на основе выполненных исследований можно предложить следующую схему получения магнезиальных вяжущих (каустического доломита):

«Дробление – помол – обжиг – классификация – доизмельчение – герметичная упаковка».

По предлагаемой технологии рекомендуется измельчать до порошкообразного состояния исходный доломит, а не продукты обжига. Твердость и прочность доломита лишь незначительно выше, чем у продукта обжига (КД). Следовательно, энергозатраты на измельчение сырья возрастут незначительно. В то же время с уменьшением размеров частиц доломита существенно уменьшается продолжительность его обжига. Главным же в данной технологии является снижение риска начала разложения CaCO_3 на поверхности зерен (с образованием доломитового цемента вместо каустического доломита).

Следует подчеркнуть, что для каждого месторождения магнезиального сырья оптимальные параметры обжига (температура, время, размер зерен и некоторые другие) могут быть определены

только экспериментальным путем. При этом следует строго придерживаться следующих правил:

- температура обжига должна быть ниже температуры начала разложения CaCO_3 на $20-50^\circ\text{C}$;
- размер частиц порошка – не более 1-2 мм;
- продолжительность обжига определяется только экспериментально (т.к. зависит практически от всех входных параметров: состава доломита, вида и количества примесей, температурного интервала разложения MgCO_3 , размера частиц и т.д.).

Для доломитов практически всех месторождений (независимо от их химического состава) оптимальной является температура около $750-800^\circ\text{C}$, а продолжительность обжига определяется размером зерен (кусков, частиц): например, для Киндерского доломита при $l = 20 \text{ мм} - 50 \text{ мин}$; для Каменищинского доломитового порошка ($l = 1 \text{ мм}$) – 30 мин.

Как уже отмечалось, в каустическом доломите свободный CaO практически должен отсутствовать. Следовательно, при образовании вместо КД доломитового цемента целесообразно его дополнительно обжигать до получения доломитовой извести, которая используется, например, в качестве доломитового огнеупора, добавки в производстве сухих строительных смесей и т.д.

В случае необходимости получения в качестве целевого продукта доломитовой извести обжиг проводят при более высокой температуре, выше температуры разложения CaCO_3 ($900-1000^\circ\text{C}$). При этом в продуктах обжига определяют активность суммы оксидов магния и кальция ($A_{\text{MgO+CaO}}$). Методика оценки указанной величины аналогична схеме, приводимой выше для случая получения каустического доломита.

Выводы

Разработана технология магнезиальных вяжущих (КД), предусматривающая обжиг предварительно измельченного доломита с целью исключения разности температур между внешними и внутренними слоями частиц порошка (тем самым уменьшается риск разложения CaCO_3).

Предложена экспресс-методика оценки степени обжига доломита и химического состава продуктов обжига. Методика позволяет контролировать (следовательно, при необходимости регулировать степень разложения MgCO_3 доломита) путем постоянного измерения массы выходящего из печи продукта обжига (при этом одновременно осуществляется расчет химического состава продукта в таблице EXCEL).

Литература

1. В. П. Лузин, А. В. Корнилов, К. Г. Николаев, Л. П. Лузина, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **13**, 8, 32-36 (2010).
2. А.А.Панина, А.М.Губайдуллина, А.В. Корнилов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 17, 41-45 (2011).
3. Л.Я. Крамар. Дисс. докт. техн. наук, Южно-Урал. гос. ун-т, Челябинск, 2007. 342 с.
4. В.В. Зимич. Дисс. канд. техн. наук, Южно-Урал. гос. ун-т, Челябинск, 2010. 165 с.
5. В.В. Зырянова. Дисс. докт. техн. наук, Нац. исслед. Томск. политехн. ун-т, Томск, 2010. 316 с.

6. А.М. Душевина. Дисс. канд. техн. наук, Алтайский гос. техн ун-т, Барнаул, 2005. 156 с.
7. ТУ 5742-001-79255329-2007. Стекломагнезитовые листы. Ростов-на-Дону, 2007
8. ТУ 5700-001-82807985-2007. Стекломагнезитовые листы. Екатеринбург, 2007.
9. ТУ ТУ 5742-001-65763474-2011. Стекломагнезитовые листы. Кирово-Чепецк, 2011.
10. ТУ 5745-004-70828456-2005. Магнезиальное вяжущее. Челябинск, 2005.
11. ТУ 5745-005-70828456-2006. Магнезиальное водостойкое вяжущее. Челябинск, 2006
12. ГОСТ 22688-77 (Известь строительная. Методы испытаний).
13. Методика определения активности MgO по лимонному числу. - М.: Стройиздат, 1995. – 12 с.

© **Р. Х. Хузиахметов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ, rifkat_huzi@mail.ru.