

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ «АКТИВНОСТИ» MgO В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛАХ

Ключевые слова: доломит, термическое разложение, каустический доломит, доломитовая известь, степень обжига, магнезиальное вяжущее, степень гидратации, активность каустического доломита.

Предложена экспресс-методика оценки степени гидратации и активности каустического доломита, предназначенного в качестве магнезиального вяжущего для производства различных строительных изделий (на основе цемента Сореля). Сущность метода заключается в гидратации каустического доломита при кипячении в течение продолжительного времени и измерении массы продуктов гидратации. Все дальнейшие необходимые расчеты выполняются в EXCEL в виде двух стандартных таблиц (материальный баланс гидратации каустического доломита и состав продуктов). В промышленных условиях предлагаемая методика позволит осуществлять непрерывный контроль активности каустического доломита и при необходимости регулировать значения данной величины в требуемом диапазоне путем корректировки условий обжига доломита.

Keywords: dolomite, thermal decomposition, caustic dolomite, dolomitic limestone, the degree of roasting, magnesia binder, the degree of hydration, activity caustic dolomite.

Proposed a rapid method of estimating the degree of hydration and activity of caustic dolomite, magnesite intended as a binder for the production of various construction products (cement-based Sorel). The essence of the method is to be hydrated caustic dolomite by boiling for a long time and mass measurement of hydration products. All further necessary calculations are performed in EXCEL as two standard tables (material balance hydration caustic dolomite and composition of the products). In industrial environments the proposed method will allow for the continuous monitoring of the activity of caustic dolomite and if necessary, adjust the value of this value in the desired range by adjusting the firing conditions dolomite.

Введение

Магнезиальные вяжущие используются для получения различных строительных материалов. Среди них в последнее время особое внимание уделяется производству стекломagneзитового листа (СМЛ), который составляет достойную конкуренцию гипсокартону и другим листовым облицовочным материалам (ДВП, ДСП и др.) [(1,2)].

Практически единственным магнезиальным вяжущим является весьма дорогой и дефицитный каустический магнезит (ПМК-75), представляющий собой отход производства огнеупоров ООО «Магнезит» (г.Сатка) [3].

Проблема дефицита магнезиального сырья может быть решена путем замены магнезита на другие виды магнийсодержащего сырья – брусит, доломитизированный магнезит или доломит [4, 5]. При этом следует подчеркнуть, что в отличие от магнезита и брусита, месторождения доломита имеются практически во всех регионах страны. Путем его неполного обжига получают каустический доломит (КД) с содержанием 20-25% свободного MgO:



Однако при этом возникают некоторые проблемы, основной из них является возможность одновременного образования свободного CaO, наличие которого даже в небольших количествах приводит к резкому уменьшению прочности, растрескиванию и даже разрушению СМЛ (ГОСТ 1216-87 регламентирует содержание CaO не более 4,5 %). С целью предотвращения образования свободного CaO можно уменьшить температуру и продолжительность обжига доломита, однако при этом остается значительная часть неразложившегося MgCO₃.

Другая, не менее важная проблема растрескивания и разрушения изделий, связана с содержанием в продуктах обжига *активного* MgO.

Таким образом, в производстве магнезиальных вяжущих при замене дефицитного магнезита на дешевый доломит целевой продукт должен представлять собой *активный каустический доломит* с заданными параметрами, основными из которых являются:

- максимальное содержание свободного MgO;
- максимальное содержание активного MgO (т.е. минимальное количество пережога);
- минимальное содержание остаточного MgCO₃;
- минимальное содержание свободного CaO.

Вопросы получения каустического доломита с максимальным содержанием свободного MgO, при заданном содержании некоторого допустимого количества остаточного MgCO₃, были рассмотрены нами в работе [2]. При этом отмечалось, что с целью предотвращения образования свободного CaO обжиг следует проводить при температуре ниже температуры начала разложения CaCO₃ (определяемой по термогравиграмме исходного доломита). Однако в указанной работе была оценена только степень полубожига доломита, вопросы определения активности MgO в продуктах обжига при этом не рассматривались.

Обзор литературы показывает, что в работах, посвященных технологии магнезиальных вяжущих, в большинстве случаев происходит смешение основных понятий, как «свободный MgO», «активность MgO», «степень гидратации MgO» и др. При этом в некоторых случаях «активным» называют также высокодисперсный MgO с большой удельной поверхностью.

По мнению большинства исследователей под термином «активность MgO » следует понимать *долю MgO от общего его количества, которая способна к химическому взаимодействию с водой*. Однако некоторые существующие стандарты и методики рекомендуют оценивать активность MgO (или смеси $MgO+CaO$) по степени взаимодействия оксидов с другими веществами. В соответствии с ГОСТ 22688, например, в магнезиальной и доломитовой извести активность CaO оценивают по его взаимодействию с раствором сахарозы, а активность MgO – раствором трилона Б [6]. Следует подчеркнуть, что известь при этом предварительно растворяют соляной кислотой, следовательно, в раствор переходит не только «свободный» MgO , но и некоторое количество неразложившегося $MgCO_3$.

Другим наиболее часто используемым экспресс-методом оценки активности MgO является определение так называемого «лимонного числа» [7], который также не дает объективной оценки качества магнезиальных вяжущих.

В стандартах на каустический магнезит [3] регламентировано содержание лишь общего количества $MgO_{\text{Общ}}$, что явно недостаточно при использовании его в качестве магнезиального вяжущего. Технические условия на магнезиальные вяжущие, разработанные Л.Я. Крамар с сотрудниками [8], предусматривают определение не только общего содержания $MgO_{\text{Общ}}$ (н.м. 75 %), но и количество пережога (не более 5%), однако при этом методика определения $MgO_{\text{Неакт}}$ не приводится.

С учетом вышесказанного, целью данной работы является разработка методики определения активности MgO в магнезиальном вяжущем, полученном обжигом доломита и предназначенном для производства различных строительных изделий (СМЛ, магнезиальные плитки и т.д.).

Экспериментальная часть

В работе использовали доломит Киндерско-го – $D_{\text{Кинд}}$ (Татарстан) и Каменищинского – $D_{\text{Кам}}$ (Нижегородская обл.) месторождений.

Термогравиметрический анализ доломита проводили на дериватографе Q-1500D ($m = 100$ мг, $q = 10^{\circ}C/\text{мин}$).

Магнезиальное вяжущее заданного состава получали путем обжига доломита при температуре, соответствующей температуре максимальной скорости разложения $MgCO_3$ доломита (по данным ДТА).

Продукты обжига охлаждали, помещали в герметичную посуду, далее подвергали гидратации ($100^{\circ}C$, 2 час) для оценки степени гидратации и активности MgO .

Условный оксидный состав исходного доломита, каустического доломита, а также потери при прокаливании продуктов гидратации определяли стандартными методами по ГОСТ 1216-87 [3].

Реальный оксидно-солевой состав продуктов обжига (КД) рассчитывали исходя из убыли массы доломита по разработанной нами методике и подробно описанной в работе [2].

Состав продуктов гидратации (ГКД) определяли расчетным путем в виде таблиц материаль-

ного баланса (в EXCEL) по увеличению массы в процессе гидратации.

Степень гидратации и активность каустического доломита определяли по методике, разработанной нами. При этом в зависимости от вида продукта обжига использовали следующие обозначения указанных величин:

– СГ(КД) – степень гидратации MgO каустического доломита;

– А(КД) – активность MgO каустического доломита.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, ГОСТ 1216-87 регламентирует определение потерь при прокаливании продуктов гидратации (ППП_{ГКМ}) лишь некоторых марок каустического магнезита (ПМК-90, ПМК-87, ПМКМк-80, ПМКМк-75), предназначенных для специальных целей.

С учетом того, что при прокаливании продуктов гидратации убыль массы происходит за счет удаления воды $Mg(OH)_2$, данная величина (ППП_{ГКМ}) в некоторой степени может быть использована в качестве критерия активности оксида магния:



Следует подчеркнуть, что при гидратации каустического магнезита с водой в реакцию вступает лишь активная часть оксида магния ($MgO_{\text{Актив}}$), а общее содержание $MgO_{\text{Общ}}$ представляет собой сумму различных видов MgO :



Причем часть $MgO_{\text{Своб}}$ при этом может быть инертной (неактивной по отношению к воде):



Как уже отмечалось, активность магнезиальных вяжущих зависит, в первую очередь, от степени обжига магнийсодержащего сырья и содержания в нем $MgO_{\text{Своб}}$. В дальнейшем она определяется способностью $MgO_{\text{Своб}}$ взаимодействовать с водой или, например, в производстве СМЛ – с растворами солей магния. Однако при этом с водой взаимодействует и CaO , если в процессе обжига произошло разложение некоторой части $CaCO_3$ доломита (на верхних слоях кусков).

Исходя из вышесказанного, можно предложить следующие определения величин, предназначенных для оценки качества магнезиальных вяжущих (каустического магнезита и каустического доломита):

– *степень гидратации MgO [СГ(MgO)]* – это количество MgO (от общего его количества – $MgO_{\text{Общ}}$), которое взаимодействует с водой или другими веществами (например, растворами солей) при различных условиях (температуре и времени).

– *активность MgO – А(MgO)* – это максимальное количество MgO (от общего его количества – $MgO_{\text{Общ}}$), которое способно к химическому взаимодействию с водой при кипячении в течение продолжительного времени.

Активность следует рассматривать как *максимальную степень гидратации* в воде (практически достаточно кипячения в течение 2-3 час).

При оценке активности каустического магнезита можно предложить следующую упрощенную формулу (с учетом того, что теоретическая потеря массы основного продукта гидратации – $Mg(OH)_2$ составляет 31 %):

$$A(MgO)_{KM} = (ППП_{(ГKM)} / 31) \cdot 100, \%;$$

($ППП_{(ГKM)}$ – потери при прокаливании гидратированного каустического магнезита).

Так, например, если для ПМКМк-85 и ПМКМк-75 величина $ППП_{(ГKM)}$ регламентирована в пределах 25% и 22%, то их активность равна:

$$A(MgO)_{КПМКМк-85} = (25/31) \cdot 100 = 81\%;$$

$$A(MgO)_{КПМКМк-75} = (22/31) \cdot 100 = 71\%.$$

Однако предлагаемая формула не учитывает реального содержания $MgO_{своб}$ и неразложившегося $MgCO_3$ в магнезиальных вяжущих. При прокаливании продуктов гидратации при 900-1000⁰С убыль массы происходит также за счет удаления CO_2 неразложившегося $MgCO_3$ (допустимое содержание которого в ПМК-75 равно 30 %):

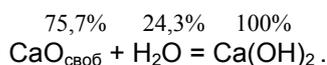
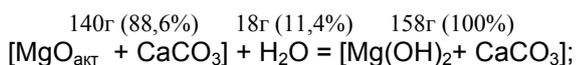
$$MgCO_3 = MgO + CO_2; \quad ППП_{(CO_2)} = 52,4 \%$$

Расчеты показывают, что при учете наличия примесей в указанных выше марках магнезитовых порошков степень гидратации свободного $MgO_{своб}$ достигает $\approx 95-100 \%$.

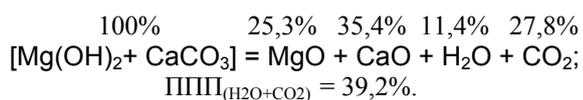
Таким образом, оценка качества каустических магнезитовых порошков по величине потерь при прокаливании продуктов гидратации ($ППП_{ГKM}$) является неполной и не дает представления о составе продуктов гидратации и активности MgO .

При оценке качества магнезиальных вяжущих, полученных полубожигом доломита, задача усложняется из-за наличия большого количества $CaCO_3$ и возможностью образования свободного CaO .

При взаимодействии каустического доломита с водой в реакцию вступает также лишь активная часть оксида магния ($MgO_{акт}$), а свободный $CaO_{своб}$ взаимодействует полностью:



Следовательно, для оценки активности каустического доломита следует учитывать суммарную потерю массы продуктов гидратации, связанную с разложением $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$:



Тогда упрощенную формулу активности каустического доломита можно было бы представить в следующем виде:

$$A(MgO)_{КД} = (ППП_{(ГКД)} / 39,2) \cdot 100, \%;$$

($ППП_{(ГКД)}$ – потери при прокаливании гидратированного каустического доломита).

Однако эта формула также не учитывает реального содержания MgO и различных примесей, следовательно, может быть использована лишь для

предварительной ориентировочной оценки качества каустического доломита.

При получении КД, учитывая примерно одинаковые температуры разложения магнезита и $MgCO_3$ доломита, вероятно, следует ожидать достаточно высокую активность $MgO [A(MgO)_{КД}]$. В случае доломитовой извести активность $A(MgO)_{ДИ}$, возможна, будет несколько ниже, что связано с более высокой температурой ее получения, следовательно, велика вероятность наличия некоторого количества пережога ($MgO_{неакт}$) в ее составе.

Таким образом можно констатировать, что используемая в промышленных условиях методика оценки качества магнезиальных вяжущих (каустического магнезита) требует значительного времени (анализы продуктов обжига, их гидратация, определение $ППП$ продуктов гидратации с последующим пересчетом и т.д.), при этом дает информацию лишь об условно-оксидном составе продуктов и косвенную характеристику активности $MgO [A(MgO)_{КМ}]$ по величине потерь при прокаливании продуктов гидратации.

Разработанная нами методика определения степени гидратации и активности каустического доломита (а также расчета состава образовавшегося ГКД) представлена ниже на примере гидратации различных продуктов обжига Киндерского доломита (табл. 1).

Таблица 1 – Состав Киндерского доломита и продуктов его обжига (I=2 см)

Условное обозначение	Условия обжига		С _{обж} (MgCO ₃), %	С _{обж} (CaCO ₃), %	Состав, %				
	T, °C	τ, мин			MgCO ₃	CaCO ₃	MgO	CaO	прочие
Д _{Кинд}	–	–	–	–	43,45	54,24	0	0	2,31
1. КД-1	700	30	50	–	24,51	61,21	11,67	0	2,6
2. КД-2	700	90	70	–	15,5	64,52	17,23	0	2,75
3. КД-3	800	30	80	–	10,62	66,32	20,24	0	2,82
4. ДИ-1	800	90	100	40	0	48,07	30,56	18,0	3,41
5. КД-4	750	60	100	0	0	70,1	26,6	0	3,26
6. ДИ-2	765	66	100	15	0	62,59	28,09	6,19	3,13
7. ДИ-3	780	72	100	27	0	55,93	29,22	11,59	3,26

При этом были приняты следующие допущения:

– выбранные условия гидратации каустического доломита ($t=100^0C$ и $\tau = 120$ мин по ГОСТ 1216) достаточны для полной гидратации активной части свободного $MgO_{своб(КД)}$:

$$СГ_{MgO_{своб(КД)}} \approx 100\%;$$

– в доломитовой извести при аналогичных условиях полностью гидратируется лишь $CaO_{своб(ДИ)}$, а гидратация свободного $MgO_{своб(ДИ)}$ может быть неполной (из-за возможного наличия пережога):

$$СГ_{CaO_{своб(ДИ)}} = 100\%; \quad СГ_{MgO_{своб(ДИ)}} \leq 100\%.$$

Необходимо отметить, что указанные выше условия гидратации с целью определения активности $MgO (t=100^0C, \tau = 120$ мин) регламентированы

для магнезитовых порошков. Вполне возможно, что при определении активности других видов магнезиальных вяжущих (обоженный брусит, каустический доломит и др.) оптимальное время гидратации может быть несколько иным. Следовательно, результаты, полученные при других условиях гидратации ($T > 100^{\circ}\text{C}$ или $T < 100^{\circ}\text{C}$) необходимо рассматривать как *степень гидратации MgO*.

При проведении расчетов были приняты следующие условные буквенные обозначения:

X – процентный состав КД ($\text{MgO}_{\text{СВОБ}} - X1$;

$\text{MgCO}_3 - X2$; $\text{CaCO}_3 - X3$; прочие примеси – **X4**);

Y – масса компонентов продуктов гидратации, г;

Z – процентный состав компонентов от общей массы целевого продукта (при $m_{\text{ГКД}} = 100\%$).

При этом искомые величины рассчитываются *методом постепенных приближений*, задавая ориентирующую степень гидратации.

Проверка правильности расчетов осуществляется сопоставлением расчетной величины $\text{ППП}_{\text{ГКД(расч)}}$ с экспериментальной $\text{ППП}_{\text{ГКД(эксп)}}$, т.е. должно выполняться условие:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД(эксп)}} \approx \text{ППП}_{\text{ГКД(расч)}} !$$

Пример 1. Расчет активности MgO в каустическом доломите (при заданной $\text{СГ(КД)}_{\text{(задан)}} = 90\%$)

Условия обжига доломита (образец КД-2):

$t=700^{\circ}\text{C}$; $\tau = 90$ мин; $l = 2$ см (степень обжига $\text{С}_{\text{Обж(MgCO}_3)} = 70\%$);

Дано:

1) Условно-оксидный состав КД-2 (700°C ; 90 мин):

$\text{MgO} - 17,23\%$ (**X1**); $\text{MgCO}_3 - 15,5\%$ (**X2**);

$\text{CaCO}_3 - 64,52\%$ (**X3**); примеси_(КД) – $2,75\%$ (**X4**);

2) Условия гидратации: $t = 100^{\circ}\text{C}$; $\tau = 120$ мин;

3) Масса продуктов гидратации: $m_{\text{ГКД(эксп)}} = 107$ г (при исходной массе КД $m_{\text{КД}} = 100$ г);

4) ППП продуктов гидратации $\text{ППП}_{\text{ГКД(эксп)}} = 40,60\%$.

5) Задаваемая величина степени гидратации $\text{СГ(КД)}_{\text{(задан)}} = 90\%$ (в интервале 0-100% – в зависимости от степени обжига КД).

Найти:

А) реальный состав продуктов гидратации ГКД-2;

Б) расчетную степень гидратации – $\text{СГ(КД)}_{\text{(расч)}}$, %;

В) активность КД – $A(\text{КД})$, %.

Решение:

А) Реальный состав продуктов гидратации

Расчет реального состава *продуктов гидратации* каустического доломита подразумевает определение основных веществ: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, остаток $\text{MgO}_{\text{НЕАКТ}}$, MgCO_3 и CaCO_3 .

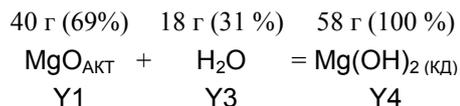
1) Рассчитывают количество $\text{MgO}_{\text{АКТ}}$ (часть $\text{MgO}_{\text{СВОБ}}$, взаимодействовавшего с водой) при заданной степени гидратации – 90%):

$$Y1 = X1 \cdot \text{СГ(КД)}_{\text{(задан)}} / 100 = 17,23 \cdot 90 / 100 = 15,51 \text{ г.}$$

2) Следовательно, содержание $\text{MgO}_{\text{НЕАКТ}}$ равно:

$$Y2 = X1 - Y1 = 17,23 - 15,51 = 1,72 \text{ г.}$$

3) Рассчитывают количество H_2O , связанного с $\text{MgO}_{\text{АКТ}}$:



$$Y3 = Y1 \cdot 18 / 40 = 15,51 \cdot 18 / 40 = 6,98 \text{ г.}$$

4) Аналогично рассчитывают массу образующегося $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (КД):

$$Y4 = Y1 \cdot 58 / 40 = 15,51 \cdot 58 / 40 = 22,49 \text{ г}$$

$$\text{или } Y4 = Y1 + Y3 = 15,51 + 6,98 = 22,49 \text{ г.}$$

5) Следовательно, масса продукта гидратации равна:

$$m_{\text{ГКД(расч)}} = Y2 + Y4 + X2 + X3 + X4 = 1,72 + 22,49 + 15,51 + 64,52 + 2,75 = 106,98 \text{ г}$$

$$\text{или } m_{\text{ГКД(расч)}} = m_{\text{КД}} + Y3 = 100 + 6,98 = 106,98 \text{ г.}$$

6) Доля $\text{MgO}_{\text{НЕАКТ}}$ в составе ГКД равна:

$$Z1 = Y2 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 1,72 \cdot 100 / 106,98 = 1,61\%.$$

7) Доля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (КД) в составе ГКД:

$$Z2 = Y4 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 22,49 \cdot 100 / 106,98 = 21,02\%.$$

8) Доля MgCO_3 в составе ГКД:

$$Z3 = X2 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 15,5 \cdot 100 / 106,98 = 14,49\%.$$

9) Доля CaCO_3 в составе ГКД:

$$Z4 = X3 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 64,5 \cdot 100 / 106,98 = 60,31\%.$$

10) Доля примесей в составе ГКД:

$$Z5 = X4 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 2,75 \cdot 100 / 106,98 = 2,57\%.$$

Б) Условно-оксидный состав продуктов гидратации

Процентное содержание условных оксидов рассчитывают аналогичным образом.

11) Доля $\text{MgO}_{\text{АКТ}}$ в составе ГКД:

$$Z2_{(1)} = Y1 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 15,51 \cdot 100 / 106,98 = 14,5\%.$$

12) Доля $\text{H}_2\text{O}_{\text{MgO(акт)}}$ в составе ГКД:

$$Z2_{(2)} = Y3 \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 6,98 \cdot 100 / 106,98 = 6,52\%.$$

$$\text{Проверка: } Z2 = Z2_{(1)} + Z2_{(2)} = 14,5 + 6,52 = 21,02\%.$$

13) Доля $\text{MgO}_{(\text{CO}_2)}$ в составе ГКД:

$$Z3_{(1)} = X2_{(1)} \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 7,38 \cdot 100 / 106,98 = 6,90\%.$$

14) Доля $\text{CO}_{2(\text{MgO})}$ в составе ГКД:

$$Z3_{(2)} = X2_{(2)} \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 8,12 \cdot 100 / 106,98 = 7,59\%.$$

$$\text{Проверка: } Z3 = Z3_{(1)} + Z3_{(2)} = 6,9 + 7,59 = 14,49\%.$$

15) Доля $\text{CaO}_{(\text{CO}_2)}$ в составе ГКД:

$$Z4_{(1)} = X3_{(1)} \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 36,16 \cdot 100 / 106,98 = 33,8\%.$$

16) Доля $\text{CO}_{2(\text{CaO})}$ в составе ГКД:

$$Z4_{(2)} = X3_{(2)} \cdot 100 / m_{\text{ГКД}} = 28,36 \cdot 100 / 106,98 = 26,51\%.$$

$$\text{Проверка: } Z4 = Z4_{(1)} + Z4_{(2)} = 33,8 + 26,51 = 60,31\%.$$

В) Расчетная степень гидратации КД

Расчет степени гидратации каустического доломита подразумевает определение соотношения:

$$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{КД}) / \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{СВОБ}) \text{ при условии}$$

$\text{MgO}_{\text{АКТ}} = \text{MgO}_{\text{СВОБ}}$ (т.е. при отсутствии *пережога*):

17) Максимально возможная масса $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{СВОБ})$ (при условии $\text{MgO}_{\text{АКТ}} = \text{MgO}_{\text{СВОБ}}$):

$$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{СВОБ}) = \text{X1} \cdot 58/40 = 17,23 \cdot 58/40 = 25 \text{ г.}$$

18) Следовательно, *степень гидратации КД* равна

$$\text{СГ}(\text{КД})_{(\text{расч})} = \text{Y4} / \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{СВОБ}) = 22,49/25 = 90 \text{ \%}.$$

Г) *Активность каустического доломита*

Расчет активности каустического доломита подразумевает определение соотношения:

$$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{КД}) / \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ОБЩ}) \text{ при условии}$$

$\text{MgO}_{\text{АКТ}} = \text{MgO}_{\text{ОБЩ}}$ (т.е. при отсутствии *недожога* и *пережога*):

19) Суммарное содержание $\text{MgO}_{\text{ОБЩ}}$:

$$\text{MgO}_{\text{ОБЩ}} = \text{X1} + \text{X2}_{(1)} = 17,23 + 7,38 = 24,61 \text{ г.}$$

20) Максимально возможная масса $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ОБЩ})$ (при условии $\text{MgO}_{\text{АКТ}} = \text{MgO}_{\text{ОБЩ}}$):

$$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ОБЩ}) = \text{MgO}_{\text{ОБЩ}} \cdot 58/40 = 24,61 \cdot 58/40 = 35,68 \text{ г}$$

21) Следовательно, *активность КД* равна:

$$\text{А}(\text{КД}) = \text{Y4} / \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{ОБЩ}) = 22,49 / 35,68 = 63 \text{ \%}.$$

Д) *Проверка расчетов*

Сущность проверки правильности расчетов заключается в сопоставлении расчетных величин с экспериментальными (или заданными):

$$\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})} \rightarrow \text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{эксп})};$$

$$\text{СГ}(\text{КД})_{(\text{расч})} \rightarrow \text{СГ}(\text{КД})_{(\text{задан})}.$$

22) Расчетная масса потерь при прокаливании гидратированного каустического доломита $\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})}$ составляет:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})} = \text{Z2}_{(2)} + \text{Z3}_{(2)} + \text{Z4}_{(2)} = 6,52 + 7,59 + 26,51 = 40,62 \text{ \%}$$

следовательно, выполняются условия:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})} = \text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{эксп})}$$

$$40,62 \text{ \%} \approx 40,60 \text{ \%};$$

$$\text{СГ}(\text{КД})_{(\text{расч})} \rightarrow \text{СГ}(\text{КД})_{(\text{задан})}$$

$$90 \text{ \%} = 90 \text{ \%}.$$

Пример 2. Расчет активности MgO в каустическом доломите (при $\text{СГ}(\text{КД})_{(\text{задан})} = 100 \text{ \%}$)

Условия задачи аналогичны примеру 1, за исключением предполагаемой величины степени гидратации – $\text{СГ}(\text{КД})_{(\text{задан})} = 100 \text{ \%}$.

Все расчеты проводятся аналогично примеру 1.

Расчетная масса потерь при прокаливании гидратированного каустического доломита в данном случае составляет:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})} = \text{Z2}_{(2)} + \text{Z3}_{(2)} + \text{Z4}_{(2)} = 7,2 + 7,53 + 26,32 = 41,05 \text{ \%}$$

т.е. основное условие не выполняется:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{расч})} \neq \text{ППП}_{\text{ГКД}(\text{эксп})}$$

$$41,05 \text{ \%} \neq 40,60 \text{ \%}.$$

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

Все вышеуказанные сложности расчетов можно избежать, если производить их в таблицах EXCEL (на основе химического состава каустического доломита) в виде *материальных балансов*.

При этом в качестве основных следует выбрать следующие параметры:

– исходный состав доломита ($\text{X1} - \text{MgO}$; $\text{X2} - \text{MgCO}_3$; $\text{X3} - \text{CaCO}_3$; $\text{X4} - \text{примеси}$);

– *входные параметры*: температура и время гидратации;

– *выходной параметр*: масса продуктов гидратации (Y);

– *критерий оптимизации*: степень гидратации MgO каустического доломита $\text{СГ}(\text{КД})$ и активность $\text{А}(\text{КД})$.

При этом оптимальными можно считать такие параметры получения магниевых вяжущих, которые обеспечивают максимальные значения выбранных критериев.

Следует еще раз подчеркнуть, что основным показателем качества магниевых вяжущих является не столько степень гидратации свободного $\text{MgO}_{\text{СВОБ}}$, а величина активности, учитывающий наличие недожога – $\text{MgO}_{(\text{CO}_2)}$.

Предлагаемый вариант методики расчета состава продуктов гидратации магниевых вяжущих (образец КД-2 получен обжигом Киндерского доломита при 700°C , 90 мин) и активности представлен ниже (табл. 2-5).

При этом в табл. 2 приводятся следующие обязательные исходные данные:

– масса сырья (каустического доломита);

– состав КД ($\text{MgO} - \text{X1}$, $\text{MgCO}_3 - \text{X2}$, $\text{CaCO}_3 - \text{X3}$, примеси – X4);

– масса продуктов гидратации $\text{m}_{\text{ГКД}(\text{эксп})}$ (в ячейке № I 8).

Таблица 2 – Исходные данные для расчетов

IA	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
2	Гидратация каустического доломита (КД-2)									
3	Дано:	Масса КД-2, г						100		
4		Состав, г (%):		MgO	17,23			X1		
5				MgCO_3	15,5			X2		
6				CaCO_3	64,52			X3		
7				примеси	2,75			X4		
8		Масса продуктов гидратации, г						107	$\text{m}_{\text{ГКД}(\text{эксп})}$	
9	Найти:									
10		$\text{А}(\text{КД}) =$?		
11	Решение:									
12		Подбор $\text{СГ}(\text{КД})$						90	(0-100%)	
13		(при $\text{m}_{\text{ГКД}(\text{эксп})} = \text{m}_{\text{ГКД}(\text{расч})}$: табл. 4, ячейка I22)								
14			40 г			18 г		58 г		
15			MgO		+	H₂O	=	Mg(OH)₂		
16			56,01 г			18 г		74,01 г		
17			CaO		+	H₂O	=	Ca(OH)₂		

Таблица 3 – Материальный баланс (приход)

18	В	С	Д	Е	Ф	Г
19	ПРИХОД					Обозначение
20	Наименование		Масса, кг		%	
21	сырье	вещество	примеси			
22	1. Доломит	100			93,5	
23	в т.ч. MgO _{СВОБ}		17,23		16,1	
24	в т.ч. MgCO ₃		15,5		14,5	
25	в т.ч. CaCO ₃		64,5		60,3	
26	в т.ч. примеси			2,75	2,6	
27						
28	в т.ч. MgO _{АКТ}		15,51			Y1
29	в т.ч. MgO _{НЕАКТ}		1,72			Y2
30						
31	2. H₂O_{MgO(акт)}	6,98	6,98		6,5	Y3
32						
33						
34	Сумма, кг	106,98	104,2	2,75		
35	Сумма, %				100	

Сущность всех расчетов (активности и состава продуктов гидратации) в таблице EXCEL заключается в подборе величины СГ(КД) в интервале 0-100 % (табл. 2, 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**:

$$m_{\text{КД(эксп)}} = m_{\text{КД(расч)}} \\ 107 \text{ г} \approx 106,98 \text{ г}$$

(табл. 2, ячейка № I 8) (табл. 4, ячейка № I 22).

Расчеты достаточно проводит в двух основных таблицах EXCEL:

- материальный баланс получения ГКД (из 100 кг сырья) – [табл. №3 (приход) и табл. №4 (расход)];
- расчетный состав продуктов гидратации (табл. №5).

Реальный (оксидно-солевой) состав продуктов гидратации каустического доломита (образцы КД-1, КД-2, КД-3 и КД-5) представлен в табл. 5.

В вариантах опытов № 4, 6 и 7 продукты гидратации содержат значительное количество Ca(OH)₂ и, следовательно, использование их для производства магнезиальных изделий (СМЛ) нецелесообразно.

При необходимости расчет активности доломитовой извести А(ДИ) может быть осуществлен по аналогичной методике.

Как видно из таблицы 5, наиболее оптимальным является состав каустического доломита КД-5, в котором отсутствуют неразложившийся MgCO₃ и свободный CaO.

Расчетная масса потерь при прокаливании гидратированного продукта практически совпадает с экспериментальной:

$$\text{ППП}_{\text{ГКД(эксп)}} = \text{ППП}_{\text{ГКД(расч)}} \\ 38,3 \text{ г} \approx 38,2 \text{ г};$$

следовательно: СГ(КД) = А(КД) = 100 %.

Таблица 4 – Материальный баланс (расход)

18	Н	И	Ж	К	Л	М
19	РАСХОД					Обозначение
20	Наименование		Масса, кг		%	
21	продукты	компоненты				
22	1. КД	106,98				
23	в т.ч. MgO _{НЕАКТ}		1,72	Y2	1,61	
24	в т.ч. Mg(OH) _{2(КД)}		22,49	Y4	21,02	Z2
25	в т.ч. MgCO _{3(КД)}		15,5	X2	14,49	Z3
26	в т.ч. CaCO _{3(КД)}		64,5	X3	60,31	Z4
27	в т.ч. примеси _(КД)		2,75	X4	2,57	Z5
28	в т.ч. MgO _{АКТ}		15,51	Y1	14,5	Z2(1)
29	в т.ч. H ₂ O _{MgO(акт)}		6,98	Y3	6,52	Z2(2)
30	в т.ч. MgO _(CO2)		7,38	X2(1)	6,9	Z3(1)
31	в т.ч. CO _{2(MgO)}		8,12	X2(2)	7,59	Z3(2)
32	в т.ч. CaO _(CO2)		36,16	X3(1)	33,8	Z4(1)
33	в т.ч. CO _{2(CaO)}		28,36	X3(2)	26,51	Z4(2)
34	Сумма, кг	106,98	106,98			
35	Сумма, %				100	

Таблица 5 – Состав продуктов гидратации

Обозначение	Состав ГКД, %					ППП _{ГКД} эксп./расч.	СГ(КД), %	А(КД), %
	MgO _{неакт}	Mg(OH) ₂	MgCO ₃	CaCO ₃	прочие			
Д _{кисл}	–	–	43,45	54,24	2,31	46,6		
1. КД-1	0	16,08	23,29	58,16		43,8 (42,7)	100	50
2. КД-2	1,61	21,02	14,49	60,31		40,6 (40,6)	90	63
3. КД-3	2,82	23,15	9,86	61,55		38,0 (39,4)	85	68
4. ДИ-1						33 (33)	–	–
5. КД-4	0	34,47	0	62,62		38,3 (38,2)	100	100
6. ДИ-2						35,8 (35,8)	–	–
7. ДИ-3						35,0 (35,0)	–	–

Выводы

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- предложена экспресс-методика оценки степени гидратации и активности каустического доломита, предназначенного в качестве магнезиального вяжущего для производства различных строительных изделий (на основе цемента Сореля);
- установлена корреляционная зависимость степени обжига исходного каустического доломита со степенью его гидратации (следовательно, активностью);
- предложенная методика позволяет контролировать активность КД по величине одной лишь массы продуктов его гидратации; при этом одновременно осуществляется расчет химического состава продуктов гидратации (в таблице EXCEL).

Литература

1. А.А.Панина, А.М.Губайдуллина, А.В. Корнилов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 17, 41-45 (2011).
2. Р. Х. Хузиахметов, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **16**, 7, 32-36 (2013).
3. ГОСТ 1216-87. Порошки магнетитовые каустические. - М.: Стройиздат, 1995. – 12 с.
4. Л.Я. Крамар. Дисс. докт. техн. наук, Южно-Урал. гос. ун-т, Челябинск, 2007. 342 с.
5. А.М. Душевина. Дисс. канд. техн. наук, Алтайский гос. техн ун-т, Барнаул, 2005. 156 с.
6. ГОСТ 22688-77. Известь строительная. Методы испытаний. - М.: Стройиздат, 1995. – 22 с.
7. Методика определения активности MgO по лимонному числу. - М.: Стройиздат, 1995. – 12 с.
8. ТУ 5745-004-70828456-2005. Магнезиальное вяжущее. Челябинск, 2005.

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