

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, стекломагнезитовый лист (СМЛ) и т.д. Стекломагнезитовый лист, как и гипсокартон, является негорючим облицовочным материалом, но при этом выдерживает значительно более высокую температуру (до 600-1000°C). 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 $\text{MgO}+\text{CaO}$). 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 – ДКинд (Татарстан) и Каменищинского – ДКам (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, $q = 100^\circ\text{C}/\text{мин}$). 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: – СОБж(MgCO_3) – степень разложения MgCO_3 доломита при получении КД; – СОБж(CaCO_3), – степень разложения CaCO_3 доломита (в случае СОБж(MgCO_3) = 100 %) при получении ДЦ; – СОБж – 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: СОБж(MgCO_3) = 100 % при СОБж(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 $\text{MgO}_{\text{общ}}$ включает в себя: – $\text{MgO}_{\text{связ}}$, – связанный неактивный («недожог», MgCO_3 или $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$); – $\text{MgO}_{\text{своб}}$ – свободный «активный» (способный к гидратации при нормальных условиях и кипячении); – $\text{MgO}_{\text{пережог}}$ – 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 (ДКинд) и гидратированного КД-1 (полученного обжигом ДКинд при 7500С в течение 50 мин). Как видно из рис. 2 (кр.1), в исследуемом образце доломита Киндерского месторождения (ДКинд) температуры диссоциации MgCO_3 и CaCO_3 очень близки (кривые ДТА ДКам практически совпадают с кривыми ДТА ДКинд). 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 4350С (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 ($\text{MgO}_{\text{общ}}$ – X_1); – общее содержание CaO ($\text{CaO}_{\text{общ}}$ – X_2); – потери при прокаливании – (ППП – X_3); – прочие примеси (SiO_2 , R_2O_3 и др. – X_4). 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 ($t = 7500^\circ\text{C}$; $t = 50$ мин при $l = 2$ см). Дано: оксидный (условный) состав исходного доломита (ДКинд) и продукта его обжига – КД-1(7500С; 50 мин). А) ДКинд: MgO – 20,69% (X_1); CaO – 30,40% (X_2); ППП – 46,60% (X_3); примеси – 2,31% (X_4). Б) КД-1: MgOKD – 26,02%; CaOKD – 38,23%; ПППКД – 32,85 %; примеси(КД) – 2,9%. Найти: А) реальный состав исходного доломита; Б) реальный состав продуктов обжига; В) степень разложения MgCO_3 ($\text{СОбж}(\text{MgCO}_3)$). 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 ($X_3(1)$ – CO_2 связ MgO): 40 г (47,62%) 44 г (52,38 %) 84 г (100 %) $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ X_1 $X_3(1)$ $X_3(1) = X_1 \cdot 44 \text{ г} / 40 \text{ г} = 20,69\% \cdot 1,1 = 22,76\%$ [$X_3(1) = X_1 \cdot 52,38\% / 47,62\% = 20,69\% \cdot 1,1 = 22,76\%$]

2) Определяют содержание MgCO_3 в доломите: $\text{MgCO}_3 = X_1 \cdot 84 \text{ г} / 40 \text{ г} = 20,69\% \cdot 2,1 = 43,45\%$ (или $\text{MgCO}_3 = X_1 + X_3(1) = 20,69\% + 22,76\% = 43,45\%$) 3) Аналогичным образом рассчитывают количество CO_2 , связанного с CaO ($X_3(2)$ – CO_2 связ CaO): 56,1 г (56,04 %) 44 г (43,96%) 100,1 г (100 %) $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ X_2 $X_3(2)$ $X_3(2) = X_2 \cdot 44 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 30,40\% \cdot 0,784 = 23,84\%$ [$X_3(2) = X_2 \cdot 43,96\% / 56,04\% = 30,40\% \cdot 0,784 = 23,84\%$]

4) Определяют содержание CaCO_3 в доломите: $\text{CaCO}_3 = X_2 \cdot 100,1 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 30,4\% \cdot 1,784 = 54,24\%$ (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 : CO_2 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 $CaOKД$ ($Z3(2) - CO_2$ связ CaO): 56,1 г (56,04 %) 44 г (43,96%) 100,1 г (100 %) $CaOKД + CO_2 = CaCO_3$ (КД) $Z3(1) Z3(2) Z3 Z3(2) = CaOKД \cdot 44 \text{ г} / 56,1 \text{ г} = 38,23\% \cdot 0,784 = 29,98\%$ 7) Содержание $CaCO_3$ (КД) в каустическом доломите: $Z3 = Z3(1) + Z3(2) = 38,23\% + 29,98\% = 68,21\%$ 8) Затем рассчитывают количество CO_2 , связанного с MgO ($Z1(2) - CO_2$ связ MgO): $Z1(2) = ПППКД - Z3(2) = 32,85\% - 29,98\% = 2,87\%$. 9) Определяют количество MgO , эквивалентное к CO_2 связ MgO ($Z1(1) - MgO$ связ): 40 г (47,62%) 44 г (52,38 %) 84 г (100 %) MgO связ + $CO_2 = MgCO_3$ (КД) $Z1(1) Z1(2) Z1 Z1(1) = Z1(2) \cdot 40 \text{ г} / 44 \text{ г} = 2,87\% \cdot 0,909 = 2,61\%$ 10) Тогда содержание неразложившегося $MgCO_3$ (КД): $Z1 = Z1(1) + Z1(2) = 2,61\% + 2,87\% = 5,48\%$ 11) Содержание свободного MgO своб составляет: $Z2 = MgOKД - Z1(1) = 26,02\% - 2,61\% = 23,41\%$ 12) Количество примесей составляет: $Z4 = 100\% - (Z1 + Z2 + Z3)\% = 100 - (5,48 + 23,41 + 68,21)\% = 100\% - 97,1\% = 2,9\%$. Проверка расчета: $Z = Z1 + Z2 + Z3 + Z4 = 5,48\% + 23,41\% + 68,21\% + 2,90\% = 100\%$.

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 - $Dm(Д)$ (количество CO_2 , эквивалентное с MgO своб): $Dm(ДКинд) = X3(1) - Z1(2) = 22,76\% - 2,87\% = 19,89\%$. 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: $Z1УСЛ = MgCO_3 \cdot 100 / Z = 43,45 \cdot 100 / 80,11 = 54,24\%$. 15) Доля неразложившегося $MgCO_3$ в КД: $CMgCO_3 = Z1 / Z1УСЛ \cdot 100\% = 5,48\% / 54,24\% \cdot 100\% = 10,1\%$ 16) Степень обжига доломита при получении КД: $COбж(MgCO_3) = 100 - CMgCO_3 = 100\% - 10,1\% = 89,9\%$.

Как видно из расчета состава исходного сырья, для ДКинд разница $[D(CO_2)]$ между расчетным количеством CO_2 и экспериментальными данными (ППП) равна нулю: $D(CO_2) = ППП - CO_2 \text{ общ} = 46,60 - 46,60 = 0\%$. Однако в большинстве случаев она бывает весьма существенной (например, для порошка ПМ-1 $D(CO_2) \sim 2\%$). Это связано с тем, что величина ППП может включать в себя, кроме CO_2 , также кристаллогидратную воду, (например, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), 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 (X1 – MgO; X2 – CaO; X3 – CO₂ и X4 – примеси); – входные параметры: температура и время обжига [при заданном размере зерен (кусков) сырья]; – выходной параметр: масса продуктов обжига (Z); – критерий оптимизации: степень обжига MgCO₃ доломита [СОбж(MgCO₃)]. При этом оптимальными можно считать параметры, обеспечивающие получение КД лишь с небольшим содержанием неразложившегося MgCO₃ [СОбж(MgCO₃)=90-95%]. В случае стремления достижения более высокого значения СОбж(MgCO₃) велика опасность начала разложения CaCO₃ на поверхности зерен доломита (максимально допустимое количество CaOсвоб 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

1	A	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	тКД(эксп)	9	Найти:	10	СОбж (MgCO ₃) = ...?	%	11	Решение:	12	Подбор СОбж (MgCO ₃) 90 (0-100%!) 13 (при условии тКД(эксп) = тКД(расч): табл. 3, ячейка №126)
	84 г	40 г	44 г	15	MgCO ₃ = MgO + CO ₂	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, PPP – X3, примеси – X4); – масса продуктов обжига (ячейка № 18). Сущность всех расчетов (степени обжига и состава продуктов обжига) в таблице EXCEL заключается в подборе величины СОбж (MgCO₃) в интер-

Таблица 2 – Материальный баланс (приход)

22	B	C	D	E	F	G	23	ПРИХОД	Обозначение	24	Наименование
Масса, кг	%	25	сырье	вещес-	тво	при-	меси	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	MgOобщ	20,69	20,69	X1	32	CaOобщ	30,40	30,40	X2
33	CO ₂ связ MgOобщ	22,76	22,76	22,76	X3(1)	34	CO ₂ связ CaOобщ	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 № 12)

таким образом, чтобы удовлетворялось условие: тКД(эксп) = тКД(расч). В рассматриваемом примере это достигается путем постановки в ячейку № 12 числа 90. При этом экспериментальная масса тКД(эксп) (табл.1, ячейка № 12) практически совпадает с расчетной массой тКД(расч). (табл. 3, ячейка № 126). 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 СОбж(MgCO₃) >100% продукт обжига представляет собой доломитовый цемент или доломитовую известь. При этом предполагается, что

Таблица 3 – Материальный баланс (расход) 22 Н I J K L M N 23 РАСХОД Обозначение % от КД Обозначение 24 Наименование Масса, кг % 25 Продукт (мКД(расч)) компоненты 26 1. КД 79,52 79,52 100 27 в т.ч. MgCO₃(КД) 4,34 4,34 Y1 5,46 Z1 28 в т.ч. MgОсвоб 18,62 18,62 Y2 23,42 Z2 29 в т.ч. CaCO₃(КД) 54,24 54,24 Y3 68,22 Z3 30 в т.ч. примеси(КД) 2,31 2,31 Y4 2,90 Z4 31 MgОсвяз CO₂ 2,07 2,60 Z1(1) 32 CO₂ связ MgO 2,28 2,86 Z1(2) 33 CaОсвяз CO₂ 30,40 38,23 Z3(1) 34 CO₂ связ CaO 23,84 29,98 Z3(2) 35 2. Газы 20,48 20,48 36 в т.ч. CO₂ экв MgОсв 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 СОбж(MgCO₃), % СОбж(CaCO₃), % Реальный (оксидно-солевой) состав, % MgCO₃ CaCO₃ MgO CaO прочие Доломит кусковой (ДКинд) и продукты его обжига 1. ДКинд – – 43,45 54,24 0 0 2,31 2. КД-1Кинд 90 – 5,46 68,22 23,42 0 2,90 3. КД-2Кинд 100 – 0 70,23 26,79 0 2,99 4. ДЦКинд – 90 0 9,73 37,12 49,06 4,10 5. ДИКинд – 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-1ПМ-1 90 – 4,95 61,83 21,2 0 12,02 8. КД-2ПМ-1 100 – 0 63,5 24,18 0 12,30 9. ДЦПМ-1 – 90 0 8,48 32,29 42,75 16,48 10. ДИПМ-1 – 100 0 0 33,5 49,3 17,12

разложение MgCO₃ произошло уже полностью (т.е. СОбж(MgCO₃)=100%) и началось разложение CaCO₃. В данном случае необходимо рассчитать величину СОбж(CaCO₃), которая определяется по аналогичной методике. При достижении оптимальной степени разложения MgCO₃ доломита (СОбж(MgCO₃) = 95-98%) можно приступить к определению степени активности MgO в КД. Для этого его необходимо подвергать гидратации при высокой температуре в течение значительного времени: MgO + H₂O = Mg(OH)₂ DH = 37,16 кДж Количество образовавшегося при гидратации Mg(OH)₂ эквивалентно величине активности MgO (AMgO оценивают как отношение MgОКД, прореагировавшего с водой, к MgОобщ).

Таблица 5 – Условный (оксидный) состав доломитов и продуктов их обжига Условное обозначение СОбж(MgCO₃), % СОбж(CaCO₃), % Условный (оксидный) состав, % MgОобщ CaОобщ ППП прочие Доломит кусковой (ДКинд) и продукты его обжига 1. ДКинд – – 20,69 30,40 46,60 2,31 2. КД-1Кинд 90 – 26,02 38,23 32,85 2,90 3. КД-2Кинд 100 – 26,79 39,36 30,87 2,99 4. ДЦКинд – 90 37,12 54,51 4,28 4,10 5. ДИКинд – 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-1ПМ-1 90 – 23,55 34,65 29,77 12,02 8. КД-2ПМ-1 100 – 24,18 35,57 27,9 12,30 9. ДЦПМ-1 – 90 32,29 47,50 3,73 16,48 10. ДИПМ-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 20-500С; – 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 750-8000С, а продолжительность обжига определяется размером зерен (кусков, частиц): например, для Киндерского доломита при $l = 20$ мм – 50 мин; для Каменищинского доломитового порошка ($l = 1$ мм) – 30 мин. Как уже отмечалось, в каустическом доломите свободный СаО 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 (900-10000С). При этом в продуктах обжига определяют активность суммы оксидов магния и кальция ($\text{AMgO} + \text{CaO}$). 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).