

Черных Т. Н., Орлов А. А., Крамар Л. Я.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Необходимость исследования особенностей процессов получения порошков магнезиальных вяжущих из магнезиальных карбонатных пород связана с необходимостью расширения сырьевой базы. В исследовании рассматриваются процессы, происходящие при обжиге магнезитов, доломитизированных магнезитов и доломитов Саткинского месторождения, Россия. Установлена одноступенчатая диссоциация для магнезитов, двухступенчатое разложение для доломитов и трехступенчатая диссоциация для доломитизированных магнезитов. Выявлены особенности образования целевого оксида магния из исследованных карбонатных пород, заключающиеся в том, что разложение карбоната магния в магнезите, доломитизированном магнезите и доломите происходит при различных температурах. Причем при обжиге доломита и доломитизированного магнезита процессы разложения карбонатов кальция и магния частично накладываются друг на друга, что резко сужает температурную область обжига. Различие в температурах диссоциации карбоната магния обуславливает различную температуру получения порошков магнезиальных вяжущих. Показана связь размеров формирующихся кристаллитов периклаза в продуктах обжига с физико-механическими характеристиками порошков магнезиальных вяжущих. Установлен диапазон размеров кристаллитов качественных порошков магнезиальных вяжущих из магнезитов и доломитизированных магнезитов равный 30-50 нм. Определена степень негативного воздействия свободного оксида кальция на характеристики порошков магнезиальных вяжущих, заключающаяся в значительном снижении прочности и растрескивании магнезиального камня при твердении из-за значительного изменения объема твердеющей системы при гашении оксида кальция. На этом основании утверждается, что при получении магнезиальных порошков высокого качества необходимо полностью избежать формирования свободного оксида кальция. Предложены пути повышения качества получаемых продуктов, в частности выборочная интенсификация разложения, направленная на ускорение диссоциации карбоната магния, не затрагивающая карбонат кальция.

Ключевые слова: магнезит, доломит, обжиг, магнезиальное вяжущее, оксид кальция

Chernyh. T. N., Orlov. A. A., Kramar. L. Y.

ESPECIALLY THE PROCESS OF PRODUCING A POWDER MAGNESIA ASTRINGENT OF CARBONATE ROCKS

The need for studies of the processes of powder magnesia cements of magnesia carbonate rocks associated with the need to expand the raw material base. The study examines the firing processes for magnesite, dolomitized magnesite and dolomite deposits Satka, Russia. Established single-stage dissociation of magnesite, two-stage decomposition of dolomite, three-step dissociation of dolomitized magnesite. The features of formation of target magnesium oxide from the investigated carbonate rocks are detected. The

decomposition of MgCO₃ in magnesite, dolomite magnesite and dolomite happens at different temperatures. Moreover, during the firing of dolomite and dolomitized magnesite processes of decomposition of CaCO₃ and MgCO₃ partially overlap each other, which greatly reduces the firing temperature range. The difference in temperatures of magnesium carbonate dissociation causes different produce temperatures for powder of magnesia cements. The connection periclase crystallite sizes in firing products with physical and mechanical properties of magnesia powder binders is shown. Crystallite sizes of high-quality powders of magnesia cements from magnesite and dolomitized magnesite equal to 30-50 nm are established. The degree of negative impact of free calcium oxide on characteristics of powder is established. The degree of negative impact of free calcium oxide powder characteristics of magnesia cements. The impact is a significant reduction in the strength and cracking of magnesia stone during its hardening due to a significant change of volume in the hardening system when calcium oxide is extinguished. On this basis, it claimed that in the preparation of high quality magnesia powder should be completely avoided the formation of free calcium oxide. Ways of improving the quality of the products, in particular the intensification of selective expansion - accelerated dissociation of magnesium carbonate, without decomposition of calcium carbonate are offered.

Keywords: magnesite, dolomite, roasting, magnesia binder, calcium oxide.

Исторически порошки магнезиальных вяжущих для строительства в основном производились из распространенного в природе кристаллического магнезита. Поэтому природные кристаллические магнезиты с содержанием минерала магнезита более 95% изучены достаточно широко. Для получения порошка магнезиального вяжущего магнезит обжигают при температурах 750...1000 °С, а затем измельчают до порошкообразного состояния. При этом качество получаемого продукта напрямую зависит от режима обжига (сочетания температуры и времени термобработки) и особенностей подготовки сырья до обжига (способа и тонкости измельчения). В современной ситуации весь кристаллический магнезит с низким содержанием примесей используется в огнеупорном производстве из-за более высокой рентабельности. То есть проблема заключается в отсутствии качественного сырья и низкой рентабельности производства порошков магнезиальных вяжущих для строительства. Существует два основных способа решения. Первый способ основан на повышении рентабельности производства за счет снижения затрат тепла при обжиге [2, 3]. Второй способ предполагает расширение сырьевой базы благодаря доломитам и доломитизированным магнезитам, которые добывают совместно с магнезитом.

Согласно многочисленным исследованиям [4, 5], оптимальной температурой обжига доломитов и доломитизированных магнезитов является диапазон 750...800 °С. При этом параметры обжига должны выдерживаться максимально точно. Также необходимо тщательнее, чем в случае с магнезитом подходить к способу

подготовки сырья перед обжигом. Однако это достаточно сложная технологическая задача. Декарбонизация доломита происходит в два этапа. На первом этапе образуются оксид магния и карбонат кальция, а на втором этапе оксид кальция. Широко известно негативное действие оксида кальция на свойства магнезиального вяжущего, так как гидратация оксида кальция приводит к растрескиванию затвердевшего цемента вплоть до саморазрушения.

Цель настоящей работы состоит в исследовании особенностей получения порошка магнезиального вяжущего из пород Саткинского месторождения с различным содержанием карбоната кальция.

В работе использовали магнезит, доломитизированный магнезит и доломит Саткинского месторождения. Химический состав пород приведен в табл. 1.

Процессы разложения минералов породы при нагревании анализировали с помощью термического метода анализа на приборе дериватограф STA 409 (Netzsch). Пробы нагревали в корундовых тиглях от 25 °С до 1000 °С со скоростью 10 °С/минуту в среде азота. Расчет размера кристаллитов периклаза проводили по области когерентного рассеивания согласно формуле Селякова-Шерера [1]. Исходные данные для расчета принимали после расшифровки рентгенограмм с помощью пакета программ PDWin (разработчик НПП «Буревестник»).

Исследования физико-механических свойств магнезиальных вяжущих проводили с применением комплекса методов: определяли нормальную плотность, сроки схватывания, прочность при сжатии и изгибе, равномерность изменения объема согласно ТУ 5744-001-60779432-2009 «Магнезиальное вяжущее строительного назначения. Технические условия».

Табл. 1

Химический состав магнезиальных горных пород, использованных в работе

Порода	Химический состав, %					
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ППП
кристаллический магнезит Саткинского месторождения 3 сорта	45...46	1,1...1,5	до 0,3	до 0,2	до 0,3	50...52
доломитизированный магнезит Саткинского месторождения	28...45	10...25	до 0,5	до 0,2	до 1,5	45...49
доломит Саткинского месторождения	21...28	26...30	до 0,5	до 0,2	до 1,5	40...53

На рис. 1 представлены дериватограммы разложения магнезита, доломита и доломитизированного магнезита Саткинского месторождения.

Крупнокристаллический магнезит Саткинского месторождения при термообработке разлагается типично для магнезитов своей группы. Первый и самый значительный эндоэффект (639 °С) наблюдается при разложении основного минерала – магнезита, при нем в интервале 550...710 °С происходят наиболее значительные потери массы, связанные с удалением углекислого газа. Второй значимый эндоэффект наблюдается при 735 °С, который соответствует разложению магнезитовой составляющей примесного минерала доломита. На дериватограмме разложения доломита присутствуют эндоэффекты при температурах 835 °С и 905 °С, которые соответствуют разложению магнезитовой и кальцитовой составляющих доломита. Горизонтальной площадки на термогравиметрической кривой между этими двумя эффектами не наблюдается. Это говорит о том, что процессы разложения составляющих доломита накладываются друг на друга. Т.е. из такой породы невозможно получить после обжига продукт с полностью разложившейся магнезитовой составляющей без разложения кальцитовой. Если рассматривать доломит как сырье для магнезиальных вяжущих, то обжиг породы нужно вести при температурах до экстремума первого эндоэффекта (до 835 °С), чтобы предотвратить образование оксида кальция. При этом резервы доломита будут использованы не до конца, т.к. при этих условиях не весь карбонат магния удастся перевести в оксид магния. На дериватограмме доломитизированного магнезита отмечается три основных эндоэффекта: первый при 661 °С соответствует разложению магнезита, второй при 743 °С разложению магнезитовой составляющей доломита, третий при 850 °С – кальцитовой составляющей. Как и в доломитовой породе, второй и третий эффект накладываются друг на друга. При этом можно предположить, что попытка извлечь из доломитизированного магнезита максимум оксида магния (не только из магнезита, но и из доломита) может привести к получению

оксида магния разной активности. Часть оксида магния, которая образовалась на первом этапе диссоциации, будет иметь меньшую активность, чем та, что появилась при разложении магнезитовой составляющей доломита. Разнородность активности частиц вяжущего может привести ухудшению качества вяжущего.

Для определения температурного интервала получения порошков вяжущих из магнезитов, доломитов и доломитизированных магнезитов провели эксперимент. Для устранения фактора неоднородности состава в разных фракциях породы материал для обжига готовили по технологии предварительного помола и грануляции. Сначала измельчали породу в вибромельнице до прохода через сито № 008 не менее 85 %. Полученный порошок гранулировали с небольшим (15 % от массы) количеством воды. Гранулы обжигали в лабораторной камерной печи в течение 2 часов при различных температурах, после чего резко охлаждали на воздухе. Остывший материал измельчали до прохода через сито № 008 не менее 85%.

В табл. 3.1 приведены результаты эксперимента по влиянию температуры обжига на характеристики порошков получаемых вяжущих, теста вяжущих и магнезиальных камней на их основе.

В случае с доломитовым вяжущим размер кристаллитов периклаза не оказывает существенного влияния на свойства магнезиального теста и камня на его основе. Главным фактором, определяющим качество материала, является отсутствие в нем свободного оксида кальция, а также наличие достаточного количества оксида магния. При повышении температуры обжига до 700 °С доломит начинает разлагаться, образуя оксид магния. Его количество растет, что приводит к увеличению прочности вяжущего и повышению нормальной плотности теста. Однако достигаемая прочность невысока, что связано с недостаточным содержанием оксида магния. Образцы магнезиального камня из вяжущих, которые имели даже немного свободного оксида кальция (700 и 750 °С), подвержены растрескиванию. При дальнейшем росте

температуры (более 750 °С) все характеристики вяжущего ухудшаются: резко повышается нормальная густота, снижается прочность, укорачиваются сроки схватывания. Это объясняется образованием значительного количества свободного оксида кальция, который имеет высокую водопотребность при гашении и не образует прочных гидратов при твердении. Таким образом, получение порошка магнезиального вяжущего из доломитов возможно только при точном соблюдении параметров обжига, что практически не осуществимо в наиболее распространенных промышленных печах. При правильно подобранном режиме обжига и точном его соблюдении получаемый порошок вяжущего не будет содержать оксида кальция. При этом количество активного оксида магнезия составит не более 10 %, что менее половины от возможного. Кроме того, такое вяжущее будет содержать оксид магнезия в слабокристаллизованной форме (в виде «недожога»), что вызывает растрескивание изделий на его основе.

К доломитизированному магнезиту в полной мере можно отнести все, что относится к обжигу доломита, однако есть некоторые особенности. Из-за того, что оксид магнезия из этой породы выделя-

ется в две последовательные стадии, то периклаз получается с разной степенью закристаллизованности. Зависимость свойств прослеживается только от присутствия в вяжущем свободного оксида кальция, который резко ухудшает все характеристики. Как видно при сравнении результатов, зависимость между количеством активного оксида магнезия и прочностью у вяжущих из линейки пород «магнезит-доломитизированный магнезит-доломит» не прямая, что еще раз подтверждает активное влияние фактора закристаллизованности периклаза.

То есть основной задачей при получении качественного вяжущего из любых магнезиальных пород является создание условий для достижения периклазом оптимальных размеров во время обжига. Кроме того, важным является снижение энергоемкости обжига. В соответствии с этими двумя задачами для пород с примесями карбонатов кальция целесообразно интенсифицировать разложение магнийсодержащих составляющих. Это обеспечит максимальное количество периклаза, его кристаллизацию до оптимальных размеров и не допустит образования нежелательного свободного оксида кальция.

Табл. 2

Влияние температуры обжига на характеристики порошков магнезиального вяжущего из доломита и доломитизированного магнезита, магнезиального теста и камня на их основе

	Температура обжига, °С	Размер кристаллитов периклаза по направлению I-I',	Нормальная густота, %	Сроки		Предел прочности при сжатии, МПа		Равномерность изменения объема
				начало	конец	в 1 сутки	в 28 суток	
доломитизированный магнезит	650	0	25,5	0—45	3—40	6,2	15,3	Сеть трещин в воде
	700	10	26,5	0—45	3—50	6,8	18,4	
	750	38	37,0	0—50	3—30	12,9	31,4	
	800	45	45,0	0—40	2—10	0,8	5,3	Единичные трещины в воде, поверхность размывается Разрушение в воде
	850	49	69,5	0—25	0—35	0,5	2,0	
	900	55	88,5	0—15	0—25	0,5	2,0	
магнезит	550	0	25,5	-	-	0	0	-
	600	0	28,5	-	-	0	0	Разрушение на отдельные блоки на воздухе
	650	0	32,5	0-05	0-07	23,5	0	Сплошная сеть трещин на воздухе
	700	5	48,0	0-10	0-15	29,7	12,3	Сплошная сеть трещин в воде
	750	38	48,0	0-35	0-50	32,1	60,5	Без трещин
	800	42	50,0	0-50	1-30	38,1	62,1	Без трещин
	850	46	49,5	1-15	1-50	38,0	62,7	Без трещин
	900	50	45,5	2-00	4-15	26,2	49,7	Единичные трещины в воде
950	55	43,0	2-30	4-55	19,4	38,3	Единичные трещины в воде	
1000	62	40,5	3-10	6-10	10,1	33,0	Единичные трещины в воде	

Установлено, что основные свойства магнезиальных вяжущих из магнезитов зависят от размеров кристаллитов периклаза в порошках вяжущих, при этом полученные зависимости носят экстремальный характер. Максимальные прочностные характеристики и отсутствие трещинообразования при твердении достигаются при некотором «среднем» размере кристаллов периклаза составляющем от 30 до 50 нм при условии отсутствия в порошках вяжущих свободного оксида кальция.

Для доломитов получение качественного порошка вяжущего связано с созданием условий для

полной перекристаллизации карбоната кальция в продуктах обжига доломита в кальцит. В случае формирования свободного оксида кальция показатели качества вяжущих ухудшаются в обратнопропорциональной зависимости от его содержания.

Для получения качественных порошков вяжущих и повышения энергоэффективности процесса их получения целесообразно интенсифицировать разложение магнезийсодержащих минералов, вне зависимости от их содержания в породе, происхождения и состава магнезиальной породы.

Литература

1. Определение средних размеров ОКР и средних микродеформаций методом аппроксимации. /Составитель Н.А. Мамыкин. – Челябинск, 1991 – 16 с.
2. Energy-saving magnesium oxychloride cement intensifier / T. Chernykh // SGEM International Multidisciplinary Scientific Conference on Social Sciences and Arts, 2015. – P.359-363.
3. Dolomite magnesium oxychloride cement properties control method during its production / T.N. Chernykh, A.V. Nosov, L.Ya. Kramar // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Volume 71 Issue 1 Article number 012045
4. Influence of Heat Treatment Mode of Various Magnesia Rocks on their Properties / N.A. Mitina, V.A. Lotov, A.V. Sukhushina. // Procedia Chemistry. – Volume 15, 2015. – Pages 213–218
5. The chemistry and technology of magnesia / M. Shand. – US, 2006. – 265 pp.

References

1. Opredeleniye srednikh razmerov OKR and srednikh mikrodeformatsii metodom approksimatsii [Determination of average sizes of coherence-scattering regions and average microdeformations by approximation method] / Ed. N.A.Mamykin. - Chelyabinsk, 1991. - 16 pp.
2. Energy-saving magnesium oxychloride cement intensifier / T. Chernykh // SGEM International Multidisciplinary Scientific Conference on Social Sciences and Arts, 2015. – P.359-363.
3. Dolomite magnesium oxychloride cement properties control method during its production / T.N. Chernykh, A.V. Nosov, L.Ya. Kramar // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Volume 71 Issue 1 Article number 012045
4. Influence of Heat Treatment Mode of Various Magnesia Rocks on their Properties / N.A. Mitina, V.A. Lotov, A.V. Sukhushina. // Procedia Chemistry. – Volume 15, 2015. – P. 213–218.
5. The chemistry and technology of magnesia / M. Shand. – US, 2006. – 265 pp.

Черных Т. Н.,

кандидат технических наук, доцент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск. E-mail: chernyh_tn@mail.ru

Орлов А. А.,

кандидат технических наук, доцент, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск. E-mail: orlovaa@susu.ru

Крамар Л. Я.,

доктор технических наук, профессор, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск. E-mail: kramar-l@mail.ru

Chernyh T. N.,

PhD in construction, docent, South Ural State University, Chelyabinsk. E-mail: chernyh_tn@mail.ru

Orlov A. A.,

PhD in construction, docent, South Ural State University, Chelyabinsk. E-mail: orlova@susu.ru

Kramar L. Ya.,

doctor of science (construction), professor, South Ural State University, Chelyabinsk. E-mail: kramar-l@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2017