

Кузьмин Сергей Иванович,

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: sergey.kuzmin@mail.ru

Соколов Дмитрий Александрович,

магистрант, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: pgs@angtu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ПРИРОДНОГО МАГНЕЗИТА САВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Kuzmin S.I., Sokolov D.A.

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING MAGNESIA BINDER FROM NATURAL MAGNESITE OF THE SAVINSKY DEPOSIT

Аннотация. В работе приведены результаты исследования получения каустического магнезита путем обжига породы Савинского месторождения.

Ключевые слова: магнезит, магнезиальное вяжущее, каустический магнезит, периклаз, термическая обработка.

Abstract. The paper presents the results of a study of the production of caustic magnesite by roasting the rock of the Savinskoye deposit.

Keywords: magnesite, magnesia binder, caustic magnesite, periclase, heat treatment.

Магнезиальное вяжущее и материалы на его основе обладают высокими прочностными характеристиками, приближающимися по своим значениям к природным материалам. Но что еще важнее, в отличие от природных материалов, магнезиальный цемент имеет аномально высокие показатели по прочности на растяжение и изгиб (до 20 МПа и выше), что связано с особенностями затвердевшего магнезита, в котором присутствуют кристаллизующиеся в виде волокон оксихлориды магния. Волокнистые кристаллы не только повышают прочность цемента, но и действуют как армирующий материал. Материалы на основе магнезиального вяжущего обладают очень высокой, в отличие от других вяжущих, адгезией не только к минеральным, но и к органическим веществам. Из-за высокой плотности материала, малой щелочности и присутствия в составе магнезиальных цементов минерала бишофита органические заполнители в них не гниют, что обеспечивает устойчивость к образованию плесени и грибка. При использовании магнезиального вяжущего в строительных смесях, особенно с добавками силикатов магния, образуется плотный беспоровый материал, обладающий высокой износостойкостью, масло- и бензостойкостью и водонепроницаемостью.

В Иркутской области расположено крупнейшее в мире месторождение магнезита с объемом руды, превышающим 2 млрд. тонн. По оценке экспертов, этого хватит на то, чтобы снабжать минералом Россию в ближайшие 100-150 лет.

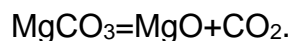
Сырье Савинского месторождения представлено наиболее чистыми разновидностями магнезитов. По качеству магнезит Савинского месторождения превосходит известный в России и за рубежом Саткинский магнезит на Урале. Савинские магнезиты содержат в среднем (для сортов I, II и III): MgO – 46,26 %; CaO – 0,56 %; SiO₂ – 1,50 %; R₂O₃ – 1,51 %; п.п.п. – 50,24 % [1]. Отличительной особенностью этих магнезитов является высокое содержание оксида магния и

низкое – оксида кальция, что обуславливает высокое качество огнеупорных изделий.

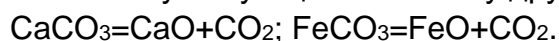
Основное направления использования магнезита – получение ценного огнеупора – периклаза. В процессе производства порода подвергается тепловой обработке при температуре 1200-1500 °С.

В строительном производстве из природного магнезита получают материал – каустический магнезит, обладающий свойствами вяжущего.

Магнезит обжигают с целью получения окиси магния. При обжиге магнезит разлагается согласно уравнению:



Одновременно разлагаются сопутствующие магнезиту другие карбонаты:



Термическая диссоциация MgCO_3 начинается при температуре 350 °С и с достаточной скоростью проводится при температуре 640-660 °С. CaCO_3 начинает диссоциировать уже при температуре 825 °С. Полное удаление CO_2 из магнезита достигается при температуре 1000-1100 °С. Температурный режим обжига зависит от того, какое назначение имеет в дальнейшем получаемая окись магния.

Магнезит для получения магния по силикотермическому способу должен обжигаться при температуре 1000-1100 °С с целью полного удаления углекислоты и влаги, которые в этом случае являются вредными примесями к окиси магния. Если окись магния предназначена для получения магния по углетермическому способу, магнезит обжигают при температуре 1200-1500 °С.

Обжиг магнезита для получения окиси магния, предназначенной для хлорирования с целью получения безводного хлористого магния, должен производиться при температуре, не превышающей 700-800 °С. Повышение температуры обжига, снижает химическую активность окиси магния и ухудшает показатели процесса ее хлорирования. Так, например, каустический магнезит, который, согласно ГОСТ 1216-41, получают обжигом магнезита при температуре выше температуры диссоциации и ниже температуры спекания (700-1100 °С), обладает значительно меньшей химической активностью, чем окись магния, полученная обжигом магнезита при температуре 750-800 °С [2].

Магнезит каустический получают либо обжигом природного магнезита MgCO_3 при температуре выше температуры его разложения (диссоциации) и ниже температуры спекания, либо путем улавливания пыли, образующейся при производстве периклазового порошка. Причём технологический процесс сопровождается получением не только основного продукта – огнеупора, но и значительным количеством попутного каустического магнезита, как отхода производства. Так, на пример, на крупнейшем заводе по производству магнезиальных огнеупорных изделий на основе спеченного периклаза ОАО «Комбинат Магнезит» (г. Сатка Челябинской области) на вращающихся обжиговых печах производят свыше 1 млн. тонн спеченного периклаза и 500 тысяч тонн пыли улавливается в

циклонах и электрофилтрах, которая утилизируется в виде порошков магниевых каустических, соответствующих стандарту [3]. При обжиге природных магнезитов максимальная гидравлическая активность образующегося каустического магнезита достигается в диапазоне температур 650-900 °С, при более высоких температурах активность падает, а при температуре 1400 °С и выше образуется «намертво обожженный» магнезит, практически не проявляющий вяжущих свойств.

Каустический магнезит, получаемый в процессе низкотемпературного ($T=850$ °С) обжига природного сырья имеет преимущество перед «пылеуносом» по содержанию активного MgO в конечном продукте. В результате декарбонизации MgCO₃ при низких и умеренных температурах образуется свободный оксид магния, отличающийся от периклаза более низкими показателями преломления, увеличенными параметрами кубической элементарной ячейки и более низкой плотностью. Именно такой оксид магния (каустический магнезит) используется в качестве вяжущего вещества, которое при затворении раствором MgCl₂ способно быстро твердеть и набирать прочность на воздухе.

Как было сказано природный магнезит Савинского месторождения отличается от наиболее известной Саткинской породы. Поэтому представляется целесообразным провести изучение режимов обжига местного сырья с целью получения каустического магнезита, отвечающего требованиям к вяжущему веществу.

Исходным сырьём является тонко измельченный магнезит Савинского месторождения из мельниц Восточно-Сибирского завода огнеупоров. Обжиг проводился в муфельной печи. Параметры обжига приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика управляемых параметров обжига

Параметр	Обозначение	Ед. измерения	Диапазон изменен
Температура обжига	t_0	°С	600-850
Время обжига	τ	минут	60-240

Температура обжига контролировалась термометром сопротивления ТСМ гр.23. Время обжига определялось с момента набора расчётной температуры.

В качестве параметра, характеризующего эффективность процесса обжига принималось процентное содержание в конечном продукте окиси магния MgO (определялось в заводской химической лаборатории ВСЗО) – C_{MgO} , %.

Исследования проводились по методике рационального планирования многофакторных экспериментов [4] с использованием симметричного двухфакторного плана 5x5. По результатам опытов составлена модель технологического процесса получения каустического порошка из природного материала Савинского месторождения в виде уравнения приближённой регрессии (1):

$$C_{MgO} = 101 - 0,256 \cdot t_0 + 0,541 \cdot \tau - 0,00051 \cdot t_0 \cdot \tau + 0,00026 \cdot t_0^2 - 0,00022 \cdot \tau^2. \quad (1)$$

Модель (1) адекватна экспериментальным данным при дисперсиях адекватности $S_{ад}^2 = 14,4$ и воспроизводимости $S_y^2 = 18,2$. Критическое значение критерия Фишера с степенями свободы $f_1 = 19$ и $f_2 = 50$ при доверительной вероятности 0,95 составляет $F_{0,05;19;50}^{табл.} = 1,96$. Расчётное значение критерия составляет $F_{расч.} = 0,78$.

На рисунке 1 представлена графическая интерпретация модели (1).

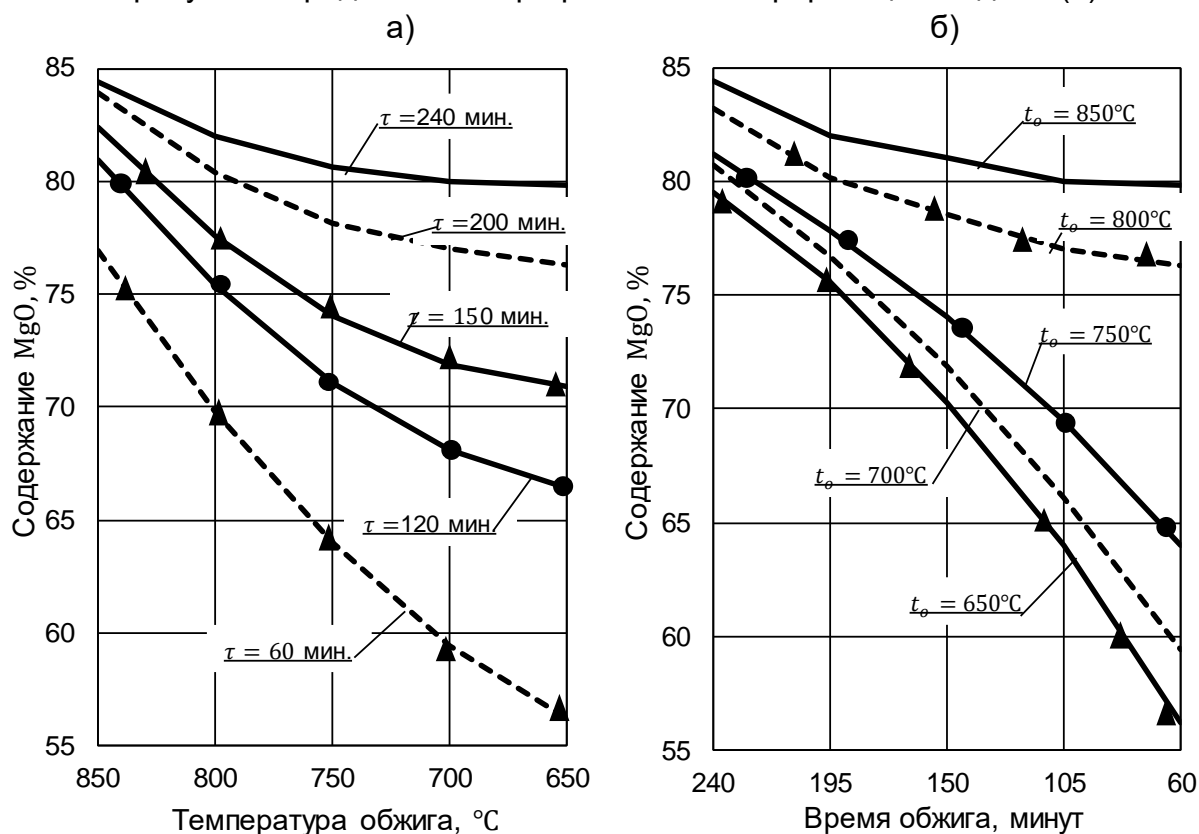


Рисунок 1 – Содержания окиси магния в продукте обжига природного магнезита

Количественное содержание окиси магния в конечном продукте значительно зависит от температуры обжига породы. Если принять за предельно допустимое содержание окиси магния, с которого обеспечиваются вяжущие свойства на удовлетворительном уровне в 75 %, то обозначенный уровень стабильно достигается при любом времени обжига, если он ведётся при температуре свыше 820 °C. Снижение температуры требует более продолжительного процесса обжига. Так тепловая обработка при низкой температуре в 650 °C приводит к требуемому качеству вяжущего только если процесс длится не менее 3 часов, а повышение температуры до 770 °C сокращает этот процесс до 2,5 часов. Высокотемпературный обжиг (свыше 800 °C) для достижения тех же показателей достаточно проводить за время менее 1 часа. Влияния каждого технологического параметра на динамику достижения максимального значения концентрации MgO (от минимального уровня) можно проследить по графику, представленному на рисунке 2.

Процесс получения каустического магнезита длится менее часа при высокой температуре и дальнейшая обработка породы практически не улучшает долю MgO. При сравнительно низких температурах декарбонизация происходит менее интенсивно и занимает продолжительное время.

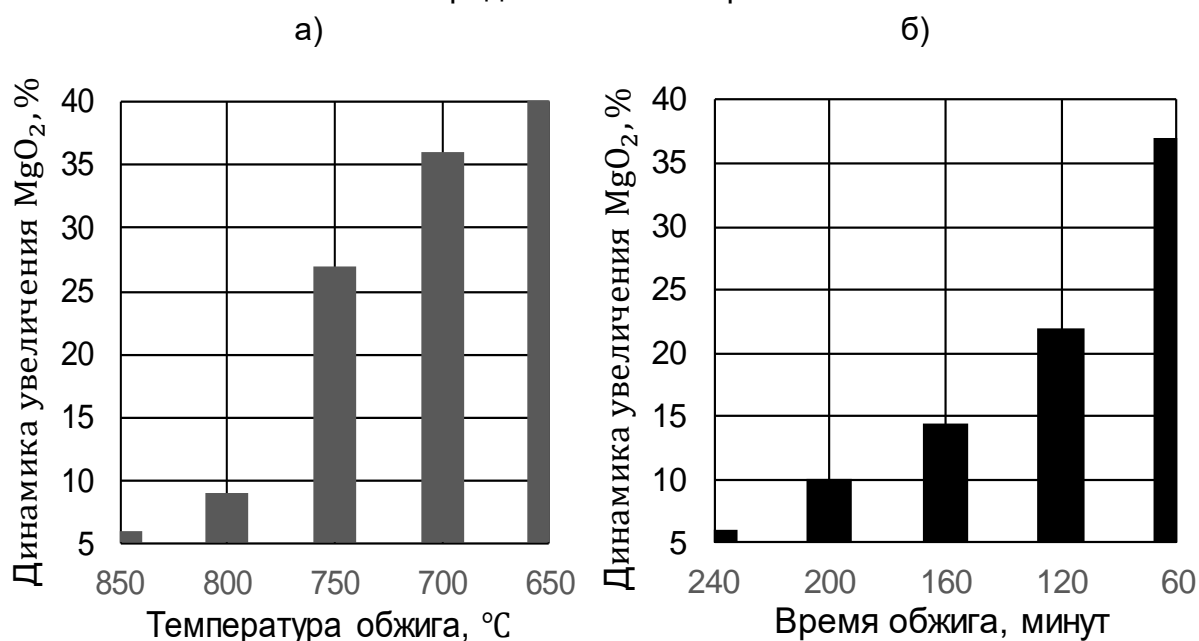


Рисунок 2 – Максимальное увеличение доли MgO в продукте от предельного роста температуры – а) и времени обжига – б)

В заключение следует отметить, что в России пока нет промышленного производства получения каустического магнезита прямым обжигом природного материала. Результаты исследования показывают реальную возможность получения магнезильного порошка с содержанием MgO выше 80 %, а следовательно, и перспективность создания такого производства на базе Савинского месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгова, А.Ю. Обзор мировых запасов магнезильного сырья / А. Ю. Пальгова. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2015. — № 3 (83). — С. 193-196.
2. Крамар, Л.Я., Черных, Т.Н., Орлов, А.А., Трофимов, Б.Я. Магнезильные вяжущие из природного сырья. – Челябинск: «Искра-Профи». 2012. – 146 с.
3. Российская Федерация. Стандарты. ГОСТ 1216-87 «Порошок магнезитовый каустический».
4. Вознесенский, А.В. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях/ А.В. Вознесенский. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 263 с.