

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Т.Н. Черных, А.А. Орлов, В.П. Максимова

В настоящее время, как для мировой, так и для российской промышленности строительных материалов к приоритетам развития относят несколько направлений: во-первых, это расширение ассортимента специальных материалов в связи с истощением природных ресурсов во многих регионах мира; во-вторых, создание безотходных производств и экофабрик; в-третьих, снижение до минимально возможного уровня энергозатрат на производство материалов; в-четвертых, повышение конкурентоспособности и качества продукции.

Растущая потребность в материалах с высокими эксплуатационными и технологическими характеристиками, к каковым относятся магнезиальные вяжущие вещества, стала объективной реальностью. В настоящее время на российском рынке магнезиальные вяжущие представлены в основном одним продуктом – порошком магнезитовым каустическим ПМК-75, производящимся на комбинате «Магнезит» г. Сатка, причем это вяжущее не выпускается специально и, по сути, является отходом огнеупорного производства, поэтому свойства его не отличаются высокой стабильностью и качеством. Магнезиальные вяжущие, производящиеся в настоящее время за рубежом – в Греции, Китае и других странах помимо высокой цены также имеют некоторые недостатки, в частности, довольно высокую склонность к трещинообразованию. К тому же расход ресурсов и энергии на производство обжиговых вяжущих таких как портландцемент, известь и магнезиальное вяжущее, а также на изготовление изделий из них очень велик. Поэтому стремление российских производителей выпускать качественную и доступную по цене продукцию диктует необходимость создания энерго- и ресурсоэффективных магнезиальных строительных вяжущих и материалов на их основе из отечественного сырья.

Магнезиальное вяжущее можно получать из высокомагнезиальных горных пород, таких как магнезит, доломит, серпентины, дунит, брусит. При этом, несмотря на разнообразие природных ресурсов России и большие запасы указанных горных пород, в нашей стране каустический магнезит производится только на основе кристаллических магнезитов Саткинских месторождений. Это притом, что существует большое количество высокомагнезиальных пород, обладающих потенциалом снижения энергозатрат и ресурсов при производстве строительных материалов. Так перспективным сырьем являются бруситовые, доломитовые и серпентиновые породы. Они содержат большое количество оксида магния, бруситовые и серпентиновые породы являются наиболее экологически чистым сырьем, так как при их разложении выделяется вода, в отличие от углекислого газа

при разложении магнезита и доломита. А доломит, как и серпентины в настоящее время используются мало и зачастую лежат в отвалах горно-обогатительных комбинатов, ухудшая экологию регионов их добычи и принося убытки предприятиям.

В настоящее время сведения о производстве магнезиальных вяжущих и материалов на основе различных магнезиальных пород сильно разрознены и нет единой концепции на этот счет. Кроме того, исследования в этой области практически не затрагивают вопросы энерго- и ресурсосбережения в этой сфере.

Поэтому поиск путей повышения эффективности производства магнезиальных вяжущих является важным направлением развития науки строительного материаловедения.

Как уже отмечалось, в связи с особенностями получения, единственному отечественному магнезиальному вяжущему ПМК-75 присущи некоторые недостатки. В частности, неравномерность изменения объема при твердении из-за наличия в составе наряду с нормально обожженным оксидом магния частиц «пережога». Изменить ситуацию можно модифицированием такого вяжущего, однако из-за непостоянства качества это представляется сложно осуществимым в условиях большого производства. Однородное вяжущее стабильного качества из высокомагнезиальных горных пород можно получить только специальным направленным обжигом с точным соблюдением времени обжига и температуры.

Поэтому первым и основным путем развития производства магнезиальных вяжущих является расширение сырьевой базы, которое возможно за счет сырья, являющегося некондиционным для производства огнеупоров, в частности за счет бруситов Кульдурского месторождения (БРК-3 и БРК-4 по ТУ 14-8-392-827), серпениномагнезитов (СМН-1 и СМН-2 по ТУ 5716-001-46754744-2005) и магнезитов (ХМ-4 и ХМ-5 по ТУ 1500-002-23860774-99) Халиловского месторождения, доломитов и других подобных пород. Так как природное сырье для производства магнезиальных вяжущих может быть получено только по остаточному принципу, все эти породы в большой мере загрязнены примесями, которые по влиянию на процесс обжига можно разделить на 3 группы:

- неразлагающиеся при обжиге или разлагающиеся при температурах выше температуры разложения основного минерала, например, кварцевые. Практически не влияют на процесс обжига;

- разлагающиеся при температурах ниже температуры разложения основного минерала, например, глинистые. Увеличивают затраты тепла на обжиг без изменения температуры обжига;

- разлагающиеся с выделением ОН⁻-групп в широком диапазоне температур, перекрывающем температуру разложения основного минерала и выше, например, серпентиновые. Увеличивают затраты тепла на обжиг и повышают температуру обжига.

Третья группа минералов-примесей является наиболее вредной и в тоже время самой распространенной среди высокомагнезиальных пород, серпентиновые минералы всегда сопутствуют залежам магнезитов, бруситов и доломитов. При их разложении с выделением ОН-групп замедляется процесс кристаллизации оксида магния до оптимальных размеров, вследствие чего температура обжига серпентинизированных магнезиальных пород вне зависимости от вида основного минерала соответствует полному окончанию дегидратации серпентиитов и составляет 1000–1100 °С. Это выше температуры обжига чистых пород на 200–400 °С, что приводит к огромному перерасходу тепловой энергии и ухудшению экологической обстановки.

Таким образом, возникает второй путь повышения эффективности производства магнезиальных вяжущих – снижение температуры обжига и затрат на него. Существует несколько способов снижения энергоемкости обжига природного сырья с целью получения вяжущих и все они могут быть разделены на два основных направления: применение специального оборудования и технологических приемов и введение в шихту до обжига специальных добавок. Из них более эффективным является предваряющее обжиг приготовление шихты, включающей в себя активные компоненты, которые влияют на процессы разложения обжигаемого сырья и кристаллизацию получаемых продуктов. В основном, к таким материалам относят добавки-минерализаторы. Их действие заключается в активизации процессов разложения исходного сырья и формировании вяжущих веществ необходимых структуры и свойств. При изучении действия минерализаторов на процессы получения различных вяжущих, таких как цемент и известь большинство исследователей отмечают, что при термическом воздействии интенсивность процессов изменения кристаллической решетки в существенной степени определяется соотношением радиусов и величин зарядов ионов минералов обжигаемой смеси и минерализаторов. Еще одна возможность снижения температуры обжига с помощью добавок заключается в способности некоторых из них образовывать жидкую фазу при пониженных температурах. Такие добавки называются пептизаторами, они образуют в шихте жидкую фазу при обжиге раньше, чем в бездобавочной шихте и способствуют расщеплению агрегатов на первичные частицы под действием жидкой среды. То есть при оценке эффективности действия добавок, вводимых в сырье при обжиге, нужно обращать внимание в первую очередь на кристаллохимические свойства добавки, в частности радиус катиона, а во вторую на температуру появления расплава, кроме того, добавки должны быть доступны и безопасны. С этой точки зрения, для обжига высокомагнезиальных пород, наиболее подходящими являются добавки, совмещающие в себе действие минерализатора и пептизатора, это хлорид магния и хлорид натрия, а также добавка-пептизатор жидкое стекло.

В ходе экспериментов с использованием серпентинизированной бруситовой породы 3-го сорта Кульдурского месторождения установлено, что

наибольшим минерализующим действием на эту породу обладает добавка хлорида магния. Эффективное действие добавки $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ можно объяснить несколькими факторами. При нагревании шихты, вследствие топочимических процессов, уже при $400\text{ }^\circ\text{C}$ начинается разложение брусита с образованием слабозакристаллизованного оксида магния. В дальнейшем активные ионы магния способствуют разложению серпентинов, внедряясь в кристаллическую решетку магнезиальных минералов и как бы «расклинивая» ее изнутри. Плавление добавки также способствует ускорению процесса разложения. При достижении $750\text{ }^\circ\text{C}$ процессы разложения брусита и серпентинов завершаются и выдержка в течение некоторого времени при этой температуре способствует кристаллизации периклаза до оптимальных размеров. Введение в шихту добавки-минерализатора $NaCl$ также ускоряет обжиг бруситовой породы, но в меньшей степени из-за того, что радиус катиона натрия значительно больше радиуса магния, что затрудняет его внедрение в кристаллическую решетку обжигаемых минералов. При введении этой добавки температуру обжига бруситовой породы можно понизить на $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$.

Принцип действия пептизатора – жидкого стекла, отличается от минерализаторов-пептизаторов и заключается только в том, что обжиг с самого начала ведется в присутствии жидкой фазы. Жидкая фаза способствует ускорению разложения магнезиальных минералов за счет быстрого расщепления крупных частиц на мелкие, что и приводит к смещению начала разложения исходного сырья в область низких температур, в том числе и серпентинизированных минералов-примесей. При использовании этой добавки оптимальный размер кристаллов достигается при температурах на $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у бездобавочной шихты.

Таким образом, повысить эффективность производства магнезиального вяжущего можно, используя комплекс мероприятий. При этом обеспечивается получение качественного магнезиального вяжущего строительного назначения с высокой прочностью и равномерным изменением объема при твердении, примерно на треть сокращаются энергозатраты на производство и улучшается экологическая обстановка в районах добычи магнезиальных пород и производства магнезиальных вяжущих.