

Винахід стосується виробництва вогнетривів, а саме виготовлення щільноспечених основних клінкерів найвищої вогнетривкості з високочистої природної сировини - природньоочистих доломітів.

Відомий спосіб одержання щільних клінкерів з матеріалів, що містять вільне вапно (Сборник трудов международного симпозиума по огнеупорам "Unitocr91 Congreсе". Aachen, Germany, Sept., 23 - 26, 1991, с.73 - 75) шляхом уведення спікаючих добавок у вигляді солей кальцію та неорганічних кислот. Ці добавки знижують температуру спікання, однак їх уведення пов'язане з екологічною небезпекою через виділення летючих хлорвмісних і/або фторвмісних сполук.

Відомою є добавка 10 - 12% по масі  $MgCO_3$  до доломіту Лісьєгорського родовища для досягнення масового співвідношення карбонатів кальцію та магнію, рівного теоретичному в  $CaMg(CO_3)_2$ , яка, за припущенням авторів, позитивно впливає на властивість доломіту Лісьєгорського родовища спікатися (Барбанягре В.Д., Зубакова Л.Е. О спекании Ли́сьего́рского доломита. Сборник докладов Международной конференции "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений". Белгород: Изд-во БелГАСМ, "Крестьянское дело". - 1997. Часть 1. - С.19 - 21).

Однак дане твердження здається сумнівним, оскільки спікання відбувається при температурах, значно більш високих, ніж температура повної декарбонізації доломітів (близько  $1100^{\circ}C$ ), і одержане внаслідок добавки карбонату магнію співвідношення виявляється далеким від евтектичного системи  $CaO-MgO$ , тобто в області периклазо-вапнякової суміші, крім того, результати по зниженню температури випалення за рахунок уведення добавки  $MgCO_3$  виявилися невідновлюваними.

Найбільш близькою до запропонованого вирішення є теза стенової доповіді Гропянова Л.В., Кузнецова Г.І. та Гропянова В.М. "Технология известково-периклазового клинкера и изделий из него" на VII Міжнародній конференції "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (18 - 21 березня 1998 року. - СПб: Інститут хімії силікатів РАН).

У цій роботі вказано, що високощільний клінкер вапняно-периклазового складу можна одержати шляхом дошихтування Лісьєгорського доломіту високочистою крейдою Латненського родовища до евтектичного складу системи  $CaO-MgO$ , відповідного вмісту  $CaO$  - 67мас.%. Шляхом математичного моделювання було показано, що дошихтування початкової сировини до евтектичного складу системи  $CaO-MgO$  дозволить знизити температуру одержання високощільного вапняно-периклазового клінкера до  $1720^{\circ}C$ .

Науково-дослідну розробку технології виготовлення вапняно-периклазового клінкера, що включає дошихтування початкового доломіту крейдою, було розпочато у ВАТ "СПБІО", але на самому початку її проведення припинено через відсутність фінансування. Тому було доведено лише теоретичну можливість такого способу.

Задачею винаходу є зниження температури спікання, а отже, і енерговитрат на випалення, при одержанні високощільних вапняно-периклазових клінкерів на основі природньоочистих доломітів російських родовищ без зниження термомеханічних властивостей продукту.

Задача вирішується за рахунок уведення до початкового доломіту, що важко спікається, добавки  $CaO$  (як у вигляді самого оксиду, так і у вигляді  $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$  чи крейди). Кількість добавки  $m$  на кожні 100г початкового доломіту розраховується за формулою

$$m = 203(1 - 0,015 \cdot m_{CaO})_x,$$

де  $m_{CaO}$  - кількість  $CaO$  в % по масі, яка вже міститься у початковому доломіті;

$x$  - поправочний коефіцієнт, який використовується для введення  $CaO$  у вигляді гідроксиду  $Ca$ , солі  $Ca$  або крейди.

Для введення  $CaO$   $x = 1$ ,

для добавки  $Ca(OH)_2$   $x = 1,32$ ,

для добавки  $CaCO_3$   $x = 1,786$ ,

для добавки крейди  $x = 1,8$ .

Кількість добавки збільшується на частку, яка припадає на радикали ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) та домішки.

Формула для визначення кількості оксидкальційвмісної добавки виводили з пропорції

$$100 + m - 100\%$$

$$m_{CaO} - 67\%,$$

яка дозволить одержати евтектичний склад клінкера: 67мас.%  $CaO$  і 33мас.%  $MgO$ . Розв'язуючи пропорцію, маємо

$$m = \frac{6700 - 100 \cdot m_{CaO}}{33},$$

тобто  $m = 203(1 - 0,015 \cdot m_{CaO})$  - якщо вводять у доломіт як добавку  $CaO$ , або  $m = 203(1 - 0,015 \cdot m_{CaO})_x$  - якщо як добавку вводять гідроксид, сіль чи крейду.

Кількість добавки  $m$ , що вводиться, є досить великою - 10 - 50мас.% (в залежності від хімічного складу доломіту і форми, в якій уводиться добавка  $CaO$ ), тому дану добавку порівняно легко рівномірно розподілити в масі доломіту простим перемішуванням або шляхом спільного розмелювання доломіту та добавки.

Приготовану у такий спосіб масу брикетують з додаванням тимчасового зв'язуючого, води (4 - 7%), або без них. Наявність або відсутність зв'язуючого залежить від умов входу до випалення, а саме, від параметрів завантажувального пристрою печі. Відсутність зв'язуючого дещо знижує міцність брикету, але сприяє економії.

Випалення виконують при температурах до  $1700^{\circ}C$ , що на  $20^{\circ}C$  нижче розрахункової за прототипом, але відомо, що підвищення температури випалення в промислових печах на кожні  $10^{\circ}C$  понад  $1600^{\circ}C$  призводить до різкого збільшення витрати теплоносія, тобто до збільшення вартості як самого випалення, так і продукту.

Наприклад, якщо використовувати Лісьєгорський доломіт, що містить 60,01мас.%  $CaO$ , то кількість  $CaO$ , яку необхідно до нього додати до одержання евтектичного складу, дорівнює  $m = 203(1 - 0,015 \cdot 60,01) =$

20,3г СаО/на 100г доломіту.

Якщо використовувати Мелехово-Федот'євський доломіт, що містить 58,36мас.% СаО, а добавку вводити у вигляді крейди Латненського родовища, з вмістом СаСО<sub>3</sub> 98,0мас.%, то кількість добавки дорівнює:  $m = 1,8 \cdot 203 (1 - 0,015 \cdot 58,36) = 45,54\text{г СаО/на } 100\text{г доломіту}$ . Всі результати перерахунків для Лісьєгорського та Мелехово-Федот'євського доломіту наведено у табл.1.

У табл.2 наведено результати спікання доломіту Лісьєгорського та Мелехово-Федот'євського родовищ з добавкою СаО у вигляді Латненської крейди. Цей вид добавки є найбільш дешевим і найбільш прийнятним з екологічної точки зору.

Розрахункова (див. табл.1) кількість добавки (Латненської крейди) уводилася у доломіт шляхом спільного розмелювання у вібраційному млині стальними кулями протягом однієї години. Отже, на 10кг Лісьєгорського доломіту вводилося 3кг 654г Латненської крейди, а на 10кг Мелехово-Федот'євського доломіту уводилося 4кг 554г Латненської крейди. Одержані після розмелювання порошки зволожували водою (5мас.% понад 100% загальної маси шихти) і пресували кубики 50 × 50 × 50мм. Відпресовані кубики направляли на випалення. Результати визначення уявної питомої ваги після випалення при різних температурах наведено у табл.2. Для перевірки вказаних у прототипі припущень того, що евтектична суміш системи СаО-MgO спікається краще, ніж доломіт і крейда окремо, готували синтетичну суміш СаСО<sub>3</sub> та MgCO<sub>3</sub>, яка відповідає евтектиці у системі СаО-MgO (67мас.% СаО). Для цього спільним одногодним помелом у вібромлині готували шихту, що містить по 120г СаСО<sub>3</sub> на кожні 69г MgCO<sub>3</sub>, для забезпечення співвідношення 67г СаО до 33г MgO після декарбонізації. Усі етапи приготування шихти, зразки та їх випробування описано вище. Термомеханічні властивості зразків (табл.2) наведено у табл.3.

На підставі табл.2 і 3 можна зробити висновок про те, що дошихтування доломіту до евтектичного складу за заявленою формулою дозволяє при порівняно низьких температурах випалення (до 1700°C) одержати високощільний вапняно-периклазовий клінкер з високими термомеханічними властивостями, чого не можна досягти у синтетичної евтектичної суміші (прототип) та у доломітів без добавок.

Таблиця 1

Доломіт	Вміст СаО у початковому доломіті (на випалену речовину), %	Добавка СаО т, г	Добавка СаО в вигляді Са(ОН) <sub>2</sub> , 1,32т, г	Добавка СаО в вигляді СаСО <sub>3</sub> , 1,786т, г	Добавка СаО у вигляді крейди, 1,8т, г
Лісьєгорський	60,01	20,30	26,80	36,26	36,54
Мелехово-Федот'євський	58,36	25,30	33,40	45,19	45,54

Таблиця 2

## Результати спікання вапняно-периклазових клінкерів

Уявна питома вага	Лісьєгорський доломіт без добавок	Латненська крейда без добавок	Прототип: Синтетична евтектична суміш	Лісьєгорський доломіт з добавкою Латненської крейди у кількості 36,54 г на кожні 100 г доломіту	Мелехово-Федотівський доломіт з добавкою Латненської крейди у кількості 45,54 г на кожні 100 г доломіту
після 1500°C, г/см <sup>3</sup>	2,56	2,32	2,59	2,64	2,71
після 1600°C, г/см <sup>3</sup>	2,68	2,48	2,75	2,86	2,88
після 1650°C, г/см <sup>3</sup>	2,75	2,69	2,96	3,28	3,30
після 1700°C, г/см <sup>3</sup>	2,89	2,75	3,05	3,32	3,34

Таблиця 3

## Термомеханічні властивості вапняно-периклазових клінкерів після випалення на 1650°C та 1700°C

Властивість	Прототип: синтетична евтектична суміш		Лісьєгорський доломіт з добавкою Латненської крейди у кількості 36,54 г на кожні 100 г доломіту		Мелехово-Федотівський доломіт з добавкою Латненської крейди у кількості 45,54 г на кожні 100 г доломіту	
Температура випалення	1650°C	1700°C	1650°C	1700°C	1650°C	1700°C
Уявна питома вага, г/см <sup>3</sup>	2,96	3,05	3,28	3,32	3,30	3,34
Вогнетривкість, °C	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000	>2000
Температура початку деформації під навантаженням 0,2 МПа	1600	1650	>1650	>1650	>1650	>1650
Термостійкість (повітряні теплосміни)	2	2	3	3	3	3