

СИНТЕЗ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ - ПОЛУПРОДУКТА ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

И.А. Богданович, М.И. Кузьменков, И.А. Белов

Белорусский государственный технологический университет

В настоящее время основным сырьевым компонентом для производства высокопрочного гипсового вяжущего является природный гипсовый камень. Однако основным недостатком его является отсутствие регулярной сплошной кристаллической структуры и в большинстве случаев значительная загрязненность сырья, что затрудняет получение на его основе гипсовых вяжущих высоких марок. Поэтому синтетический дигидрат сульфата кальция, отличающийся высоким содержанием основного вещества (более 98%), кристаллы которого имеют определенную форму и размер, как сырье для производства высокопрочного гипсового вяжущего может составить конкуренцию природному гипсовому камню.

Технологический процесс получения синтетического высокопрочного гипсового вяжущего состоит из следующих основных стадий:

- получение синтетического дигидрата сульфата кальция;
- получение высокопрочного гипсового вяжущего на его основе.

Оба этапа являются в равной мере важными в отношении их влияния на свойства материала. Синтез высококачественного полупродукта позволит получить вяжущее с удовлетворяющими потребителя свойствами.

Известно, что свойства вяжущего в определенной степени зависят от размера и формы исходного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Чем ближе форма кристаллов приближается к кубической, тем крупнее кристаллы образующегося α -полугидрата, меньше водопотребность, выше прочность вяжущего и оно менее чувствительно к охлаждению перед сушкой [1]. Кроме того, осадок дигидрата сульфата кальция должен обладать хорошей фильтруемостью, а это свойство в значительной степени зависит от формы кристаллов продукта. Увеличение удельной поверхности системы отрицательно сказывается на его фильтруемости и чистоте.

Целью работы было получение полупродукта - дигидрата сульфата кальция заданной дисперсности.

Осаждение дигидрата сульфата кальция производили путем приливания серной кислоты (ГОСТ 4204-77) к меловой суспензии, полученной из природного мела с содержанием CaCO_3 95-97%, при постоянном

перемешивании мешалкой пропеллерного типа. Полноту реакции осаждения контролировали по изменению водородного показателя реакционной смеси.

Известно, что дисперсный состав и кристаллическая структура осадков связаны с протекающими в маточных растворах кристаллизационными процессами. Однако в литературе отсутствуют количественные закономерности, отражающие влияние отдельных параметров на дисперсный состав и кристаллическую структуру получаемых в различных условиях осадков дигидрата сульфата кальция, осажденных из меловой суспензии серной кислотой. Предлагаются лишь способы получения синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с целью применения его в качестве инертного наполнителя, затравочных кристаллов и др. [2-3]. Кристаллы дигидрата сульфата кальция имеют обычно игольчатую форму и характеризуются отношением длины к диаметру 10 - 800:1, что не позволяет получить из него вяжущее с высокими прочностными показателями.

Нами для выявления оптимального технологического режима изучено влияние концентрации меловой суспензии и серной кислоты, температуры реагирующих веществ и скорости их сливания.

В зависимости от концентрации реагирующих веществ изменяется скорость образования зародышей кристаллов и их дальнейшего роста. Различное соотношение этих скоростей приводит к образованию осадка различной степени дисперсности.

При изучении влияния концентрации реагирующих веществ на крупность осадка дигидрата сульфата кальция выявлено, что при уменьшении пересыщения скорость образования зародышей кристаллов обычно падает быстрее, чем скорость роста частиц, поэтому при уменьшении концентрации исходных компонентов средний размер кристаллов увеличивается.

Получены кристаллы гипса длиной от 5 до 20 мкм, в которых отношение длины диаметру от 1:1 до 4:1. Изученный диапазон концентраций: 5-50% по серной кислоте, 10-40% по меловой суспензии. Шаг изменения концентраций - 5%. Дальнейшее увеличение концентрации реагирующих веществ приводит к образованию суспензии высокой вязкости, что затрудняет ее перемешивание.

Установленная зависимость изменения среднего размера кристаллов от концентраций реагирующих веществ может быть объяснена следующим образом. С увеличением концентрации кислоты и суспензии уменьшается растворимость дигидрата сульфата кальция, что благоприятствует возникновению зародышей кристаллов. Чем больше исходного вещества израсходовано на образование зародышей, тем меньше остается на их рост, т.е. образуется относительно высокодисперсный осадок.

При использовании разбавленных растворов увеличение прочностных показателей вяжущего, полученного из синтетического дигидрата сульфата кальция, составляет 5-7 МПа по сравнению с вяжущим, синтез которого производился при наибольших концентрациях реагирующих веществ.

После сливания реагирующих веществ образовавшиеся кристаллы гипса в основном имеют игольчатую форму. Однако одновременно с ростом кристаллов происходит и рекристаллизация образовавшегося осадка. Игольчатые кристаллы рекристаллизуются, образуя компактную форму, становятся при этом призматическими или шарообразными конгломератами.

При изучении температуры синтеза на крупность частиц образующегося осадка выявлено, что при кристаллизации из нагретых растворов размер кристаллов увеличивается. Увеличение температуры синтеза до 45-50°C приводит к значительному увеличению среднего размера кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ поскольку с повышением температуры увеличивается скорость движения ионов, что препятствует их консолидации в зародыш. Вследствие этого с повышением температуры раствора скорость зародышеобразования уменьшается, что благоприятствует росту более крупных кристаллов. На основе дигидрата сульфата кальция, синтезированного при указанной температуре, можно получить вяжущее на 4-5 МПа выше по прочностным показателям по сравнению с вяжущим, синтез полупродукта которого производился при комнатной температуре.

Увеличение интенсивности перемешивания приводит к некоторому повышению скорости роста кристаллов, способствуя более быстрому подводу "строительного материала" к поверхности растущего кристалла.

Уменьшение скорости добавления серной кислоты в меловую суспензию способствует образованию более крупных кристаллов, что позволяет на его основе получать вяжущее, характеризующееся более высокими прочностными показателями.

Вышеизложенные результаты по исследованию влияния технологических параметров на размер и форму кристаллов и на свойства вяжущего позволили оптимизировать режим синтеза дигидрата сульфата кальция - полупродукта для высокопрочного гипсового вяжущего, характеризующегося физико-химическими свойствами, представленными в таблице. Таким образом, высокопрочное гипсовое вяжущее, полученное из синтетического дигидрата сульфата кальция, не уступает по свойствам импортным аналогам (табл).

Таблица. Свойства высокопрочного гипса

Наименование показателей	Норма по ISO 6873-83	Материал немецкой фирмы "Schuler Dental",	Материал синтезтованный на кафедре ХТВМ, БГТУ	"Супер-гипс" российской фирмы "Целлит",
Сроки схватывания, мин				
- начало	6	6	5	4
- окончание	25	25	22	22
Предел прочности в возрасте 2-х часов, МПа, при				
- сжатии	20,0	25,7	25,5	18,8
- изгибе	-	7,0	6,7	6,6
Объемное расширение, %	0,2	0,18	0,2	0,3

Литература

1. Производство и применение высокопрочных гипсовых вяжущих в СССР и за рубежом. Обз. информация. Вып.2. Всес. НИИ научно-техн. информации и экономики промышленности строительных материалов. - М.: 1982, 53 с.
2. Патент ФРГ 1467292, кл. С 01 F 11/46. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Gips mit einer Korngröße von 100 bis 200 Mikron.
3. Патент США 5376351, кл. С 01 F 11/46. Process for preparing calcium sulphate.

CALCIUM SULPHATE DIHYDRATE SEMIPRODUCT FOR HIGHLY STRENGTHENED GYPSUM BINDER

I.A. Bogdanovich, M.I. Kuzmenkov, I.A. Belov

Summary

Synthetic calcium sulphate dihydrate as raw material for the production of highly strengthened gypsum binder can become a competitor of a naturally occurring gypsum. Calcium sulphate dihydrate precipitation is done when sulphuric acid is added to chalk suspension. It has been studied the influence of different synthesis parametres on size and form of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals formed to establish the optimal technological regime.

Key words: calcium sulphate dihydrate, synthesis, highly strengthened gypsum binder.