

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20925

(13) С1

(46) 2017.04.30

(51) МПК

C 04B 11/02 (2006.01)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ $\alpha$ -ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

(21) Номер заявки: а 20131119

(22) 2013.09.27

(43) 2015.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Кузьменков Михаил Иванович; Стародубенко Наталья Георгиевна; Дубчук Юлия Викторовна; Кузьменков Дмитрий Михайлович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) Справочник. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). - М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2004. - С. 124-126.

КУЗЬМЕНКОВ Д.М. и др. Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов. Материалы международной научно-технической конференции. - Ч. 1. - Минск, 2012. - С. 19-24.

RU 2155159 C2, 2000.

RU 2371408 C1, 2009.

RU 2371389 C1, 2009.

DE 3117641 A1, 1982.

EP 0244726 A2, 1987.

(57)

Способ получения  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, при котором проводят перекристаллизацию гипсосодержащего сырья в растворе сульфата магния концентрацией 15-25 % в течение 30-60 мин в присутствии затравочных кристаллов  $\alpha$ -полугидрата, взятых в количестве 3-5 % от массы гипсосодержащего сырья, и отделяют готовый продукт на фильтре двукратной промывкой, при этом в качестве гипсосодержащего сырья используют синтетический гипс, полученный смешиванием при температуре 70 °С концентрированной серной кислоты и доломитовой суспензии, приготовленной из промывных вод, образующихся при промывке  $\alpha$ -полугидрата сульфата, и доломитовой муки при их соотношении 3:1.

Изобретение относится к производству вяжущих материалов, а именно к способам получения высокопрочных гипсовых вяжущих, и может быть использовано в медицине для изготовления хирургических повязок и лангет, в фарфорофаянсовой и керамической промышленности для изготовления капов, литьевых форм и моделей, а также в других отраслях. В Республике Беларусь существует проблема сырьевой базы для производства гипсовых вяжущих. Расширить сырьевую базу можно с помощью альтернативного сырья, которым может служить синтетический дигидрат сульфата кальция. Предпосылкой такого выбора является наличие в Республике высококачественного карбонатного сырья и свободные ресурсы сравнительно недорогой серной кислоты.

Известен способ получения высокопрочного гипсового вяжущего - супергипса, заключающийся в том, что из мела и серной кислоты получают синтетический дигидрат

сульфата кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а далее с использованием автоклавной обработки путем структурно-управляемого синтеза получают высокопрочное гипсовое вяжущее [1]. Полученное гипсовое вяжущее обладает высокими прочностными показателями.

Недостатком указанного способа является высокая энергоемкость технологического процесса за счет использования автоклавной обработки.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является способ получения  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция [2], включающий тонкий помол гипсового камня, варку в растворе сульфата магния концентрацией 30-35 %, промывку горячей водой для удаления остатков ПАВ и фильтрацию.

Недостатками указанного способа являются сложность технологического процесса, использование дефицитного сырья - природного гипсового камня - и высококонцентрированного раствора сульфата магния.

Задачей изобретения является упрощение и удешевление технологического процесса получения  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция.

Поставленная задача достигается тем, что получение  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция проводят перекристаллизацией гипсосодержащего сырья в растворе сульфата магния концентрацией 15-25 % в течение 30-60 мин в присутствии затравочных кристаллов  $\alpha$ -полугидрата, взятых в количестве 3-5 % от массы гипсосодержащего сырья, и отделяют готовый продукт на фильтре двукратной промывкой, при этом в качестве гипсосодержащего сырья берут синтетический гипс, полученный смешиванием при температуре 70 °С концентрированной серной кислоты и доломитовой суспензии, приготовленной из промывных вод, образующихся при промывке  $\alpha$ -полугидрата сульфата, и доломитовой муки при их соотношении 3:1.

Получение высокопрочного гипсового вяжущего производят варкой в жидкой среде синтетического гипса, полученного сернокислотным разложением доломитовой муки. Достоинством такого подхода является то, что в ходе синтеза дигидрата сульфата кальция можно управлять процессом, получая кристаллы необходимого размера и формы, т.е. осуществляя структурно-управляемый синтез. Работ, посвященных получению из синтетического гипса такого рода вяжущего, нами не обнаружено.

Известно, что в качестве жидкой среды используются растворы солей и кислот, температура кипения которых превышает 100 °С. Выбор в качестве жидкой среды для варки гипсового вяжущего раствора сульфата магния обусловлен тем, что в процессе сернокислотного разложения он образуется в качестве маточника.

Отличительной особенностью указанного способа является то, что с целью интенсификации процесса перекристаллизации  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в пульпу вводят затравочные кристаллы  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция в количестве 3-5 % от массы двуводного гипса. Полученная суспензия, состоящая из твердой фазы, состав которой по данным рентгенофазового анализа состоит из  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция, реликтового гипса, а также минеральных примесей, перешедших из доломита, подвергается фильтрации.

Изобретение поясняется примером.

## **Пример 1.**

Синтез дигидрата сульфата кальция ведут при температуре 70 °С путем смешения концентрированной серной кислоты и доломитовой суспензии при соотношении кислота:суспензия = 1:3 в реакторе при постоянном перемешивании мешалкой лопастного типа. Для приготовления доломитовой суспензии используют промывные воды, образующиеся при промывке гипсового вяжущего, и доломитовую муку с влажностью 2 % в соотношении вода:доломитовая мука = 3:1. Для варки используют раствор сульфата магния концентрацией 20 %. В пульпу вводят затравочные кристаллы  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция в количестве 3 % от массы двуводного гипса. Производят двукратную промывку полученного гипсового вяжущего. Полученная суспензия подвергается фильтрации.

# BY 20925 C1 2017.04.30

## Пример 2.

Синтез дигидрата сульфата кальция и получение из него  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция проводят согласно примеру 1. При этом используют раствор сульфата кальция концентрацией 20 % и затравочные кристаллы  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция вводят в количестве 3 % от массы двуводного гипса.

Определение физико-механических свойств полученного высокопрочного гипсового вяжущего проводят по стандартным методикам.

Результаты испытаний свойств высокопрочного гипсового вяжущего, полученного по прототипу и полученного согласно примерам 1-2, приведены в таблице.

№№ п/п примера	Концентрация раствора сульфата магния	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии вяжущего (МПа), при дозировке кристаллической затравки ( $\alpha$ -CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O), мас. %			Показатель pH водной суспензии, ед. pH
		начало	конец	0	3	5	
1	20 %	2	10	-	9,55	-	6-6,5
2	25 %	2	10	-	-	11,89	6-6,5
по прототипу	35 %	2	15	10,0	-	-	6,5-7,5

Показатели, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что полученный  $\alpha$ -полугидрат сульфата кальция по прочностным показателям находится на уровне высокопрочного гипсового вяжущего, полученного из природного гипсового камня. Кроме того, разрабатываемая технология  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция является безотходной, так как вода, используемая для промывания синтетического гипса, направляется обратно в технологию для приготовления доломитовой суспензии.

Таким образом, данный способ получения  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция позволяет получать целевой продукт марки Г8-Г10. Высокие прочностные показатели, а также отсутствие в нем нежелательных примесей (щелочей) дают основание считать, что такой процесс может быть положен в основу промышленной технологии производства высокопрочного гипса в Республике Беларусь и медицинского гипса в частности и тем самым полностью удовлетворить потребность отечественных потребителей в нем.

## Источники информации:

1. Богданович И.А., Кузьменков М.И. Процесс получения супергипса из синтетического CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O // Весці НАН Беларусі: Сер. хім. н. - 2002. - № 1. - С. 99-104.
2. Ферронской А.В. и др. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Учеб. пособ / Под общ. ред. А.В.Ферронского. - М.: Ассоциация строительных вузов, 2004. - С. 124-126 (прототип).