

666  
Г93

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

ГУБСКАЯ АЛЛА ГЕННАДЬЕВНА

УДК 666.913.2.004.8:  
666.1.053.63

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО  
ИЗ ОТХОДОВ ЗАВОДОВ СОРТОВОЙ ПОСУДЫ

Специальность 05.17.11 - Технология силикатных и  
тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата технических наук

Минск 1986

Работа выполнена в Минском научно-исследовательском институте строительных материалов НИИСМ

Научный руководитель - доктор технических наук,  
профессор ДЕМИДОВИЧ Б.К.

Научный консультант - кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
ПЯЛЕЦКИЙ В.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор ЯГЛОВ В.Н.  
кандидат технических наук,  
доцент МАЗУРЕНКО В.Д.

Ведущая организация - Всесоюзный ордена Дружбы  
народов научно-исследовательский  
институт теплоизоляционных и  
акустических строительных материа-  
лов и изделий ВНИИ Теплоизоляции

Защита состоится 30 сентября 1986 г. на заседании  
специализированного Совета К.056.01.04. по присуждению ученой  
степени кандидата технических наук Белорусского ордена Тру-  
дового Знамени технологического института имени  
Ленина по адресу: 22630, г.Минск, ул. Свердлова, 13-а.

Работу можно ознакомиться в библиотеке БТИ

" августа 1986 г.

М. Дятлова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решениями XXVII съезда КПСС на годы двенадцатой пятилетки планируется значительное увеличение производства гипсовых вяжущих и изделий из них, что приведет к значительному увеличению потребности в гипсовом сырье. Если в 1980 г. потребность промышленности строительных материалов в гипсовом сырье составила 30 млн. тонн, то к 1990 г. она удвоится. Уже в настоящее время в ряде районов страны, в том числе и в СССР, существует определенный дефицит гипсового сырья. Источником сырья могут быть гипсодержащие отходы химической промышленности.

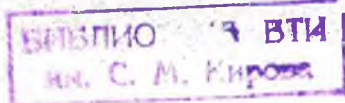
Однако, несмотря на повышение требований к охране окружающей среды и высокие затраты на удаление отходов, количество используемых попутных продуктов промышленности, содержащих сульфаты кальция, остается до настоящего времени сравнительно небольшим. Это в значительной мере обусловлено особенностями химико-минералогического состава и свойств гипсодержащих отходов, их существенными отличиями от природного гипсового сырья, что не позволяет без проведения дополнительных исследований применять для их переработки известные технологические схемы.

Объектом исследования являлись гипсодержащие отходы от нейтрализации отработанных кислот после химической полировки стекла заводов сортовой посуды.

Цель работы. Разработка эффективной и экономичной технологии гипсового вяжущего из отходов заводов сортовой посуды.

В задачу исследования входило: изучение физико-химических свойств отходов химической полировки стекла; разработка способа кондиционирования отходов; изучение влияния добавки отходов на свойства ячеистого силикатного бетона; разработка технологии получения формовочного гипса из отходов химической полировки стекла; изучение действия добавок-модификаторов на свойства гипса; исследование процессов структурообразования гипсового вяжущего.

Научная новизна. Исследованы физико-химические про-



цессы, протекающие при термообработке гранул из отходов химической полировки стекла, приводящие к получению упрочненной водоустойчивой структуры;

- разработан состав добавки в ячеистобетонную смесь на основе отходов химической полировки стекла /положительное решение по заявке № 3880445/29-33/;

- разработан состав сырьевой смеси для изготовления ячеистого бетона /а.с. № 1206260/;

- определена роль  $\text{CaF}_2$ , содержащегося в отходах химической полировки стекла как ускорителя процессов кристаллизации;

- исследованы условия получения формовочного гипса из отходов химической полировки стекла;

- исследованы процессы структурообразования гипсового вяжущего, полученного из отходов химической полировки стекла.

Практическая ценность работы. Разработаны и испытаны в производственных условиях на опытно-экспериментальном предприятии Минского НИИСМ:

- технология гранулирования гипсосодержащих отходов химической полировки стекла;

- технология получения формовочного гипса на основе гидротермальной обработки гранулированных отходов с последующей сушкой и помолом продукта;

- технология получения формовочного гипса на основе гидротермальной обработки водной суспензии отходов с последующим совмещением процессов сушки и диспергирования материала в одном агрегате - распылительной сушилке.

Реализация результатов. Результаты выполненных исследований использованы для проектирования технологической линии получения гипса из отходов химической полировки стекла на стеклозаводе "Неман" /протокол технического совещания МНЦМ ВССР от 23.05.86/.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на XI и XII конференциях молодых ученых Прибалтики и Белоруссии /Вильнюс, 1981; Рига, 1984/; на 50-й научно-технической конференции по итогам научно-исследовательских работ ВТИ /Минск, 1985/; школе-семинаре молодых ученых "Качество и

надежность конструкций в сейсмическом строительстве" /Кобу-  
лети, 1986/

Публикации. Содержание работы опубликовано в 6 научных  
трудах, записано авторским свидетельством. На разработанный  
состав добавки в ячеистобетонную смесь получено решение о  
выдаче авторского свидетельства.

Объем диссертации. Работа состоит из введения, 5 глав,  
выводов, списка использованной литературы, включающего 129  
наименований. Материал изложен на 177 страницах, содержит  
38 рисунков, 18 таблиц, 7 приложений.

На защиту выносятся:

-способ кондиционирования отходов химической полировки  
стекла;

-экспериментально доказанное и теоретически обоснованное  
положение о том, что примесь флюорита в отходах химической  
полировки стекла способствует ускорению процесса кристаллиза-  
ции  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция при гидротермальной  
обработке отходов, а также оказывает положительное влияние на  
рост кристаллических новообразований в процессе твердения  
ячеистого бетона с добавкой отходов;

-технологические схемы тепловой обработки отходов с  
целью получения формовочного гипса.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

К настоящему времени советскими и зарубежными учеными  
и специалистами накоплен обширный практический и теорети-  
ческий материал в области использования гипсосодержащего  
сырья. Сформулированы основные научно-теоретические положе-  
ния по дегидратации дигидрата сульфата кальция в зависи-  
мости от его структурных особенностей, количества и вида  
примесей, технологических факторов и др. / П.П.Будников,  
А.В.Волженский, П.Б.Гордашевский, А.Д.Ласис, В.Б.Рапинов,  
А.В.Ферронская и др./ . Значительный вклад в изучение сис-  
темы  $CaSO_4 \cdot H_2O$ , осложненной присутствием примесей  
фосфатов, фторидов и др. соединений вносят работы, посвя-  
щенные производству гипсовых вяжущих из гипсосодержащих

промышленных отходов /П.Ф.Гордашевский, В.В.Иваницкий, Л.Я.Клыкова, Ю.Г.Мещеряков, В.П.Плетнев, Р.Э.Симановская, С.Н.Стонис и др./. Тем не менее вопрос разработки универсальной технологии получения строительных материалов из гипсосодержащих отходов, отвечающей современным требованиям, остался нерешенным.

Первая глава настоящей работы содержит аналитический обзор литературы и описание состояния проблемы. На основании анализа литературных данных обоснованы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны методы исследования, использованные при проведении экспериментальных работ. Исследования сырьевых материалов и специально подготовленных образцов были проведены с использованием методов рентгенографического, термографического и электронномикроскопического анализов. В качестве метода определения выработки форм, изготовленных из гипса, полученного при термобработке отходов химической полировки стекла, применяемых при формировании фарфоро-фаянсовых изделий, использован метод определения шероховатости поверхности.

Апробация разработанных технологических схем и выпуск опытных партий материалов проведены на опытно-экспериментальном предприятии Минского ЧИИСМ.

Как показали проведенные исследования, химический и минералогический состав отходов химической полировки стекла стабилен и близок к природному гипсовому камню, что дает возможность использовать их при производстве строительных материалов в качестве замены природного гипсового сырья. Выделение фтора при термобработке отходов в 100 раз ниже предельно допустимой концентрации, что позволяет использовать отходы без дополнительной очистки.

В качестве показателя, определяющего технологические свойства шлама отходов химической полировки стекла, принята их растекаемость, которая находилась по методике МХТИ. Величина растекаемости под действием вибрации определялась исходной влажностью отходов, а также временем приложения вибрационного воздействия.

В третьей главе изложены результаты исследования способов кондиционирования отходов химической полировки стекла. Наиболее приемлемым технологически для отходов химической полировки стекла является способ пластического формования гранул из отходов с влажностью 26-27% с последующей термообработкой при 500-600°C в течение 2-3 минут. Твердение гранул обусловлено гидратацией слоя полугидрата сульфата кальция, образующегося при термообработке, за счет влаги внутренних слоев. Толщина дегидратированного слоя зависит от условий термообработки, ее максимальная величина постоянна для различных температур при оптимальных временных параметрах: 1000°C - 0,75 мин.; 800°C - 1,25 мин.; 600°C - 2 мин.; 500°C - 3 мин., при эффективном радиусе гранулы 20-25 мм. Установлено, что введение дополнительного количества извести, соответствующее изменению pH шлама перед формованием с 7 до 12,6, позволяет получить водостойкие гранулы. При введении извести происходит перекристаллизация кристаллов исходного дигидрата сульфата кальция, содержащегося в отходах. Кроме того наблюдается образование соединения типа  $CaSO_4 \cdot 3Ca(OH)_2$ , существование которого известно из литературы. Определены рентгеновские параметры указанного соединения.

В четвертой главе исследованы различные пути использования отходов химической полировки стекла.

Установлено, что зависимость прочности ячеистого бетона от количества добавки имеет явно выраженный максимум при всех исследованных видах гипсосодержащей добавки /рис.1/. Максимум на кривой изменения среднего диаметра пор ячеистого бетона от количества добавки /рис.2/ для природного гипсового камня достигается одновременно с максимумом на кривой изменения прочности ячеистого бетона.

Проведенные исследования структурно-механических свойств ячеистых материалов показали, что их прочностные свойства в значительной мере определяются организацией морфологической структуры - распределением пор по размеру и в объеме материала, соотношением диаметра пор и толщины разделяющей их перегородки - при заданных свойствах материала перегородок /компакта/.

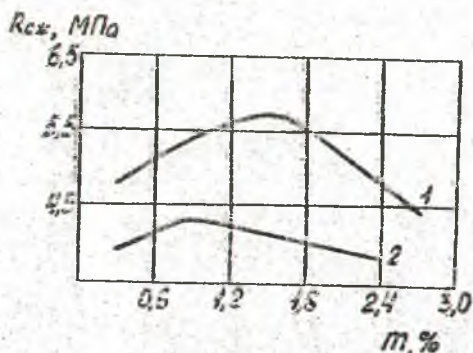


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) ячеистого бетона от количества гипсосодержащей добавки ( $m$ )

Добавка:

- 1 - отходов химической полировки стекла  
2 - природного гипсового камня

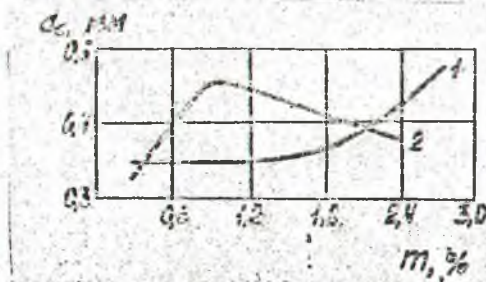


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра пор ( $d_p$ ) ячеистого бетона от количества гипсосодержащей добавки ( $m$ )

Добавка:

- 1 - отходов химической полировки стекла  
2 - природного гипсового камня



Совпадение точек экстремумов на кривых зависимостей прочности и среднего диаметра пор для добавки природного гипсового камня позволяет предположить, что действие данного вида добавки на прочность ячеистого бетона ограничивается влиянием на организацию морфологической структуры.

Механизм действия добавки отходов химической полировки стекла более сложен. Установлено, что при введении в состав ячеистобетонной смеси добавки отходов наблюдается значительное увеличение количества кристаллической фазы за счет кристаллизации тоберморита из  $CSH(2)$  и образования блоков гидрата  $C_2S$ . Такое изменение свойств компакта может быть объяснено тем, что отходы химической полировки стекла, при подобии своего минералогического состава природному гипсу, имеет ряд особенностей. Они сложены мелкодисперсными частицами, имеющими размеры на порядок меньше, чем природный гипсовый камень. За счет этого отходы химической полировки стекла имеют большую растворимость и химическую активность. Кроме того, в отходах присутствует 3,0-3,5 мас.% флюорита, который также ускоряет процессы кристаллизации гидросиликатов кальция.

Оптимальной является добавка отходов химической полировки стекла в количестве 1,5-1,8 мас.%.

При исследовании эффективности различных способов получения гипсового вяжущего установлено, что при термообработке отходов химической полировки стекла при атмосферном давлении получить вяжущее, удовлетворяющее требованиям ГОСТ 125-79 "Вяжущие гипсовые", невозможно. Образующиеся в результате термообработки кристаллы полугидрата имеют высокую удельную поверхность, ряд внутренних дефектов, большую водопотребность и, следовательно, низкие прочностные характеристики.

Свойства вяжущего, получаемого по схеме: гидротермальная обработка сырья - сушка - помол, в значительной степени зависят от способа подготовки сырья к термообработке. Оптимальным, как с точки зрения технологичности процесса, так и по физико-механическим свойствам получаемого продукта, является гидротермальная обработка гранул, полученных при пластическом формовании отходов химической полировки стекла с влажностью 26-27% с последующей термообработкой при 500-

600°C в течение 2-3 минут.

Давление и время гидротермальной обработки являются параметрами, определяющими свойства получаемого вяжущего.

Зависимость прочности вяжущего от параметров обработки аппроксимируется эмпирической формулой:

$$R = 60,57p^{0,5} \exp(-1,83p)(0,002\tau^2 + 0,03\tau + 0,91)$$

где -  $p$  - давление гидротермальной обработки;

$\tau$  - время изотермической выдержки;

$R$  - прочность гипсового вяжущего.

Относительное среднеквадратичное отклонение не превосходит 0,28%.

Оптимальным режимом гидротермальной обработки гранулированных отходов химической полировки стекла является их обработка при давлении 0,2-0,3 МПа в течение 4 часов.

При гидротермальной обработке суспензии отходов параметром, управляющим размерами и формой образующихся кристаллов полугидрата, является влажность обрабатываемых отходов. При увеличении влажности от 45 до 60% происходит переход формы кристаллов от призматической к иглообразной, что ведет к увеличению водопотребности и, следовательно, снижению прочности. Нижний предел влажности ограничен необходимостью получения шлама с текучестью, обеспечивающей его транспортировку по трубопроводам и перемешиваемость в процессе варки. Оптимальной для отходов химической полировки стекла является влажность 45-50%. Обработка шлама с влажностью 45% при давлении 0,2 МПа в течение 30-40 мин. позволяет получить вяжущее не уступающее по свойствам материалу, полученному при обработке гранул из отходов в гидротермальных условиях.

Установлено, что примесь флюорита, содержащаяся в отходах химической полировки стекла в количестве 3,0 - 3,5 мас.%, способствует ускорению процесса дегидратации дигидрата сульфата кальция. Добавка флюорита в количестве более 5,0 мас.% приводит к снижению физико-механических характеристик получаемого вяжущего. Предел прочности при изгибе снижается на 20%, а при сжатии на 10-15%. При содержании добавки флюорита 3,0-3,5 мас.% снижение механи-

ческих характеристик равно 2-3%, что не превышает отклонения в показателях определения прочности при параллельных определениях.

Установлена возможность использования распылительной сушилки в качестве теплового агрегата для сушки полученного после гидротермальной обработки шлама полугидрата сульфата кальция. При сушке происходит диспергирование частиц полугидрата за счет разности давлений шлама, подзаваемого на сушилку и давления в сушильном объеме. Это позволяет отказаться от помола материала после сушки.

Исследован механизм действия добавок-модификаторов, позволяющих управлять процессами кристаллизации  $\alpha$ -полугидрата сульфата кальция. Исследовано действие малеинового ангидрида, щавелевой кислоты и сульфитно-спиртовой барды. Кривые зависимости прочности как при изгибе, так и при сжатии /рис.3/, имеют S-образный характер.

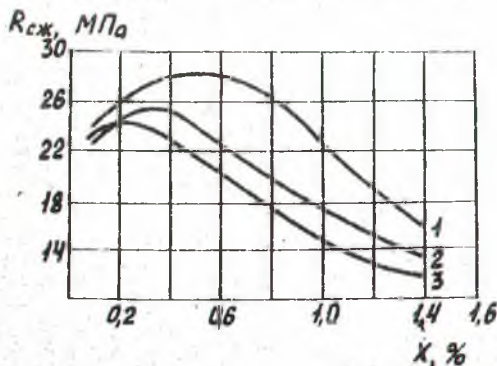


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии  $R_{сж}$  гипсового камня от количества добавки-модификатора  $X$   
Добавка: 1 - малеинового ангидрида;  
2 - сульфитно-спиртовой барды;  
3 - щавелевой кислоты.

При увеличении доли добавки от нуля до ее оптимального количества происходит рост кристаллов дисперсной твердой фазы, причем форма кристаллов изменяется от игольчатой до коротких утолщенных призм. При увеличении доли добавки сверх ее оптимального количества наряду с увеличением линейных размеров кристаллов происходит одновременно "возврат" к игольчатой форме. Последний процесс сопровождается увеличением микропористости, уменьшением числа контактов между твердыми частицами, разрушением геометрической структуры, следовательно, снижением прочности гипсового камня ниже прочности контрольного образца /без добавок/.

Оптимальные концентрации добавок-модификаторов лежат в узкой области 0,1 - 0,5 мас. %.

Сопоставление кривых изменения пластической прочности /  $\tau_0$  / гипсовой суспензии с кривыми кинетики гидратации полугидрата сульфата кальция обнаруживает их идентичность при одинаковых значениях водогипсового отношения /  $\alpha$  /. Это позволяет утверждать, что величина пластической прочности и характер ее изменения во времени определяются величиной исходного водогипсового отношения и кинетикой гидратации вяжущего, причем, взаимосвязь указанных характеристик имеет структуру:

$$\tau_0(t) = f(\tau(t; \alpha)]$$

где -  $t$  - время гидратации гипсового вяжущего;

$\alpha$  - водогипсовое отношение;

$\tau$  - изменение концентрации дигидрата сульфата кальция в гипсовой суспензии с течением времени  $t$ , определяющее кинетику гидратации гипсового вяжущего.

Установлено, что кинетика роста прочности гипсового камня  $R(t)$  прямопропорциональна квадрату величины /  $I - \Pi$  / - где  $\Pi$  - пористость материала, и обратнопропорциональна квадрату максимального экспериментально регистрируемого размера гипсовых частиц  $a_{max}$ .

$$R(t) = R I (1 - \Pi)^2; a_{max}^{-2} I$$
$$\Pi = \Pi(t; \alpha), a_{max} = a_{max}(t; \alpha)$$

Кинетика развития прочностной структуры твердеющего гипсового вяжущего определяется скоростями двух процессов: увеличением линейного размера частиц и ростом их общего объема вследствие и увеличения линейного размера, и зародышеобразования.

В пятой главе описаны принципиальные технологические схемы, разработанные на основе проведенных исследований для получения формовочного гипса из отходов химической полировки стекла. Рассмотрены технические показатели получаемого материала и возможная область его применения в качестве формовочного гипса в фарфоро-фаянсовой промышленности.

#### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ кондиционирования отходов химической полировки стекла пластическим формованием массы при влажности 26 - 27 мас.% с последующей термобработкой при 500 - 600°C в течение 2-3 минут.

Введение дополнительного количества извести, соответствующее изменению pH шлама отходов с 7 до 12,6 позволяет получить водостойкие гранулы. Повышение водостойкости происходит за счет перекристаллизации кристаллов исходного дигидрата сульфата кальция и образования соединения типа  $CaSO_4 \cdot 3Ca(OH)_2$ .

2. Разработаны на уровне изобретений состав сырьевой смеси для изготовления ячеистого бетона /з.с. № 1205260/ и состав добавки в ячеистобетонную смесь /положительное решение по заявке № 3880445/29-33/. При введении в состав ячеистобетонной смеси добавки отходов химической полировки стекла происходит рост кристаллических новообразований за счет кристаллизации тоберморита из  $CSA(I)$ , образование блоков гидрата  $C_2S$ . Это обусловлено тем, что отходы химической полировки стекла сложены мелкодисперсными частицами

дигидрата сульфата кальция, имеющими большую растворимость и, следовательно, большую активность по сравнению с добавкой природного гипсового камня. Кроме того отходы химической полировки стекла содержат 3,0-3,5 мас.% флюорита, являющегося активным ускорителем процессов кристаллизации гидросиликатов кальция.

3. Примесь флюорита, содержащаяся в отходах химической полировки стекла в количестве 3,0-3,5 мас.% ускоряет процесс дегидратации дигидрата сульфата кальция.

4. Исследованы процессы структурообразования на ранних стадиях гидратационного твердения гипса, полученного из отходов химической полировки стекла. Установлено, что кинетику изменения пластической прочности и ее величину определяют величина водогипсового отношения и кинетика гидратации вяжущего.

5. На основании результатов лабораторных и полупромышленных испытаний разработаны две принципиальные технологические схемы получения гипса из отходов химической полировки стекла: методом гидротермальной обработки гранулированных отходов с последующей сушкой и помолом продукта и гидротермальной обработки суспензии отходов с последующим совмещением процессов сушки образовавшегося полугидрата и его диспергирования в распылительной сушилке.

6. Результаты исследований использованы при разработке технического задания на проектирование линии формовочного гипса из отходов химической полировки стекла на стеклозаводе "Неман" /протокол технического совещания МПСМ БССР от 23.05.86 г./.

7. Потенциальный экономический эффект составляет 226 тыс.руб. на 10000 тонн отходов в год.

**ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ  
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Губская А.Г., Будько О.У. Особенности процесса дегидратации гипсового камня // Тез.докл. XI конференции молодых ученых Прибалтики и Белоруссии по проблемам строи-

тельных материалов и конструкций. Вильнюс, 1981.-С.13.

2. Пилецкий В.И., Губская А.Г. О возможности замены природного гипса промышленными отходами при производстве силикатных изделий //Стекло, ситаллы и силикаты.-Минск: Высшая школа, 1983.-С.112-115.

3. Пилецкий В.И., Губская А.Г. Замена природного гипсового камня промышленными отходами при производстве силикатных бетонов // Тез.докл. XII конференции молодых ученых по проблемам строительных материалов и конструкций. Рига, 1984.-С.-15-16.

4. Пилецкий В.И., Веселовский В.В., Губская А.Г., Будько О.У. И спользование гипсосодержащих отходов в производстве ячеистого бетона // Стекло, ситаллы и силикаты.- Минск: Высшая школа, 1985.- Вып.14.- С.97-98.

5. Волченок В.Ф., Веселовский В.В., Ронин В.П., Губская А.Г. Статистическое моделирование структурно-механических характеристик пористых строительных материалов. II. Свойства ячеистых материалов.- Деп. в ВНИИТИ №8268-В35. Аннотация "Инженерно-физический журнал".-1986.-Т.50.-№5.- С.689.

6. Губская А.Г., Волченок В.Ф. Повышение прочности гипсового камня из отходов // Тез.докл. школы-семинара молодых ученых "Качество и надежность строительных материалов и конструкций в сейсмическом строительстве",Кобулет,1986.-Тбилиси:Мецнииреба, 1986.-С.32.

7. А.с. № 1206260 ЖИ С04 В 15/02 Сырьевая смесь для изготовления ячеистого бетона / Демидович Б.К., Губская А.Г., Пилецкий В.И., Веселовский В.В., Соболевский А.В.; Заявка № 3780269/29-33; Опубл. в Б.И. №3.-Зс.

8. Положительное решение от 3.10.85 по заявке № 3880445/29-33 Добавка в ячеистобетонную смесь / Демидович Б.К., Пилецкий В.И., Веселовский В.В., Губская А.Г.

*Мч*

Губская Алла Геннадьевна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ОТХОДОВ  
ЗАВОДОВ СОРТОВОЙ ПОСУДЫ

Подписано в печать 15.08.86. АТ 13758. Формат 60x84 I/16.  
Печать офсетная. Усл.печ.л. I, 17. Усл.кр.-отт. I, 17. Уч.-изд.л. I  
Тираж 100 экз. Заказ 473 Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени  
технологический институт имени С.М.Кирова  
220630, Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового  
Красного Знамени технологического института им.С.М.Кирова  
220630, Минск, Свердлова, 13а.