

УДК 691.215.1:691.5:661.25

**М. И. Кузьменков, Д. М. Кузьменков,
Н. Г. Стародубенко**

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕРЕРАБОТКА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИПСА
НА α -CaSO₄ · 0,5H₂O АВТОКЛАВНЫМ СПОСОБОМ**

Проведено обоснование целесообразности получения синтетического дигидрата сульфата кальция с целью последующей переработки его на высококачественные гипсовые вяжущие. При разработке технологического режима получения двухводного гипса варьировали концентрациями серной кислоты и доломитовой суспензии, а также температурой и порядком сливания реагентов. Изложены экспериментальные данные по получению высокопрочного гипсового вяжущего путем автоклавной обработки синтетического CaSO₄ · 2H₂O. Определены оптимальные параметры процесса брикетирования порошкообразного гипса, обеспечивающие получение целевого продукта прочностью до 20 МПа. Установлено, что наибольшая прочность достигается на образцах брикетированного синтетического гипса, содержавшего примерно 15 мас. % адсорбированной влаги. С ростом давления прессования с 30 до 50 МПа за счет увеличения плотности образующихся брикетов двухводного сульфата кальция прочность получаемого гипсового вяжущего увеличивается с 10 до 20 МПа. Оптимальное давление в автоклаве 0,12 МПа, температура – 120°C, продолжительность изотермической выдержки – 30 мин.

Такой технологический процесс перспективен для Беларуси, поскольку он обеспечивает получение синтетического гипса высшего сорта, а наличие в достаточном количестве серной кислоты и доломита делает его привлекательным с коммерческой точки зрения.

Ключевые слова: доломит, серная кислота, синтетический гипс, автоклав, гипсовое вяжущее.

M. I. Kuz'menkov, D. M. Kuz'menkov, N. G. Starodubenko

Belarusian State Technological University

**THE PROCESSING OF SYNTHETIC GYPSUM INTO α -CaSO₄ · 0,5H₂O
USING AUTOCLAVE METHOD**

Established the feasibility of the production of synthetic calcium sulfate dihydrate with the aim of further processing it into high-quality gypsum binders. During the development of the technological mode of synthesis of gypsum dihydrate changed the concentration of sulfuric acid and dolomite solution, as well as the temperature and the order of mixing the reactants. Presented experimental data on the production of high-strength gypsum binder by autoclaving synthetic CaSO₄ · 2H₂O. Presents the optimum parameters of briquetting process powdered gypsum, providing the product strength up to 20 MPa. It is found that the maximum strength is achieved for samples briquetted synthetic gypsum, which contained about 15% by weight of adsorbed moisture. With an increase in compaction pressure 30 to 50 MPa strength of the resulting gypsum binder increases from 10 to 20 MPa. The optimum pressure in the autoclave was 0.12 MPa, temperature of 120°C, isothermal hold time of 30 minutes.

This process is promising for Belarus, because it provides the highest quality synthetic gypsum, and the presence of a sufficient amount of sulfuric acid and dolomite indicates economic viability.

Key words: dolomite, sulfuric acid, synthetic gypsum, autoclave, gypsum binder.

Введение. Высокопрочные гипсовые вяжущие благодаря малой энергоёмкости их получения и высоким физико-механическим свойствам по-прежнему являются конкурентоспособными в строительном комплексе страны. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных технологии высокопрочных гипсовых вяжущих, у исследователей до сих пор нет единого мнения относительно оптимальных технологических параметров получения высокопрочного гипса, включая способы подготовки

природного сырья к его гидротермальной обработке. Это обусловлено в значительной мере различной морфологией исходного гипсового сырья. Сведения относительно влияния физических свойств на качество гипсового вяжущего, получаемого из синтетического гипса, в литературе отсутствуют. Исходя из вышеизложенного, вовлечение синтетического гипса в технологию гипсовых вяжущих может пополнить базу экспериментальных данных, что является вкладом в решение обозначенного вопроса.

Целью данной работы является разработка режима получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ автоклавным способом, для чего предстояло изучить влияние нижеследующих основных технологических параметров на структуру и свойства целевого продукта: удельного давления прессования исходного порошка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, температуры и давления при его гидротермальной обработке, продолжительности изотермической выдержки, параметров сушки высокопрочного гипса.

Основная часть. Исходным сырьем в разрабатываемой технологии служил синтетический дигидрат сульфата кальция с удельной поверхностью около $2900 \text{ см}^2/\text{г}$, полученный по реакции разложения доломита серной кислотой по оптимальному режиму [1]. Порошок дигидрата с влажностью в пределах 9–15 мас. % подвергался брикетированию на прессе. Образцы представляли собой диски диаметром 20 мм и высотой 10 мм. Процесс брикетирования осуществлялся при удельном давлении 30–50 МПа. Вышеуказанный диапазон влажности обеспечивал получение при прессовании порошка синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образцов достаточной прочности. Спрессованные образцы подвергались термо-влажностной обработке в лабораторном автоклаве фирмы TESTING (ФРГ), после чего испытывались на прочность.

На первом этапе изучалось влияние влажности порошка дигидрата сульфата кальция и давления прессования. Оптимальная влажность порошка синтетического гипса определялась по прочностным показателям гипсового вяжущего, полученного из него (рис. 1).

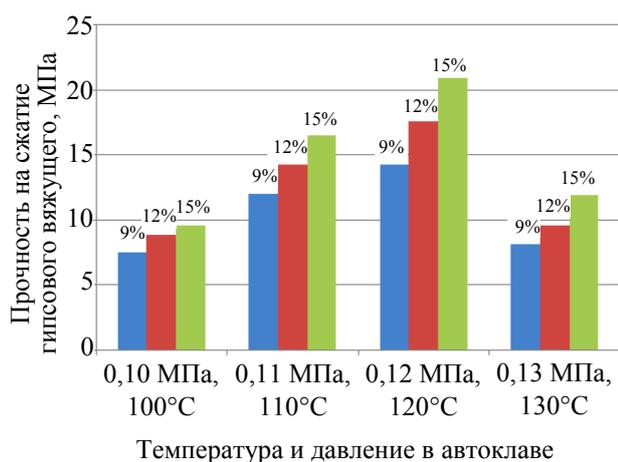


Рис. 1. Влияние влажности синтетического гипса на прочность гипсового вяжущего

Обращает на себя внимание, что характер влияния влажности на свойства высокопрочного гипса сохраняется независимо от режима

гидротермальной обработки. А именно, наибольшая прочность достигается на образцах сбрикетированного синтетического гипса, содержащего примерно 15 мас. % воды.

Присутствующая в дисперсной системе вода способствует сцеплению между кристаллами под действием межмолекулярного притяжения водных оболочек и материал может быть сбрикетирован при меньшем усилии прессования. Кроме того, жидкая фаза, образуя подвижные водные оболочки между кристаллами, снижает силы трения между ними, чем способствует более равномерному распределению усилия прессования.

Синтетический гипс с влажностью за указанными пределами плохо прессовался и поэтому в дальнейших исследованиях не использовался. Например, при содержании воды до 5% порошок синтетического гипса спрессовать при давлении 30–50 МПа оказалось невозможным. Более высокое давление прессования в пределах 100–200 МПа приводит к «выдавливанию» из кристаллической решетки кристаллизационной воды [2], что в корне изменяет суть изучаемого процесса (рис. 2).

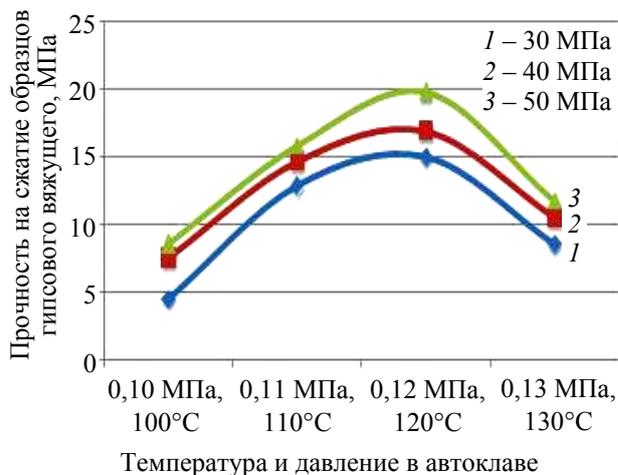


Рис. 2. Изменение прочности гипсового вяжущего в зависимости от давления прессования образцов и режима их автоклавной обработки

Как видно из рисунка, с ростом давления прессования с 30 до 50 МПа за счет увеличения плотности образующихся брикетов двуводного сульфата кальция прочность получаемого вяжущего увеличивается с 10 до 20 МПа. Причем эта зависимость наблюдается независимо от режима автоклавирования. Это связано, с одной стороны, с тем, что увеличение давления прессования снижает пористость брикетов, а вместе с этим создаются большие диффузионные препятствия для эвакуации 1,5 молекулы воды в капельно-жидком состоянии. Следовательно, в каждом отдельно взятом

конгломерате за счет этого создается эффект микроавтоклава. С другой стороны, более существенную роль режим прессования оказывает на формирование архитектуры пор, т. е. создание крупных, средних и мелких пор [3]. При увеличении давления в автоклаве с 0,10 до 0,12 МПа и соответственно температуры со 100 до 120°C прочность образцов возрастает в 2,0–3,7 раза в зависимости от усилия прессования брикетов. Причем это увеличение наблюдается на всех образцах, независимо от усилия прессования при их получении.

Таким образом, брикетирование синтетического гипса необходимо вести при удельном давлении прессования не менее 30 МПа. При меньшем давлении прессования в процессе дальнейшей обработки в автоклаве происходит разрушение брикетов за счет удаления кристаллизационной воды. В этом случае не срабатывает эффект микроавтоклава, что и влечет за собой снижение прочностных свойств получаемого вяжущего.

На втором этапе была изучена зависимость свойств высокопрочного гипса от продолжительности запаривания.

При изучении влияния продолжительности запаривания брикетов синтетического гипса варьировали давлением в автоклаве в диапазоне от 0,10 до 0,15 МПа. Температура в автоклаве изменялась при этом соответственно от 100 до 150°C, а продолжительность изотермической выдержки от 30 до 80 мин. После автоклавирования определяли потерю кристаллизационной воды в процессе автоклавирования и последующей сушки, а также физико-механические свойства вяжущего. Качество целевого продукта оценивали после его сушки, осуществляемой при температуре 90–100°C, и помола брикетов. Синтетический гипс до гидротермальной обработки содержал $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 98 мас. %, остальное – нерастворимые в воде примеси; влажность порошка в пределах 14–16 мас. %.

Исследование режимов автоклавирования позволило установить определенные зависимости между продолжительностью выдержки, давлением пара в автоклаве, температурой и содержанием кристаллизационной воды в продукте, с одной стороны, и свойствами образующегося гипсового вяжущего, с другой (таблица).

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает также, что прочность образцов возрастает с уменьшением давления с 0,15 до 0,12 МПа и временем выдержки с 80 до 30 мин. Следовательно, для получения продукта, состоящего исключительно из полугидрата сульфата кальция, при повышении температуры в автоклаве необходимо уменьшать время изотермической выдержки.

Зависимость прочности образцов из гипсового вяжущего от режима автоклавирования

Давление насыщенного пара, МПа	Температура, °C	Продолжительность выдержки, мин	Предел прочности при сжатии вяжущего в возрасте 2 ч, МПа
0,15	150	80	6,1
0,15	150	70	9,9
0,15	150	60	14,6
0,15	150	40	16,9
0,13	130	50	17,3
0,13	130	30	18,9
0,12	120	60	16,8
0,12	120	40	18,8
0,12	120	30	20,6
0,12	120	20	18,4

Снижение скорости превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат путем уменьшения температуры гидротермальной обработки и увеличения длительности изотермической выдержки способствует образованию более крупных кристаллов вяжущего пластинчатой формы длиной до 40 мкм с меньшим отношением длины кристалла к диаметру и тем самым вызывает улучшение качества вяжущего. Кроме того, уменьшение температуры автоклавной обработки приводит к получению продукта с более равномерными кристаллами полугидрата (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотография высокопрочного гипса, полученного при давлении 1,2 МПа и продолжительности автоклавирования 30 мин

Заключение. Таким образом, оптимальными параметрами автоклавной обработки брикетов синтетического гипса являются: температура запаривания – 120°C, давление – 0,12 МПа, продолжительность изотермической выдержки

ки – 30 мин. Разработанный режим автоклавного способа превращения синтетического CaSO₄ · 2H₂O обеспечивает получение целевого продукта с прочностью до 20 МПа. Кроме того,

наличие отечественного сырья – доломита и серной кислоты открывает хорошую перспективу организации производства малоэнергетического минерального вяжущего.

Литература

1. Кузьменков Д. М., Сакович А. А. Структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», Минск, 24–26 нояб. 2010 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский (отв. ред.). Минск, 2010. С. 42–46.

2. Михеенков М. А. Искусственный гипсовый камень на основе фосфогипса // Цемент и его применение. 2009. № 5. С. 81–82.

3. Балдин В. П. Физико-химические аспекты процесса дегидратации гипса // Строительные материалы. 1997. № 1. С. 22–24.

References

1. Kuz'menkov D. M, Sakovich A. A. [Structurally-controlled synthesis of calcium sulfate dihydrate]. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii («Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii»)* [Materials of the International Scientific and Technical Conference (“Resource and energy saving technologies and equipment, ecologically safe technologies”)]. Minsk, 2010, pp. 42–46 (In Russian).

2. Mikheenkov M. A. Synthetic gypsum based phosphogypsum. *Tsement i yego primeneniye* [Cement and its application], 2009, no. 5, pp. 81–82 (In Russian).

3. Baldin V. P. Physical and chemical aspects of the process of dehydration of gypsum. *Stroitel'nyye materialy* [Building materials], 1997, no. 1, pp. 22–24 (In Russian).

Информация об авторах

Кузьменков Михаил Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Кузьменков Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dima_kuzmenkov@tut.by

Стародубенко Наталья Георгиевна – младший научный сотрудник кафедры химической технологии вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nstarodubenko@mail.ru

Information about the authors

Kuz'menkov Mikhail Ivanovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Kuz'menkov Dmitriy Mikhailovich – PhD (Engineering), Senior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dima_kuzmenkov@tut.by

Starodubenko Natal'ya Georgievna – Junior Researcher, the Department of Chemical Technology of Binding Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nstarodubenko@mail.ru

Поступила 01.03.2016