

УДК 691.215.1:691.5:661.25

**ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
ОАО «СВЕТЛОГОРСКХИМВОЛОКНО»
НА СИНТЕТИЧЕСКИЙ ГИПС И ВЫСОКОПРОЧНОЕ
ГИПСОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ**

М.А. Комаров, М.И. Кузьменков, Н.Г. Короб, Д.М. Кузьменков
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск

В Белорусском государственном технологическом университете в рамках заключенного с ОАО «СветлогорскХимволокно» хозяйственного договора проводятся исследования по разработке технологического процесса и выдаче исходных данных для проектирования производства синтетического гипса и переработку его на высокопрочное гипсовое вяжущее.

Гипсовые вяжущие и изделия на их основе являются малоэнергоемкими перспективными строительными материалами. При высоких потребительских свойствах (гигиеничность, огнестойкость, биостойкость, обеспечение благоприятного климата в помещении) они имеют не высокую стоимость по сравнению с другими строительными материалами.

В России в настоящее время доля гипсовых вяжущих составляет не более 5% в общем балансе минеральных вяжущих, а в Беларуси этот показатель ещё ниже – менее одного процента. В Германии доля гипсовых вяжущих в общем балансе минеральных вяжущих составляет 25–27 %, в США – около 20 % [1].

Номенклатура производимых гипсовых вяжущих в СНГ и в Беларуси весьма узкая – строительный гипс около 95 %, высокопрочный гипс – около 5 %. Доля ангидритового вяжущего незначительна, а многофазные (полиминеральные) вовсе не производятся, хотя их количество во многих странах неуклонно растёт, достигнув в настоящее время около 30 %.

Из-за отсутствия в нашей республике необходимого объема выпуска гипсовых вяжущих потребность в указанных строительных материалах из них покрывается за счет импорта, что напрямую связано с состоянием сырьевой базы в Республике Беларусь, а именно отсутствием запасов природного гипса.

Все виды гипсовых вяжущих (строительного, высокопрочного и ангидритового) получают в основном из следующих гипсосодержащих материалов – природного гипса, техногенных продуктов (сульфогипса, фосфогипса, борогипса, титаногипса, цитрогипса и др.) или синтетического гипса.

Исходя из этого, вся потребность в природном гипсовом камне в Беларуси удовлетворяется исключительно за счет импорта из Украины, Молдовы, России.

Основным достоинством природного гипсового сырья является относительно низкая стоимость его подготовки к технологическим переделам. Однако качество гипсового камня определяется не только содержанием основного вещества – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но и количеством и вещественным составом минеральных примесей, которые неизбежно оказывают влияние не только на процесс дегидратации, но и на свойства целевых продуктов.

В технологическом цикле производства жаростойкого волокна Арселон на ОАО «СветлогорскХимволокно» ежегодно образуется около 7 000 тонн (в пересчете на 100 %) разбавленной 52–55 % серной кислоты. В настоящее время с целью ее утилизации производят нейтрализацию плавсодой, а затем сбрасывают в реку Березина.

Наличие в РБ высококачественного карбонатного сырья является предпосылкой выбора их в качестве сырья для получения синтетического дигидрата сульфата кальция, который может быть получен из меловой суспензии и отработанной 52–53 % серной кислоты. Такое направление в гипсовой промышленности является сравнительно новым и поэтому детально не разработанным.

Образцы синтетического гипса были получены путем взаимодействия серной кислоты с меловой суспензией. Далее полученная суспензия синтетического гипса выдерживалась для создания условий дальнейшего роста кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и после этого отправлялась на фильтрацию для отделения полученных кристаллов от маточного раствора.

Проведенными исследованиями установлено, что эффективность отделения осадка от маточника зависит от многих факторов, а именно: от размера частиц, образующихся от срастания отдельных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, длительности выдержки полученной суспензии синтетического гипса, а также качества воды, используемой для приготовления меловой суспензии. Системные исследования, проведенные на лазерном гранулометре, позволили установить, что на очищенной речной воде размер получаемых частиц синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лежит в диапазоне 20–100 мкм; на артезианской воде – 95% получаемых частиц лежит в диапазоне 100–500 мкм; на дистиллированной воде – 25% в диапазоне 10–100 мкм и 75% в 100–200 мкм.

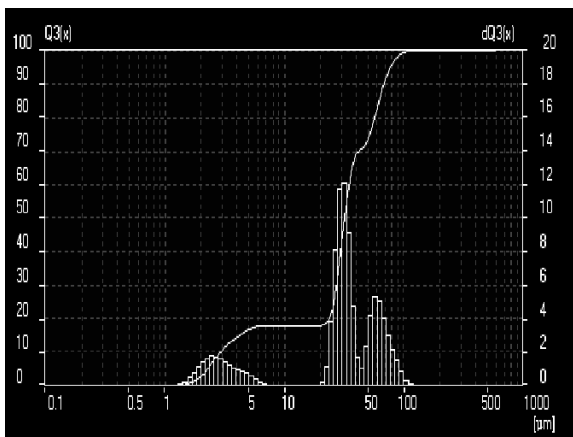


Рисунок 1 – Гранулограмма синтетического гипса, полученного на очищенной речной воде

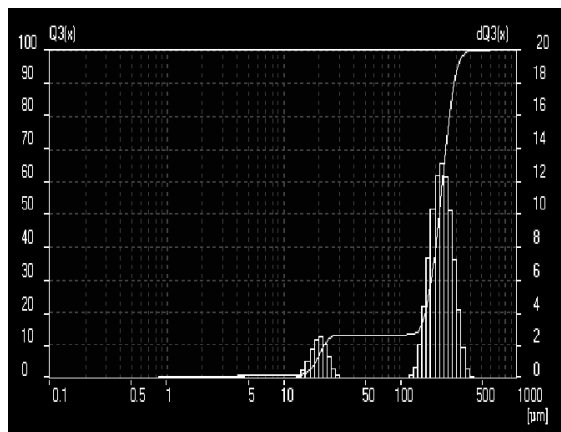


Рисунок 2 – Гранулограмма синтетического гипса, полученного на артезианской воде

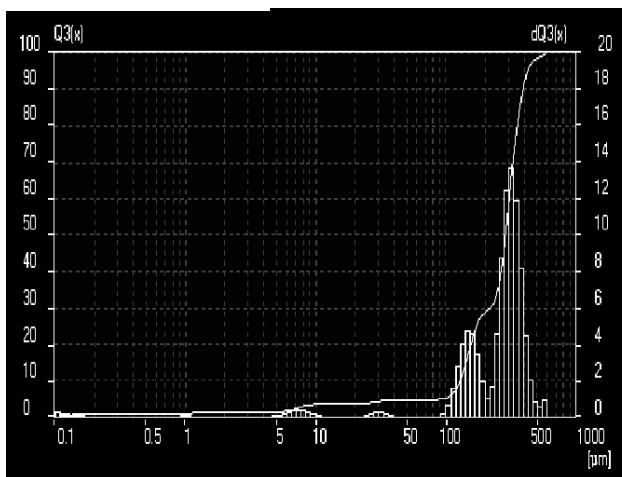


Рисунок 3 – Гранулограмма синтетического гипса, полученного на дистиллированной воде

Полученные гранулограммы представлены на рисунках 1–3 соответственно. Более крупные частицы обуславливают наилучшую фильтрацию получаемой суспензии.

Из данных диаграмм видно, что при использовании речной воды частицы синтетического гипса получаются в 6-8 раз мельче, чем при использовании артезианской воды. Поскольку дисперсность синтетического гипса, полученного на речной воде, выше, чем дисперсность синтетического гипса, полученного на артезианской воде, можно сделать вывод о том, что растворенные в речной воде примеси, сорбируясь на поверхности синтетического гипса, препятствуют их агрегированию.

Получаемый синтетический гипс имеет в своем составе не менее 95 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что соответствует природному гипсовому камню I сорта.

Наиболее перспективным видом гипсовых вяжущих, получаемых из синтетического гипса, является высокопрочный гипс, получаемый методом автоклавирования.

Выполненный цикл исследовательских работ по получению синтетического гипса и переработки его на β -полугидрат сульфата кальция (строительный гипс) показал принципиальную возможность организации производства этих строительных материалов в промышленном масштабе с использованием гипсоварочного котла непрерывного действия. Однако в связи с тем, что α -модификация полугидрата сульфата кальция характеризуется более высокими прочностными показателями, а, следовательно, и более широкими возможностями применения (всегда можно разбавить менее качественным вяжущим, например, при производстве сухих строительных смесей), было принято решение выбрать целевым продуктом высокопрочное гипсовое вяжущее.

Это открывает более широкие перспективы с точки зрения его использования как в составе сухих строительных смесей, вместо закупаемых по импорту, так и при производстве гипсокартонных листов и другой строительной продукции.

По мнению ЗАО «Самарский гипсовый комбинат», лидера российского рынка высокопрочных сепарированных гипсовых вяжущих, именно высокопрочные гипсовые вяжущие являются лучшей основой для производства современных сухих строительных смесей [2]. Поскольку в рецептуру такой смеси требуется введение гораздо большего количества пластификаторов, обеспечивающих растекаемость, итоговая себестоимость смеси на «дешевом» строительном гипсе получится существенно выше.

Переработка отработанной серной кислоты на ОАО «СветлогорскХимволокно» будет складываться из следующих технологических переделов:

- разложение серной кислотой мела в реакторе;
- отделение осадка дигидрата сульфата кальция от маточника с получением осадка;
- брикетирование порошкообразного гипса;
- автоклавная обработка в автоклаве;
- обезвоживание брикетов после автоклавирования;
- помол брикетов;
- складирование.

Было проведено комплексное исследование физико-химических свойств синтетического гипса и гипсового вяжущего на его основе, а также наработаны экспериментальные партии базового

продукта – гипсового вяжущего, с использованием в качестве исходных материалов мела и отработанной 52–55% серной кислоты – отхода производства жаростойкого волокна «Арселон». Испытания проводились на ООО «Илмакс» и в БГТУ.

Гипсовое вяжущее, полученное по вышеописанному способу, характеризуется следующими сроками схватывания: начало 4–6 минут, окончание 10–11 минут, что подтверждает, что полученное вяжущее является быстротвердеющим и удовлетворяет требованиям нормативно-технической документации на высокопрочные гипсовые вяжущие. В случае необходимости регулирования сроков схватывания в более широком диапазоне времени могут быть применены добавки.

Полученное гипсовое вяжущее является вяжущим средней водостойкости с $K_p = 0,49$.

Экспериментальным путем, по диаметру расплыва теста, которое составило 177 мм, было установлено водогипсовое отношение для полученного гипсового вяжущего, которое составило 0,45, что соответствует требованиям ГОСТ 23789-79.

Проведенными исследованиями установлено, что свойства полученного высокопрочного гипсового вяжущего по разработанной технологии находятся на уровне зарубежных аналогов, используемых при производстве сухих строительных смесей и в составе самонивелиров. Марка получаемого высокопрочного гипсового вяжущего – Г10-Г22.

Уникальность предложенного технологического решения состоит в том, что в настоящее время технологии получения синтетического гипса из отработанной серной кислоты и перекристаллизации его в высокопрочное гипсовое вяжущее ни в Беларуси, ни в странах СНГ нет, что является отличительной особенностью, так как все производства по получению гипсовых вяжущих в этих странах базируются на природном гипсовом сырье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменков, М.И. Переработка синтетического гипса на α - CaSO_4 автоклавным способом / М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко // Труды БГТУ. – 2016. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С.21–24.

2. Высокопрочные гипсовые вяжущие – лучшая основа для производства сухих строительных смесей / Самарский гипсовый комбинат // Строительные материалы. – 2013. – № 11. – С. 25.