

УДК 666.942

РАЗЛОЖЕНИЕ ДОЛОМИТА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ И ЕГО КОНВЕРСИЯ НА ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

Д. М. КУЗЬМЕНКОВ¹*, А. А. САКОВИЧ², О. В. БЕЛАНОВИЧ²¹ ГП «НИИ строительных материалов», ул. Минина, 23, 220014 г. Минск, Беларусь.² УО «Белорусский государственный технологический университет», ул. Свердлова, 13а, 220006 г. Минск, Беларусь.

Представлены экспериментальные результаты по получению синтетического гипса путем разложения доломита серной кислотой и последующей его переработки методом химической дегидратации на полиминеральные гипсовые вяжущие. Установлены оптимальные параметры процесса разложения доломита. Прочность полиминерального гипсового вяжущего в 1-суточном возрасте 5–6, в 7-суточном 9–13, в 28-суточном 14–16 МПа.

Введение

Как известно, по сравнению с другими видами минеральных вяжущих (цемент, известь) производство гипсовых вяжущих характеризуется в ~5 раз меньшими энергетическими затратами, что указывает на необходимость расширения объема выпуска гипсовых вяжущих в Беларуси. В настоящее время их доля в общем объеме минеральных вяжущих веществ составляет лишь около 1%. Для сравнения в России эта величина составляет около 5%, а в Германии 25–27%. Такая ситуация сложилась из-за отсутствия запасов природного гипса и сложностью переработки фосфогипса, являющегося отходом ОАО «Гомельский химический завод». Все это диктует необходимость изыскания новых сырьевых материалов для расширения объемов производства малоэнергоёмких видов гипсовых вяжущих.

Постановка задачи исследования

Исходя из вышесказанного, представляется перспективным для условий Республики Беларусь разработка нового направления решения сырьевой проблемы для гипсовой промышленности. Оно состоит в сернокислотном разложении доломита с получением дигидрата сульфата кальция и побочного продукта – сульфата магния в виде раствора, либо эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который может быть использован в качестве компонента для производства сложномешанных минеральных удобрений, а также в качестве затворителя магнезиального вяжущего – цемента Сореля.

Хорошей предпосылкой, обосновывающей целесообразность развития такого направления, является по существу неограниченная сырьевая база доломита на ОАО «Доломит» (Витебская обл.) и относительно невысокая стоимость серной кислоты.

Ранее на кафедре «Химическая технология вяжущих материалов» БГТУ были выполнены исследования по получению синтетического гипса из мела путем его сернокислотного разложения с целью получения супергипса для стоматологических целей [1].

Технологический процесс производства полиминерального гипсового вяжущего из доломита и серной кислоты включает две основные стадии:

– структурно-управляемый синтез синтетического гипса сернокислотным разложением доломитовой муки;

– переработка полученного синтетического гипса на полиминеральное гипсовое вяжущее методом химической дегидратации, используя для этих целей водоотнимающую способность серной кислоты.

Цель работы – разработка технологических параметров синтеза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и процесса его химической дегидратации, вещественный состав которого будет изменяться в зависимости от соотношения применяемых реагентов, что в свою очередь позволит регулировать физико-механические свойства целевого продукта.

Материалы и методы испытаний

Для исследования использовали доломито-

* Автор, с которым следует вести переписку.

вую муку состава, мас. %: CaO – 30,1; MgO – 20,54; SiO_2 – 1,61; Al_2O_3 – 0,37; TiO_2 – 0,03; Fe_2O_3 – 0,33 (ГОСТ 14050–93); техническую серную кислоту ОАО «Нафтан» (ГОСТ 4204–77). Размер кристаллов определяли с помощью оптического микроскопа «Биолам». Термограммы исследуемых полиминеральных гипсовых вяжущих записывали на дериватографе Q-1500D в интервале температур 20–1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин. Образцы нагревались в воздушной атмосфере в открытых тиглях. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе D 8 Advance фирма Bruker (ФРГ).

Физико-механические свойства гипсовых вяжущих определяли по стандартным методикам в соответствии с ГОСТ 23789–79 «Вяжущие гипсовые. Методы испытаний».

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе было исследовано влияние порядка сливания исходных реагентов (серной кислоты и доломитовой суспензии) на размер кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

мешалки пропеллерного типа от 50 до 400 об/мин в суспензиях различной концентрации. Уменьшение частоты вращения ниже 50 об/мин приводит к затруднению перемешивания суспензии, реакция в данном случае протекает в объеме реактора неравномерно. Обнаружено, что при увеличении частоты вращения мешалки с 50 до 300 об/мин при прочих равных условиях осаждения увеличивается средний размер осаждаемых кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако дальнейшее увеличение скорости перемешивания ведет либо к незначительному уменьшению среднего размера образующихся кристаллов, либо не влияет на их величину.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод, что при увеличении интенсивности перемешивания суспензии до определенного предела (300 об/мин) облегчается доступ получаемого вещества к поверхности растущего кристалла, в результате чего скорость роста кристаллов увеличивается, что приводит к увеличению их среднего размера. Однако при дальнейшем увеличении частоты вращения мешалки скорость растворения «строительных блоков» с

Таблица 1. Влияние порядка смешивания реагентов на средний размер кристаллов дигидрата сульфата кальция

Порядок осаждения	Условия синтеза		Размер кристаллов, мкм	
	Концентрация H_2SO_4 , мас. %	Температура, °С	Длина	Ширина
Прямой (добавление серной кислоты к доломитовой суспензии)	28	70	11,7	7,4
	31	70	12,0	8,4
	33	70	14,9	9,2
Обратный (добавление в серную кислоту доломитовой суспензии)	28	70	10,9	6,7
	31	70	11,4	6,7
	33	70	14,6	9,0

Из таблицы видно, что при одинаковой температуре синтеза (70 °С) прямой порядок осаждения предпочтителен, так как в большинстве случаев приводит к образованию осаждаемых кристаллов дигидрата сульфата кальция большего размера, что может служить залогом повышенных прочностных свойств вяжущих на их основе.

Для определения концентрационных границ синтеза варьировали концентрацией серной кислоты в диапазоне 50–90% и вододоломитовым отношением в пределах 1:1, 2:1, 3:1. Поскольку массовая кристаллизация $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит в условиях, отдаленных от равновесия, то обе стадии кристаллизационного процесса (зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов) протекают одновременно. Поэтому критериями для оптимизации концентрационных параметров служили размер и форма осаждаемых кристаллов двуводного гипса. При концентрации серной кислоты более 33% скорость образования центров кристаллизации значительно превышает скорость роста кристаллов, что приводит к получению мелкокристаллического осадка, а, следовательно, невысокой прочности гипсового вяжущего.

При изучении влияния скорости перемешивания суспензии варьировали частотой вращения

поверхности растущего кристалла начинает превышать положительный эффект ускорения диффузионного подвода вещества, и скорость роста кристаллов снижается, т.к. идет разрушение кристаллов.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на крупность образующихся кристаллов дигидрата сульфата кальция варьировали температурой реакционной смеси от 40 до 90 °С. При температуре свыше 90 °С, начинается процесс дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием полугидрата сульфата кальция. Было установлено, что в зависимости от режима кристаллизации изменяется размер осаждаемых кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что отражается на прочности гипсовых вяжущих. Это может быть объяснено следующим образом.

При повышении температуры от 40 до 50 °С в системе $\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ происходит увеличение абсолютного пересыщения сульфата кальция на 0,05% из-за увеличения растворимости сульфата кальция при этих условиях. Несмотря на уменьшение вязкости и улучшение условий диффузии, увеличение растворимости приводит к ухудшению условий образования зародышей кристаллов в данной системе. При дальнейшем повышении температуры до 75 °С наблюдается уменьшение

абсолютного пересыщения раствора, образуется большее количество зародышей кристаллов. Вяжущее на основе такого полупродукта, которому характерно меньшее количество зародышей кристаллов и, соответственно, увеличение размеров кристаллов является более предпочтительным, поскольку это обеспечивает большую прочность материала.

Процесс химической дегидратации предварительно высушенного синтетического гипса вели, смешивая его с технической серной кислотой – купоросным маслом. Поскольку взаимодействие концентрированной серной кислоты с механической влагой синтетического гипса является экзотермическим процессом, то в реакторе температура повышалась до ~90 °С. Температура зависит от влажности исходного гипса и соотношения гипс/вода [2].

Часть серной кислоты, отработавшей в качестве водоотнимающего средства, остается в свободном виде в реакционной смеси. Процесс химической дегидратации проводили, варьируя нормой серной кислоты, которую добавляли в количестве от 0,3 до 1,3 по отношению к массе сухого гипса, что обеспечивало различный вещественный состав полиминерального гипсового вяжущего. Для ее нейтрализации использовался мел, вводимый с определенным избытком против стехиометрии. Вследствие большой экзотермии данной реакции температура в реакторе сначала повышалась до 100 °С, что приводило к удалению остатков механической влаги, после чего происходил дальнейший рост температуры, который вызывает частичное или полное удаление кристаллизационной воды из $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с образованием $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимого ангидрита. Время протекания процесса нейтрализации зависит от интенсивности перемешивания и соотношения реагентов.

Расчет вещественного состава образующегося полиминерального вяжущего вели с помощью разработанной методики, базирующейся на данных термогравиметрического и рентгенофазового анализов (табл. 2).

Из таблицы видно в односуточном возрасте прочность образцов изготовленных из синтезированных гипсовых вяжущих изменяется незначительно (с 4,9 до 6,5 МПа). Однако в дальнейшем соотношение указанных реагентов влияет более заметно. В 7-ми суточном возрасте эта разница

достигает 9,3–13,3 МПа. Из приведенных данных видно, что наибольшей прочностью обладают образцы, полученные при соотношении гипс : серная кислота : мел – 1:0,5:0,7.

Обращает на себя внимание то, что при химической дегидратации растворимый ангидрит образуется при значительно более низких температурах (около 100 °С) в то время, как при термическом обезвоживании CaSO_4 (AIII) при температуре около 350 °С.

Низкая температура образования растворимого ангидрита при химической дегидратации сульфата кальция, в сравнении с термическим обезвоживанием, объясняется тем, что теплота образования гидратов серной кислоты составляет 210 кДж/моль, а теплота образования ангидрита термическим методом 1320 кДж/моль, что примерно в 6 раз превышает затраты тепловой энергии.

Таким образом, метод химической дегидратации двухводного гипса обладает существенным преимуществом по сравнению с традиционными термическими методами получения гипсовых вяжущих. Прежде всего, за счет того, что отпадает необходимость подвода теплоты извне для осуществления процесса обезвоживания, поскольку эту роль выполняет эксергия, заключенная в серной кислоте.

Наличие в составе полиминерального гипсового вяжущего $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает в односуточном возрасте достаточную прочность, а дальнейший рост прочности достигается за счет гидратации ангидрита и последующих кристаллизационных процессов. Такой характер набора прочности полиминерального гипсового вяжущего делает его перспективным для устройства самонивелирующихся полов в жилищном строительстве. Такие полы выгодно отличаются от применяемых ныне в панельном домостроении цементно-песчаные смеси благодаря лучшим физико-механическим свойствам. А именно, пористая структура образующегося гипсового камня в результате твердения полиминерального гипсового вяжущего выполняет роль регулятора относительной влажности воздуха в жилом помещении, а также обеспечивает лучшие звукоизоляционные свойства, что в конечном итоге создает более благоприятные санитарно-гигиенические условия.

Таблица 2. Количественный состав полиминерального гипсового вяжущего

Массовое отношение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CaCO}_3$	Содержание солей, мас. %				Прочность (МПа) в возрасте, сут.			
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4 (растворим.)	CaCO_3	1	3	7	28
1:0,8:1	37,35	28,95	26,32	4,98	4,9	8,0	9,6	10,9
1:0,8:1	37,99	30,5	26,58	3,96	5,8	8,5	9,3	11,0
1:0,8:1	37,99	31,0	29,0	4,26	5,4	7,8	9,6	10,7
1:0,5:0,7	35,92	32,0	30,9	6,80	6,3	10,9	13,1	14,0
1:0,5:0,7	34,7	36,7	33,3	6,80	6,3	11,5	13,3	14,6
1:0,5:0,7	35,9	31,2	30,9	6,80	6,5	9,9	13,0	13,9

Выводы

Варьируя концентрацией серной кислоты, температурой реакционной среды и параметрами гидродинамической обстановки в реакторе можно осуществить структурно-управляемый синтез $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, разлагая доломит серной кислотой.

Установлена возможность образования растворимого ангидрита в составе полиминерального гипсового вяжущего при значительно более низких температурах по сравнению с термическими методами.

Обоснована перспективность применения по-

лиминерального гипсового вяжущего в качестве основного сырьевого компонента для изготовления сухих строительных смесей, предназначенных для устройства самонивелирующихся полов (подготовок под ламинат, линолеум).

Литература

1. Кузьменков, М.И. Получение синтетического дигидрата сульфата кальция для производства супергипса / М.И. Кузьменков, И.А. Богданович // Весті НАНБ. Сер. Хіміч. навук. – 2001. – № 4. – С. 117–122.
2. Мтибаа, М. Гипсовое вяжущее на основе фосфогипса Туниса: Дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / М. Мтибаа. – Белгород, 2009. – 199 с.

Kuzmenkov D. M., Sakovich A. A., and Belanovich O. V.

Decomposition of sulphuric acid dolomite with obtaining $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its conversion in gypsum binders.

The paper presents experimental results on obtaining synthetic gypsum by decomposing sulphuric acid dolomite followed by its chemical dehydration on polymineral gypsum binders. The optimal parameters have been determined for the process of dolomite decomposition. Strength of the polymineral gypsum binder is 5–6 MPa in the one-day ago; 9–13 in 7-day ago, and 14–16 MPa in the 28-day ago.

Поступила в редакцию 12.11.2012.

© Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович, О. В. Беланович, 2013.