

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 691.215.1:691.5:661.25

Кузьменков Дмитрий Михайлович

**Получение из доломита синтетического гипса
и конверсия его на гипсовые вяжущие**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Минск 2014

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» и научно-исследовательском и проектно-производственном республиканском унитарном предприятии «Институт НИИСМ»

Научный руководитель: **Сикевич Андрей Андреевич**,
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии вяжущих материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Левцкий Иван Адамович**,
заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;
Губская Алла Геннадьевна,
кандидат технических наук, старший научный сотрудник, заведующая научно-исследовательской лабораторией физической химии силикатов научно-исследовательского и проектно-производственного республиканского унитарного предприятия «Институт НИИСМ»

Оппонирующая организация **Белорусский национальный технический университет**

Защита состоится 23 сентября 2014 г. в 10.00 в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.02 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а. Тел./факс: (8-017) 327-62-35. E-mail: unibel.chtvm@tut.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 15 августа 2014 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор технических наук, доцент



Левданский А. Э.

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшей научно-технической задачей, стоящей перед промышленностью строительных материалов Республики Беларусь является снижение энергетических и материальных затрат на всех стадиях технологического процесса. В этой связи актуальным является увеличение доли малоэнергоемких вяжущих, к числу которых относятся гипсовые. Гипсовые материалы и изделия выгодно отличаются от других минеральных вяжущих не только в 4–5 раз меньшей энергоемкостью, но и тем, что по основным эксплуатационным показателям: трудоемкости изготовления, гигиеничности, эстетичности – не имеют конкурентов при использовании их внутри зданий различного назначения. Это обуславливает постоянный рост объема выпуска гипсовых вяжущих. В общем балансе вяжущих, например в ФРГ, доля гипсовых вяжущих составляет 25–27%, в США – 22%. В Республике Беларусь этот показатель из-за отсутствия природного гипса весьма низок – около 1%, поскольку производство строительного и высокопрочного гипса базируется на импортном сырье. Использование в качестве сырья накопившегося в отвалах свыше 20 млн. тонн фосфогипса на ОАО «Гомельский химический завод» является неконкурентоспособным из-за сложности технологического процесса по сравнению с импортным природным гипсом.

В связи с этим перспективным направлением может и должна стать технология разложения местного доломита месторождения «Руба» (Витебский р-н) с помощью серной кислоты с получением высококачественного синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и последующая его переработка в гипсовые вяжущие. При этом в виде побочного продукта будет получаться сульфат магния, предназначенный в качестве затворителя магнезиального цемента, компонента сложносмешанных минеральных удобрений, а также товарного продукта – эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Актуальность исследований, направленных на разработку технологических параметров получения синтетического гипса путем сернокислотного разложения доломита, является высокой, поскольку это позволяет получать таким образом малоэнергоемкие высококачественные мономинеральные и полиминеральные (многофазовые) гипсовые вяжущие. Это обеспечит не только импортозамещение природного гипса и гипсовых вяжущих, но и послужит базой для создания линейки новых перспективных материалов на их основе строительного, технического и медицинского назначений. Особое внимание уделено изучению роли химических добавок, участвующих в структурно-управляемом синтезе синтетического дигидрата сульфата кальция и его частичной или полной термической и малоэнергоемкой химической дегидратации с получением полиминеральных гипсовых вяжущих.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Диссертационная работа содержит научно обоснованные результаты теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов получения синтетического дигидрата сульфата кальция путем сернокислотного разложения доломита и последующей малозатратной конверсии его на мономинеральные и полиминеральные гипсовые вяжущие методами термической и химической дегидратации.

Связь работы с крупными программами и темами. Диссертационная работа является составной частью разрабатываемой на кафедре химической технологии вяжущих материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» технологии комплексной переработки доломита на минеральные вяжущие и технические продукты различного назначения. Научные исследования стимулировались финансовой поддержкой следующих заданий: «Разработка способов получения органоминеральных композиций строительного и специального назначения» в рамках ГКПНИ «Химические реагенты и материалы» (ГБ 26–132, № гос. регистрации 20062701, срок выполнения 2006–2010 гг.); «Провести исследование и разработать технологические параметры получения каустического доломита и магнезиального цемента на его основе с использованием сульфата магния (ХД 27–182, № гос. регистрации 2008152, срок выполнения 2007–2010 гг.); «Разработка состава и способов получения химических добавок для интенсификации технологических процессов производства строительных материалов», выполнявшегося в рамках ГПНИ «Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал» (ГБ 11–110, № гос. регистрации 20111569, срок выполнения 2011–2013 гг.); «Разработка состава и способов получения химических добавок для интенсификации технологических процессов производства строительных материалов», выполнявшегося в рамках ГПНИ «Строительные материалы и технологии» (ГБ 11–163, № гос. регистрации 20111582, срок выполнения 2011–2013 гг.); «Разработать технологический процесс переработки фосфогипса на гипсовые вяжущие» (зарубежный контракт, ХД 12–082, срок выполнения 2012 г.); «Структурно-управляемый синтез медицинского и высокопрочного гипса из синтетического сырья» (ГБ 14–114, № гос. регистрации 20141349, срок выполнения 2014–2015 гг.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь (постановление Совета Министров Республики Беларусь от 19 апреля 2010 г. № 585, п. 1.6 и п. 10.2), а также научному направлению кафедры химической технологии вяжущих материалов БГТУ.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является установление закономерностей влияния технологических параметров синтеза

двуводного сульфата кальция на свойства гипсовых вяжущих, получаемых из него методами термической и химической дегидратации, и разработка малоэнергоемких технологических процессов их получения.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

- исследовать влияние технологических параметров (концентрации реагентов, температуры реакционной среды и др.) и химических добавок на размер и габитус кристаллов синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и выявить взаимосвязь «режим синтеза – структура – свойства», позволяющую установить оптимальные условия процесса;

- разработать и исследовать процесс получения моно- и полиминеральных гипсовых вяжущих заданного фазового состава термической дегидратацией синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- синтезировать и исследовать высокопрочные гипсовые вяжущие полиминерального состава методом химической дегидратации синтетического гипса;

- провести опытные испытания на пилотной установке технологических процессов и разработать технологические схемы производства синтетического гипса и гипсовых вяжущих на его основе.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- установление взаимосвязи в ряду «параметры синтеза – структура – свойства» гипсовых вяжущих, полученных конверсией двуводного гипса, образующегося при сернокислотном разложении доломита, оптимизация режима его синтеза (вододоломитовое отношение 3:1, концентрация серной кислоты 22–24%, температура синтеза 65–75°C, прямой порядок сливания реагентов, введение в реакционную среду инициаторов кристаллизации), что обеспечивает получение гипсовых вяжущих с заданными размерами и габитусом кристаллов;

- разработка физико-химических основ низкотемпературного структурно-управляемого синтеза (100–105°C) моно- и полиминеральных гипсовых вяжущих, осуществляемого конверсией дигидрата сульфата кальция в растворе сульфата магния с получением целевого продукта, состав которого определяется количеством и соотношением $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 , вводимых в качестве инициаторов кристаллизации в реакционную смесь;

- установление взаимосвязи параметров брикетирования (давление 45–55 МПа, влажность 14–16%) порошкообразного синтетического гипса и последующей его автоклавной обработки (температура 115–125°C, давление 0,11–0,13 МПа, продолжительность автоклавирования 25–35 мин), структурой и свойствами получаемого из него высокопрочного гипсового вяжущего;

- разработка малоэнергоемкого способа химической дегидратации двуводного сульфата кальция за счет использования эксергии концентрированной серной кислоты, обеспечивающей экзотермию реакций образования ее гидратов, что снижает энергию Гиббса, затрачиваемую на отщепление кристаллизационной воды в 6 раз по сравнению с термическими методами обезвоживания.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании экспериментов и их проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций, научных докладов и заявок на изобретения, разработке нормативно-технической документации, проведении пилотных испытаний в научно-методическом учреждении БГУ «Республиканский центр проблем человека».

Диссертационная работа представляет собой законченный самостоятельный труд соискателя. Научный руководитель канд. техн. наук, доцент Сакович А. А. осуществлял общее научное руководство, определял направления исследований и принимал участие в интерпретации результатов работы. Соавторами публикаций являются сотрудники и студенты кафедры химической технологии вяжущих материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» и научно-исследовательской лаборатории вяжущих материалов ГП «Институт НИИСМ».

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на Международных научно-технических конференциях «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2009, 2012); Международных научно-технических конференциях «Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития» (Минск, 2009, 2013); 73-й и 78-й научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (Минск, 2009, 2014); Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, 2010); VII Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, 2011); Международном научном симпозиуме «Инновации в области применения гипса в строительстве» (Москва, 2012); Республиканском семинаре «Новые строительные технологии и материалы» (БелИСА, Минск, 2013).

Опубликованность результатов. По результатам исследований опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в научных рецензируемых журналах, 8 – в сборниках материалов и тезисов докладов научно-технических конференций; получены 3 патента Республики Беларусь, поданы 2 заявки на изобретения. Общий объем публикаций составляет 12,3 авторского листа.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников литературы и приложений. Объем диссертации составляет 123 страницы машинописного текста. Работа содержит 3 приложения, 47 иллюстраций и 19 таблиц. Список литературных источников включает 104 наименования, из которых 16 – авторские работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приводится критический анализ литературных и патентных источников, посвященных краткой характеристике гипсовых вяжущих, их отличительным свойствам и областям применения. Указывается на быстрый темп развития их производства в мире благодаря малой энергоемкости и высоким санитарно-гигиеническим качествам. Отмечается, что свойства гипсовых вяжущих, получаемых из природного сырья, в сильной степени зависят от его состава и свойств, что часто затрудняет из-за нестабильности состава достижение их высокого качества. Проанализированы сложности переработки техногенных гипсосодержащих продуктов из-за присутствия в них примесей, крайне негативно влияющих на технологический процесс и свойства целевого продукта.

Дано обоснование целесообразности и перспективности получения высококачественного синтетического двухводного гипса взамен импортируемого природного гипса, поскольку в Республике Беларусь имеются только глубокозалегающие запасы его (Бриневское месторождение, Петриковский р-н), добыча которых с экономической точки зрения является проблематичной. Наличие отечественного высококачественного карбонатного сырья (доломита, мела), а также относительно недорогой серной кислоты, производимой на ряде химических предприятий Беларуси, является веским основанием постановки и решения данной задачи.

Приводятся сведения о влиянии химических добавок, вводимых на стадии синтеза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обеспечивающих управление зарождением центров кристаллизации и их ростом, а также на стадии твердения гипсового вяжущего. Отмечается, что морфология получаемого синтетического гипса является залогом высококачественных гипсовых вяжущих, получаемых из него.

Отмечается, что наряду с традиционными мономинеральными гипсовыми вяжущими в последнее время стали производить получаемые смешением гипсовые вяжущие, состоящие как из полугидратных форм сульфата кальция, так и его безводной модификации. Такие полиминеральные (многофазные) гипсовые вяжущие по ряду показателей выгодно отличаются от мономинеральных. Указывается, что наряду с традиционными способами получения полиминеральных гипсовых вяжущих перспективным признается метод химической дегидратации, основанный на использовании водоотнимающей способности концентрированной серной кислоты.

На основании критического анализа литературных и патентных источников сформулирована цель диссертационной работы, состоящая в разработке технологического процесса получения синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и переработки его различными методами (термической дегидратацией, варкой в солевом

растворе, химической дегидратацией) с получением моно- и полиминеральных гипсовых вяжущих строительного, технического и медицинского назначений.

Во второй главе дана характеристики исходных сырьевых материалов для синтеза синтетического гипса и получения из него моно- и полиминеральных гипсовых вяжущих, описана методика проведения эксперимента и статистической обработки результатов исследований.

В качестве основных сырьевых материалов в работе использовали доломит месторождения «Руба» (Витебский р-н), серную кислоту трех видов: реактивной квалификации «ч», техническую и отработанную кислоту с производства волокна «Арселон» ОАО «СветлогорскХимволокно», мелкогранулированный мел производства ОАО «Белорусский цементный завод».

Таблица 1 – Химический состав доломита месторождения «Руба»

Наименование пробы	Содержание, мас. %						
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	П.П.П.	Примеси
Доломит верхнего уступа	5,02	28,20	19,37	1,68	0,8	43,61	1,63
Доломит нижнего уступа	1,31	30,28	19,7	0,85	0,64	46,07	1,32

Синтез дигидрата сульфата кальция вели в фарфоровом стакане вместимостью 1000 мл на лабораторной установке, включающей мешалку IKA RW20 digital, и лабораторную водяную баню ПЭ-4300. Частота вращения мешалки варьировалась в пределах 50–400 об/мин, температура – 40–90°C.

При выборе прямых и косвенных методов исследования, включая определение физико-химических характеристик получаемых продуктов (термогравиметрический анализ, рентгенофазовый метод, микрорентгеноспектральный анализ), исходили из того, чтобы достичь получение достоверных результатов экспериментов и тем самым обеспечить достижение поставленной цели.

В третьей главе приведены результаты исследований по разработке способов синтеза дигидрата сульфата кальция. Варьируя следующими технологическими параметрами: порядком сливания реагентов – доломитовой суспензии и раствора серной кислоты, концентрациями этих реагентов, интенсивностью перемешивания суспензии, температурой реакционной среды, а также видом и количеством химических добавок на размер и форму образующихся кристаллов CaSO₄ · 2H₂O, влияние указанных параметров оценивалось по техническим свойствам гипсового вяжущего, которые определялись по стандартным методикам.

Для осаждения CaSO₄ · 2H₂O по реакции CaCO₃ · MgCO₃ + 2H₂SO₄ = CaSO₄ · 2H₂O↓ + MgSO₄ + 2CO₂↑ использовалась серная кислота. Ее концентрация с учетом воды, содержавшейся в доломитовой суспензии, находилась в пределах 28–33 мас. %. Полученный осадок дигидрата сульфата каль-

ция двукратно промывали от остатков раствора сульфата магния, высушивали при температуре 80°C для удаления механической влаги в сушильном шкафу, а затем термическим методом производили дегидратацию при температуре 150°C в течение 2 ч с получением β -CaSO₄ · 0,5H₂O.

Установлено, что при одинаковой температуре синтеза, добавление серной кислоты в доломитовую суспензию (прямой порядок) предпочтительнее, т.к. приводит к увеличению среднего размера осаждаемых кристаллов CaSO₄ · 2H₂O, а прочность на сжатие образцов из вторичного гипса составляла 6,1–6,3 МПа.

На втором этапе работы исследовалось влияние вододоломитового отношения (В : Д) и фактической концентрации серной кислоты, образующейся за счет разбавления концентрированной H₂SO₄ водой, содержащейся в суспензии при прямом сливании реагентов (рисунок 1).

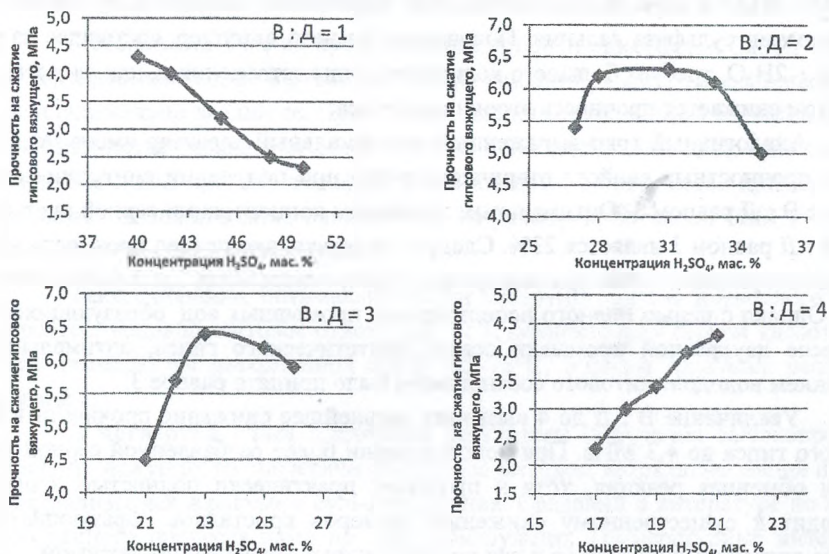


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при сжатии вторичного гипса от В : Д и концентрации H₂SO₄

Установление оптимального В : Д необходимо для определения кратности промывки кека синтетического гипса, чтобы обеспечить замкнутый водооборот в технологическом процессе. В высококонцентрированной реакционной среде при В : Д равном 1 с повышением концентрации серной кислоты с 40 до 50% почти линейно уменьшается прочность гипсового вяжущего с 4,3 до 2,3 МПа. Это связано со снижением реакционной способности H₂SO₄ по мере повышения ее концентрации, что обуславливает не только меньшую степень разложения доломита и, как следствие, снижение количества

образующегося $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и продукта его дегидратации, который приводит к повышению прочности гипсового камня, но и присутствием в вяжущем реликтового (неразложившегося) доломита, негативно влияющего на процесс гидратации и твердения гипсового вяжущего.

Увеличение $V : D$ до 2 ведет к снижению концентрации H_2SO_4 и тем самым обуславливает иной характер указанной зависимости. С увеличением концентрации с 27 до 31% происходит рост прочности с 5,4 до 6,3 МПа. Дальнейшее увеличение концентрации до 35% вызывает снижение прочности до 5 МПа, связанное с превышением скорости образования центров кристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ над скоростью роста его кристаллов, что приводит к образованию мелкокристаллического плохо фильтруемого осадка, поскольку существует достаточно четкая корреляция между размером и формой кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и образующимися после их перекристаллизации полугидратными формами сульфата кальция. Полученное из него вяжущее, состоящее из $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, требует большего количества воды затворения и, как следствие, при этом снижается прочность вторичного гипса.

Аналогичный ярко выраженный экстремальный характер имеет зависимость прочностных свойств вторичного гипса при получении синтетического гипса с $V : D$ равном 3. Оптимальным значением концентрации серной кислоты при $V : D$ равном 3 является 23%. Следует отметить, что предел прочности при сжатии вторичного гипса при вододоломитовых отношениях 2 и 3 мало отличается. Однако с целью полного использования промывных вод, образующихся в процессе двукратной промывки осадка синтетического гипса, оптимальным значением вододоломитового соотношения было принято равное 3.

Увеличение $V : D$ до 4 вызывает дальнейшее снижение прочности вторичного гипса до 4,3 МПа. При использовании более разбавленной серной кислоты обменная реакция, хотя и протекает практически полностью, однако приводит к существенному снижению размеров кристаллов образующегося осадка дигидрата сульфата кальция по сравнению с предыдущим режимом.

Исследование влияния температуры на синтез $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и прочностные свойства вяжущего, получаемого из него, позволило установить, что при температурном интервале 50–70°C достигается максимальная механическая прочность образцов. При этой температуре формируются преимущественно крупные пластинчатой формы кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2А). Увеличение температуры до 80°C приводит к образованию более мелких пластинчатых кристаллов, имеющих более рыхлую структуру, а следовательно большую удельную поверхность и, как следствие, большее значение водогипсового значения при затворении вяжущего, что приводит к снижению прочности образцов вторичного гипса.

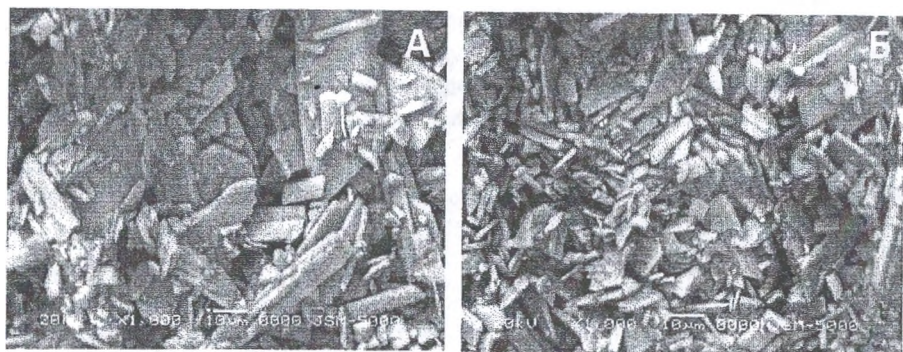


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированных при температуре: А – 70 °С, Б – 85 °С

Установлено, что на процесс формирования кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их перекристаллизацию в $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ влияют примеси, находящиеся в сырье и специально вводимые. При использовании отработанной серной кислоты с производства волокна «Арселон» ОАО «СветлогорскХимволокно» присутствующая в ней примесь терефталевой кислоты в количестве примерно 3% оказывает положительное влияние как на размер кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и на скорость их фильтрации.

Таким образом, оптимальными параметрами синтеза двухводного гипса являются: вододоломитовое отношение 3 : 1, концентрация серной кислоты 22–24%, температура реакционной среды 65–75°C, порядок сливания реагентов прямой.

В четвертой главе приведены результаты получения высокопрочных гипсовых вяжущих из синтетического гипса методом автоклавирования и перекристаллизацией в растворе сульфата магния. Сведений в литературе по изучению данного процесса нами не было обнаружено. Температурные интервалы термохимических превращений, которые претерпевает синтетический гипс, представлены на рисунке 3. На кривой ДТА в интервале 105–145°C регистрируется эффект, связанный с удалением 1,5 молекулы кристаллизационной воды. Второй эндотермический эффект с минимумом при 170°C обусловлен удалением 0,5 молекулы кристаллизационной воды, что хорошо согласуется с потерей массы, регистрируемой на кривой ТГ. Следует отметить, что температуры указанных эндозффектов на 15–20°C ниже, чем у природного гипса.

Это связано, по-видимому, с большей дисперсностью порошка синтетического гипса, а, следовательно, более высокой скоростью протекания топочимического процесса. Размытый относительно неглубокий эндотермический эффект с минимумом при 800°C соответствует разложению остатков реликтового

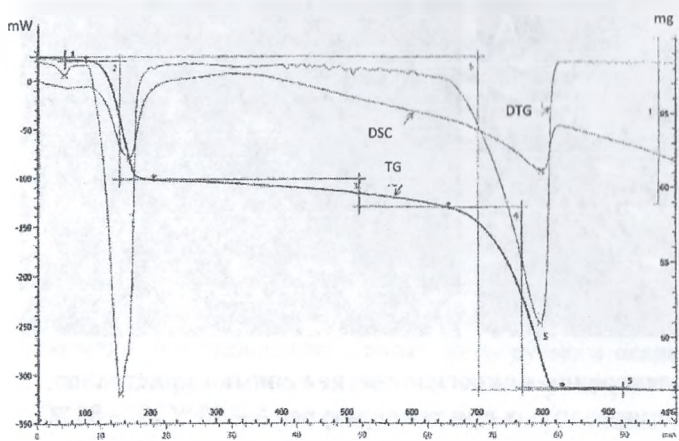


Рисунок 3 – Дериватограмма синтетического гипса, полученного серноокислотным разложением доломита

доломита, начинающегося с разложения $MgCO_3$ при $650^\circ C$ и заканчивающегося разложением $CaCO_3$ при $820^\circ C$.

Для разработки режима автоклавирования синтетического гипса изучено влияние удельного давления прессования его исходного порошка, температуры, давления и времени изотермической выдержки, а также параметров сушки высокопрочного гипса.

Порошок синтетического гипса влажностью 9–15% с удельной поверхностью около $2900 \text{ см}^2/\text{г}$ подвергался брикетированию в пресс-форме с получением дисков диаметром 20 и высотой 10 мм при удельном давлении 30–50 МПа. Функцией оптимизации параметров процесса служила прочность образцов, полученных из гипсового вяжущего, подвергнутого автоклавной обработке при давлении 0,10–0,13 МПа и соответственно температуре в интервале $100\text{--}130^\circ C$ (рисунок 4).

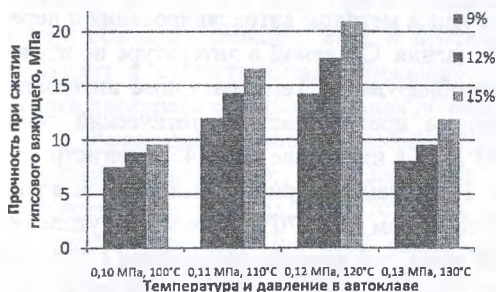


Рисунок 4 – Влияние влажности синтетического гипса на механическую прочность гипсового вяжущего

Из рисунка видно, что характер влияния влажности на свойства высокопрочного гипса сохраняется независимо от режима гидротермальной обработки. А именно, наибольшая прочность достигается на образцах брикетированного синтетического гипса, имевшего адсорбированную влажность 15%. С увеличением давления прессования с 30 до 50 МПа прочность на сжатие образцов,

полученных из высокопрочного гипса, всегда повышается независимо от режима автоклавирования. Это связано с тем, что выделившиеся 1,5 моля H_2O в капельно-жидком состоянии способствуют формированию более крупных кристаллов.

Исследование режимов гидротермальной обработки позволило установить определенные зависимости между длительностью обработки, давлением пара в автоклаве, температурой и содержанием кристаллизационной воды в продукте, с одной стороны, и свойствами образующегося гипсового вяжущего, с другой (таблица 2).

При увеличении давления в автоклаве с 0,10 до 0,12 МПа и соответственно температуры со 100 до 120°C прочность образцов возрастает в 2–3,7 раза ростом усилия прессования брикетов. Более высокие прочностные свойства гипсового вяжущего из синтетического гипса связаны с более однородной микроструктурой брикета, сформированной кристаллами

размером 10–50 мкм, расположенными хаотично в объеме, образуя спутанно-волоконистую структуру (рисунок 5).

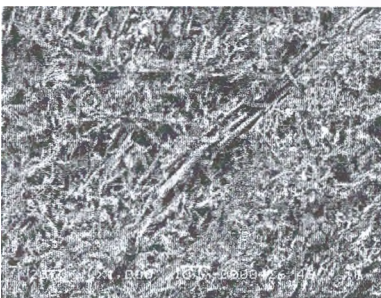


Рисунок 5 – Электронно-микроскопические снимки скола брикета синтетического гипса при $\times 1000$

ном из образцов не был обнаружен растворимый ангидрит, хотя образование его было вполне вероятным, однако высокая реакционная способность к присоединению воды приводила к его быстрой гидратации и превращению в полуводный гипс.

Таблица 2 – Зависимость прочности гипсового вяжущего от режима автоклавирования

Давление насыщенного пара, МПа	Температура, °C	Время выдержки, мин	Предел прочности при сжатии вяжущего в суточном возрасте, МПа
1,5	150	80	3,1
1,5	130	70	5,9
1,5	120	60	6,6
1,5	110	40	7,1
1,3	110	50	9,8
1,3	100	30	11,6
1,2	140	45	15,9
1,2	130	30	17,8
1,2	120	30	20,6
1,2	100	30	18,0

Фазовый состав готового продукта, установленный рентгенографически, представлен в основном α -CaSO₄ · 0,5H₂O, CaSO₄ · 2H₂O, а также небольшим количеством реликтового доломита и минеральных примесей, содержащихся в нем (рисунок 6).

С этим согласуются результаты определения его элементного состава. Ни в од-

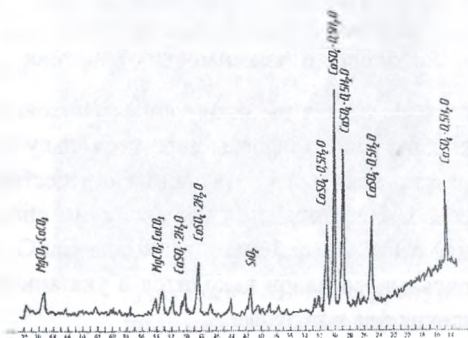


Рисунок 6 – Рентгенограмма образца высокопрочного вяжущего

Анализ результатов автоклавной обработки брикетов синтетического гипса показывает, что оптимальными параметрами процесса являются: давление в автоклаве 0,10–0,13 МПа, время изотермической выдержки 25–35 мин, температура запаривания 115–125°C.

В этой главе приведены также результаты по разработке способа получения высокопрочного гипсового вяжущего перекристаллизацией $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворе MgSO_4 . Выбор указанной жидкой среды был обусловлен тем, что в процессе сернокислотного разложения доломита раствор MgSO_4 образуется в качестве маточника по выше приведенной реакции. С целью интенсификации процесса перекристаллизации в пульпу вводились инициаторы кристаллизации целевого продукта в количестве 1–5% от массы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Используя в качестве центров кристаллизации $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 (AIII) или их смесь в процессе перекристаллизации при температуре 100–105°C получаются либо мономинеральные гипсовые вяжущие, состав которых идентичен затравочным кристаллам, либо полиминеральные, фазовый состав которых количественно соответствует вещественному составу инициаторов кристаллизации (рисунок 7).

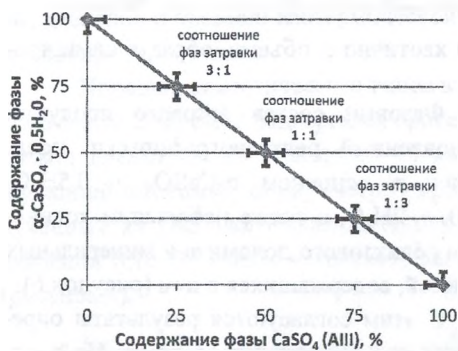


Рисунок 7 – Фазовый состав полиминерального гипсового вяжущего в зависимости от состава

Количественный состав полиминеральных гипсовых вяжущих рассчитывался по их дериватограммам в сочетании с результатами рентгенофазового анализа. Обращает на себя внимание очень хорошее совпадение расчетного минералогического состава гипсового вяжущего, получаемого таким образом с экспериментальными данными. При этом экспериментально установлено, что скорость конверсии гипса в $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ почти в 2 раза выше, чем в растворимый ангидрит. Такой структурно-управляемый синтез высокопрочных гипсовых вяжущих характеризуется простотой аппаратного оформления, поскольку процесс синтеза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его перекристаллизация в маточнике осуществляется в одном аппарате. Свойства гипсовых вяжущих, полученных таким способом соответствуют маркам от Г8–12 для $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ до Г20 для CaSO_4 (AIII), значения прочности полиминеральных составов находится в указанном диапазоне в зависимости от соотношения фаз в затравке.

Пятая глава посвящена разработке технологического процесса получения полиминерального гипсового вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом химической дегидратации, основанном на использовании водоотни-

мающего свойства концентрированной серной кислоты. Теоретической основой осуществления кристаллизации CaSO_4 из сернокислых растворов концентрацией 0–60% H_2SO_4 при температуре 0–110°C является диаграмма равновесных взаимопереходов стабильных и метастабильных фаз сульфата кальция в растворе H_2SO_4 при разной температуре. Из диаграммы следует, что $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с правилом ступеней Оствальда переходит в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а затем в CaSO_4 .

Было исследовано влияние нормы серной кислоты на процесс дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также количество CaCO_3 , расходуемого на нейтрализацию ее избыточного количества. За функцию оптимизации принимали прочностные характеристики получаемого гипсового вяжущего (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние соотношения реагентов на свойства гипсового вяжущего

Массовое соотношение синтетического гипс : H_2SO_4 : мел	В/Т	Предел прочности при сжатии вяжущего (МПа), в возрасте, сут			
		1	3	7	28
1 : 1,3 : 1,5	0,58	1,9	5,2	8,1	11,4
1 : 1,2 : 1,4	0,58	2,0	4,9	8,3	11,5
1 : 1,1 : 1,3	0,56	2,1	4,6	9,4	11,8
1 : 1 : 1,2	0,56	2,4	6,9	10,3	13,1
1 : 0,9 : 1,1	0,56	2,3	6,8	9,8	12,3
1 : 0,8 : 1	0,54	2,4	8,0	11,1	14,0
1 : 0,7 : 0,9	0,54	2,1	4,8	8,0	11,8
1 : 0,6 : 0,8	0,54	1,8	4,9	8,2	11,3
1 : 0,5 : 0,7	0,54	1,7	4,4	9,3	12,4
1 : 0,4 : 0,6	0,54	1,8	3,5	8,2	10,9
1 : 0,3 : 0,5	0,54	0,8	3,0	6,9	9,1

результате его гидратации и твердения (рисунок 8).

Эта особенность состоит в наличии сростков, образованных кристаллами ангидрита, что согласуется с литературными данными, установленными при получении ангидрита сернокислотным разложением молотого известняка.

Для установления количественного состава полиминеральных гипсовых вяжущих использовали термогравиметрию и РФА. Анализ дериватограмм и рентгенограмм показал, что

Из таблицы 3 видно, что наибольшими прочностными свойствами обладает вяжущее, полученное из смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – H_2SO_4 – CaCO_3 , взятых в отношении 1 : 0,8 : 1.

Обращает на себя внимание характерная особенность микроструктуры полиминерального гипсового вяжущего и вторичного гипса, полученного в



Рисунок 8 – Микроструктура полиминерального гипсового вяжущего, полученного методом химической дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при $\times 500$

количественное значение кристаллических фаз в полиминеральном гипсовом вяжущем зависит от соотношения исходных реагентов (таблица 4). Относительно низкая температура (350°C) начала отщепления 0,5 H₂O из β-полугидрата сульфата кальция обусловлена двумя причинами. Первая состоит в том, что в условиях термографирования тонкодисперсного порошка диффузионные торможения на пути удаления паров воды минимальны. Другая, более существенная, носит термодинамический характер. При термическом способе получения из гипсового щебня ангидритового вяжущего во вращающихся печах затрачивается теплота в количестве 1320 кДж/моль не только на подавление эндотермии реакции β-CaSO₄ · 0,5H₂O → CaSO₄ + 0,5H₂O, но и нагрев всей соли. В случае химической дегидратации эксергия серной кислоты расходуется только на самую эндотермическую реакцию, и эта величина в 6 раз меньше – 210 кДж/моль. Эта величина соответствует энергии образования гидратов серной кислоты.

Таблица 4 – Количественный состав полиминерального гипсового вяжущего

Массовое отношение CaSO ₄ · 2H ₂ O : H ₂ SO ₄ : CaCO ₃	Адсорбиро- ванная влага, %	Содержание, мас. %			
		β-CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	Растворимый CaSO ₄ (АIII)	CaSO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃
1 : 1,3 : 1,5	1	15	44	24	16
1 : 0,8 : 1	1,5	20	48	15	15,5
1 : 0,3 : 0,5	2	5	50	25	18

Шестая глава посвящена результатам апробации разработанных технологических процессов на пилотной установке научно-методического учреждения БГУ «Республиканский центр проблем человека», включающих получение синтетического гипса и переработку его на полиминеральное гипсовое вяжущее. Получение синтетического гипса вели в реакторе объемом 100 л, снабженным перемешивающим устройством, представляющим собой мешалку рамного типа. В реакторе готовилась доломитовая суспензия с В : Д равным 3, затем порционно из мерника в реактор подавалась серная кислота с концентрацией 94,6%. Температура в реакторе поднималась до 65°C. Полученная суспензия направлялась на фильтрацию в нутч-фильтр. Кек CaSO₄ · 2H₂O с влажностью 14% направляли на смешение с серной кислотой в течение 15 минут в смеситель, после чего добавлялось расчетное количество мелкогранулированного мела с последующим перемешиванием в течение 5 мин. Полученный порошкообразный продукт с влажностью 3% подвергался помолу в шаровой мельнице, а затем испытывался по стандартной методике на важнейшие качественные показатели – сроки схватывания, механическую прочность, водостойкость. Значения этих показателей находились в пределах установленных экспериментально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы

1. На основании проведенного анализа литературных и патентных источников сделан вывод о целесообразности производства гипсовых вяжущих благодаря их малой энергоемкости, для чего в качестве сырья наряду с природным гипсом вовлекается высококачественный синтетический, получаемый из природных карбонатов кальция и серной кислоты. Дано обоснование целесообразности использования для этих целей ранее неиспользовавшегося доломита путем его сернокислотного разложения с одновременным получением как синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и эпсомита $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [13].

2. Установлены закономерности влияния на процесс разложения доломита серной кислотой технологических параметров, эффективность действия которых убывает в ряду: вододоломитовое отношение (3 : 1), концентрация серной кислоты (22–24%), температура синтеза (65–75°C), прямой порядок сливания реагентов, наличие инициаторов кристаллизации, что позволяет получать высококачественный синтетический гипс с заданными размером и габитусом кристаллов, обеспечивающие высокие прочностные свойства гипсовых вяжущих [5].

3. Разработаны физико-химические основы низкотемпературного (100–105°C) структурно-управляемого синтеза, осуществляемого конверсией синтетического гипса в 25%-ном растворе MgSO_4 на затравочных кристаллах с получением целевых продуктов, минералогический состав которых определяется количеством затравки $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 и их соотношением. Стимулирующее действие порошкообразной кристаллической затравки CaSO_4 (AIII) обеспечивает образование растворимого ангидрита в водно-солевом растворе при температуре в 3,5 раза более низкой, чем при термическом способе его получения [2, 3].

4. Установлена взаимосвязь между параметрами брикетирования (влажность 14–16%, давление 45–55 МПа) порошкообразного синтетического гипса и последующей его автоклавной обработки под давлением 0,11–0,13 МПа со структурой и свойствами получаемого из него высокопрочного гипсового вяжущего [11].

5. Разработан процесс низкотемпературной химической дегидратации дигидрата сульфата кальция серной кислотой, основанный на использовании ее эксергии, обеспечивающей экзотермию реакции образования гидратов $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, что снижает энергию Гиббса отщепления кристаллизационной воды в 6 раз по сравнению с термическими методами обезвоживания, с получе-

нием полиминерального гипсового вяжущего, состоящего преимущественно из $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и растворимого ангидрита [1, 14].

6. Разработаны технологические схемы производства малоэнергоемких гипсовых вяжущих из местных доломита и серной кислоты методами термической и химической дегидратации синтетического гипса с получением гипсовых вяжущих прочностью на сжатие в пределах 8–20 МПа, апробация основных технологических стадий на пилотных установках, что открывает перспективу создания в Республике Беларусь линейки высококачественных импортозамещающих строительных материалов [9, 10].

Рекомендации по практическому использованию

Результаты лабораторных исследований и опытных испытаний технологического процесса получения синтетического гипса и переработки его на мономинеральные и полиминеральные гипсовые вяжущие методом химической дегидратации и структурно-управляемой конверсией его в высококачественный продукт показали возможность и целесообразность организации производства этих строительных материалов с целью частичного импортозамещения и расширения линейки современных отделочных материалов. Разработанные малоэнергоемкие технологические процессы обеспечивают выпуск высококачественных моно- или полиминеральных гипсовых вяжущих, стоимость которых по сравнению с импортируемыми зарубежными аналогами на 35–50% ниже.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в рецензируемых журналах

1. Кузьменков, Д. М. Разложение доломита серной кислотой с получением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и его конверсия на гипсовые вяжущие / Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2013. – Т. 18, № 1. – С. 52–55.

2. Сакович, А. А. Получение из доломита и серной кислоты синтетического гипса и перекристаллизация его в $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в растворе сульфата магния / А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков // *Строительные материалы*. – 2014. – № 8. – С. 80–83.

3. Кузьменков, Д. М. Синтез $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и перекристаллизация его в $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ / Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович // *Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 3. – С. 18–21.

Материалы конференций

4. Кузьменков, М. И. Получение синтетического гипса и переработка его на полиминеральное гипсовое вяжущее методом химической дегидратации / М. И. Кузьменков, А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков // *Инновации в области применения гипса в строительстве: материалы Междунар. науч. симп., Москва, 31 мая – 1 июня 2012 г.* / Мос. гос. строит. ун-т. – М., 2012. – С. 46–49.

5. Сакович, А. А. Синтетический гипс из доломита / А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков // *Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–28 нояб. 2009 г.* / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – С. 102–107.

6. Сакович, А. А. Пути импортзамещения гипсосодержащих материалов / А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 нояб. 2009 г.: в 2 ч.* / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2009. – Ч. 1. – С. 297–301.

7. Кузьменков, Д. М. Структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция / Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович // *Ресурсо- и энергосберегательные технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г.* / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2010. – С. 42–46.

8. Кузьменков, Д. М. Переработка доломита на высококачественное гипсовое вяжущее и сульфат магния / Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы их развития : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 27–29 нояб. 2013 г. / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2013. – С. 24–28.

9. Кузьменков, Д. М. Технология получения полиминерального гипсового вяжущего из доломита и серной кислоты / Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович, О. В. Беланович // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 нояб. 2012 г.: в 2 ч. / Беларус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2012. – Ч. 1. – С. 19–24.

10. Сакович, А. А. Разработка технологии получения гипса из синтетического сырья / А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков, О. Е. Хотянович // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы IX Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 20–21 окт. 2011 г. / Гродн. гос. ун-т; редкол.: А. И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 2011. – С. 70–74.

Тезисы докладов

11. Кузьменков, Д. М. Получение и исследование высокопрочных гипсовых вяжущих из синтетического гипса / Д. М. Кузьменков // тез. докл. 78-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 3–13 февр. 2014 г. / отв. за издание И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 62.

Патенты

12. Способ получения магниезиального вяжущего из дробленого доломита: пат. 14642 Респ. Беларусь, МПК С 04 В 9/20 / В. С. Новиков, Д. И. Волоткович, Е. В. Пракопчик, Я. В. Габрусева, Т. В. Грицкевич, Д. М. Кузьменков, М. И. Кузьменков; заявитель ГП «Институт НИИСМ». – № а 20100288; заявл. 26.02.10; опубл. 05.04.11 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 4. – С. 97.

13. Способ получения гипса и сульфата магния из доломита: пат. 16420 Респ. Беларусь, МПК С 01 F 11/46, С 01 F 5/40 / А. А. Сакович, Д. М. Кузьменков, Н. М. Шалухо, И. А. Богданович; заявитель Беларус. гос. технол. ун-т. – № а 20110682; заявл. 17.05.11; опубл. 25.06.12 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 5 – С. 75.

14. Способ получения гипсового вяжущего: пат. 17835 Респ. Беларусь, МПК С 04 В 11/26 / М. И. Кузьменков, Н. Г. Стародубенко, А. А. Сакович,

Д. М. Кузьменков, Н. А. Дубовик; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20120105; заявл. 25.01.12; опубл. 26.09.13 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2013. – № 6 – С. 94.

Заявки на изобретение

15. Способ получения α -полугидрата сульфата кальция: заявка на изобретение № а 20131119, МПК С 04 В 11/02 / М. И. Кузьменков, Н. Г. Стародубенко, Ю. В. Дубчук, Д. М. Кузьменков; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т.; заявл. 27.09.13.

16. Способ получения полиминерального гипсового вяжущего: заявка на изобретение № а 20140320, МПК С 04 В 11/02 / Н. Г. Стародубенко, Д. М. Кузьменков, А. А. Сакович, А. В. Куксачева; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т.; заявл. 12.06.14.



Кузьмянкоў Дзмітрый Міхайлавіч

Атрыманне з даламіту сінтэтычнага гіпсу і канверсія яго на гіпсавыя вяжучыя

Ключавыя словы: даламіт, серная кіслата, сінтэтычны гіпс, монамінеральныя і полімінеральныя гіпсавыя вяжучыя, структурна-кіраваны сінтэз, крышталізацыя, паўводны гіпс, ангідрыт, гідратацыя, дэгідратацыя, цвярдзенне, аўтаклаў, уласцівасці, тэхналагічны працэс.

Мэта працы – вызначэнне заканамернасцяў уплыву тэхналагічных параметраў сінтэзу двухводнага сульфату кальцыя на ўласцівасці гіпсавых вяжучых, якія атрымліваюцца з яго метадамі тэрмічнай і хімічнай дэгідратацыі, і распрацоўка малаэнергаёмістых тэхналагічных працэсаў іх атрымання.

Метады даследавання – тэрмагравіметрычны і рэнтгенафазавы аналіз, сканавальная электронная мікраскапія, электронны зондавы мікрааналіз.

Вызначаны тэхналагічныя параметры сінтэзу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раскладаннем сернай кіслатой даламітавай мукі і ўсталявана, што эфектыўнасць дзеяння тэхналагічных параметраў на якасць мэтавага прадукту, што характарызуецца памерам і марфалогіяй крышталяў пры аднолькавай працягласці сінтэзу (55–65 хв.), размяшчаецца ў радзе: водадаламітавае дачыненне (3 : 1), канцэнтрацыя сернай кіслаты (22–24%), тэмпература сінтэзу (65–75°C), парадак злівання рэагентаў (прамы), наяўнасць крышталічнай затраўкі.

Распрацаваны малаэнергаёмісты працэс атрымання высокатрывалых монамінеральных гіпсавых вяжучых, якія складаюцца з $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ці растваральнага ангідрыту CaSO_4 (AIII), шляхам структурна-кіраванага працэсу дэгідратацыі ў солевым раствору MgSO_4 трываласцю ў межах 10–12 МПа. Увядзенне ў рэакцыйную сістэму $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ затравочных крышталяў $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і CaSO_4 забяспечвае атрыманне полімінеральнага гіпсавага вяжучага, склад якога ідэнтычны сумесі затравочных крышталяў.

Метадам хімічнай дэгідратацыі $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, заснаваным на выкарыстанні эксэргіі H_2SO_4 з прычыны экзатэрмічнай рэакцыі атрымання яе гідратаў і, як вынік, павышэння тэмпературы, адбываецца рэгуляваны працэс частковага ці поўнага адшчаплення крышталізацыйнай вады з атрыманнем $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і CaSO_4 (AIII).

Распрацаваны параметры працэсу і тэхналагічныя схемы вытворчасці сінтэтычнага гіпсу і перапрацоўкі яго на будаўнічы і медыцынскі гіпс, высокатрывалае гіпсавае вяжучае метадам хімічнай дэгідратацыі, перакрышталізацыяй у солевым раствору і аўтаклаваннем.

Вобласць ужывання вынікаў дысертацыі – прамысловасць будаўнічых матэрыялаў.

РЕЗЮМЕ

Кузьменков Дмитрий Михайлович

Получение из доломита синтетического гипса и конверсия его на гипсовые вяжущие

Ключевые слова: доломит, серная кислота, синтетический гипс, мономинеральные и полиминеральные гипсовые вяжущие, структурно-управляемый синтез, кристаллизация, полуводный гипс, ангидрит, гидратация, дегидратация, твердение, автоклав, свойства, технологический процесс.

Цель работы – установление закономерностей влияния технологических параметров синтеза двуводного сульфата кальция на свойства гипсовых вяжущих, получаемых из него методами термической и химической дегидратации и разработка малоэнергоёмких технологических процессов их получения.

Методы исследования – термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, электронный зондовый микроанализ.

Определены технологические параметры синтеза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разложением серной кислотой доломитовой муки и установлено, что эффективность действия технологических параметров на качество целевого продукта, характеризующееся размером и морфологией кристаллов при одинаковой продолжительности синтеза (55–65 мин), располагается в ряду: вододоломитовое отношение (3 : 1), концентрация серной кислоты (22–24%), температура синтеза (65–75°C), порядок сливания реагентов (прямой), наличие затравочных кристаллов.

Разработан малоэнергоёмкий процесс получения высокопрочных мономинеральных гипсовых вяжущих, состоящих из $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ или растворимого ангидрита CaSO_4 (AIII), путем структурно-управляемого процесса дегидратации в солевом растворе MgSO_4 прочностью в пределах 10–12 МПа. Введение в реакционную систему $\text{CaSO}_4\text{--MgSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ затравочных кристаллов $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 обеспечивает получение полиминерального гипсового вяжущего, состав которого идентичен смеси затравочных кристаллов.

Методом химической дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основанном на использовании эксергии H_2SO_4 вследствие экзотермической реакции образования ее гидратов и, как следствие, повышении температуры, происходит регулируемый процесс частичного или полного отщепления кристаллизационной воды с образованием $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CaSO_4 (AIII).

Разработаны параметры процесса и технологические схемы производства синтетического гипса и переработки его на строительный и медицинский гипс, высокопрочное гипсовое вяжущее методом химической дегидратации, перекристаллизацией в солевом растворе и штоклавированием.

Область применения результатов диссертации – промышленность строительных материалов.

SUMMARY

Kuzmenkov Dmitri M.

Production of synthetic gypsum from dolomite and its conversion into gypsum binders

Key words: dolomite, sulphuric acid, synthetic gypsum, monomineral and polymineral gypsum binding materials, structurally controlled synthesis, crystallization, dried gypsum, anhydrous gypsum, hydration, dehydration, hardening, autoclave press, properties, engineering process.

The paper aims both at determining influence patterns of technological parameters of calcium sulfate dehydrate synthesis on the properties of gypsum binders produced by means of thermal – chemical dehydration and developing of small power-intensive engineering processes of their production.

Research methods – thermal gravimetric analysis, X-ray phase analysis, scanning electron microscope investigation, and electron probe analysis.

There have been determined synthesis parameters of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by sulphuric acid decomposing of dolomite powder and found out the effectiveness of technological parameters influence on desired product quality being characterized by the size and crystal morphology under the same synthesis duration (55–65 min), ranges: water dolomite proportion (3 : 1), sulfuric acid strength (22–24%), synthesis temperature (65–75°C), sequence of reagents mixing (direct), availability of crystal seed.

There have been developed engineering production process for high-strength monomineral gypsum binders being composed of $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ or soluble anhydrate CaSO_4 (AIII) by means of structurally directed process of dehydration in salt liquid MgSO_4 with strength ranging 10–12 MPas. Introduction of crystal seed $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 into recreation system $\text{CaSO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ provides production of polymineral gypsum binder with composition identical to that of crystal seeds.

Regulated process of partial or full separation of combined water generating $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 (AIII) take place due to the rise of temperature within the process of chemical dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based on the use of H_2SO_4 energy resulted from exothermal reaction of its hydrates production.

There have been worked out process parameters and technological schemes for gypsum production and its processing into building gypsum, medical gypsum as well as high-strength gypsum binder by means of chemical dehydration, backboiling in salt liquid and autoclave treatment.

Application domain of paper results – building material industry.

Научное издание

Кузьменков Дмитрий Михайлович

**Получение из доломита синтетического гипса
и конверсия его на гипсовые вяжущие**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности
05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Ответственный за выпуск Д. М. Кузьменков

Подписано в печать 12.08.2014. Формат 60×84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Гарнитуры Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,5.

Тираж 60 экз. Заказ 325.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя,

изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014.

ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.