

## ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ – ПРОИЗВОДСТВУ



УДК 666.91

М.И. КУЗЬМЕНКОВ, Д.М. КУЗЬМЕНКОВ, В.И. ВОВК

### ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ЕГО НА СТРОИТЕЛЬНЫЙ ГИПС

Показано, что при дроблении известняка на известковых, сахарных и содовых заводах образуется не эффективно используемый отсев (фракция менее 40 мм) в качестве одного из сырьевых компонентов для получения синтетического гипса. В Белорусском государственном технологическом университете изучено влияние важнейших технологических параметров (концентрация кислоты, соотношение реагентов, температуры, гидродинамической обстановки в реакторе и др.). Результаты системных исследований были положены в основу исходных данных для проектирования технологической линии мощностью 7 тыс. т гипса в год с участием фирмы Sultrade Praha, spol. s r.o. (Чехия), обеспечивающей поставку оборудования и ввод его в эксплуатацию. Приведена технологическая схема производства, включающая синтез  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в каскаде реакторов, сгущение осадка гипса, фильтрацию пульпы в непрерывно работающей центрифуге.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** серная кислота, гипс, дробление, помол, известняк, реактор, сгуститель, роторный кальцинатор.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-742-10-101-108

Двуводный сульфат кальция в виде природного минерала достаточно широко распространен в природе и нашел применение прежде всего в гипсовой промышленности. Из него получают различные виды гипсовых вяжущих – от строительного гипса до высокопрочного гипсового вяжущего, в том числе и супергипс для стоматологических целей. Одним из главных показателей гипсовых вяжущих являются прочностные свойства, которые колеблются от 4 до 40 МПа. Кроме того, двуводный гипс в значительных количествах используется в качестве регулятора сроков схватывания при производстве портландцемента и входит в состав сырьевой смеси при получении газосиликатных блоков по литевой технологии.

Примерно половина природного гипса добывается открытым способом в карьерах, что удешевляет его стоимость, остальное количество – шахтным

© Кузьменков М.И., Кузьменков Д.М., Вовк В.И., 2020

способом [1–3]. По этой причине и малым энергозатратам гипсовые вяжущие, по сравнению с другими минеральными вяжущими (портландцемент, известь), привлекательны с коммерческой точки зрения. В силу вышеизложенного гипсовые вяжущие в технически развитых странах занимают 20–25 % в общем балансе минеральных вяжущих. Поскольку в Беларуси запасов природного гипса нет, а потребность в нем покрывается за счет импортного, перспективным является производство синтетического гипса, сырьем для которого служат природные карбонаты – отсев известняка (отходы сахарных заводов и ОАО «Белорусский металлургический завод») и отработанная серная кислота, образующаяся при производстве жаростойкого волокна «Арселон» на ОАО «СветлогорскХимволокно» [4]. Если в природном гипсовом камне габитус кристаллов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не регулируемый, то при синтезе синтетического гипса можно управлять его структурой, а следовательно, и свойствами [5–7].

При дроблении известняка для последующего обжига в шахтных печах с получением извести на четырех сахарных заводах Беларуси и ОАО «Белорусский металлургический завод (БМЗ)» образуется отсев (фракция менее 40 мм), который практически не имеет применения. Учитывая хорошие физические свойства – низкую влажность и достаточно высокое содержание основного вещества, отсев может быть пригоден в качестве карбонатного компонента при производстве синтетического гипса.

Территориальная близость ОАО «БМЗ» и ОАО «СветлогорскХимволокно» служит хорошей предпосылкой для организации производства синтетического гипса из техногенных продуктов. На предприятиях образуется около 10 000 т 53%-й серной кислоты в пересчете на 100%-ю. Несмотря на содержание небольшого количества органических примесей (терефталевой кислоты), повторное ее использование невозможно, поэтому ее вынуждены нейтрализовать содой, что требует значительного количества денежных средств на уплату экологического налога. В связи с этим был поставлен вопрос о переработке данной кислоты в полезный продукт.

Основанием для разработки исходных данных при проектировании производства гипсового вяжущего на основе карбоната кальция и серной кислоты стали сведения, полученные из анализа литературных и патентных источников, и результаты научно-исследовательских работ, выполненных на кафедре «Химическая технология вяжущих материалов» Белорусского государственного технологического университета.

Разработка технологий производилась в соответствии с концепцией перспективного развития ОАО «СветлогорскХимволокно», направленной на расширение ассортимента выпускаемой продукции, обеспечивающей импортозамещение ввозимых из-за рубежа гипсовых вяжущих. Импортные из Польши, Турции, России гипсовые вяжущие в виде полугидрата сульфата кальция применяются для изготовления строительных изделий всех видов и при производстве строительных работ, а также для изготовления форм и моделей в фарфорофаянсовой, керамической и других отраслях промышленности, в медицине и пр.

Анализ литературных и патентных источников показывает, что основное количество исследований, посвященное гипсовой тематике, касается

добычи, переработки природного гипсового камня на различного рода вяжущие. Гораздо меньше внимания уделяется вопросу производства гипсовых вяжущих из техногенного сырья – фосфогипса, сульфогипса, борогипса и др. И совсем незначительное число исследований посвящено получению синтетического гипса и переработке его на вяжущие. Поэтому целью настоящей работы была разработка физико-химических основ процесса синтеза  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его конверсия в гипсовые вяжущие, в частности, в строительный гипс [8–10].

Карбонат кальция в виде отсева известняка на ОАО «БМЗ», учитывая выгодную логистику, является наиболее приемлемым сырьем для разработки промышленной технологии.

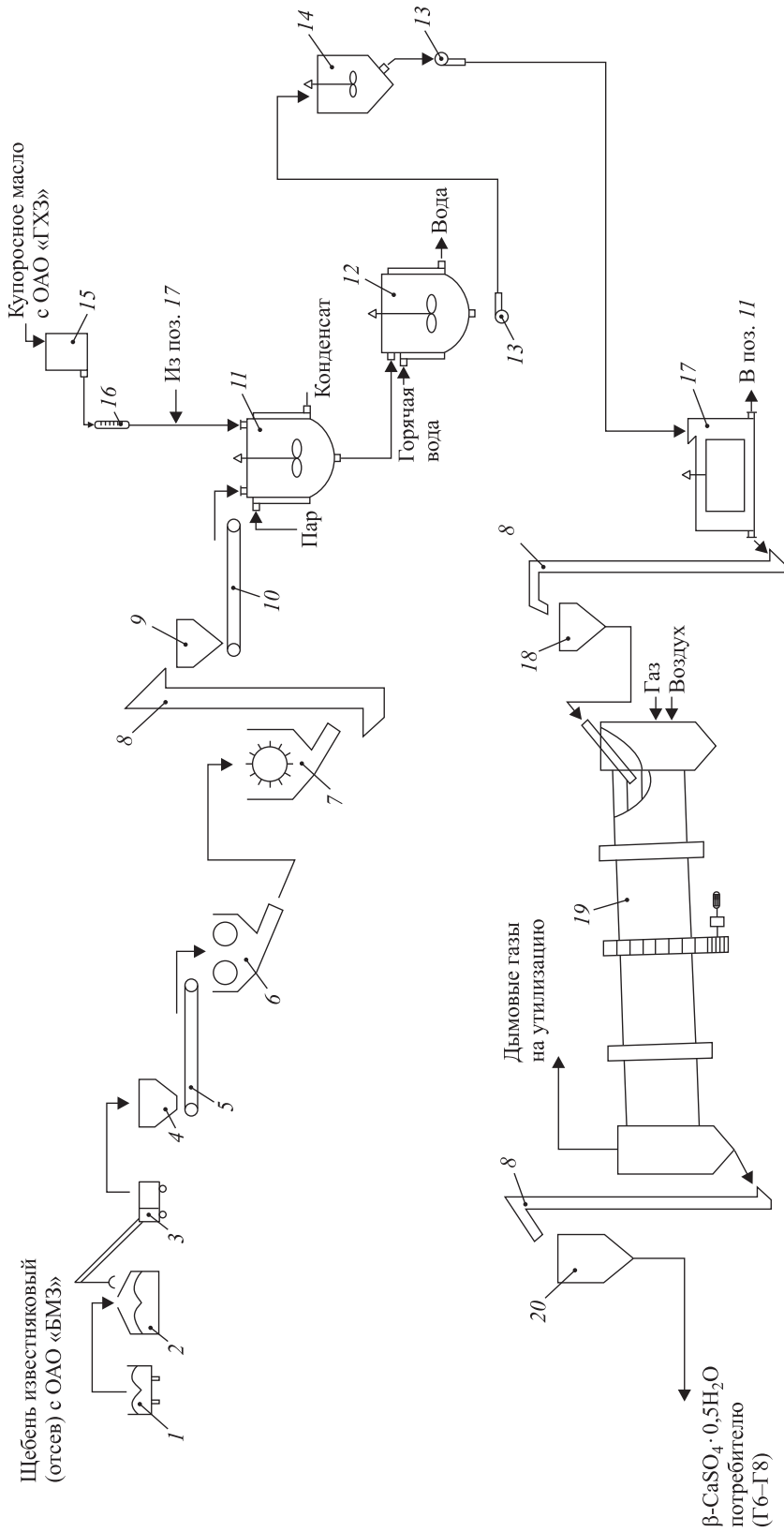
Технологический процесс производства синтетического гипса по ТУ ВУ 400031289.091–2020 включает следующие стадии:

- прием и складирование отсева известняка в крытом складе;
- дробление и помол отсева известняка с получением порошка с размером частиц не более 80 мкм;
- нейтрализацию кислоты в реакторном отделении карбонатом кальция;
- сгущение образующейся пульпы с целью укрупнения размера частиц синтетического гипса;
- фильтрацию пульпы в центрифуге непрерывного действия;
- переработку синтетического гипса в роторном кальцинаторе на строительный гипс.

В октябре 2020 г. по завершении монтажных работ были проведены пусконаладочные работы с получением партии целевого продукта требуемого качества в количестве 10 т. На рисунке представлена технологическая схема разработанного процесса, реализованного на ОАО «Светлогорск-Химволокно».

Отсев известняка железнодорожным транспортом доставляется в полугагонах 1 и разгружается в крытый склад 2, из которого экскаватором 3 загружается в приемный бункер 4. Ленточный конвейер 5 подает известняк в дробилку 6, после которой он направляется в мельницу 7, где происходит помол до крупности не более 80 мкм. Затем элеватором 8 порошок подается в бункер 9, установленный над каскадом реакторов. В первый реактор из расходного бака 15 отработанная серная кислота с концентрацией 53–55 % через расходомер 16 поступает в реактор 11. В реактор 11 из центрифуги 17 подается фильтрат, представляющий собой маточник после отделения целевого продукта – осадка дигидрата сульфата кальция. Реактор 11 имеет паровую рубашку. По достижении температуры кислоты около 45 °С в него порционно с помощью ленточного питателя 10 подается порошок известняка.

Каскад реакторов работает в периодическом режиме. Время пребывания реагентов в реакторе контролируется по значению pH, которое не должно быть ниже 6. Реакционная смесь самотеком подается в каскадно установленный реактор 12, в котором завершается разложение карбоната кальция, что фиксируется по нейтральному значению pH. По завершении реакции пульпа насосом 13 перекачивается в сгуститель 14, снабженный перемешивающим устройством, в котором происходит рост кристаллов дигидрата сульфата



Технологическая схема производства синтетического гипса из техногенного сырья

кальция и их агрегирование, что обеспечивает их увеличение примерно с 30 до 150 мкм. После этого пульпа насосом 13 перекачивается в непрерывно работающую центрифугу 17, в которой отделяется осадок двухводного гипса, а маточник подается в позицию 11. Количество возвращаемого маточника 60–70 %.

Остальной маточник вследствие незначительного содержания в нем двухводного гипса и нейтрального значения pH сбрасывается в канализацию. Осадок гипса с влажностью около 12 % и содержанием основного вещества не менее 97 % элеватором 8 подается в расходный бункер 18, установленный над роторным кальцинатором 19, представляющим собой аппарат с расположенными по сечению трубками, по которым перемещается влажный продукт. По межтрубному пространству подаются дымовые газы, образующиеся от сжигания природного газа. В кальцинаторе поэтапно происходит удаление сначала механической влаги, а затем частично кристаллизационной воды с образованием полугидрата сульфата кальция. Образующийся материал подается элеватором 8 в бункер готового продукта 20 и затем на склад. Марка полученного гипсового вяжущего находится в пределах Г6–Г8. Основными потребителями его являются заводы по производству сухих строительных смесей и гипсокартонных листов.

По подсчетам специалистов ОАО «СветлогорскХимволокно», с открытием линии по выпуску синтетического гипса повысится рентабельность производства жаростойкого волокна «Арселон». В ее себестоимость не будут входить затраты на нейтрализацию и утилизацию отработанной серной кислоты на очистных сооружениях. Эффект от внедрения проекта составит \$600 тыс. в год. Это стоимость кальцинированной соды, которую нужно было бы закупать для нейтрализации кислоты. Весь объем новой продукции планируется реализовывать на внутреннем рынке. Потенциальными потребителями синтетического гипса являются производители цемента и гипсовых вяжущих. В настоящее время они приобретают более 300 тыс. т импортного гипсового камня в год. Синтетический гипс ОАО «СветлогорскХимволокно» позволит заместить часть импорта отечественной продукцией.

**Выводы.** 1. Показана перспективность и целесообразность расширения масштабов производства и применения гипсовых вяжущих благодаря их меньшей энергоемкости и привлекательным эксплуатационным свойствам. Обоснована возможность производства синтетического двухводного гипса из техногенного сырья и переработка его на гипсовые вяжущие.

2. Разработаны и оптимизированы технологические параметры синтеза  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50–55 %, дисперсность известняка не более 80 мкм, температура в реакторе 45–50 °С).

3. С целью получения крупнокристаллического осадка, склонного к агрегированию, реализован синтез гипса в каскаде реакторов и сгустителя, что позволило исключить использование на стадии сгущения флокулянтов.

4. Дегидратацию  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до полуводного гипса целесообразно производить в роторном кальцинаторе, который обеспечивает эффективное

обезвоживание с получением строительного гипса марки Г6, пригодного для получения на его основе гипсокартонных листов и сухих строительных смесей. Реализация производства синтетического гипса на ОАО «СветлогорскХимволокно» мощностью 7 тыс. т обеспечит годовой экономический эффект \$600 тыс.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Вознесенский А.С., Набатов В.В., Эртуганова Э.А., Исаев В.А.* Технология добычи гипса на предприятии «Кнауф Гипс Новомосковск». М.: МИСИС, 2016. 96 с.
2. *Коровяков В.Ф.* Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 4. С. 18–25.
3. *Ферронская А.В.* Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). М.: Изд-во АСВ, 2004. 488 с.
4. *Кузьменков М.И. [и др.].* Получение дигидрата сульфата кальция для производства супергипса // Весці НАН Беларусі. 2001. № 4. С. 117–121.
5. *Massaro F.R. [et al.].* Theoretical equilibrium morphology of gypsum. 1. A syncretic strategy to calculate the morphology of crystals // Cryst. Growth and Des. 2010. Vol. 10, No. 7. P. 2870–2878.
6. *Клименко В.Г., Балахонов А.В.* Рентгенофазовый анализ гипсового сырья различного генезиса и продуктов его термообработки // Известия вузов. Строительство. 2009. № 10. С. 26–31.
7. Пат. 53–33319 Япония, МКИ G 11В 1/11, Н 01 F 5/70. Способ получения волокнистого гипса / Кудо Носекихо; Япония. № 55–12387; заявл. 11.05.73; опубл. 23.04.77.
8. *Baetzner S.* Zur Wahl der Gips – Elementarzelle // Zement – Kalk – Gips Int. 2005. Vol. 58, No. 2. S. 74–80.
9. *Montagnino D. [et al.].* Growth morphology of gypsum in the presence of copolymers // Cryst. Res. and Technol. 2011. Vol. 46, No. 10. P. 1010–1018.
10. *Свергузова С.В., Старостина И.В., Тарасова Г.И.* Исследование альтернативных российских и зарубежных направлений по переработке и дальнейшему использованию цитрогипса: Моногр. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. 121 с.

**Кузьменков Михаил Иванович**, д-р техн. наук, проф.;

E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Белорусский государственный технологический университет

**Кузьменков Дмитрий Михайлович**, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.;

E-mail: 310\_chtvm@mail.ru

Белорусский государственный технологический университет

**Вовк Василий Иосифович**, первый зам. ген. дир., гл. инж.; E-mail: sohim@sohim.by  
ОАО «СветлогорскХимволокно»

Получено 25.09.2020

**Kuz'menkov Mikhail Ivanovich**, DSc, Professor; E-mail: kuzmenkov.bgtu@mail.ru

Belarusian State Technological University, Belarus

**Kuz'menkov Dmitriy Mikhaylovich**, PhD, Senior Researcher;

E-mail: 310\_chtvm@mail.ru

Belarusian State Technological University, Belarus

**Vovk Vasily Iosifovich**, first Deputy General Director-chief, Engineer;

E-mail: sohim@sohim.by

JSC «Svetlogorskikhimvolokno», Belarus

## **TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF SYNTHETIC DIHYDRATE OF CALCIUM SULFATE AND PROCESSING IT INTO CONSTRUCTION GYPSUM**

It is shown that when crushing limestone at lime, sugar and soda plants, ineffectively used screenings (fraction less than 40 mm) are formed as one of the raw materials for producing synthetic gypsum. Based on the system studies of the influence of the most important technological parameters (acid concentration, reagent ratio, temperature, hydrodynamic situation in the reactor, etc.) carried out at the Belarusian State Technological University, these results were used as a basis for the initial data in the design of a production line with a capacity of 7 thousand tons of gypsum per year with the participation of Sultrade Praha, spol. s r.o. (Czech Republic), ensuring the supply of equipment and its commissioning. The technological scheme of production is given, including the synthesis of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in a cascade of reactors, thickening of gypsum sediment, filtration of the pulp in a continuous centrifuge.

**Key words:** sulfuric acid, gypsum, crushing, grinding, limestone, reactor, thickener, rotary calciner.

### REFERENCES

1. *Voznesenskiy A.S., Nabatov V.V., Ertuganova E.A., Isaev V.A.* Tekhnologiya dobychi gipsa na predpriyatii «Knauf Gips Novomoskovsk» [Gypsum mining technology at the enterprise «Knauf Gips Novomoskovsk»]. Moscow, MISIS, 2016. 96 p. (in Russian)
2. *Korovyakov V.F.* Gipsovyye vyazhushchiye i ikh primeneniye v stroitel'stve [Gypsum binders and their use in construction]. Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal [Russian chemical journal], 2003. T. 47, No. 4. Pp. 18–25. (in Russian)
3. *Ferronskaya A.V.* Gipsovyye materialy i izdeliya (proizvodstvo i primeneniye) [Gypsum materials and products (production and use)]. Moscow, 2004. 488 p. (in Russian)
4. *Kuzmenkov M.I. [et al.]*. Polucheniye digidrata sul'fata kal'tsiya dlya proizvodstva supergipsa [Obtaining dihydrate of calcium sulfate for the production of supergips]. Vestsi NAN Belarusi [News of the National Academy of Sciences of Belarus]. 2001. No. 4. Pp. 117–121. (in Russian)
5. *Massaro F.R. [et al.]*. Theoretical equilibrium morphology of gypsum. 1. A syncretic strategy to calculate the morphology of crystals. Cryst. Growth and Des. 2010. Vol. 10, No. 7. Pp. 2870–2878.
6. *Klimenko V.G., Balakhonov A.V.* Rentgenofazovyy analiz gipsovogo syr'ya razlichnogo genezisa i produktov ego termooobrabotki [X-ray phase analysis of gypsum raw materials of various genesis and products of its heat treatment]. Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2009. No. 10. Pp. 26–31. (in Russian)
7. Pat. 53–33319 Japan, MKI G 11B 1/11, N 01 F 5/70. Sposob polucheniya voloknistogo gipsa [Method of obtaining fibrous gypsum]. Kudo Nosekiho; No. 55–12387; appl. 05.11.73; publ. 04.23.77.

8. *Baetzner S.* Zur Wahloler Gips – Elementarzelte. Zement – Kalk – Gips Int. 2005. Vol. 58, No. 2. Pp. 74–80.
  9. *Montagnino D. [et al.]*. Growth morphology of gypsum in the presence of copolymers. Cryst. Res. and Technol. 2011. Vol. 46, No. 10. Pp. 1010–1018.
  10. *Sverguzova S.V., Starostin I.V., Tarasova G.I.* Issledovaniye al'ternativnykh rossiyskikh i zarubezhnykh napravleniy po pererabotke i dal'neyshemu ispol'zovaniyu tsitrogipsa: Monografiya [Research of alternative Russian and foreign directions for processing and further use of citrogypsum: monograph]. Belgorod, 2017. 121 p. (in Russian)
-