

666

573

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 666.913:615.463

Богданович Ирина Аркадьевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИПСА
ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

**05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

МИНСК 2001

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете на кафедре химической технологии вяжущих материалов.

Научный руководитель **заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор Кузьменков Михаил Иванович (УО БГТУ, каф. химической технологии вяжущих материалов)**

Официальные оппоненты: **член-корреспондент РАЕН, доктор технических, профессор Ещенко Людмила Семеновна (УО БГТУ, каф. технологии неорганических веществ и общей химической технологии); кандидат технических наук, старший научный сотрудник, зав. лабораторией физической химии силикатов Губская Алла Геннадьевна (Научно-исследовательское республиканское унитарное предприятие «НИИСМ»)**

Оппонирующая организация **Белорусская государственная политехническая академия (межотраслевая научно-исследовательская лаборатория новых строительных материалов)**

Защита состоится 8 февраля 2002 г. в 14 часов в аудитории 240, корпус 4 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а).

Телефон ученого секретаря совета: (017) 2274308.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 28 декабря 2001 г.

Ученый секретарь совета Д. 02.08.03 по защите диссертаций кандидат технических наук



С.А. Гайлевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Высокопрочное гипсовое вяжущее (супергипс) используется в ортопедической стоматологии. Потребность Республики Беларусь в таком материале, которая в настоящее время удовлетворяется исключительно за счет импорта, составляет около 10000 кг в год. Поэтому разработка технологии производства такого материала, не уступающего по качеству лучшим импортным аналогам, однако характеризующегося значительно меньшей стоимостью, является весьма актуальной задачей.

Успешному решению указанной задачи препятствовали противоречивые сведения, касающиеся процесса дегидратации дигидрата сульфата кальция в $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Это, в свою очередь, было обусловлено тем, что исследования проводились на природном или техногенном сырье с неконтролируемым содержанием примесей и различной структурой, что не обеспечивало получение продукта гарантированно постоянного состава, структуры, а, следовательно, и свойств. Так как ортопедическая стоматология предъявляет повышенные требования прежде всего к стабильности свойств и к чистоте используемого продукта, диктуется необходимость применения соответствующего сырья для получения такого материала.

В качестве такового может быть использован синтетический дигидрат сульфата кальция, который выгодно отличается от традиционного сырья – природного гипсового камня и гипсосодержащих отходов промышленности – регулярной сплошностью кристаллической структуры, что позволяет получить на основе такого сырья продукт со стабильными свойствами. Сведений об использовании такого синтетического сырья для получения высокопрочного гипсового вяжущего в литературе нами не обнаружено.

Связь работы с крупными программами и темами. Проведение научных исследований в данном направлении стимулировалось заданием 02.02. «Разработать опытные образцы стоматологических материалов «Компомер» и «Супергипс», выполнявшихся в 1997-2000 г.г. в рамках государственной научно-технической программы «Стоматология и челюстно-лицевая хирургия» (№ гос. регистрации 19971609). Разработка научно-технических разделов диссертационной работы осуществлялась в соответствии с заданием 03.06. «Разработать промышленные технологии производства стоматологических материалов «Аквадент» и «Супергипс-С», выполняемым в рамках государственной научно-технической программы «Лечебные и диагностические технологии» (№ гос. регистрации 20013127, сроки выполнения 2001-2002 г.г.). Теоретические аспекты процесса, лежащего в основе

305ар

разработанной технологии, разрабатывались в соответствии с заданием, выполняемым в рамках государственной программы фундаментальных исследований «Вещество-2» «Структурно-управляемый синтез дигидрата сульфата кальция и управление процессом перекристаллизации его в α -полугидрат» (№ гос. регистрации 2001829, 2001г.).

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы явилась разработка технологии получения синтетического высокопрочного гипсового вяжущего, предназначенного для стоматологических целей.

Для решения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать параметры синтеза дигидрата сульфата кальция из природного мела и технической серной кислоты, изучить влияние технологического режима на морфологию образующихся кристаллов;
- разработать процесс компактирования полупродукта - синтетического дигидрата сульфата кальция;
- изучить влияние технологических параметров процесса гидротермальной обработки на структуру и свойства высокопрочного гипсового вяжущего;
- оптимизировать параметры технологического процесса получения супергипса;
- исследовать физико-механические свойства высокопрочного гипсового вяжущего;
- на основании систематизации результатов установить общие закономерности, определяющие зависимость свойств целевого продукта от параметров технологического процесса;
- разработать и утвердить комплект технической документации;
- разработать технологическую схему производства высокопрочного гипсового вяжущего и провести ее опытно-промышленную апробацию;
- провести токсиколого-гигиенические, технические и медицинские испытания разработанного высокопрочного гипсового вяжущего.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является синтетический дигидрат сульфата кальция, полученный из меловой суспензии и серной кислоты и высокопрочное гипсовое вяжущее на его основе. Предмет исследования – технология получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического сырья.

Методология и методы проведения исследования. Состав исходных компонентов, синтезируемого $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и высокопрочного гипсового вяжущего на его основе, фазовые превращения при термообработке гипса определяли методами химического, рентгенофазового анализа, дифференциально-термического анализа, инфракрасной

спектроскопии. Оценка морфологии кристаллов синтетического дигидрата сульфата кальция и полугидрата осуществлялась с помощью оптической и электронной микроскопии, а также по коэффициенту фильтрации суспензии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Определение физико-механических характеристик вяжущего проводили по стандартным методикам.

Научная новизна. Разработаны параметры структурно-управляемого синтеза дигидрата сульфата кальция из меловой суспензии и серной кислоты и конверсии его в α -полугидрат, обеспечивающие получение кристаллов с заданными морфологическими характеристиками, что позволяет получить целевой продукт – синтетический супергипс – с высокими служебными характеристиками.

Установлена эффективность действия параметров процесса осаждения дигидрата сульфата кальция из меловой суспензии серной кислотой на размер и форму кристаллов: концентрации карбоната кальция, объемного расхода кислоты, концентрации серной кислоты, интенсивности перемешивания суспензии, температуры реакционной смеси.

На стадии получения $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ из дигидрата сульфата кальция установлены наиболее действенные технологические параметры процесса: давление пара в автоклаве, удельное давление пресования порошка синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, температура сушки запаренных брикетов. Выявлено, что морфология образующихся кристаллов полугидрата сульфата кальция, а следовательно, и физико-механические характеристики конечного продукта, во многом определяются скоростью реакции перекристаллизации синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в α -полугидрат. Установлено, что конверсия синтетического гипса в автоклаве осуществляется по механизму «растворение - кристаллизация».

На основании изучения влияния структурного фактора исходного гипсового сырья выявлено, что мелко мозаичная хаотичная структура скомпактированного синтетического дигидрата сульфата кальция обеспечивает получение кристаллов супергипса призматической формы, что придает ему более высокие прочностные показатели по сравнению материалом, образующимися на основе природного сырья, кристаллы которого имеют волокнистую форму.

Практическая (экономическая) значимость полученных результатов. Разработана и внедрена в РУП «Гродненский НИПИ азотной промышленности и продуктов органического синтеза» (ГИАП) технология получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического дигидрата сульфата кальция. Оригинальность разработанного способа защищена

патентом РБ на изобретение № 4173 с приоритетом от 17.07.1998 г. Разработаны и зарегистрированы технические условия на «Супергипс-С» (ТУ РБ 100354659.024-2001, № гос. регистрации 012634 от 18.06.2001).

Проведены технические, токсиколого-гигиенические и медицинские испытания разработанного материала, на основании результатов которых получено разрешение Минздрава Республики Беларусь на право производства и применения «Супергипса-С» в стоматологической практике (ИМН № ИМ 7.1947 от 29.03.2001 г.). Испытания физико-механических свойств полученного продукта показали, что они не уступают, а по некоторым показателям превосходят аналогичные свойства импортных продуктов.

Экономические расчеты, выполненные в РУП «ГИАП», показали, что его цена примерно в 4 раза ниже стоимости импортных аналогов, а это обеспечивает получение реального народно-хозяйственного эффекта от внедрения данной разработки при производительности 10000 кг в год в размере около 42000 у.е. в год.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Параметры структурно-управляемого синтеза дигидрата сульфата кальция и перекристаллизации его в α -полугидрат, обеспечивающие получение кристаллов с заданными морфологическими характеристиками, что позволяет получить целевой продукт – синтетический супергипс, характеризующимся маркой не ниже Г-22.

2. Основные закономерности, определяющие зависимость свойств целевого продукта от параметров технологического процесса.

3. Установление взаимосвязи между структурным фактором исходного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и морфологией образующихся кристаллов полуводного гипса, свойствами вяжущего на его основе.

4. Технология производства высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического сырья.

5. Состав и технические характеристики разработанного продукта.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, планировании эксперимента и его проведении, анализе полученных результатов, подготовке публикаций, научных докладов и нормативно-технической документации, разработке и утверждении научно-технической документации, в апробации и освоении технологии в РУП «ГИАП».

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на Международной научно-технической конференции «Композиционные материалы» (Киев, 1998 г.), Международной научно-технической конференции «Силикатные технологии» (Каунас, 1999 г.), Международной 53-й научно-технической конференции профессоров, преподавателей, научных работников и аспирантов БГПА (Минск, 1999 г.), Международ-

ной конференции «Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе Республики Беларусь» (Минск, 1999 г.), Международной научно-технической конференции «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности (Минск, 1999 г.), 4-ой Республиканской научно-технической конференции «Материалы и технологии-2000» (Гомель, 2000 г.), Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2000 г.), Международной научно-технической конференции «Новые лекарственные средства: синтез, технология, фармакология, клиника» (Минск, 2001 г.), Белорусско-польском научно-практическом семинаре (Белосток, 2001 г.).

Опубликованность результатов. По результатам исследований опубликовано 13 научных работ, в том числе 4 статьи (из них 2 в научных журналах), 8 тезисов докладов. Получен патент РБ № 4173 «Способ получения гипса» с приоритетом от 17.07.1998 г. Разработаны и зарегистрированы технические условия на «Супергипс-С».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, основных результатов и выводов, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации 218 листов машинописного текста. Диссертация содержит 23 рисунка, 22 таблицы, 211 литературных источников, 12 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен аналитический обзор литературы.

В обзоре рассмотрены основные виды сырья для производства высокопрочных гипсовых вяжущих (природного гипсового камня, гипсосодержащих отходов промышленности, синтетического дигидрата сульфата кальция) и особенности их кристаллохимического строения. Изучены способы получения высокопрочного гипсового вяжущего и пути управления качеством образующегося полуводного гипса на стадии конверсии $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рассмотрены имеющиеся в литературе физико-химические представления о процессах твердения гипсовых вяжущих, способы управления этими процессами.

Анализ литературных данных показал, что основными недостатками природного гипсового камня и гипсосодержащих отходов промышленности при их использовании в качестве сырья для высокопрочных гипсовых вяжущих является их значительная загрязненность различными примесями и часто неоднородность кристаллической структуры, что затрудняет получение на их основе высокока-

чественного вяжущего с высокими и стабильными свойствами. Известные способы синтеза дигидрата сульфата кальция относятся прежде всего к получению продукта для использования его в качестве различных наполнителей, в частности, для пластиков и бумаги. Кроме того, в работах предусматривается применение реагентов различной степени чистоты. Сведений об использовании синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, осажденного из мела и серной кислоты, для использования его в качестве сырья для производства супергипса, не обнаружено.

Анализ способов получения высокопрочных гипсовых вяжущих позволил выявить предпочтительность автоклавного метода по сравнению со способом, предусматривающем варку гипсового сырья в жидких средах.

Имеющиеся литературные сведения, касающиеся способов регулирования качества высокопрочного гипсового вяжущего при его получении автоклавным способом, свидетельствуют об отсутствии единства взглядов, что диктует необходимость проведения дальнейших исследований в этом направлении.

Рассмотренные физико-химические представления о процессах твердения гипсовых вяжущих и о способах управления процессами гидратации выявили разноречивость взглядов по этим вопросам.

На основании рассмотренного в главе 1 материала поставлена цель и определены основные задачи исследования.

Во второй главе описаны характеристика исходных веществ и методы исследования.

В качестве реагентов для получения стоматологического супергипса из синтетического сырья использовались мел месторождения «Пышки» (Гродненский район) с содержанием основного вещества не менее 97 % и техническая серная кислота ГПО «Азот».

Для получения некоторых сравнительных характеристик использовался природный гипсовый камень первого сорта по ГОСТ 4013-82 Новомосковского месторождения волокнистой среднемонокристаллической структуры. В качестве объектов сравнения использовался α -полугидрат сульфата кальция, полученный гидротермальной обработкой природного гипсового камня первого сорта с последующими сушкой и помолом, «Супергипс» фирмы «Целлит» (РФ), стоматологический гипсовый материал фирмы «Schuler Dental» (ФРГ).

Состав исходных компонентов, синтезированного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и полуводного сульфата кальция α -формы на его основе, фазовые превращения при термообработке гипса определяли методами химического, рентгенофазового (ДФОН-2, $\text{SiK}\alpha$), дифференциально-

термического (Q-1500Д, 10 град/мин, Al_2O_3) анализов и инфракрасной спектроскопии (SPEKORD-751R, 400-4000 cm^{-1} , КВг - 0,5 %).

Оценка морфологии кристаллов синтетического дигидрата сульфата кальция и полугидрата осуществлялась с помощью оптической (Биолам) и электронной микроскопии (S-806 Hitachi), а также по скорости фильтрации суспензии $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Физико-механические свойства вяжущего определялись по ГОСТ 23789-79 "Вяжущие гипсовые. Методы испытаний".

Во третьей главе проведено и обсуждено исследование оптимальных условий синтеза $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Разработка способа синтеза дигидрата сульфата кальция велась с учетом следующих технологических параметров: порядка сливания реагентов – суспензии карбоната кальция и раствора серной кислоты, концентраций этих реагентов, скорости их смешивания и интенсивности перемешивания суспензии, температуры синтеза, также изучалось роль добавок на размер и форму образующихся кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и взаимосвязь данных параметров с техническими свойствами гипсового вяжущего.

Одним из наиболее действенных технологических параметров является концентрация реагирующих веществ. Выявлено, что с уменьшением их концентрации за счет образования меньшего количества зародышей кристаллов увеличивается их средний размер, особенно это прослеживается при снижении концентраций реагентов до 10-15 %. При концентрациях реагентов 1-50 мас. % обнаруживается выпадение кристаллов $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ со средними размерами, лежащими в диапазоне от 1 до 13 мкм (рис. 1). При этом обнаружено, что между размерами кристаллов и прочностью вяжущего на его основе существует взаимосвязь.

Получаемые осадки полидисперсны. На рис. 2. представлены гистограммы, показывающие распределение частиц синтетического дигидрата сульфата кальция по размерам. Из гистограмм видно, что осадок $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ состоит из частиц с размерами, лежащими в определенном интервале дисперсности, причем при увеличении концентрации исходных реагентов этот интервал сужается.

Помимо увеличения среднего размера кристаллов, при уменьшении пересыщения в системе, увеличение интервала дисперсности $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ также благоприятно сказывается на прочностных характеристиках вяжущего. Это вызвано тем, что на одной из следующих стадий технологического процесса – брикетировании, при прессовании дигидрата сульфата кальция, состоящего из кристаллов, значительно отличающихся друг от друга по размерам,

достигается более плотная упаковка частиц спрессованного материала.

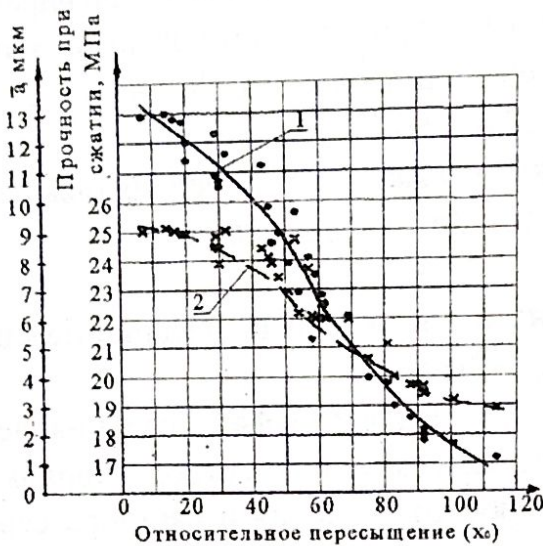


Рис. 1.

Влияние относительного пересыщения (x_0) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на среднюю длину кристаллов (кривая 1) и на прочность вяжущего (кривая 2).

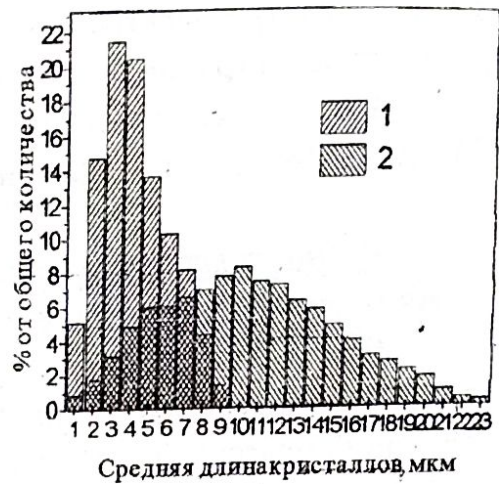


Рис. 2.

Распределение кристаллов осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по размерам
1 — относительное пересыщение 81 (средняя длина кристаллов 3,8 мкм);
2 — относительное пересыщение 30 (средняя длина кристаллов 10,4 мкм).

Следует отметить, что после смешивания исходных реагентов происходит выпадение, в основном, волокнистых кристаллов. Однако, при промывке осадка с целью их отделения от следов серной кислоты, волокнистые кристаллы рекристаллизуются, образуя призматическую форму.

При изучении влияния температурного фактора на морфологию образующихся кристаллов выявлено, что с ростом температуры синтеза до 40 - 50 °С увеличивается средний размер образующихся кристаллов дигидрата сульфата кальция, вероятно, за счет увеличения растворимости сульфата кальция в этих условиях; при дальнейшем повышении температуры наблюдается обратная картина — средний размер кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ уменьшается. Зависимость между температурой синтеза и прочностью вяжущего носит также экстремальный характер, обнаруживая максимальную прочность при осаждении $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из суспензии с температурой 40-50 °С.

При изучении влияния других параметров синтеза выявлено, что кристаллы достигают своего максимального значения при увеличении интенсивности перемешивания суспензии, достигаемой при скорости вращения мешалки 300 ± 50 об/мин и выше, при ис-

пользовании порядка сливания, предусматривающего добавление серной кислоты в меловую суспензию со скоростью не более $1,0 \pm 0,1$ л/ч на 1 л суспензии, при введении модификаторов роста кристаллов – сахарозы или сульфата аммония в количестве около 1% от массы осаждаемой соли.

С целью установления наиболее значимых параметров синтеза на основании результатов эксперимента выведено уравнение регрессии

$$y = 14,29 - 0,267 \cdot x_1 - 0,1035 \cdot x_2 - 0,024 \cdot x_3 - 0,0048 \cdot x_4 - 0,21 \cdot x_5$$

где x_1 – концентрация суспензии карбоната кальция, мас. %; x_2 – концентрация серной кислоты, мас. %; x_3 – частота вращения мешалки, с^{-1} ; x_4 – температура синтеза, $^{\circ}\text{C}$; x_5 – объемно-временной расход кислоты, л/ч; y – средняя длина кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мкм.

Дигидрат сульфата кальция, синтезированный по оптимальному режиму, характеризуется средней длиной кристаллов свыше 12 мкм, шириной свыше 7 мкм, имеет коэффициент фильтрации суспензии $152 \cdot 10^8$ см/с. Удельная поверхность образовавшейся соли составляет около 2900 $\text{см}^2/\text{г}$. Вяжущее на основе такого полупродукта при соблюдении оптимальных условий его конверсии в α -полугидрат характеризуется пределом прочности при сжатии в 2-х часовом возрасте не менее 27,0 МПа.

Во четвертой главе исследованы оптимальные условия получения высокопрочного вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и изучено влияние структурного фактора на морфологию кристаллов и свойства вяжущего.

Разработка режима получения супергипса из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ включала изучение следующих основных технологических параметров на структуру и свойства целевого продукта: удельного давления прессования исходного порошка, давления автоклавной обработки, времени изотермической выдержки, параметров сушки высокопрочного гипса.

Повышение давления прессования от 5 до 20 МПа обеспечивает повышение плотности брикетов дигидрата сульфата кальция и, как следствие, приводит к повышению прочности вяжущего на его основе.

Помимо плотности и прочности брикета, важное значение на свойства конечного продукта имеет структура исходного гипсосодержащего сырья.

Как показали результаты исследований, мелко мозаичная структура, к которой относится структура брикетов синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, спрессованных при любом давлении, способствует образованию крупных кристаллов, размеры которых превышают длину

первоначального блока (рис. 3 а,б). Кристаллы α -CaSO₄·0,5H₂O, полученного из синтетического сырья, значительно отличаются от кристаллов исходной соли, превышают их размер более чем в 50 раз и характеризуются средним размером 380x75 мкм, с отношением длины к ширине около 5.

Изученный в одинаковых условиях для сравнения процесс перекристаллизации природного гипсового камня, который имеет волокнистую среднемозаичную структуру, показал, что в данном случае кристаллам присуще незначительное изменение внешнего вида при автоклавной обработке, а именно, кристаллы полуводного гипса, также как и двухводного, имеют волокнистую структуру с отношением длины к ширине более 100 (рис. 3 в,г). Таким образом, этот тип структуры характеризуется волокнистыми кристаллами и прежде всего за счет этого вяжущее, полученное из такого сырья, обладает худшими прочностными показателями по сравнению с синтетическим дигидратом сульфата кальция: предел прочности при сжатии в суточном возрасте, составляет 25-27 МПа, в то время как этот показатель для вяжущего из синтетического сырья, превышает 31 МПа.



а

в



б

г



Рис. 3.

Электронно-микроскопические снимки кристаллов спрессованного синтетического гипса (а,б) и природного гипсового камня (в,г): а,в - до автоклавной обработки; б,г - после автоклавной обработки

Характер установленной выше зависимости может служить суждением о механизме перекристаллизации гипса в автоклаве. Поскольку размер и форма кристаллов синтетического $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ существенно отличается от кристаллов исходного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, это является основанием считать, что дегидратация проходила преимущественно по механизму «растворение-кристаллизация», где образующийся насыщенный раствор гипса служит обменной средой между образующимися кристаллами полугидрата и исходного дигидрата. При этом, вероятно, доступ к активным граням крупных волокнистых кристаллов природного гипса, расположенных ориентированно вдоль одной оси, наиболее легко осуществим; кристаллы растут преимущественно в направлении активных граней (010), в то время как для более мелких хаотично расположенных кристаллов скорость диффузии растворенного сульфата кальция одинакова во всех направлениях, кристаллы обладают повышенной активностью по всей их поверхности и за счет этого при перекристаллизации они срастаются и вырастают в один кристалл, длина которого значительно превышает размеры первоначальных кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Эти результаты позволили выявить предпочтительность структуры спрессованного синтетического дигидрата сульфата кальция (мелкокристаллическая хаотично расположенная) по сравнению со структурой природного гипсового камня, характеризующейся наличием крупных блоков.

При изучении влияния **режима запаривания** синтетического гипса на свойства продукта, варьировали давлением в автоклаве в диапазоне от 0,2 до 0,9 МПа и временем изотермической выдержки от 1 до 9 часов.

Выявлено, что процесс дегидратации начинается при давлении 0,3-0,35 МПа. Так, материал, подвергшийся автоклавированию при 0,35 МПа в течение 9 часов, содержит в своем составе 93,2 % $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, при этом содержание остаточного двуводного гипса составляло 4,7 %. Вяжущее, содержащее такое количество примесного дигидрата, характеризуется быстрыми сроками схватывания (до 1 мин) и невысокими прочностными показателями при затворении водой – предел прочности при сжатии в суточном возрасте около 12 МПа. При повышении давления запаривания до 0,4 МПа перекристаллизация протекает более интенсивно. Однако выдержки при этом давлении в течение 2-3,5 ч недостаточно для полного перехода дигидрата сульфата кальция в полугидрат. Выявлено, что для достижения содержания кристаллизационной воды, практически полностью соответствующего полугидрату (полное отсутствие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), необходима выдержка материала в автоклаве при давлении 0,4 МПа в течение не менее 4-х часов. Вяжущее, получен-

ное по данному режиму, характеризуется наиболее высокими прочностными характеристиками (36,1 МПа). Увеличение времени изотермической выдержки при этом давлении до 9 часов приводит уже к образованию модификации нерастворимого ангидрита количестве около 6,5 %. С появлением нерастворимой модификации CaSO_4 в продукте схватывание гипса замедляется и прочность его понижается.

Результаты эксперимента показали, что свойства вяжущего определяются не только фазовым составом продукта, но и морфологией кристаллов $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4). С увеличением давления автоклавной обработки от 0,4 до 0,7 МПа происходит уменьшение среднего размера полуводного сульфата кальция, это приводит к снижению прочностных характеристик вяжущего (с 36,1 до 30,7 МПа). Кроме того, при давлении 0,7 МПа наблюдается частичное образование волокнистых кристаллов полуводного гипса (рис. 4 в). Эта структура кристаллов частично уже напоминает структуру полуводного сульфата кальция (рис. 4 г), полученного из природного гипсового камня по оптимальному режиму автоклавной обработки (0,4 МПа), обнаруживающему прочность в суточном возрасте около 25,0 МПа.

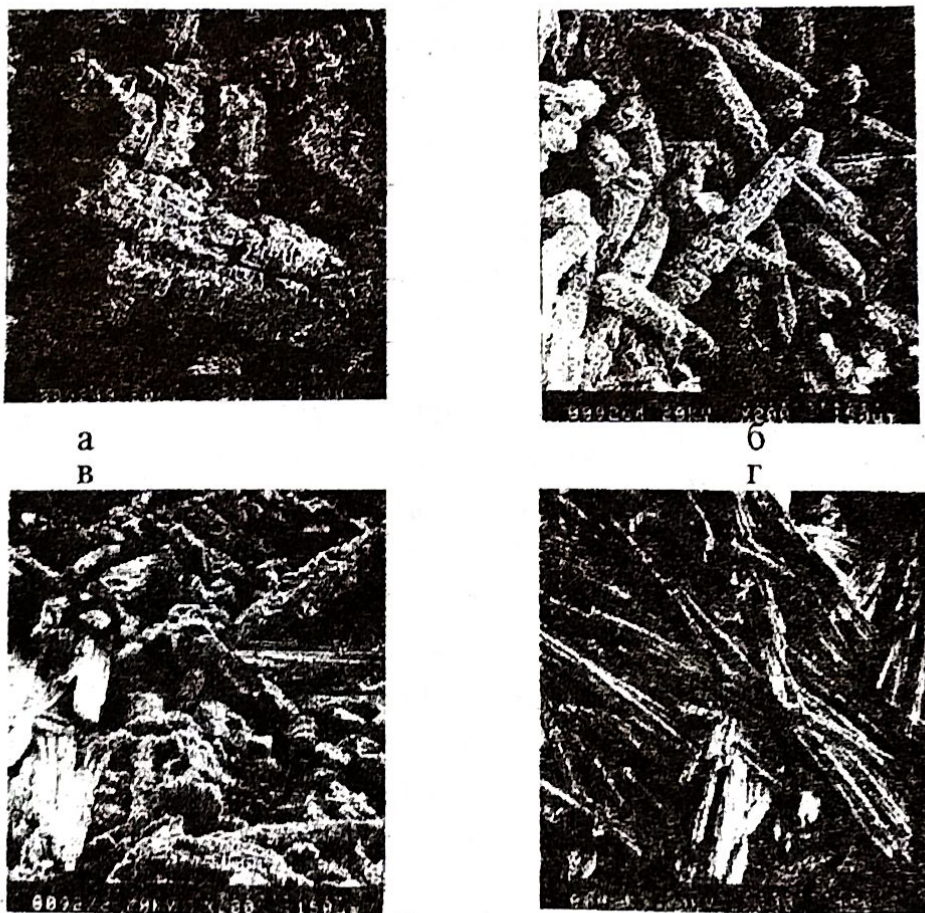


Рис. 4.

Электронно-микроскопические снимки кристаллов $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, полученных из синтетического сырья (а-в) и природного гипсового камня (г) при различных режимах автоклавной обработки. Давление в автоклаве, МПа: а - 0,4; б - 0,5; в - 0,7; г - 0,4.

Установление факта существенного влияния температурно-временных параметров на размер образующихся кристаллов синтетического гипса также свидетельствует о том, что процесс дегидратации гипса в гидротермальных условиях протекает через стадию растворения исходной соли.

С целью предотвращения образования вторичного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после автоклавной обработки гипса, предусматривалась его сушка. Установлено, что оптимальная температура сушки составляет 100-150 °С, а выдерживать материал на воздухе после выгрузки можно в течение времени, не более 20 минут, так как более длительная выдержка приводит к ухудшению качества продукта.

С целью установления наиболее значимых параметров технологического процесса при получении вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на основании результатов проведенных исследований получено уравнение регрессии

$$y = 51,78 - 27,7 \cdot x_1 - 0,56 \cdot x_2 + 0,178 \cdot x_3 - 0,071 \cdot x_4$$

где x_1 – давление пара в автоклаве, МПа; x_2 – время изотермической выдержки, ч; x_3 – удельное давление прессования $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, МПа; x_4 – температура сушки, °С; y – предел прочности при сжатии вяжущего, МПа.

В пятой главе выполнено и обсуждено исследование гидратации и твердения супергипса из синтетического сырья

Определены свойства полученного супергипса и установлено, что одним из наиболее важных параметров на стадии затворения является вяжущего является его удельная поверхность. Оптимальное значение этой величины составляет 4,0-4,3 м²/г, так как в данном случае обнаруживается максимальная прочность затвердевшего материала за счет наиболее плотной упаковки частиц продукта.

Расширение эксплуатационных свойств вяжущего (регулирование объемного расширения и сроков схватывания) достигается введением добавок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ЛСТМ, Na_2HPO_4 , $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и др., которые при этом не снижают прочностных характеристик продукта.

В шестой главе разработана технология производства супергипса и представлены результаты его испытаний.

Разработана технологическая схема (рис. 5) производства супергипса, включающая стадии:

- получение синтетического дигидрата сульфата кальция путем осаждения из меловой суспензии серной кислотой по реакции;
- фильтрация и промывка осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- сушка осадка дигидрата сульфата кальция;
- брикетирование материала;

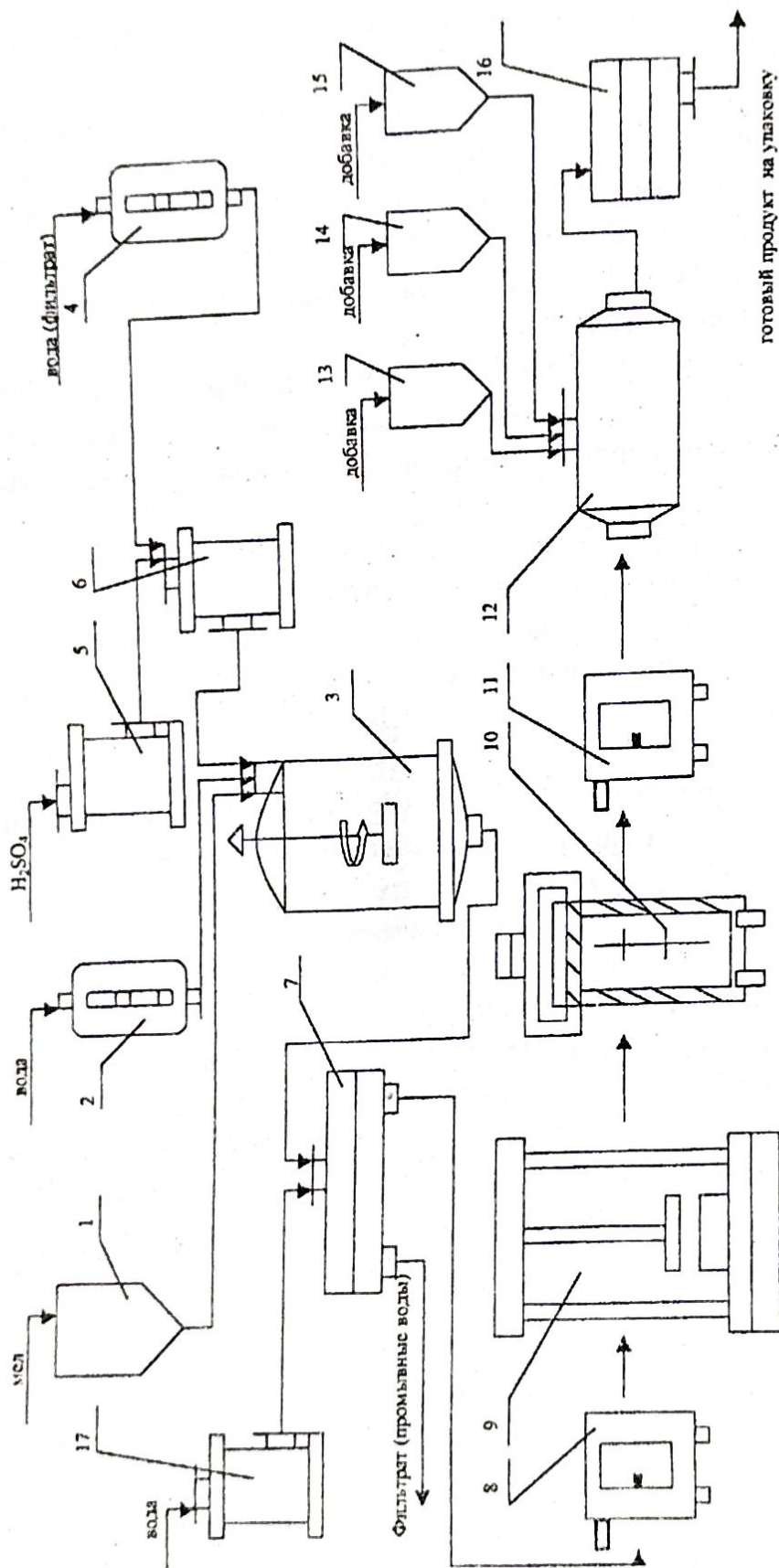


Рис. 5. Технологическая схема получения стоматологического материала «Супергипс-С»:

1 – бункер мела; 2, 4 – мерник воды; 3 – реактор; 5, 6 – сборник кислоты; 7 – нутч-фильтр; 8, 11 – камерная сушилка; 12 – шаровая мельница; 13-15 – бункера; 16 – вибросито

- гидротермальная обработка дигидрата сульфата кальция с получением α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;
- сушка брикетов полугидрата сульфата кальция;
- помол брикетированного материала совместно с добавками;
- упаковка.

Разработанная технология получения «Супергипс-С» успешно апробована и внедрена в РУП «ГИАП», где создан опытно-промышленный участок и на нем отработаны все технологические стадии производства, в результате чего была показана возможность получения целевого продукта требуемого качества. Проектная производительность установки составляет 10000 кг/год.

Разработан комплект технической документации на «Супергипс-С».

Таблица

Физико-механические свойства супергипса

Наименование показателя	Нормированное значение показателей, установленных в нормативной документации	«Супергипс-С»	Материал фирмы «Целлит» (РФ)	Материал фирмы «Schuler Dental» (ФРГ)
Тонкость помола (остаток на сите 02), %	не более 1,0	0,8	0,9	0,8
Сроки схватывания, мин:				
- начало	не ранее 4,0	5	5	6
- конец	не позднее 25	16	17	20
Предел прочности в возрасте 2 ч., МПа, не менее				
- при сжатии	22,0	27,0	22,4	27,2
- при изгибе	7,0	7,4	7,0	7,5
Объемное расширение, %, не более	0,3	0,24	0,24	0,23
Консистенция гипсового теста, мм	120±5	123	122	124

Проведены технические, токсиколого-гигиенические и медицинские испытания разработанного материала, на основании результатов которых сделан вывод о возможности его применения в стоматологической практике. Испытания физико-механических свойств (таблица) полученного продукта показали, что они не уступают, а по некоторым показателям превосходят аналогичные свойства импортных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны параметры структурно-управляемого синтеза дигидрата сульфата кальция и конверсии его в α -полугидрат, обеспечи-

вающие полученные кристаллов с заданными морфологическими характеристиками, что позволяет получить целевой продукт – синтетический супергипс – с высокими прочностными показателями, который удовлетворяет всем требованиям нормативной документации на такой материал /1,3,4,5,7,8,10-12/.

2. На основании проведенных системных исследований по влиянию технологических параметров синтеза дигидрата сульфата кальция на его качество, выявлены закономерности процесса осаждения $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из меловой суспензии серной кислотой /2,3,9,13/. Установлено, что оптимальными параметрами синтеза, обеспечивающими получение дигидрата сульфата кальция со средней длиной кристаллов свыше 12 мкм, шириной свыше 7 мкм, по мере убывания эффективности действия параметров являются: концентрация меловой суспензии; объемный расход кислоты; концентрация серной кислоты; интенсивность перемешивания суспензии реагирующих веществ (скорость вращения мешалки); температура синтеза /1,3/.

3. Установлена взаимосвязь между морфологией кристаллов $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и структурой исходного гипсового сырья. Выявлено, что мелко мозаичная хаотичная структура скомпактированного синтетического дигидрата сульфата кальция выгодно отличается от структуры природного гипсового камня, которая характеризуется наличием крупных блоков кристаллов, поскольку в первом случае образуются призматические кристаллы $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с отношением длины (а) к ширине (в) около 5, что определяет более высокую прочность вяжущего из такого сырья по сравнению с полуводным гипсом на основе природного гипсового камня, кристаллы которого характеризуются волокнистой структурой ($a/v > 100$) /4/.

4. Изучение процесса дегидратации сульфата кальция позволило установить, что эффективное влияние на качество целевого продукта оказывают: давление пара в автоклаве, удельное давление прессования порошка синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, температура сушки запаренных брикетов, скорость реакции образования полугидрата сульфата кальция /4,7/.

Установление существенных отличий в морфологии кристаллов, образующихся при различных температурах, свидетельствуют о том, что дегидратация гипса в условиях автоклавной обработки осуществляется преимущественно по схеме «растворение-кристаллизация» /7/.

Обнаружено, что перекристаллизация дигидрата сульфата кальция в полугидрат в условиях автоклавной обработки сопровождается формированием структуры сферолитов.

5. На основании результатов по исследованию гидратации и твердения синтетического высокопрочного гипсового вяжущего ма-

явлено, что наиболее действенными параметрами, оказывающими влияние на его свойства, являются его удельная поверхность в пределах 4000 - 4300 см²/г и регуляторы процесса кристаллизации.

6. Разработана технология производства синтетического высокопрочного гипсового вяжущего «Супергипс-С» /8,6/. Осуществлена опытно-промышленная апробация и внедрение разработанной технологии в РУП «ГИАП».

Проведены физико-механические, токсиколого-гигиенические и медицинские испытания продукта, из результатов которых следует, что он удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к такого рода материалам /10-12/.

Разработан и утвержден комплект технической документации на «Супергипс-С» (технологический регламент и технические условия ТУ РБ 100354659.024-2001), дающий право на его производство и применение в стоматологической практике Республики Беларусь /14/.

Расчет себестоимости разработанного продукта показал, что его цена примерно в 4 раза ниже стоимости импортных аналогов, что обеспечивает получение экономического эффекта от импортозамещения при производительности 10000 кг в год в размере около 42000 у.е. в год.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Кузьменков М.И., Богданович И.А., Белов И.А.. Синтез дигидрата сульфата кальция - полупродукта для высокопрочного гипсового вяжущего // Lietuvos mokslas ir pramonė: Tarptautinės konferencijos pranešimų medžiaga, Kaunas, 1999 m. balandžio 21-23 d. / Kauno technologijos universitetas. - Kaunas, 1999. - P. 9-12.

2. Кузьменков М.И., Богданович И.А., Данько Г.Я., Галузо О.Г. Эффективные строительные материалы на основе высокопрочного гипсового вяжущего // Высокие технологии и научно-технический прогресс в строительном комплексе РБ: Доклады и сообщения, Минск, 28 сентября 1999 г. / Государственное предприятие «НИИСМ». - Минск, 1999. - С. 74-76.

3. Кузьменков М.И., Богданович И.А.. Получение синтетического дигидрата сульфата кальция для производства супергипса // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 2001. - № 4. С. 117-122.

4. Богданович И.А., Кузьменков М.И. Исследование процесса получения супергипса из синтетического CaSO₄·2H₂O // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. - 2002. - № 1.

5. Кузьменков М.И., Белов И.А., Богданович И.А. Получение супергипса для стоматологических целей : Сборник трудов // Композиционные материалы: Тезисы докл. Междунар. научно - тех-

нич. конфер, Киев, Украина, 1-3 июня 1998 г. / Киевский политехнический институт. - Киев, 1998. - С.62-63.

6. Кузьменков М.И., Богданович И.А. Получение высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Тезисы докладов 53-й НТК профессоров, преподавателей, научных работников и аспирантов. Часть 3. / БГПА. - Минск, 1999. - С. 37.

7. Богданович И.А. Супергипс для стоматологических целей // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Материалы МНТК, Минск, 20-22 октября 1999 г. / БГТУ. - Минск, 1999. - С. 40-41.

8. Богданович И.А., Капитанова О.А. Синтетический супергипс для стоматологии // Материалы и технологии-2000 (МАТЕХ-2000): Тезисы докладов, Минск, 12-13 сентября 2000 г. /НАНБ. Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого. - Гомель, 2000. С.159-160.

9. Богданович И.А., Кузьменков М.И. Высокопрочное гипсовое вяжущее как сырье для производства отделочных материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и промышленности строительных материалов: Материалы МНТК, Минск, 9-10 ноября 2000 г. / БГТУ. - Минск, 2000. - С. 201-203.

10. Богданович И.А. Высокопрочное гипсовое вяжущее для стоматологических целей // Ресурсо-и энергосберегающие технологии в химической промышленности и промышленности строительных материалов: Материалы МНТК, Минск, 9-10 ноября 2000 г. / БГТУ. - Минск, 2000. - С. 203-204.

11. Кузьменков М.И., Луцкая И.К., Богданович И.А., Чухрай И.Г. Белорусские стоматологические материалы // Białorusko-polski naukowo-praktyczny seminarium: Speszczzenia referatów, Białystok, Polska / Minsk, 2001. - С. 113-114.

12. Кузьменков М.И., Луцкая И.К., Богданович И.А., Чухрай И.Г. Получение и клинические испытания белорусских стоматологических материалов // Новые лекарственные средства: синтез, технология, фармакология, клиника: Материалы МНТК, Минск, 14-16 ноября 2001 г./АО «Белмедпрепараты». - Минск, 2001 г. - С.93-94.

13. Патент РБ 4173, МПК⁷ C01F 11/46. Способ получения гипса /Кузьменков М.И., Богданович И.А. и др. - Заявл. 17.07.1998 г.; Опубл. 30.12.2001 г.- БИ. №4, 2001 г.

14. ТУ РБ 100354659.024-2001. Супергипс-С. - Вводятся впервые. Литера А. № гос. регистрации 012634 от 18.06.2001 г. Срок действия - с 20.06.2001 г. по 20.06.2006 г.

РЕЗЮМЕ

Богданович Ирина Аркадьевна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИПСА ДЛЯ
СТОМАТОЛОГИИ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ДИГИДРАТ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ, КРИСТАЛЛЫ, ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА, α -ПОЛУГИДРАТ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ, ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ОБРАБОТКА, ГИДРАТАЦИЯ, «СУПЕРГИПС» ТЕХНОЛОГИЯ, АПРОБАЦИЯ, СТОМАТОЛОГИЯ.

Объект исследования - синтетический дигидрат сульфата кальция, полученный из меловой суспензии и серной кислоты и высокопрочное гипсовое вяжущее на его основе. Предмет исследования - процесс получения супергипса из синтетического сырья.

Цель исследования - разработка технологических параметров синтеза $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и α -полугидрата на его основе и изучение их свойств.

Разработаны параметры структурно-управляемого синтеза дигидрата сульфата кальция и перекристаллизации его в α -полугидрат, обеспечивающие получение кристаллов с заданными морфологическими характеристиками, что позволяет получить целевой продукт с высокими прочностными показателями.

Установлено, что на размер и форму кристаллов дигидрата сульфата кальция влияют следующие технологические параметры по мере убывания их действия: концентрация карбоната кальция, объемный расход кислоты, концентрация серной кислоты, интенсивность перемешивания суспензии, температура реакционной смеси.

Изучено влияние структурного фактора исходного скомпактированного синтетического гипсового сырья на морфологию образующихся кристаллов полуводного гипса и его свойства.

Установлены оптимальные значения технологических параметров на стадии дегидратации (давление пара в автоклаве, время изотермической выдержки, удельное давление прессования порошка синтетического $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, скорость перекристаллизации, температура сушки), обеспечивающие получение α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, обладающего комплексом заданных свойств.

Разработана и успешно опробована в промышленных условиях технология получения супергипса для стоматологии. Разработан и утвержден комплект технической документации на «Супергипс-С» (технологический регламент и технические условия ТУ РБ 100354659.024-2001).

Результаты работы могут использоваться предприятиями, заинтересованными в производстве стоматологических материалов и высокопрочных гипсовых вяжущих технического и строительного назначения.

РЭЗІЮМЭ

Багдановіч Ірына Аркадзьеўна

РАСПРАЦОЎКА ТЭХНАЛОГІІ АТРЫМАННЯ СУПЕРГІПСУ ДЛЯ
СТАМАТАЛОГІІ З СІНТЭТЫЧНАЙ СЫРАВІНЫ

СІНТЭТЫЧНЫ ДЫГІДРАТ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦЫЮ, КРЫШТАЛЬ,
ПАРАМЕТРЫ СІНТЭЗУ, α -ПАЎГІДРАТ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦЫЮ,
ГІДРАТЭРМАЛЬНАЯ АПРАЦОЎКА, ГІДРАТАЦЫЯ, "СУПЕРГІПС-
С", ТЭХНАЛОГІЯ, АПРАБАЦЫЯ, СТАМАТАЛОГІЯ.

Аб'ект даследавання – сінтэтычны дыгідрат сульфату кальцыю, атрыманы з мелавой суспензіі і сернай кіслаты, і высокатрывалае гіпсавое вяжучае на яго аснове. Прадмет даследавання – працэс атрымання супергіпсу з сінтэтычнай сыравіны.

Мэта даследавання – распрацоўка тэхналагічных параметраў сінтэзу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і α -паўгідрату на яго аснове і вывучэнне іх уласцівасцяў.

Распрацаваны параметры структурна-кіруемага сінтэзу дыгідрату сульфату кальцыю і паракрышталізацыі яго ў α -паўгідрат, якія забяспечваюць атрыманне крышталюў з зададзенымі марфалагічнымі характарыстыкамі, што дазваляе атрымаць мэтавы прадукт высокай трываласці.

Устаноўлена, што на памер і форму крышталюў дыгідрата сульфату кальцыю ўплываюць наступныя тэхналагічныя параметры ў парадку зніжэння іх дзеяння: канцэнтрацыя карбанату кальцыю, аб'ёмны расход кіслаты, канцэнтрацыя сернай кіслаты, інтэнсіўнасць перамешвання суспензіі, тэмпература рэакцыйнай сумесі.

Вывучаны ўплыў структурнага фактару зыходнай брыкетаванай сінтэтычнай гіпсавай сыравіны на марфалогію атрымліваемых крышталюў паўводнага гіпсу і на яго ўласцівасцяў.

Выяўлены аптымальныя значэнні тэхналагічных параметраў на стадыі дэгідратацыі (ціск пару ў аўтаклаве, працягласць ізатэрмічнай вытрымкі, удзельны ціск прасавання парашка сінтэтычнага $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хуткасць перакрышталізацыі, тэмпература сушкі), якія забяспечваюць атрыманне α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, які аднавідае комплексам зададзеных уласцівасцяў.

Распрацавана і паспяхова апрабавана ў прамысловых ўмовах тэхналогія атрымання супергіпсу для стоматалогіі. Распрацаваны і зацверджаны камплект тэхнічнай дакументацыі на "Супергіпс-С" (тэхналагічны рэгламент і тэхнічныя ўмовы ТУ РБ 100354659.024-2001).

Вынікі працы могуць быць выкарыстаны ў вытворчасці стоматалагічных матэрыялаў і высокатрывалых гіпсавых вяжучых тэхнічнага і будаўнічага назначэння.

SUMMARY
Bogdanovich Irina Arkadyevna

WORKING OUT OF OBTAINING SUPERGYPSUM TECHNOLOGY
FOR STOMATOLOGY FROM SYNTHETIC RAW MATERIAL

SYNTHETIC CALCIUM SULFATE DEHYDRATE, CRYSTALS,
SYNTHETIC PARAMETERS, CALCIUM SULFATE α -
SEMIHYDRATE, HYDROTHERMAL PROCESSING, HYDRATION,
"SUPERGYPSUM - S", TECHNOLOGY, APPROVEMENT,
STOMATOLOGY.

The object of investigation is synthetic calcium sulfate dehydrate, obtained from chalk suspension and sulfuric acid, and highly strength binder on its base. The subject of investigation is process of obtaining supergypsum from synthetic raw material.

The purpose of investigation is working out of technological parameters of synthesis $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and α -semihydrate on its base and study of their properties.

It was worked out the parameters of structurally operated calcium sulfate dehydrate synthesis and its recrystallization into α -semihydrate, which provides obtaining of crystals with set morphological characteristics. This provides obtaining the special-purpose product with highly strength indices.

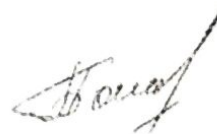
It was established that size and form of calcium sulfate dehydrate crystals are influenced by the following technological parameters given in accordance of diminishing their action: calcium carbonate concentration, acid volume expense, sulfuric acid concentration, intensity of suspension stirring, reaction mixture temperature.

It was studied the influence of textural factor of initially compacted synthetic gypsum raw material on morphology of obtained crystals of semiwatered gypsum and on its properties.

It was established the optimal indices of technological parameters during the dehydration (steam pressure in autoclave, time of isothermal exposure, pressure of synthetic powder $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pressing, rate of recrystallization, drying temperature), which provide the obtaining α - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, having a set properties complex.

It was worked out and successfully approved industrial conditions the technology of obtaining supergypsum for stomatology. It was worked out and positively maintained the specifications set for «Supergypsum - S» (technological regulations and specifications RB 100354659.024-2001).

The results of investigations can be used by the enterprises interested in production of stomatological materials and highly strength gypsum binders for technical and building purposes.



Богданович Ирина Аркадьевна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИЦСА
ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

Подписано в печать 26.12.2001. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл.печ.л. 1,5. Усл.кр.-отт.1,5. Уч.-изд.л.1,3.

Тираж 70 экз. Заказ **500**.

Учреждение образования

«Белорусский государственный технологический университет»

Лицензия ЛВ №276 от 15.04.98. 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного технологического университета. 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13.