

В.П. СУЧКОВ

кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой строительных материалов
Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ
В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ГИПСОВОГО СЫРЬЯ***MECHANOCHEMICAL ACTIVATION IN THE TECHNOLOGY OF GYPSUM RAW PROCESSING*

На основании микроскопических исследований процессов перекристаллизации природного гипса при гидротермальной обработке предложена технология получения высокопрочного гипсового вяжущего. Механохимическая активация сырья позволяет сократить продолжительность и температуру автоклавной обработки, исключить помол вяжущего.

Ключевые слова: гипс, высокопрочный гипс, механохимическая активация.

В промышленных условиях применяются два способа производства гипсовых вяжущих, состоящих из полуводного сульфата кальция – сухой и мокрый. При мокром способе обработку сырья производят в атмосфере насыщенного водяного пара при температуре выше 97 °С. При гидротермальной обработке образуются сравнительно крупные кристаллы полуводного сульфата кальция (α -полугидрат) и гипсовые вяжущие высоких марок по прочности (Г-12 – Г-25), что обусловлено пониженной удельной поверхностью и водопотребностью [4]. Разработаны различные варианты технологий производства α -полугидрата:

Водяной пар подается из котельной.

- Гидротермальная обработка и сушка осуществляются в различных аппаратах [2].
- Тепловая обработка производится в одном аппарате (автоклаве, демпфере) [1].

2. Насыщенный водяной пар образуется путем дегидратации гипса (метод самозапаривания) [3].

3. При переработке дисперсных промышленных отходов (фосфогипс) производится автоклавная обработка водной суспензии в аппаратах непрерывного действия [4].

Несмотря на высокую потребность в гипсовых вяжущих высоких марок их доля в производстве этих вяжущих до настоящего времени не превышает 1 %. Причиной являются недостатки разработанных вариантов мокрого способа производства.

При использовании природного гипсового камня сырье проходит операции дробления и классифи-

There has been offered the technology for getting high-strength gypsum binder on the bases of the macroexamination of natural gypsum recrystallization process with hydrothermal treatment. Mechanochemical activation of raw material allows to cut the time and to low the temperature of autoclaving and to avoid the binder's grinding.

Keywords: gypsum, high-strength gypsum, mechanochemical activation.

кации. После классификации используется щебень фракции более 40 мм. Выход фракционированного щебня обычно не превышает 40-50 % массы переработанного сырья в зависимости от фазового состава камня, его структуры и текстуры. Мелкие фракции либо не используются, либо направляются на производство гипсовых вяжущих сухим способом марок Г-2 – Г-7 (Самарский гипсовый завод). Недостатками этой технологии являются сравнительно низкая производительность оборудования и высокие приведенные затраты топлива и энергии. Например, на Самарском гипсовом заводе общая продолжительность тепловой обработки (автоклавирувание и сушка) превышает 10 ч. Технология включает операции дробления и классификации сырья, автоклавной обработки, сушки и помола вяжущего.

При автоклавной обработке мелких фракций сырья (щебень, песчаные и пылевидные фракции) в автоклаве в процессе обработки образуется кристаллический сросток. Превращение дигидрата в полугидрат приводит к образованию сростков в местах контакта между зернами. Количество контактов и прочность образовавшейся структуры – камня, образовавшегося из полугидрата сульфата кальция, зависят от среднего размера зерна и зернового состава в целом.

При промышленной переработке дисперсных промышленных отходов (фосфогипс) готовится водная суспензия, ж/т может достигать 1.0; вводится добавка, изменяющая скорость роста граней кристаллов полугидрата. Технология вклю-

чает операции фильтрации жидкой фазы и сушки вяжущего. Образующийся горячий фильтрат содержит растворенные вещества, и его необходимо утилизировать. Промышленный опыт производства высокопрочного гипсового вяжущего (Г-12, Г-14) из фосфогипса показал, что вяжущее не может конкурировать с аналогичной продукцией, изготовленной из природного сырья.

Накопленный производственный опыт показал, что дальнейшее развитие производства гипсовых вяжущих высоких марок возможно при условии существен-

ного сокращения технологии, повышения производительности и снижения расхода топлива и энергии.

Автором предложена и разработана технология производства гипсовых вяжущих из мелких фракций гипсового камня и фосфогипса путем МХА сырья.

Исследования проведены на гипсовом камне первого сорта двух приволжских месторождений - Бебьевского и Камско-Устьинского. Химический состав проб гипсового камня и содержание гипса приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав гипсового камня

Наименование месторождения	Содержание, %						
	CaO	SO ₃	MgO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O хим.св	CaSO ₄ • 2H ₂ O
Бибьевское (Нижегородская область)	31,9 – 32,30	45,4 – 46,6	0,15 – 0,71	0,06 – 0,59	0,19 – 1,50	19,93	97,5 – 98,5
Камско-Устьинское (Республика Татарстан)	31,8 – 32,8	44,0 – 46,9	0,08 – 0,7	0,07 – 0,78	0,04 – 0,34	До 20,58	98,2

Бебьевский и камско-устьинский гипсовый камень различается по структуре; Бебьевский – среднезернистый, камско-устьинский – мелкозернистый. Прочность камня при сжатии изменяется в пределах от 5,0 до 30 МПа.

Процессы превращения гипса в полуводный сульфат кальция при гидротермальной обработке можно разделить на три периода [5].

Подготовительный /латентный/ период. В этот период создаются условия для последующего превращения – образуется насыщенный водный раствор необходимой концентрации.

Период образования центров кристаллизации полуводрата (зародышей кристаллов). Как будет показано ниже, зародыши кристаллов образуются преимущественно на дефектах структуры кристаллов исходного гипса.

Период преимущественного роста кристаллов полуводного сульфата кальция и образования кристаллических сростков.

На рис. 1 и 2 приведены результаты комплексного термогравиметрического анализа бибьевского гипсового камня (ДТА и ТГ). Использована проба, состоящая из частиц размером менее 200 мкм. Частные пробы получены квартованием. На рисунке 1 приведены результаты анализа пробы без МХА (влажность пробы – менее 0,1%).

Во вторую пробу добавлена дистиллированная вода (В/Т=0,20) и проведена обработка на лаборатор-

ных бегунах в течение 5 мин. Проба высушена при температуре 45 °С. Результаты ДТА и ТГ приведены на рис. 2. Зерновой состав пробы после МХА определен на лазерном анализаторе LA-300 фирмы Хариба и приведен на рис. 3.

ДТА показал, что МХА ускоряет процессы превращения дигидрат-полуводрат и полуводрат-ангидрит при нагревании. Эндотермический эффект, соответствующий переходу дигидрат-полуводрат смещается в область более низких температур (182 и 167 °С, соответственно без обработки и после МХА), изменяется также общая продолжительность дегидратации.

Смещение эндотермических эффектов в область более низких температур может быть обусловлено изменением концентрации дефектов кристаллической структуры гипса. В связи с этим нами было сделано предположение о том, что предварительная МХА сырья может позволить сократить продолжительность гидротермальной обработки и, следовательно, приведенный расход топлива и энергии на производство гипсовых вяжущих высоких марок (α-полуводрат).

При проведении исследований использована установка для микроскопических исследований процессов кристаллизации α-полуводного гипса в процессе автоклавной обработки.

Установка состоит из малогабаритного вертикального автоклава с внутренним рабочим объемом

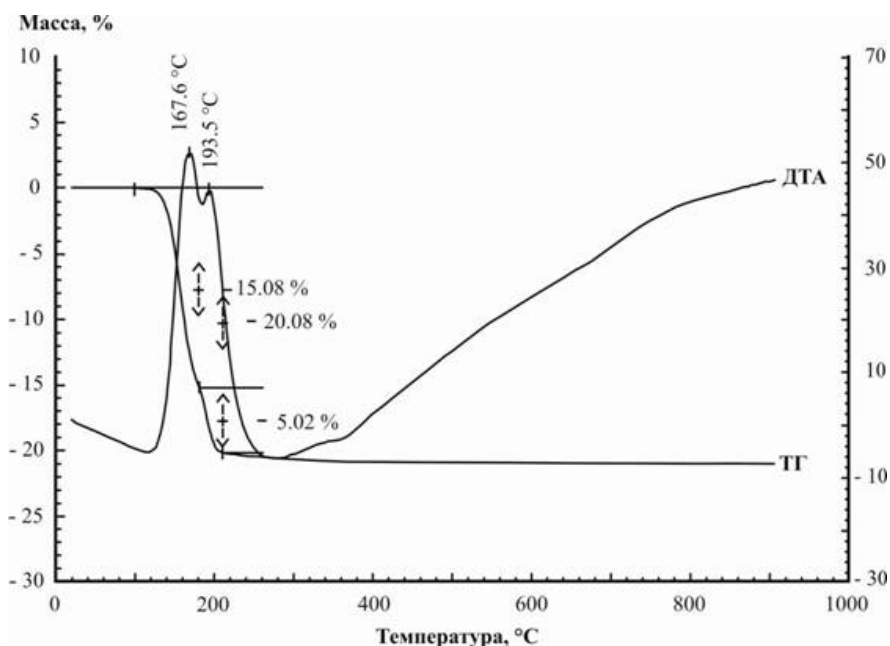


Рис. 1. ДТА бебьяевского гипсового камня

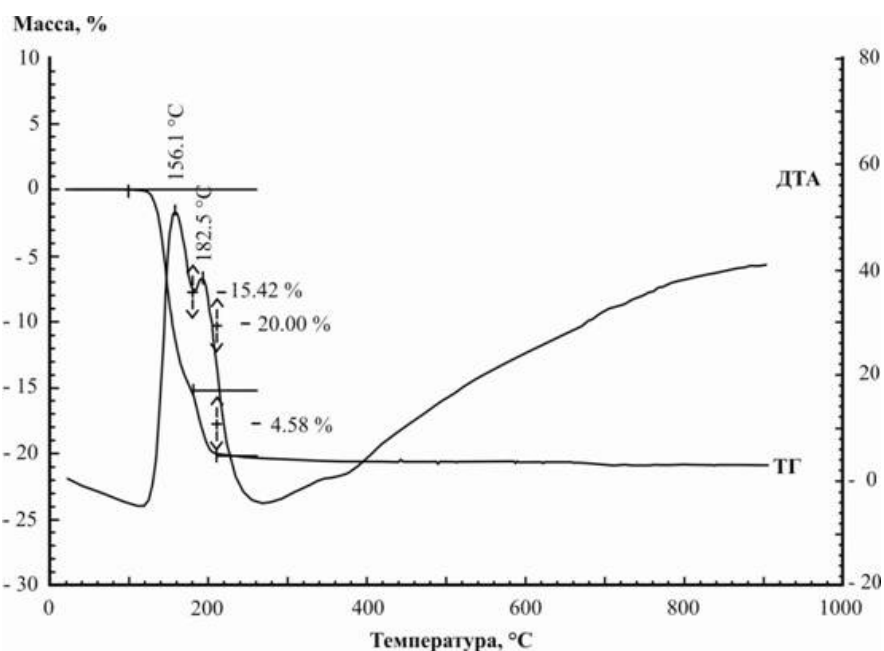


Рис. 2. ДТА активированного бебьяевского гипсового камня

около 200 см³, имеющим два иллюминатора в верхней и нижней части из термостойкого кварцевого стекла.

Автоклав устанавливается на предметный столик поляризационного микроскопа. Исследуемый материал помещается на нижний иллюминатор, а наблюдения можно вести в отраженном или проходящем свете. Фиксация изображения осуществляется фотокамерой.

Рабочая температура и давление обеспечиваются циркуляцией жидкости /медицинский глицерин/ через рубашку автоклава. Для контроля параметров автоклав снабжен термопарой и манометром.

Визуальные наблюдения за процессами перекристаллизации в водных суспензиях гипса в период их автоклавной обработки показали, что кристаллы α-полугидрата зарождаются и растут при температурах 124-125 °C и давлении 0,13 МПа и более высоких

температурах и соответствующих этим температурам давлениях насыщенного водяного.

Исследования показали, что зародыши кристаллов полугидрата образуются на дефектах кристаллической структуры гипса (рис. 3).

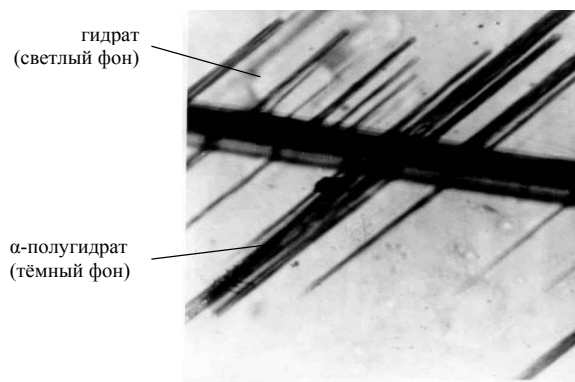


Рис. 3. Кристаллизация α -полугидрата в гидротермальных условиях: гидрат (светлый фон); α -полугидрат (темный фон)

При автоклавной обработке образуются кристаллы α -полугидрата неизометрической формы, образующие кристаллические сростки.

Известно, что скорость роста граней кристаллов α -полугидрата и, следовательно, их форму можно изменить введением добавок – модификаторов [5].

Гипсовое сырье фракции менее 5 мм помещалось в лабораторные бегуны с целью МХА. Обработка проводилась в течение 5 мин с подачей водного

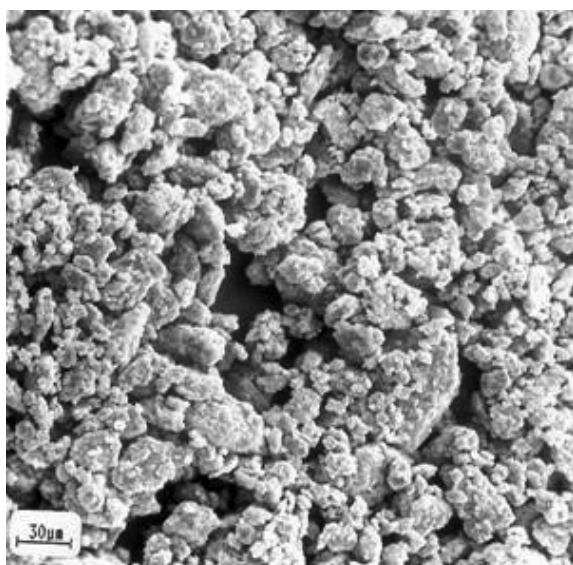
раствора модификатора. Ж/т было принято равным 0,20. Расход модификатора изменялся, оптимальный расход – 0,05 % массы гипсового сырья.

Автоклавная обработка проведена при максимальной температуре 125 °С и давлении насыщенного водяного пара – 0,13 МПа. Продолжительность обработки изменялась. Обработанное сырье загружалось в контейнер и направлялось в автоклав. По окончании процессов гидротермальной обработки сушка осуществлялась в автоклаве без извлечения контейнера, получено вяжущее вещество, которое не нуждается в дополнительном измельчении. Микрофотографии гипсового камня после МХА и вяжущего приведены соответственно на рис. 4, результаты определения зернового состава – на рис. 5.

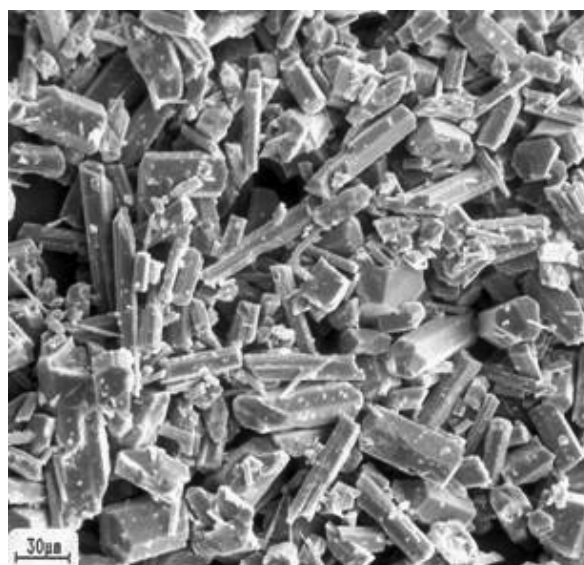
Вяжущее, полученное из активированного сырья с максимальным размером зерна, равным 5 мм, после МХА и автоклавной обработки соответствует требованиям ГОСТ 125 по зерновому составу.

Гидротермальной обработкой гипсового камня Бебьевского и Камско-Устьинского месторождения после МХА в присутствии модификаторов получаем высокопрочные гипсовые вяжущие марок Г-16 – Г-25. При этом продолжительность гидротермальной обработки сокращена с 7 (без МХА) до 4,5 ч.

На основании исследований, проведенных в лабораторных и опытно-промышленных условиях, предложена технология производства высокопрочного гипсового вяжущего из природного гипсового камня.



а



б

Рис. 4: а - гипсовое вяжущее (α -полугидрат) после автоклавной обработки и сушки; б - гипсовый камень Бебьевского месторождения после МХА

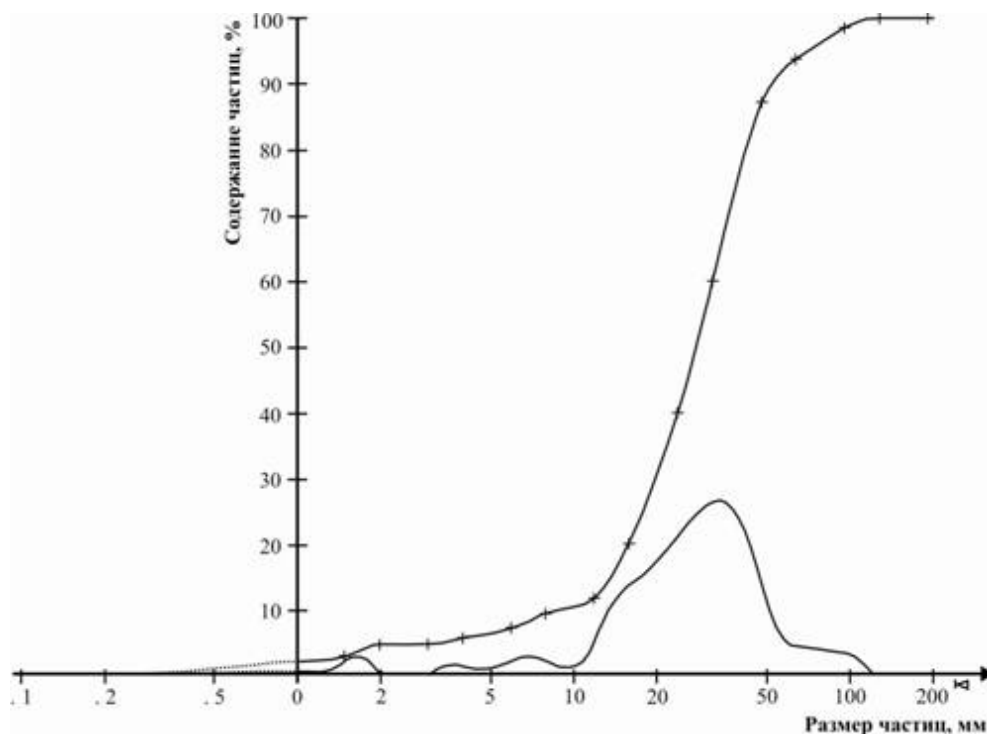


Рис. 5. Зерновой состав гипсового вяжущего

Преимущества предложенной технологии:

При производстве высокопрочных гипсовых вяжущих технология позволяет осуществить полную переработку сырья, включая мелкие фракции, образующиеся при дроблении (фракции менее 5 мм).

За счет изменения максимального размера зерна и МХА общая продолжительность тепловой обработки сырья (автоклавирование и сушка) сокращается на 2,5-3 ч что позволяет снизить расход топлива и энергии.

Исключается операция помола вяжущего после сушки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шкляр, А.С. Высокопрочный гипс [Текст] / А.С. Шкляр. - М.: Стройиздат, 1980. - 57 с.

2. Передерий, И.А. Высокопрочный гипс ГП [Текст] / И.А. Передерий // Промышленность строительных материалов. - 1940. - № 3.

3. Скрамтаев, Б.Г. Производство высокопрочного гипса методом самозапаривания [Текст] / Б.Г. Скрамтаев, Г.Г. Булычев // Матер. Всесоюз. совещания. - М., 1945. - С. 47.

4. Боженков, П.И. О факторах, влияющих на качество высокопрочного гипса [Текст] / П.И. Боженков // Матер. Всесоюз. Совещания. - М., 1945. - С. 87.

5. Гордашевский, П.Ф. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсо-содержащих отходов [Текст] / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгорев. - М.: Стройиздат, 1987. - 105 с.

© Сучков В.П., 2011