

ПОЛУЧЕНИЕ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО α -МОДИФИКАЦИИ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ФОСФОГИПСА

Н.А. САПЕЛИН, канд. техн. наук, доцент, генеральный директор, В.Н. ХОХЛОВ, ведущий научный сотрудник, ООО «ВНИИСТРОМ-НВ»

Проведен анализ существующих технологий производства гипсовых вяжущих α -модификаций. Представлены результаты исследования гипсовых вяжущих α -модификаций, полученных ООО «ВНИИСТРОМ-НВ» в автоклаве с применением регуляторов кристаллизации и современных гиперпластификаторов. Показана возможность регулирования физико-механических свойств вяжущего как с помощью добавок, регулирующих процесс кристаллизации, так и с помощью современных гиперпластификаторов и регуляторов твердения. Показана возможность получения и представлены результаты испытаний супергипса как из природного сырья, так и из фосфогипса.

В последнее время возросла потребность в гипсовых вяжущих α -модификации как в промышленности строительных материалов, особенно в производстве сухих смесей, так и в других отраслях.

Гипс α -модификации называют *высокопрочным* гипсом (при прочности в возрасте 2 часа $10 \div 25$ МПа) или *супергипсом* (при прочности в возрасте 2 часа более 25 МПа).

Способы получения гипсовых вяжущих α -модификации можно разделить на три основные группы [1]:

1. Тепловая обработка кускового или брикетированного гипсового сырья насыщенным паром под давлением с различными способами сушки дегидратированного продукта и помолом;

2. Тепловая обработка при атмосферном давлении порошкообразного гипсового сырья в растворах солей, в т.ч. с введением модификаторов, с последующей тщательной промывкой, сушкой и помолом готового продукта;

3. Тепловая обработка порошкообразного гипсового сырья в водной суспензии под давлением при перемешивании и введении модификаторов роста кристаллов, с фильтрацией, сушкой и помолом готового продукта.

Первый способ

Основным производителем высокопрочного гипсового вяжущего марок Г13 и Г16 по первому способу в России является Самарский гипсовый комбинат.

Гипс α -модификации получают путем запаривания гипсового шельба размером 15-50 мм в автоклавах при давлении 0,13 МПа с последующей сушкой его при температуре 120°C в сушильном барабане [1].

При введении в гипсовое сырье модификаторов роста кристаллов по первому способу возможно получение супергипса.

Технология получения супергипса разработана во ВНИИСТРОМ в 1970-х годах [1] и включает измельчение гипсового сырья, введение в него модификаторов роста кристаллов, брикетирование, тепловую обработку в автоклаве, сушку и измельчение готового продукта. Прочность полученного по данной технологии супергипса через 2 часа составляет $22 \div 30$ МПа, а в сухом состоянии — $60 \div 70$ МПа. Промышленная установка по производству супергипса работала во ВНИИСТРОМ до 2008 г. и выпускала гипсовое вяжущее в основном для медицинской промышленности.

В настоящее время высокопрочное гипсовое вяжущее для медицинских целей производят в г. Воронеж.

Второй способ

Из-за необходимости дополнительной промывки готового вяжущего второй способ не нашел промышленного применения.

Третий способ

По третьему способу во ВНИИСТРОМ в 1980-х годах была изготовлена опытная установка и получены гипсовые вяжущие α -модификации из гипсосодержащих отходов промышленности со следующими показателями прочности при сжатии в сухом состоянии [1, 2]:

- из фосфогипса апатитового — $30 \div 45$ МПа;
- из фосфогипса фосфоритового — $10 \div 35$ МПа;
- из рапного гипса — $40 \div 55$ МПа;
- из хлоргипса — $30 \div 40$ МПа;
- из хлормagneиевого гипса — $30 \div 45$ МПа.

Затраты тепла на производство гипсовых вяжущих в значительной степени определяются влажностью исходного сырья. Нами было установлено, что при производстве гипсовых вяжущих α -модификации из природного сырья требуется в $2 \div 3$ раза больше тепловых затрат, чем при производстве гипсовых вяжущих β -модификации [3]. Однако при относительной влажности исходного сырья более 12% становится экономичной переработка сырья по автоклавной схеме. Поэтому вяжущее из фосфогипса, у которого относительная влажность составляет около 30%, более выгодно получать по автоклавной технологии, т.к. затраты тепла при производстве гипсовых вяжущих α -модификации примерно на 40% меньше тепловых затрат при производстве гипсовых вяжущих β -модификации.

Сложность технологии и нестабильность качественных показателей готового продукта привели к значительному сокращению выпуска высокопрочных гипсовых вяжущих в РФ.

Таблица 1. Составы используемого при исследовании сырья

№ п/п	Месторождение исходного сырья	Содержание в гипсовом камне	
		Двуводного гипса, %	Кристаллизационной воды, %
1	Пермское	96,34	20,16
2	Порецкое	95,36	19,96
3	Бебяевское	95,74	20,03
4	Искусственный камень (брикеты) из фосфогипса производства ООО «Юнисхим»	95,09	19,90

Цель данной работы – получение высокопрочного гипсового вяжущего с заданными физико-механическими характеристиками путем оптимизации технологических решений его производства.

В данной статье рассмотрены три аспекта оптимизации технологии;

- разработка технологических режимов, обеспечивающих направленную кристаллизацию α -полугидрата сульфата кальция;
- разработка технологических операций регулирования габитуса кристаллов путем воздействия на активные зоны их роста добавками-модификаторами;
- разработка технологических режимов формирования заданной пространственной структуры гипсового камня путем подбора добавок, инициирующих процесс твердения.

Основные технологические решения направлены на подбор новых эффективных добавок.

В Испытательной лаборатории ООО «ВНИИСТРОМ-НВ» проведены исследования по получению автоклавного

гипсового вяжущего α -модификации из природного сырья и фосфогипса.

В табл. 1 представлены месторождения используемого при исследовании исходного сырья и их составы.

Как видно из табл. 1, все гипсовое сырье относится к первому классу согласно ГОСТ 4013-82.

Гипсовое вяжущее α -модификации получали по следующей технологии: автоклавная обработка с выдержкой 1,3 ати – 4 часа, с последующей выдержкой при 4 ати – 2 часа, сушка при $105 \div 120^\circ\text{C}$ в течение 12 часов, затем дробление и помол. При этом использовались технологии:

- без применения добавок;
- с применением добавок, регулирующих процессы кристаллизации в автоклаве;
- с применением добавок, регулирующих скорость твердения и подвижность (прочность) готовых вяжущих;
- с применением добавок, регулирующих процессы кристаллизации в автоклаве и добавок, регулирующих скорость твердения и подвижность готовых вяжущих.

Для определения влияния пластифицирующих добавок на свойства гипсового вяжущего α -модификации использовали гипсовый камень Пермского месторождения и искусственный камень из фосфогипса. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что применение пластифицирующих добавок приводит к значительному увеличению прочности вяжущих. Так, применение гиперпластификатора позволило увеличить прочность вяжущего из Пермского месторождения с 16 МПа в возрасте 2 часа до 40 МПа в возрасте 1 час. Прочность вяжущего α -модификации из фосфогипса несколько ниже, чем из природного гипса, что объясняется наличием в фосфогипсе различных

Таблица 2. Результаты испытаний гипсового вяжущего α -модификации, полученного из гипсового камня Пермского месторождения, и фосфогипса

	Пермское месторождение			Искусственный камень из фосфогипса производства ООО «Юнисхим»			
	Без добавок	С пластифицирующими добавками		Без добавок	С пластифицирующими добавками		
		0,5% СЗ	Гиперпластификатор		0,5% СЗ	1% СЗ	Гиперпластификатор
Истинная плотность, г/см ³	2,74	2,74	2,74	2,79	2,79	2,79	2,79
Удельная поверхность, см ² /г	3000	3000	3000	4500	4500	4500	4500
В/Гн	0,5	0,4	0,2	0,5	0,4	0,35	0,22
Сроки схватывания							
• начало, мин.	5	5	5	10	9	7	10
• конец, мин.	10	10	10	20	20	15	15
Линейное расширение, %	0,16	-	0,26	0,12		0,38	0,12
Прочность на сжатие, МПа							
• через 1 час	-	-	40	-	-	-	28,5
• через 2 часа	16	19,5	-	12	17,6	21	-
• высушенные до постоянной массы	-	-	-	-	-	-	60
Прочность на изгиб через 2 часа, МПа	5,5			4	4,5	5,2	-
Водопоглощение, %	23,7	-	-	24	16,5	13,3	-

Таблица 3. Результаты испытаний гипсового вяжущего α -модификации, полученного из гипсового камня Порецкого и Бебьевского месторождений

Показатели гипсового вяжущего α -модификации	Значение показателей для месторождений			
	Порецкое (с кристаллизационной добавкой)		Бебьевское (с кристаллизационной добавкой)	
	Гиперпластификатор	Гиперпластификатор с регулятором скорости твердения	Гиперпластификатор	Гиперпластификатор с регулятором скорости твердения
Истинная плотность, г/см ³	2,7	2,7	2,73	2,73
Удельная поверхность, см ² /г	4600	4600	5600	5600
В/Гн	0,2	0,2	0,2	0,2
Сроки схватывания				
• начало, мин.	6	5	6	5
• конец, мин.	12	10	12	10
Линейное расширение, %	0,2	0,2	0,2	0,15
Прочность на сжатие, МПа				
• через 1 час	20	30	23	38
• высушенные до постоянной массы	40	60	46	80

Таблица 4. Результаты испытаний стоматологических гипсовых вяжущих

Показатели	Требования по ГОСТ 51887-2002	Показатели для производителей гипса				
		Воронеж Тип 3	Германия Тип 4	Бельгия Тип 4	Апрелевка Тип 4	ВНИИСТ-РОМ-НВ Тип 4
Истинная плотность, г/см ³		2,73	2,74	2,73	2,74	2,73
Удельная поверхность, см ² /г		3400	3700	3500	4500	5600
Тонкость помола. Остаток на сите № 02	≤ 1%	0,36	0,51	0,85	0,64	0,98
В/Гн, • рекоменд. • факт		0,25-0,28 0,25	0,20 0,25	0,20 0,20	0,22 0,26	0,2
Сроки схватывания, • начало, мин. • конец, мин.	3 30	12 18	15 25	12 19	14 23	7÷8 10÷11
Линейное расширение, %	0,2 – тип 3 0,15 – тип 4 0,3 – тип 5	0,18	0,1	0,09	0,09	0,10÷0,15
R _{сж} , МПа, через 1 час	20 – тип 3 35 – тип 4 35 – тип 5	21,4	40	37,8	37	35÷38

примесей. Однако применение гиперпластификатора позволяет и из фосфогипса получить супергипс.

Для повышения прочностных показателей вяжущего и обеспечения физико-механических свойств по ГОСТ 51887-2002 в исходное сырье после помола ввели добавки, регулирующие процесс кристаллизации. Затем произвели брикетирование сырья и далее автоклавирование, сушку и помол. Во время помола в вяжущее добавляли гиперпластификатор или гиперпластификатор с регулятором скорости твердения. В табл. 3 представлены результаты испытаний гипсовых вяжущих α -модификации, полученных из гипсового камня Порецкого и Бебьевского месторождений.

Анализ данных табл. 2 и 3 показывает, что получение гипсового вяжущего α -модификации с требуемыми физико-механическими свойствами возможно по технологии с применением автоклава и введением необходимых добавок.

Так, для получения высокопрочного гипсового вяжущего марок Г13, Г16 возможно применение технологической схемы с автоклавом и без применения добавок. Введение пластифицирующих добавок на стадии помола позволяет повысить прочность почти в 2 раза, а применение современных гиперпластификаторов позволяет из высокопрочных гипсовых вяжущих марок Г13, Г16 получать супергипс, например, для стоматологической отрасли с прочностью через 1 час более 20 МПа согласно ГОСТ 51887-2002 «Гипсы стоматологические. Общие технические условия».

С другой стороны, получение гипса стоматологического типа 3 возможно без пластифицирующих добавок, а только с применением добавок, регулирующих процесс кристаллизации в автоклаве.

Для получения гипса стоматологического 4 и 5 типов по ГОСТ 51887-2002 целесообразно вводить как добавки, регулирующие процесс кристаллизации, так и пластифицирующие добавки.

В табл. 4 представлены результаты испытаний гипсов стоматологических, полученных в ООО «ВНИИСТРОМ-НВ» и полученных от основных производителей и поставщиков в России.

Анализ полученных данных показывает, что для выбора конкретной технологической схемы производства гипсовых вяжущих α -модификации следует определить необходимую производительность, характеристики исходного сырья и требуемые характеристики вяжущего. После этого производится подбор необходимых добавок и с учетом экономических и экологических показателей подбираются технологические режимы и оборудование.

Выводы:

При производстве гипсовых вяжущих α -модификации из природного сырья предпочтительна технологическая схема, включающая тепловую обработку кускового или брикетированного гипсового сырья насыщенным паром под давлением с различными способами сушки дегидратированного продукта и помолом.

При производстве гипсовых вяжущих α -модификации из гипсосодержащих отходов с относительной влажностью более 20÷25% предпочтительна технологическая схема, включающая тепловую обработку порошкообразного гипсового сырья в водной суспензии под давлением при перемешивании и введении модификаторов роста кристаллов, с фильтрацией, сушкой и помолом готового продукта.

С помощью оптимизации технологических операций и режимов производства (режимы запаривания, перемешива-

НАС ВСЕ ПОКУПАЮТ!

БЕЛЫЙ **Proficem** ЦЕМЕНТ

(863) 267-95-21 www.roshimprom.ru

ния, сушки, в сочетании с управлением этими режимами с помощью добавок-модификаторов, добавок-инициаторов и пр.) возможно получение стабильного по свойствам гипсового вяжущего заданного типа.

Библиографический список

1. Иваницкий В.В., Клыкова Л.Я., Плетнёв В.П., Бобков Е.А. Производство и применение высокочерных гипсовых вяжущих в СССР и за рубежом. Обзорная информация, серия 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих. Вып. 2, М., ВНИИЭСМ, 1982, 53 с.
2. Фосфогипс и его использование / [В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Новиков и др. Под ред. С.Д. Эвенчика, А.А. Новикова] / с. илл., М.: Химия. 1990.
3. Иваницкий В.В., Сапелин Н.А., Корнюшин В.И., Комолов В.С. Экономия топливно-энергетических и материальных ресурсов в производстве гипса и гипсовых изделий. Обзорная информация, серия 8, Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих, вып. 1, М., ВНИИЭСМ, 1985. – 48 с.
4. Высокочерный гипс в индустриальном строительстве. Тезисы докладов республиканского научно-технического совещания. Рига, ЛатНИИСтроительства, 1984, 260 с.

Правительство
Республики
Северная
Осетия-Алания

РЕСПУБЛИКА СЕВЕРНАЯ ОСЕТИЯ-АЛАНИЯ
REPUBLIC NORTH OSSETIA-ALANIA

СТРОИТЕЛЬНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ

ГОСТЕПРИИМНАЯ
ОСЕТИЯ

25–27 ОКТЯБРЯ 2012
Владикавказ, СК «Манеж»

ВЦ
«КАВКАЗ»

Тел.: (87937) 331-79/74
www.kavkaz-expo.ru