

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО ИЗ ЦИТРОГИПСА

Л. Л. Нестерова

Промышленные отходы различных производств занимают огромные площади и являются загрязнителями земной поверхности, что способствует ухудшению экологической обстановки в целом. Однако многие из отходов обладают рядом ценных свойств, которые можно и нужно использовать при дальнейшей переработке, особенно это актуально в производстве строительных материалов. Одним из таких отходов является цитрогипс – побочный продукт биохимического синтеза лимонной кислоты. В конце технологической цепочки свободная лимонная кислота переходит в раствор, а гипс, с примесями берлинской лазури, оксалатов кальция и др. удаляется в отвалы как ненужный продукт [1], который на 97 % состоит из дигидрата сульфата кальция и по этому показателю соответствует 1 сорту сырья для производства вяжущих согласно ГОСТа 4013-82.

Использование цитрогипса (основная его составляющая часть

Ca804*2H₂O) в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих позволило бы экономить средства и одновременно решать проблемы освобождения занятой под отвалы территории от побочного продукта.

Производство гипсовых вяжущих и изделий отличается сравнительно несложной технологией, небольшими тепло- и энергозатратами: расход условного топлива на обжиг порландцемента в четыре раза превышает расход на строительный гипс. Гипсовые изделия отличаются огнестойкостью, гигиеничностью, звуко- и теплоизоляционной способностью, декоративностью. Эти свойства позволяют использовать гипсовые материалы для производства различных строительных деталей [2].

Гипсовые вяжущие, полученные из цитрогипса варкой при атмосферном давлении, отличались невысокой прочностью и замедленными сроками схватывания, что обусловлено высокой дисперсностью исходного сырья (цитрогипс кристаллизуется в процессе производства лимонной кислоты из раствора) и наличием примеси лимонной кислоты, которая является замедлителем схватывания. С целью повышения прочности гипсовых вяжущих на основе цитрогипса исследована возможность получения а-полугидрата в автоклаве под давлением, т. к. более благоприятные условия кристаллизации полу гидрата создаются при тепловой обработке гипсового камня паром [3–5].

Физико-химические процессы, протекающие при дегидратации гипса и кристаллизации полугидрата в паровой среде, т. е. при замедленной диффузии и пониженном содержании жидкой фазы, обеспечивают получение более качественного полугидрата и, соответственно, более прочного гипсового камня [6].

В работе [6] использованы модификаторы, которые приводили к замедлению роста наиболее активных граней и ограничению вероятности образования зародышей, т. е. к уменьшению количества образующихся кристаллов и приближению их формы к шарообразной. Создание условий для образования иглообразных кристаллов из любого вида гипсового сырья приводит к ухудшению свойств вяжущего, а крупных изометрических – позволяет получить высокую марку.

Целью исследования является получение гипсового вяжущего из цитрогипса, определение оптимальных технологических режимов его получения, определения свойств полученных материалов, а также объяснения этих свойств минералогическим составом и морфологическими особенностями полученных разновидностей сульфата кальция.

В нашей работе а-полугидрат из цитрогипса получали при следующих условиях. Для автоклавирования были приготовлены: 1) цитрогипс в виде порошка, то есть был насыпан на-

сыпью в жестяный поддон; 2) из порошка цитрогипса спрессованы при усилии 1,6 атм круглые таблетки весом около 15–20 г, диаметром 3 см и высотой 0,8–1,0 см.

В автоклаве выдерживали 3 режима (таблица 1).

Таблица 1

Режим автоклавирования

Режим	Давление, атм	Температура	Выдержка, час
1	2,4	120	7
2	4,2	140	3,5
3	8,0	160	2

При первом режиме, как и при третьем, в автоклав помещали только таблетки и выдерживали при соответствующих условиях. При втором режиме таблетки и порошок помещали в автоклав и выдерживали в течение 3,5 часов при температуре 140°C и давлении 4,2 атм.

Полученный при данной обработке материал был исследован в универсальном микроскопе NU-2 при увеличении 625х (окуляры 12,5х и объектив 50х), без анализатора и с анализатором, а также проведен рентгенофазовый анализ.

При первом режиме (давлении 2,4 атм, температуре 120°C и выдержке 7 часов) образуется в основном двухводный гипс в виде крупных неопределенной формы кристаллов, а также удлиненных иглоподобных кристаллов, иногда мозаичной структуры с очень низким дву-преломлением, ниже, чем у неавтоклавированного цитрогипса. Показатели преломления: $N_g=1,530$, $N_p=1,520$.

α -CaSO₄*0,5H₂O образуется в незначительном количестве (около 5–7 %) в виде пятен и ромбовидных образований на двухводном гипсе.

При втором режиме автоклавирования (давлении 4,2 атм, температуре 140°C и выдержке 3,5 часа) в порошке и в таблетках наблюдается минерал со слабым дву-преломлением: интерференционная окраска серая, бело-серая, реже с желтоватым оттенком в скрещенных николях. Без анализатора эти кристаллы илеохраируют: от бесцветных (прозрачных) до светло-коричневых оттенков. Показатели преломления во всех случаях одинаковы и составляют $N_g=1,583$, $N_p=1,559$. Таким образом, изучаемая фаза представлена α -CaSO₄*0,5H₂O на 97 % и в порошке, и в таблетках, но по морфологии они отличаются.

В таблетках – это чаще призматические и реже таблитчатые кристаллы и, в основном, с оборванными неровными краями. Стороны призм кристаллов также неровные. Размер кристаллов от 20 до 70 мкм, и только около 7–10 % – меньше 20 мкм. Ширина призм 10–20 мкм. Соотношение сторон 1:2, 1:3, 1:4.

В порошке тот же α -полугидрат, но представлен в виде крупных размытых образований мозаичного строения и реже в виде удлиненных кристаллов с неровными краями. Сверху на поверхности таблетки такая же структура, как в порошке.

На расслоенных участках таблеток минерал имеет мелко-мозаичную структуру с зернами в 4–8 мкм, а также редкие удлиненные формы.

Минералогический состав, определенный оптическими методами, подтверждается и рентгенофазовым анализом. Так, на дифрактограмме продуктов автоклавирования при давлении 2,4 атм (рис. 1) наблюдаем отражения, характерные для двухводного гипса CaSO₄*2H₂O: 7,76; 4,35; 3,09А, а также отмечаем незначительное присутствие α -бассанита и ангидрита. При втором режиме (давление 4,2 атм) продуктом автоклавирования является α -полугидрат, что подтверждается отражениями на дифрактограмме: 6,07; 3,5; 3,03; 2,82; 1,85А.

На втором этапе работы были приготовлены таблетки при усилии 1,6–1,8 атм диаметром 3 см и высотой 0,5–1,2 см из цитрогипса, смешанного с ЛСТ (лигносульфонат технический) концентрацией 0,1; 0,2; 0,3 % в сухом виде. Взвешивали по 70 г цитрогипса и 0,07; 0,14; 0,21 г ЛСТ, соответственно, концентрациям. Таблетки автоклавировали при давлении 4,2 атм,

температуре 140°C, выдержке 3,5 часа. Получен α -CaSO₄*0,5H₂O – бассанит или технический гипс с такими же кристаллооптическими характеристиками, как и в цитрогипсе без добавок ЛСТ: удлиненные призматические кристаллы с неровными шероховатыми гранями и округлыми образованиями размером 2 мкм:

0,1 % ЛСТ – округлых образований около 30 %;

0,2 % ЛСТ – округлых образований около 10 %;

0,3 % ЛСТ – округлых образований около 40 %, а остальные – призматические минералы 15–30 мкм длиной и шириной 8–10 мкм.

Наиболее хорошо выкристаллизованы призматические кристаллы с добавкой 0,2 % ЛСТ, а в остальном – схожи со всеми добавками.

При третьем режиме автоклавирования цитрогипса с добавками и без добавок ЛСТ получается полугидрат (α -CaSO₄*0,5H₂O) так же, как и при втором режиме в виде призматических кристаллов и образований неправильной формы мозаичной структуры. Однако при добавке ЛСТ 0,1 и 0,2 % вокруг призматических кристаллов (размером 4–6 мкм) образуется оболочка двухводного гипса. Данные таблетки имели более влажную консистенцию, чем таблетки без добавки и с добавкой 0,3 % ЛСТ после процесса автоклавирования.

Полученный в автоклаве полугидрат измельчали в ступке до прохождения через сито 0,5. Затем из порошка готовили пластичное тесто, которое заливали в формы: призмы 1x1x6 см. Через сутки образцы расформовывали и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Затем определяли прочность на сжатие и изгиб, результаты испытаний представлены в табл. 2.

Из полученных прочностных характеристик следует, что наиболее благоприятным режимом получения полугидрата из цитрогипса является режим автоклавирования при давлении 4,2 атм, температуре 140°C и выдержке 3,5 часа. При получении полугидрата при давлении 8 атм и температуре 160°C с выдержкой 2 часа прочность аналогичных составов значительно ниже. А при давлении 2,4 атм полугидрат из цитрогипса образуется в незначительном количестве (5–7%), поэтому и прочность самая низкая.

Оптимальное количество ЛСТ составляет 0,1 %, т. к. этот состав имеет наибольшую прочность на сжатие 9,8 МПа. Прочность на изгиб немного (около 2 %) у этого состава ниже, чем у полугидрата, полученного без добавки ЛСТ.

При всех трех режимах автоклавирования получается α -CaSO₄*0,5H₂O, но в разных количествах: при давлении 2,4 атм – около 5–7 %, при давлении 4,2 и 8 атм – до 98–99 %. Однако при давлении 8 атм и с добавками 0,1 и 0,2 % ЛСТ бассанит переходит в двухводный гипс, т. е. полуводный гипс покрыт оболочкой двухводного и в некоторых случаях наблюдаем только реликты бассанита в гипсе.

Выводы

Исследовано 3 режима автоклавирования получения высококачественного α -CaSO₄*0,5H₂O из цитрогипса:

при давлении 2,4 атм, температуре 120°C, выдержке 7 часов (1-й режим);

при давлении 4,2 атм, температуре 140°C, выдержке 3,5 часов (2-й режим);

при давлении 8 атм, температуре 160°C, выдержке 2 часа (3-й режим).

Оптимальным режимом автоклавирования для получения α -бассанита является второй режим: прочность на сжатие составляет 8,2 без добавки ЛСТ и 9,8 МПа с добавкой 0,1 % ЛСТ.

Полученный α -полугидрат кальция при втором режиме автоклавирования с добавками 0,1–0,3 % ЛСТ имеет призматическую форму кристаллов с шероховатыми неровными гранями и размером 15–30 мкм, а также округлую форму размером 2 мм, что способствует увеличению прочности образцов. Показатели преломления α -полугидрата составляют: Ng=1,583, Nr=1,559 и основные отражения на дифрактограмме 6,07; 3,50; 3,03 Å.

При увеличении давления до 8 атм с добавкой 0,1 и 0,2 % ЛСТ образовавшиеся кристаллы полугидрата покрываются оболочкой двухводного гипса, что приводит к значительному снижению прочности образцов.

Результаты прочностных характеристик автоклавированного цитрогипса

№	Условия получения		Добавки	В/Т	Фазовый состав	Форма кристаллов	Размер кристаллов, мкм	Прочность, МПа,	
	Режим автоклавирования	Характер материала						изгиб	сжатие i
1	2,4 атм, 120°C, 7 часов выдержки	таблетки	Б/д	0,5	CaSO ₄ *2H ₂ O, CaSO ₄ . α- Ca- SO ₄ *0,5H ₂ O	Иглоподоб. Ромбовидные, мозаичные	40–80 12–20	0,34	0,5
2	4,2 атм, 140°C, 3,5 часа выдержки	порошок	Б/д	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Неправильные формы, мозаич- ные, удлинен.	20–70	6,7	6,7
3	4,2 атм, 140°C, 3,5 часа выдержки,	таблетки	Б/д	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Призматические	20–70	8,1	8,2
4	4,2 атм, 140°C, 3,5 часа выдержки	таблетки	0,1 %ЛС Т	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Призматич., Округлые	15–30, 2	8,0	9,8
5	4,2 атм, 140°C, 3,5 часа выдержки	таблетки	0,2 %ЛС Т	0,4	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Призматич., Округлые	15–30, 2	6,5	7,3
6	4,2 атм, 140°C, 3,5 часа выдержки	таблетки	0,3 %ЛС Т	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Призматич., Округлые	15–30, 2	6,2	7,8
7	8 атм, 160°C, выдержка 2ч	таблетки	Б/д	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Призматические	10–20	4,1	5,1
8	8 атм, 160°C, выдержка 2ч	таблетки	0,1 %ЛС Т	0,4 0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O CaSO ₄ -2H ₂ O	Призматические в оболочке	4–6	2,3 1,2	2,9 1,1
9	8 атм, 160°C, выдержка 2ч	таблетки	0,2 %ЛС Т	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O CaSO ₄ -2H ₂ O	Призматические в оболочке	4–6	0,9	0,9
10	8 атм, 160°C, выдержка 2ч	таблетки	0,2 %ЛС Т	0,5	α- CaSO ₄ *0,5 H ₂ O	Неправ, формы, призматич.	20–80	3,0	4,9

Литература

1. Богданов, М. Ф. Экономическая эффективность и применение новых видов гипсовых вяжущих и изделий в строительстве [Текст] / М. Ф. Богданов. – М. – 1984.
2. Едаменко, А.С. О возможности использования техногенного сырья в производстве строительных материалов [Текст] / А. С. Едаменко, В. Г. Клименко // Технологии техно-сферной безопасности. – 2013. – № 1 (47).
3. Клыкова, Л. Я. Технология особо прочных гипсовых вяжущих : автореф. дис. ... канд. техн. наук [Текст] / Л. Я. Клыкова. – М. – 1981. – 24 с
4. Перистый, Л. Ф. Утилизация цитрогипса – отхода производства лимонной кислоты [Текст] / Л. Ф. Перистый, Г. В. Прохорова // Научные ведомости. – 2008. – № 3 (43). – с. 147–151.
5. Свергузова, С. В. Перспективные технологии переработки цитрогипса [Текст] / С. В. Свергузова, Г. И. Тарасова, Н. Ю. Бубнова // Экология и промышленность России. – 1998. – № 8. – С. 20–24.
6. Чернышева, Н. В. Влияние условий обработки цитрогипса на состав получаемого гипсового вяжущего [Текст] / Н. В. Чернышева, А. В. Шашмуров, С. В. Свергузова // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 31–32.