

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

ISSN 0023-110X



**Технология органических и
неорганических веществ**

**Процессы и аппараты
химических производств**

**Экономика и управление
предприятием**

ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
ОСНОВАН В 1924 ГОДУ

Главный редактор

Е.В. Козлова

Члены редколлегии:

А.В. Беляков,
А.В. Гарабаджи
(зам. гл. редактора),
В.А. Губанов,
Е.В. Иванов,
С.М. Игумнов,
Е.Б. Ионина,
М.Н. Кривчун (отв.
редактор),
Б.А. Лавров,
А.С. Носков,
Н.В. Пеганова (секретарь
редакции),
Ю.В. Шариков

Компьютерная верстка,
WEB-дизайн М.Н. Кривчун
С 1996 г. издается Издатель-
ством «Теза».
С 2006 г. издается совместно с
Российским Научным Цен-
тром «Прикладная химия».

Редакция оставляет за собой право редак-
ционной правки публикуемых материалов.
Авторы публикуемых научных и рекламных
материалов несут ответственность за дос-
товерность приведенных сведений, за от-
сутствие данных, не подлежащих открытой
публикации, и точность информации по ци-
тируемой литературе.
Редакция может опубликовать статьи в по-
рядке обсуждения, не разделяя точку зре-
ния автора.
При перепечатке ссылка на журнал обяза-
тельна.

Содержание

Технология органических и неорганических веществ	
Вязущие материалы на основе гипсовых минералов республики Каракалпакстана <i>А.Ж. Абылова, С.С. Хамраев</i>	56
Товарные свойства сульфат-нитрата аммония в зависимости от соотношения в нем исходных компонентов <i>А.А. Маматалиев, А.Р. Сейтназаров, Ш.С. Намазов, Б.М. Беглов</i>	63
Процессы и аппараты химических производств	
Влияние скорости жидкости на теплоперенос при течении в каналах со спиральными турбулизаторами <i>Э.Т. Мавлонов, Х.С. Нурмухамедов, С.Г. Закиров, О.Ш. Темиров</i>	70

Подписано в печать 30.04.2016.
Печать и верстка издательство «Теза», 2016

Адрес редакции: 190013, Санкт-Петербург,
Московский пр. 26, СПбГИ(ТУ), ООО «Теза».
Тел./факс: (812)316-5574
<http://www.chemjournals.net>, www.thesa.ru
E-mail: maxim1960@mail.ru, mirt@thesa.ru

Движение среды в радиальном нагнетателе при изменении угла наклона лопастей <i>В.Н. Павлечко, С.К. Протасов</i>	75
Расчет материального баланса сжигания водоугольно-топливных суспензий, полученных на основе углей Узбекистана <i>И.Д. Эшметов, А.А. Агзамходжаев, З.Э.Искандаров</i>	79
Изучение процесса отпарки керосиновой фракции углеводородными парами <i>А.А. Худойбергенов</i>	84
Исследование процесса концентрирования серной кислоты испарением в поток инертного газа <i>В.К. Лукашев, С.Н. Романько, С.В. Тимофеев</i>	89
Энерго- и ресурсосбережение	
Деэмульгаторы нефтей и газоконденсатов на основе полупродуктов и отходов химических производств Узбекистана <i>М.А. Мирзаахмедова, С.С. Хамраев</i>	94
Экономика и управление предприятием	
Современное состояние и тенденции развития мирового производства и потребления свинца <i>Э.А. Теймурова, М.М. Ахмедов, А.А. Гейдаров, Б.С. Валиев, Н.М. Касумова, С.Т. Джафарова, И.Г. Меликова, Э.С. Кули-заде, С.Б. Бехбудова</i>	98

Материалы журнала доступны на сайте <http://elibrary.ru/>

Журнал включен в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ. Сведения о журнале ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям «Ulrich's Periodicals Directory».

УДК 666.9.04.05

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ МИНЕРАЛОВ РЕСПУБЛИКИ КАРАКАЛПАКСТАНА

А.Ж. Абылова*, С.С. Хамраев

Институт общей и неорганической химии АН РУз, г.Ташкент, Республика Узбекистан

Впервые исследованы гипсовые минералы Республики Каракалпакстана и на их основе получены такие гипсовые вяжущие как строительный, высокопрочный, эстрих-гипсы и ангидритовый цемент. Показано, что изученные пробы минералов относятся к гипсовой породе высшего и второго сорта. Работа выполнена с привлечением рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, использован полный химический анализ. Показана возможность применения гипсового камня – для получения вяжущего с повышенными физико-механическими свойствами методом запаривания, и методом варки в гипсоварочных котлах. Внедрение изученных минералов в производство стройматериалов даст большую экономическую эффективность, т.к., при этом вяжущие материалы получают низкотемпературным обжигом и тонким помолом сырья без отходов.

Ключевые слова: гипс, вяжущие, полугидрат, растворимый, нерастворимый ангидритовый цемент, сульфата кальция, α -модификация.

Введение. Получение всех видов гипсовых вяжущих веществ, состоящих из полуводного гипса или ангидрита, основано на способности двухводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) частично или полностью дегидратироваться в процессе его нагревания. В зависимости от температуры и условий нагрева двухводного гипса получают различные модификации сульфата кальция, отличающиеся содержанием кристаллизационной воды, плотностью, формой и размерами кристаллов, теплотой гидратации, теплоемкостью, растворимостью, оптическими и другими свойствами. На модификации сульфата кальция еще в 1903 году Вант-Гофф указывал в своих классических работах [2] и показал, что в диапазоне температур от 0 до 1000°C он существует в виде двухгидрата, полугидрата, растворимого и нерастворимого ангидритов.

С внедрением в практику эксперимента новых методов исследования строения твердых тел, интерес к продуктам дегидратации двухводного гипса более возрос, и соответствующие новые исследования позволили уточнить механизм отдельных стадий этого процесса де-

гидратации. Расчеты термодинамических параметров модификаций продуктов дегидратации указали на наличие двух его видов сульфата кальция: полугидрата и растворимого ангидрита (α - и β -формы) [3].

Многие авторы [3–5] считают вероятным существование восьми модификаций сульфата кальция: двухводного гипса, α - и β -полугидрата, α - и β -обезвоженного полугидрата, α - и β -ангидрита растворимого и γ -нерастворимого ангидрита.

Авторы работ [6–8] насчитывают пять модификаций $\text{CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$, семь форм $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, две, т.е. α - и β -формы $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, три вида ангидрита: растворимый III CaSO_4 α - и β -формы, образующиеся при $320\text{--}360^\circ\text{C}$; II CaSO_4 , нерастворимый, образуется при $400\text{--}800^\circ\text{C}$, I CaSO_4 , образующийся до 1180°C . В настоящее время интерес к проблеме полиморфизма сульфатов кальция не ослабевает и постоянно уточняются казалось бы известные данные об их свойствах и характеристиках (модификациях), появляются сообщения о новых фазах.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования в данной работе явились гипсовые минералы месторождений Республи-

*E-mail: amina.abyllova@mail.ru

Таблица 1. Результаты химического анализа изученных гипсовых минералов Республики Каракалпакстана.

№ п/п	Месторождение	Содержание в % на воздушно сухое вещество								
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ общ.	В том числе		MgO	MnO	CaO
						Fe ₂ O ₃	FeO			
1	Урге	1.37	<0.01	<0.10	0.17		<0.25	0.65	<0.01	31.26
2	Раушан	6.33	0.051	0.82	0.40		<0.25	0.60	<0.01	29.16
3	Айбуйир	4.85	0.035	0.53	0.31		<0.25	0.70	<0.01	31.40
4	Кусханатау	2.88	0.015	0.45	0.25		<0.25	0.40	0.01	30.51
5	Белтау	7.31	0.019	0.79	0.27		<0.25	0.50	0.01	29.16
6	Ходжакул	20.16	0.15	2.44	1.08		<0.25	0.50	0.02	23.97
№ п/п	Месторождение	Содержание в % на воздушно сухое вещество								
		Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₃	SO ₃ общ.	SO ₃ сульфат	S сульфид- ная	ппп	H ₂ O 320°	CO ₂
1	Урге	0.07	0.03	0.053	44.70	44.52		21.86	20.10	1.76
2	Раушан	0.24	0.21	0.050	41.69	41.18		20.52	18.76	1.21
3	Айбуйир	0.18	0.36	0.048	44.90	41.52		20.06	16.89	3.14
4	Кусханатау	0.10	0.11	0.048	44.67	44.61		20.49	19.63	0.55
5	Белтау	0.21	0.22	0.042	41.70	41.50		19.90	18.75	1.10
6	Ходжакул	0.39	0.37	0.068	34.27	32.90		17.91	14.32	2.97

ки Каракалпакстан (РК), которые изучаются впервые. Они относятся к горной породе осадочного происхождения, содержание двуводного сернокислого кальция в них колеблется от 60 до 98%. Для исследования были взяты образцы из шести месторождений гипсовых минералов РК, проведен их полный силикатный анализ.

В работе использованы рентгенофазовый, структурно-механический, термографический, химические и другие методы исследования, метод ДТА. Съемки рентгенограмм были произведены на дифрактометре ДРОН-05. Изучены Si₂, напряжение и ток рентгеновой трубки, последние составляли, соответственно, 30 кВ и 12 мА. Скорость съемки составляла 2 град/мин.

Дифференциально-термический анализ образцов гипсовых минералов проводился на дериватографе системы «Paylik-Paylik-Erday» [1] со скоростью 9–10 град/мин и навеской 0.1 г. При чувствительности гальванометров Т-900,

ТГ-200, ДТА 1/10. Запись проводили при атмосферных условиях. Держателем служил корундовый тигель диаметром 7 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты полного силикатного анализа проб исследуемых гипсовых минералов месторождений РК представлены в таблице 1.

Показано, что образование α- и β-полугидратов зависит от условий тепловой обработки: α-полугидрат образуется при обработке гипса при температуре выше 97–100°С в среде насыщенного пара или в воде и растворах солей, т.е. в условиях, при которых вода из гипса выделяется в жидком состоянии.

При этом создаются условия для образования плотных кристаллов α-CaSO₄·0.5H₂O. β-форма образуется при обычном нагревании гипса до 100–160°С в открытых аппаратах, сообщающихся с атмосферой, при удалении из него воды в виде перегретого пара, вследствие чего частички его приобретают структуру со

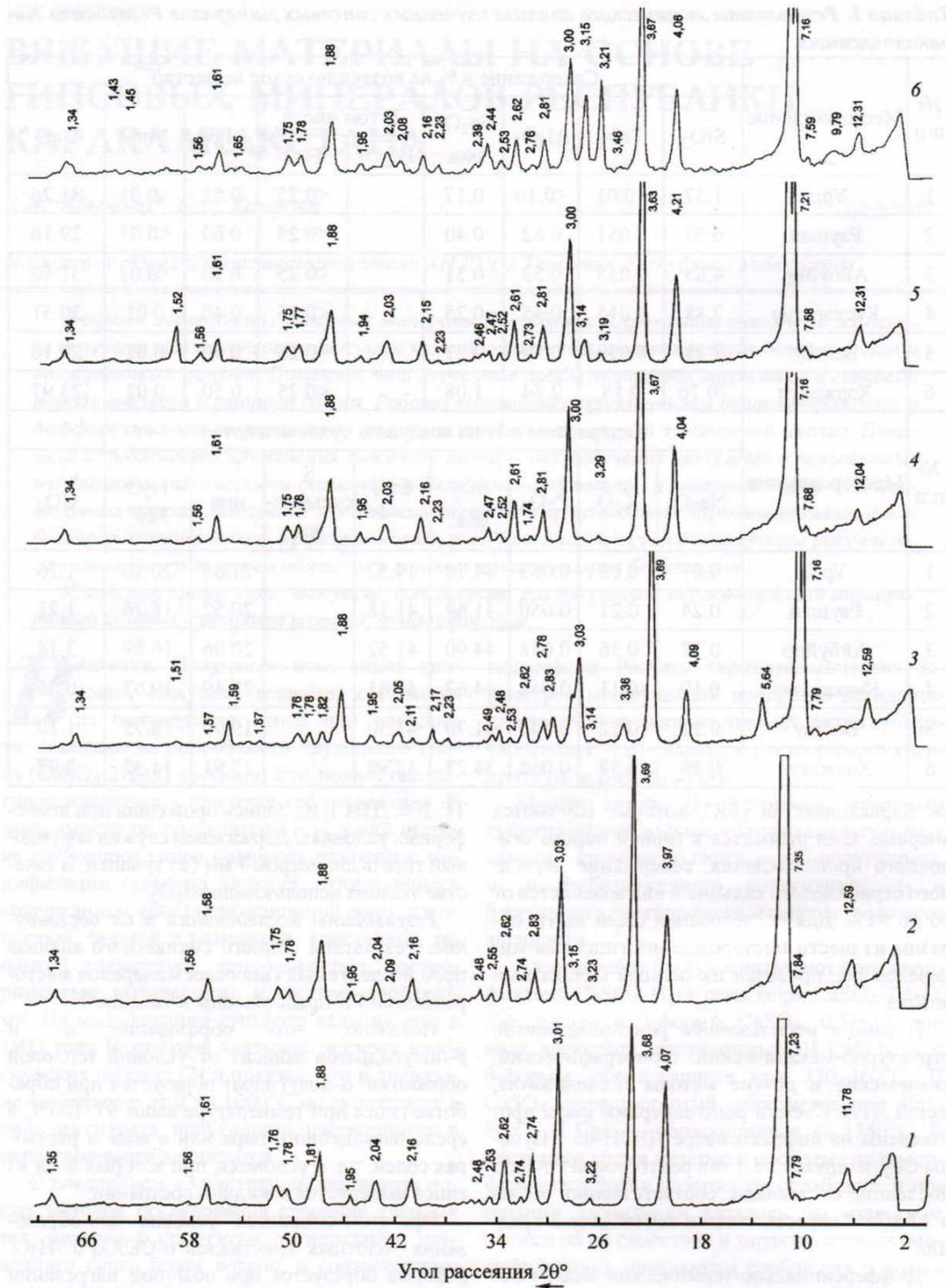


Рис. 1. Дифрактограммы гипсовых минералов месторождений: 1 – Урге; 2 – Раушан; 3 – Айбуйир; 4 – Кус-ханагау; 5 – Белтау; 6 – Ходжакул.

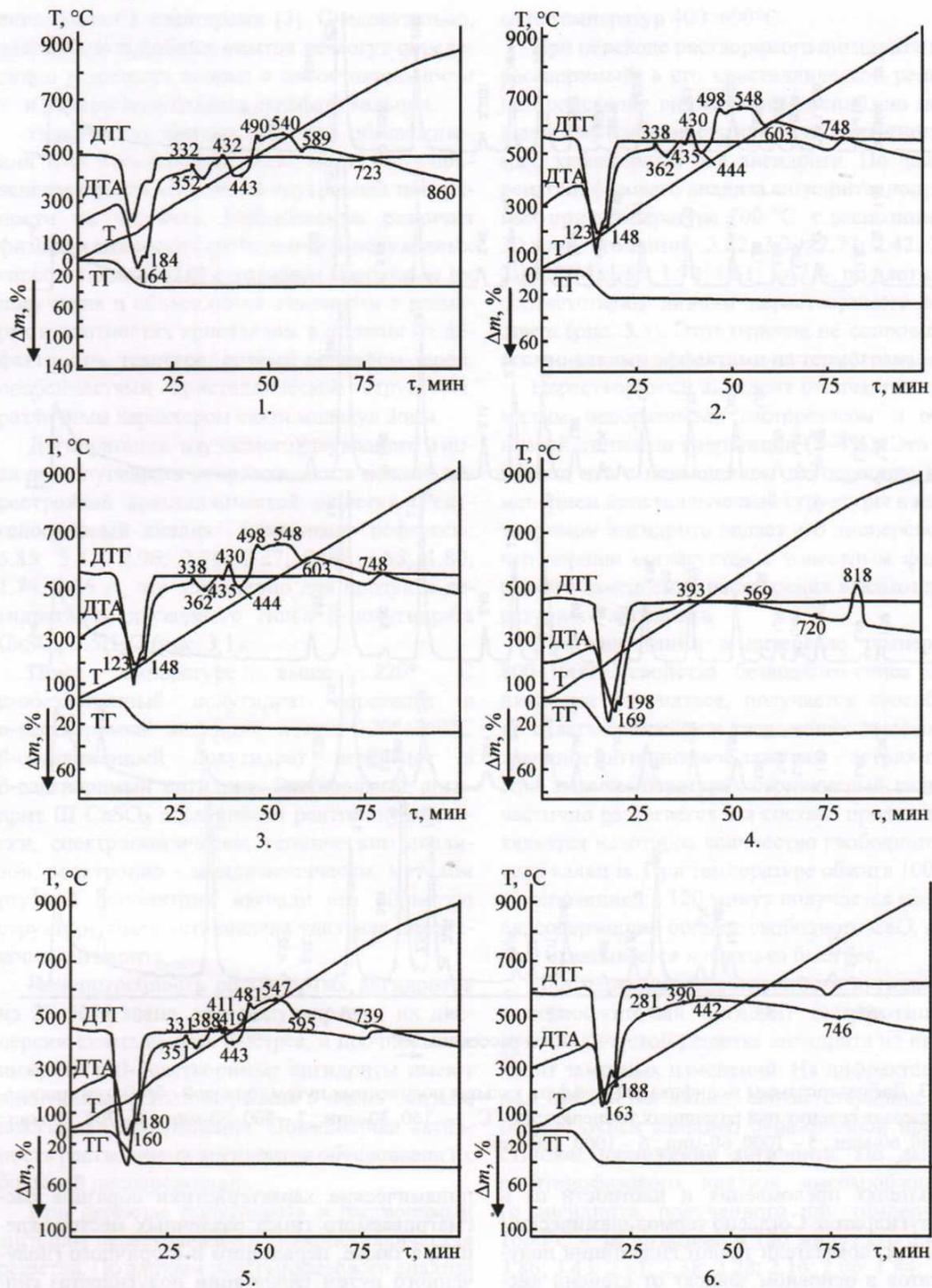


Рис. 2. Дифференциально-термический анализ гипсового камня Устриута, месторождения: 1 – Урге, 2 – Раушан, 3 – Айбуиыр, 4 – Кусханатау, 5 – Белгау, 6 – Ходжакул.

значительно развитой внутренней поверхностью. В результате удельная поверхность частиц β-полугидрата оказывается значительно

выше, чем α-полугидрата.

Разной величиной внутренней поверхности частиц можно объяснить различие в



Рис. 3. Дифрактограммы модификаций сульфата кальция полученных путем тепловой обработки гипсового минерала селенит при различных температурах; °С: 1 – 160, 30-мин.; 2 – 300, 30-мин.; 3 – 700, 30-мин.; 4 – 700, 60-мин.; 5 – 1000, 60-мин.; 6 – 1000, 120-мин.

показателях преломления и плотности α - и β -полугидратов. Согласно термодинамическим расчетам, показатели теплот гидратации полугидратов в основном зависят от степени дисперсности частиц этих модификаций.

Некоторые исследователи [9] полагают, что существуют две модификации двухводного гипса. Получение совершенно одинаковых рентгенограмм (рис. 1), термограмм (рис. 2) и термо-

динамические характеристики образцов рассматриваемого гипса различных месторождений, а также, первичного и вторичного (полученного путем гидратации полугидрата) гипсов, свидетельствуют о том, что двухводный сульфат кальция не имеет двух модификаций.

Согласно нашим данным показатели теплоты гидратации α -полугидрата не имеют тех стабильных значений, которые были установ-

лены Келли с соавторами [3]. Следовательно, результаты подобных опытов не могут определенно разрешить вопрос о самостоятельности α - и β -форм полугидрата сульфата кальция.

Различия на кривых ДТА при обезвоживании этих модификаций также могут быть объяснены разной величиной внутренней поверхности их частичек. Наблюдаемые различия физико-химических свойств α - и β -полуводных гипсов связаны [10] с разными условиями их получения и объясняются отличиями в размерах и плотностях кристаллов, в степени их дефектности, текстуре, разным рельефом зерен, особенностями кристаллической структуры, различным характером связи молекул воды.

Дегидратация изучаемого двухводного гипса до полугидрата сопровождается полной перестройкой кристаллической решетки. Рентгенофазовый анализ показывает рефлексы: 5.85; 3.41; 2.96; 2.74; 2.27; 2.08; 1.85; 1.80; 1.74; 1.66 Å, что характерно для продукта дегидратации двухводного гипса β -полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.1).

При температуре выше 220°C α -обезвоженный полугидрат переходит в α -растворимый ангидрит, а при $320^\circ\text{--}360^\circ\text{C}$ β -обезвоженный полугидрат переходит в β -растворимый ангидрит. Растворимый ангидрит III CaSO_4 исследовали рентгенографически, спектроскопически, термическим анализом, электронно-микроскопически; методом ртутной порометрии изучали его пористую структуру, была установлена удельная поверхность ангидрита.

Водопотребность растворимых ангидритов на 25–30% выше, чем полугидратов; их дисперсии схватываются быстрее, а прочность их ниже. α - и β -Растворимые ангидриты имеют идентичные рентгенограммы и очень близкие показатели преломления. Повышенная активность растворимых ангидритов обусловлена их большей дисперсностью.

При переходе полугидрата в растворимый ангидрит перестраивается его кристаллическая решетка. По данным рентгенофазового анализа его линии: 3.33; 2.78; 2.41; 2.26; 2.18; 2.04; 1.82; 1.72; 1.63; 1.46 Å, по плотности соответствуют линиям растворимого ангидрита (рис. 3.2).

При повышении температуры выше 360°C растворимая форма ангидрита переходит в нерастворимую форму, причем в широком интер-

вале температур $400\text{--}800^\circ\text{C}$.

При переходе растворимого ангидрита в нерастворимый, в его кристаллической решетке не происходит видимых изменений, но повышается интенсивность линии на рентгенограммах, характерных для ангидрита. По данным рентгенофазового анализа ангидрита, полученных при температуре 700°C с экспозицией в 30 мин., его линии: 3.82; 3.39; 2.77; 2.42; 2.26; 2.19; 2.04; 1.85; 1.72; 1.61; 1.47 Å, по плотности соответствуют линиям нерастворимого ангидрита (рис. 3.3). Этот переход не сопровождается никакими эффектами на термограммах.

Нерастворимый ангидрит отличается очень малым необратимым гистерезисом и очень низкой степенью гидратации (3–4%). Это указывает, что с повышением температуры и изменением кристаллической структуры в нерастворимом ангидрите падает его дисперсность, что хорошо согласуется с известным фактом резкого замедления растворения высокотемпературного ангидрита.

При нагревании в интервале температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ свойства безводного гипса вновь начинают изменяться, получается своеобразно схватывающееся и твердеющее высокообожженное ангидритовое вяжущее – эстрих-гипс. При этих температурах сернистый кальций частично разлагается и в составе продукта появляется некоторое количество свободного оксида кальция. При температуре обжига 1000°C с экспозицией в 120 минут получается материал, содержащий больше свободного CaO , который схватывается несколько быстрее.

При переходе нерастворимого ангидрита в высокообожженный ангидрит (эстрих-гипс) в кристаллической решетке ангидрита не происходит заметных изменений. На дифрактограммах появляется линии, соответствующие свободной окиси кальция, образованной при частичном разложении ангидрита. По данным рентгенофазового анализа высокообожженного ангидрита, полученного при температуре 1000°C с экспозицией в 120 минут его линии: 3.86; 3.43; 2.81; 2.38; 2.28; 2.16; 2.06; 1.84; 1.79; 1.61; 1.48 Å, по плотности соответствуют линиям невысокообожженного ангидрита и вновь образованные линии 2.38 и 1.79°A относятся к свободной CaO (рис. 3.6).

Выводы

Все известные модификации сульфата кальция: двухводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; полуводный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ в α - и β -формах; растворимый ангидрит III CaSO_4 в α - и β -формах; нерастворимый ангидрит II CaSO_4 ; ангидрит I CaSO_4 (до 1180°C) имеют три типа кристаллических решеток: тип решетки двухводного гипса, полугидрата и ангидрита. С этими соединениями проводились исследования, так как эти модификации сульфата кальция являются основой всех видов гипсовых вяжущих.

Результаты исследования показали на возможность получения всех указанных видов, форм и модификаций гипсовых вяжущих систем на основе Устюртских гипсовых минералов Республики Каракалпакстан.

Библиография

1. Paulik F., Paulik J., Erdey L. Derivatograph. I Mittelung Ein automatish registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausguchrund der Differential – ther moqgravimetrischen Untersuchungen. //Z.Anal. Chem. 1958. V. 160. № 4. P. 241–250.
2. Vant Hoff I.H., Armstron E.E. // Z.Phys. Chem. 1903. v. 45. s. 257–306.
3. Келли К., Сутгард Д., Андерсон К. Термодинамические свойства гипса и продуктов его обезвоживания. М. Бюро технической информации, 1949. С. 79.
4. Будников П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики. М. Стройиздат, 1965. С. 607.
5. Боженов П.И. Высокопрочный гипс. Лениздат, 1954.
6. Арай Л.Я. Направление исследований в области химии гипса // Сэkkото Сэkkай. 1998. №167. С. 9–16.
7. Волженский А.В., Ферронская А.В. Гипсовые вяжущие и изделия. М.: Стройиздат. 1994. С. 9–18.
8. Satoshi T., Katsumi S. Исследование β - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с помощью сканирующего электронного микроскопа. Сэkkото Сэkkай. 1998. №220. С. 135–141.
9. Кондрашенко А.А., Бобков Е.А., Игнатьева Н.М. Исследование фазовых переходов при дегидратации гипса в гидротермальных условиях, Челябинск, 1989. С. 107–111.
10. Туремуратов Ш.Н., Абылова А.Ж., Хамраев С.С. Влияние минеральных микронаполнителей на процессы гидратацию, кристаллизации и образования структур в дисперсиях полуводного гипса. Ташкент. Узбекский химический журнал. №3, 2014. С. 26–29.