
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 1

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

*PAWEŁ PICHNIARCZYK**
*KRZYSZTOF NOSAL***
*SŁAWOMIR CHŁADZYŃSKI****

Właściwości gipsu chemicznego wytwarzanego w procesie neutralizacji kwasu siarkowego odpadem wapiennym

W artykule omówiono możliwości pozyskiwania gipsu chemicznego z odpadów wapiennych oraz kwasu siarkowego. Wykonano analizy weryfikujące przydatność chemigipsu jako surowca siarczanowego do produkcji modyfikowanych mieszanek gipsowych. Zbadano właściwości spoiwa otrzymanego po wyprażeniu. Spoiwo gipsowe uzyskane poprzez wyprażenie otrzymanego siarczanu wapnia posiada charakterystyczne cechy wynikające z drobnego uziarnienia, wykluczające możliwość stosowania go jako samodzielne, niemodyfikowane spoiwo. Uzyskany materiał może być natomiast wykorzystany jako częściowy substytut konwencjonalnych spoiw gipsowych przy produkcji modyfikowanych suchych mieszanek gipsowych.

1. Wstęp

Krajowy przemysł materiałów budowlanych wykorzystuje szeroką gamę odpadów przemysłowych, takich jak: popioły lotne, żużle wielkopiecowe, pyły dymnicowe, piaski formierskie itp. W przemyśle gipsowym stosowany jest powszechnie gips z odsiarczania spalin o konkurencyjnych właściwościach w stosunku do gipsu naturalnego. Rozwój branży gipsowej w ostatnich kilkunastu latach spowodował zwiększony popyt na surowce siarczanowe. Jednak z uwagi na ograniczony dostęp do bogatych złóż krajowych gipsu i anhydrytu (prawa do eksploatacji wykupione przez kilka koncernów) oraz niewystarczającą produkcję gipsu z odsiarczania spalin, dostęp do surowców siarczanowych jest utrudniony.

*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

**Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

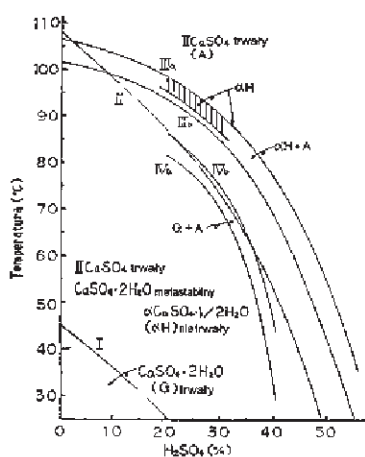
***Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Mineralnych Materiałów Budowlanych w Krakowie.

Rozwiązaniem tego problemu mogą być inne odpadowe surowce siarczanowe, takie jak fosfogips czy gipsy chemiczne [1]. Mając to na względzie, w niniejszym artykule podjęto tematykę otrzymywania gipsu chemicznego, powstającego w wyniku działania kwasu siarkowego na odpadowy szlam wapienny. Przedstawiony sposób otrzymywania gipsu dwuwodnego, będącego fazą stabilną w środowisku kwasu siarkowego oraz określonym stężeniu i w określonym przedziale temperatury, pozwala na uzyskanie surowca siarczanowego przydatnego do dalszej przeróbki na spoiwo gipsowe.

W artykule przedstawiono własności gipsu chemicznego, otrzymywanego z roztworu kwasu siarkowego, oraz opisano problemy technologiczne występujące przy produkcji spoiw, decydujące o zasadności realizacji takiego projektu.

2. Synteza gipsu chemicznego i jego właściwości

Problem syntezy gipsów chemicznych i stabilności faz siarczanowych w układzie $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ był przedmiotem kilku publikacji [2, 3]. Stwierdzono, że w układzie tym fazami trwałymi są: anhydryt – gotowe spoiwo i gips dwuwodny – wymagający obróbki termicznej przed zastosowaniem jako spoiwo (ryc. 1).



- I – krzywa równowagi faz dla przemiany $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{II CaSO}_4$.
- II – krzywa równowagi metastabilnej dla przemiany $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
- III – izochrona metastabilności reakcji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.
- IV – izochrona metastabilności reakcji $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{II CaSO}_4$.
- IIIa, IVa – inkubacja, 1 min.
- IIIb, IVb – inkubacja, 30 min.

Ryc. 1. Układ równowagi faz $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [2]

Badania laboratoryjne nad syntezą faz gipsowych przeprowadzono w dwóch etapach. Pierwszy obejmował określenie składu reagentów i dobór parametrów reakcji; drugi – sposób neutralizacji pozostałości zwilżającego osad kwasu siarkowego, usunięcia wilgoci oraz ocenę czystości otrzymanego surowca. W badaniach wykorzystano szlam wapienny będący odpadem powstającym w procesie produkcji tlenku propylenu metodą chlorohydrynową. Materiał ten badano w la-

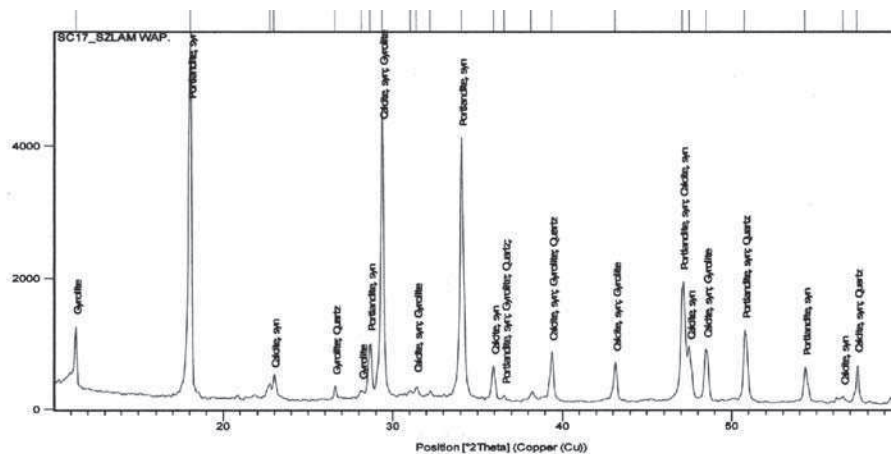
boratorium jako próbkę uśrednioną. Skład chemiczny odpadu wapiennego przedstawiono w tab. 1.

T a b e l a 1

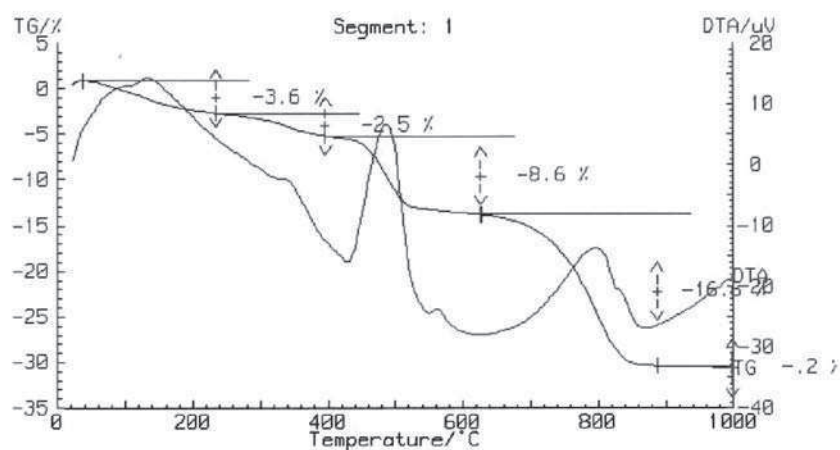
Skład chemiczny odpadowego szlamu wapiennego

Składnik/Parametr	Zawartość składnika [% masy]
strata prażenia (900°C)	34,60
CaO	55,59
SiO ₂	3,97
Al ₂ O ₃	1,34
Fe ₂ O ₃	1,18
MgO	2,75
Na ₂ O	0,09
K ₂ O	0,01
TiO ₂	0,05

Oznaczono skład fazowy odpadu wapiennego metodami dyfraktometryczną i termiczną. Analiza XRD (ryc. 2) wykazała, że głównymi składnikami szlamu są portlandyt Ca(OH)₂ i kalcyt CaCO₃, w niewielkich ilościach występuje również kwarc. Potwierdzają to wyniki analizy termicznej DTA/TG (ryc. 3). Na krzywej DTA identyfikuje się piki z maksimum około 480°C oraz 800°C odpowiadające rozkładowi wodorotlenku wapnia oraz węglanu.



Ryc. 2. Dyfraktogram szlamu wapiennego

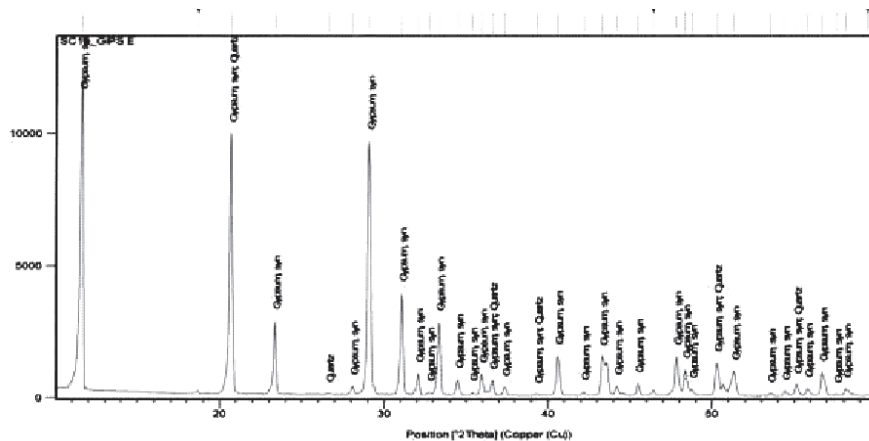


Ryc. 3. Termogram szlamu wapiennego

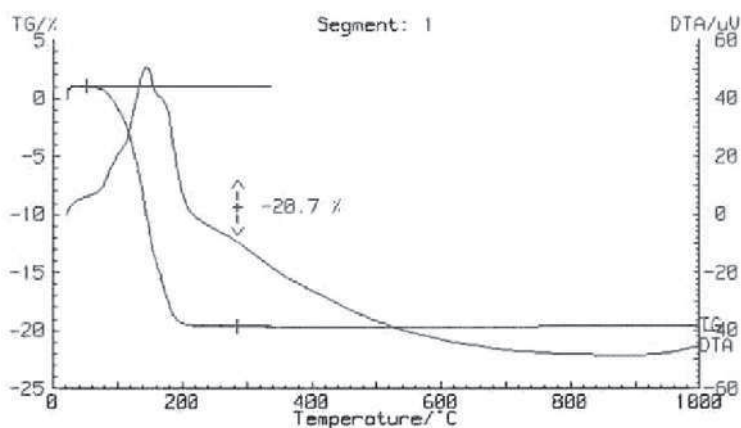
Surowiec siarczanowy stanowił kwas siarkowy techniczny, oznaczony według PN-76/C-84051 jako ADR/RID KL 8 p.1b o stężeniu $\sim 95\%$, który rozcieńczono do stężenia około 15% .

Wymienione surowce poddano reakcji syntezy w celu otrzymania dwuwodnego siarczanu wapnia. Odpowiednio dobrane parametry reakcji, tj. stężenie kwasu do 15% oraz temperatura układu utrzymywana w granicach $10\text{--}20^\circ\text{C}$, pozwalały na uzyskanie gipsu dwuwodnego, trwałego termodynamicznie w tych warunkach. W reakcji dobrano optymalny stosunek surowców w celu uzyskania jak największej wydajności reakcji przy utrzymaniu środowiska kwaśnego. Synteza gipsu polegała na dodawaniu partiami do 15% -procentowego roztworu kwasu siarkowego odpowiednio przygotowanego wcześniej surowca wapiennego (wysuszonego i wstępnie rozdrobnionego).

Wytrącony w wyniku reakcji gips wymagał usunięcia pozostałości kwasu siarkowego i innych zanieczyszczeń zawartych w substratach. Zastosowano zatem płukanie gipsu, następnie powstałą zawiesinę odfiltrowywano, a potem płukano wodą destylowaną, aż do uzyskania pH przesączu w granicach 6. Tak przygotowany materiał suszono do stałej masy w temperaturze 40°C , a następnie rozdrabniano, po czym poddano badaniom składu fazowego metodami DTA/TG i XRD (ryc. 4, 5).



Ryc. 4. Dyfraktogram gipsu chemicznego



Ryc. 5. Krzywe termiczne próbki gipsu chemicznego

Badania składu fazowego próbki gipsu (ryc. 4, 5) wykazały, że główną fazą w otrzymanym materiale jest gips dwuwodny w ilości około 96–98%. Występują również niewielkie ilości kwarcu. Skład fazowy otrzymanego w ten sposób materiału był powtarzany na kilku uzyskanych partiach surowca.

Otrzymany gips dwuwodny poddano analizie chemicznej, w której oznaczono parametry podstawowe oraz dodatkowe, według wymagań stawianych surowcom gipsowym zgodnie z prPN-B... „Gips syntetyczny” [4] oraz przez Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Gipsowego „EUROGYPSUM” [5]. Wymagania te stanowią obecnie podstawę oceny gipsów z odsiarczania spalin oraz przy kontraktach na dostawę tego surowca. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tab. 2 i 3.

T a b e l a 2

Wyniki badań chemigipsu w porównaniu z wymaganiami według prPN-B... „Gips syntetyczny” oraz „EUROGYPSUM”

Parametr/Właściwość [% masy]	Wynik oznaczenia [% masy]	Wymagania prPN-B... „Gips syntetyczny”		Wymagania „Eurogypsum”
		G-95 *	G-80 **	
Zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	97,25	$\geq 95,0$	$\geq 80,0$	$\geq 95,0$
Zawartość $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ w przeliczeniu na SO_2	0,00	$\leq 0,25$	$\leq 0,50$	$\leq 0,25$
MgO rozpuszczalne w wodzie	0,02	$\leq 0,10$	–	$< 0,10$
Na_2O rozpuszczalne w wodzie	0,04	$\leq 0,06$	–	$< 0,06$
Zawartość $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	0,74	$\leq 1,50$	–	–
Zawartość $\text{SiO}_2 + \text{NR}$	1,81	$\leq 2,50$	–	–
Zawartość Fe_2O_3	0,13	$\leq 0,15$	–	–
Zawartość chlorków w przeliczeniu na Cl	0,006	$\leq 0,01$	$\leq 0,20$	$< 0,01$
pH	5,5	5–8	5–9	5–9
Barwa – stopień białości	biały	$\geq 70,0$	–	Do uzgodnienia pomiędzy producentem a odbiorcą (preferowany jest biały kolor spoiwa)
Zapach	nie badano	–	–	Neutralny
Toksyczność	nie badano	–	–	Nietoksyczny

* Do produkcji suchych mieszanek gipsowych (tynki, szpachle, gładzie, kleje), betonów komórkowych jako regulator wiązania cementu.

** Do produkcji betonów komórkowych jako regulator wiązania cementu.

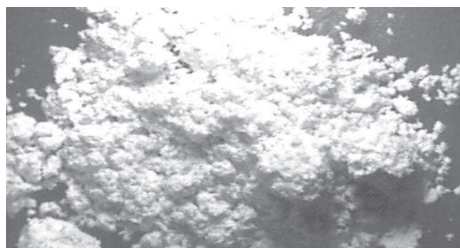
T a b e l a 3

Wyniki badań chemigipsu w porównaniu z wymaganiami dodatkowymi „EUROGYPSUM”

Właściwość [% masy]	Wynik oznaczenia	Wymagania „Eurogypsum”
MgO rozpuszczalne w wodzi	0,018	$< 0,02$
Na_2O rozpuszczalne w wodzie	0,00	$< 0,02$
K_2O rozpuszczalne w wodzie	0,00	$< 0,02$
F_2O_3 rozpuszczalne w wodzie	0,00	$< 0,02$

Wyniki zestawione w tab. 2 i 3 wykazały, że gips dwuwodny otrzymany w wyniku działania na odpad wapienny kwasem siarkowym spełnia wymagania stawiane surowcom gipsowym przez prPN-B... „Gips syntetyczny” oraz Europejskie Stowarzyszenie Przemysłu Gipsowego „EUROGYPSUM”. Taki materiał

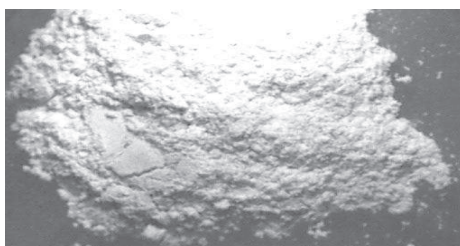
należy zatem uznać jako potencjalnie przydatny do produkcji spoiwa gipsowego, przeznaczonego do modyfikowanych mieszanek gipsowych (tynki, gładzie, kleje, gipsy szpachlowe). Istotną wadą gipsów chemicznych jest natomiast bardzo drobne uziarnienie i dobrze rozwinięta powierzchnia kryształów (ryc. 6, 7), odmienna od parametrów gipsu pochodzącego z odsiarczania spalin (ryc. 8, 9). Takie parametry gipsu chemicznego kształtują niekorzystnie właściwości spoiwa gipsowego, co następnie opisano.



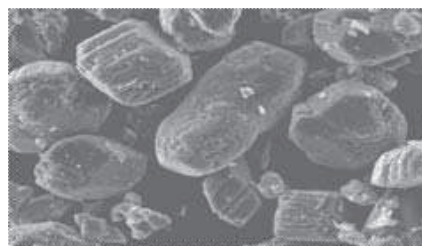
Ryc. 6. Gips chemiczny otrzymany w roztworze kwasu siarkowego; powiększenie x10



Ryc. 7. Gips chemiczny otrzymany w roztworze kwasu siarkowego; powiększenie x500



Ryc. 8. Gips syntetyczny otrzymany z IOS; powiększenie x10



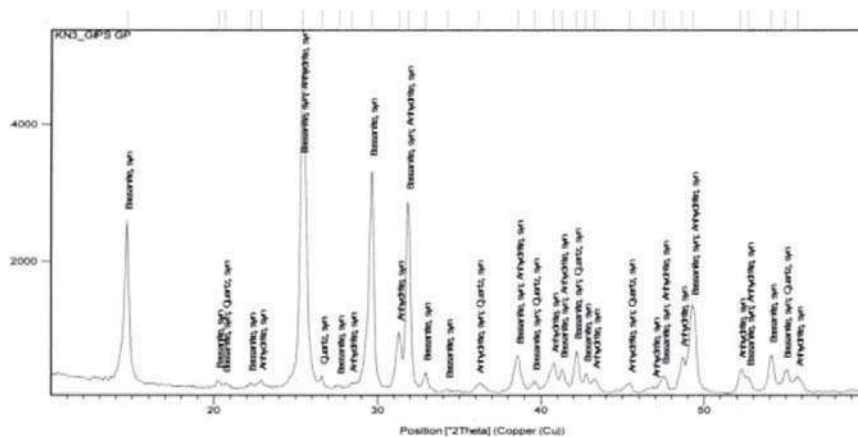
Ryc. 9. Gips syntetyczny otrzymany z IOS; powiększenie x500 [2]

3. Właściwości spoiwa po prażeniu gipsu chemicznego

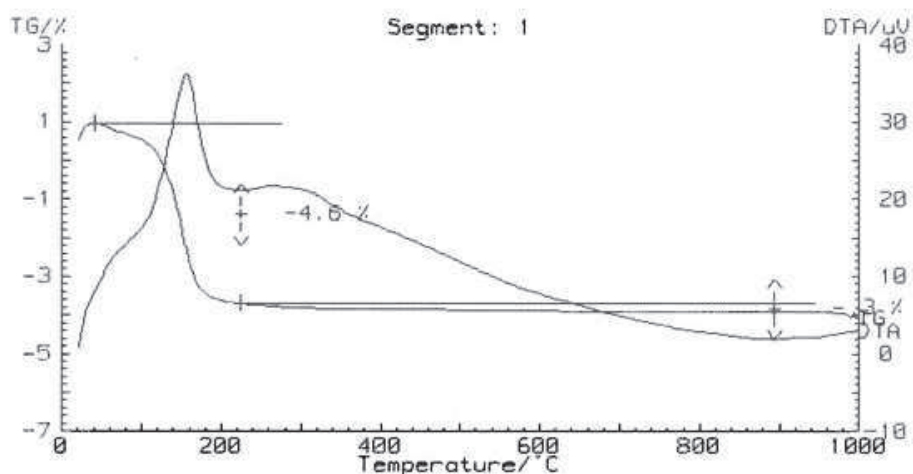
Gips chemiczny wyprażono w temperaturze 120°C w piecu laboratoryjnym. Następnie zbadano skład fazowy materiału po prażeniu (ryc. 10, 11). Badania wykazały, że główną fazą spoiwa otrzymanego po prażeniu jest gips półwodny, którego udział – obliczony na podstawie ubytku wody krystalizacyjnej z krzywej TG (ryc. 11) – oszacowano na 75%. Warunki laboratoryjne prażenia gipsu, nieoddające warunków przemysłowych, jak również lokalny wzrost stężenia pozostałości kwasu siarkowego podczas filtracji i suszenia materiału spowodowały, że w powstałym spoiwie występuje znaczna ilość anhydrytu. Stwierdzono

również obecność znikomych ilości kwarcu. Ilościowa identyfikacja faz została wykonana metodą analizy fazowej według Knaufa. Skład fazowy materiału po prażeniu był następujący [%]:

- wilgotność – 0,8,
- woda krystalizacyjna – 4,7,
- gips półwodny – 73,
- anhydryt II – 19,
- gips dwuwodny – 2,3,
- materiał niewiążący – 3,6,
- stopień czystości – 96,8.



Ryc. 10. Dyfraktogram próbki gipsu półwodnego otrzymanego po prażeniu chemigipsu



Ryc. 11. Krzywe termiczne próbki gipsu półwodnego otrzymanego po prażeniu chemigipsu

Następnie zbadano właściwości fizyczne otrzymanego spoiwa, zgodnie z metodami podanymi w normie europejskiej PN-EN 13279-2 „Spoiwa gipsowe i tynki gipsowe. Część 2. Metody badań”. Z uwagi na drobnoziarnisty charakter materiału dodatkowo wykonano oznaczenia gęstości. Wyniki oznaczeń, przedstawione w tab. 4, porównano z typowymi wynikami uzyskiwanymi dla spoiw gipsowych podczas prażenia gipsu z odsiarczania spalin.

T a b e l a 4

Właściwości fizyczne spoiwa gipsowego po prażeniu chemigipsu

Właściwość/Parametr	Wyniki oznaczeń	Typowe wyniki uzyskiwane dla spoiw gipsowych	Procedura badawcza
Stosunek woda:spoiwo	1,30	0,55–0,70	PN-EN 13279-2:2006 p.4.3.1
Czas wiązania [min]	5	2–7	PN-EN 13279-2:2006 p.4.4.1
Wytrzymałość na zginanie [N/mm ²]	0,92	5–7	PN-EN 13279-2:2006 p.4.5.4
Wytrzymałość na ściskanie [N/mm ²]	2,93	16–25	PN-EN 13279-2:2006 p.4.5.5
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	0,42	0,9–1,1	PN-EN 1097
Gęstość objętościowa stwardniałego zaczynu [g/cm ³]	0,71	1,2–1,3	PN-B/85-04500

Wyniki badań podane w tab. 4 są typowe dla spoiwa gipsowego pochodzącego z prażenia gipsów chemicznych. Spoiwo takie, z uwagi na bardzo drobne uziarnienie i dobrze rozwiniętą powierzchnię kryształów (ryc. 6, 7), cechuje bardzo wysoka wodożądność, dwukrotnie wyższa niż w przypadku konwencjonalnych spoiw gipsowych. Cecha ta wpływa na porowatą matrycę zaczynu, który wykazuje małą wytrzymałość mechaniczną, wielokrotnie niższą niż wytrzymałość typowych tworzyw gipsowych. Takie właściwości materiału wykluczają możliwość stosowania go jako samodzielne, niemodyfikowane spoiwo. Uzyskany materiał może być natomiast wykorzystany jako częściowy substytut zwykłego spoiwa gipsowego (pochodzącego z prażenia gipsu naturalnego lub desulfogipsu) przy produkcji modyfikowanych suchych mieszanek gipsowych. Niniejsza tematyka będzie przedmiotem osobnego opracowania.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania laboratoryjne gipsu chemicznego, otrzymywanego w procesie neutralizacji kwasu siarkowego odpadem wapiennym, wykazały, że materiał po odmyciu zanieczyszczeń spełnia wymagania stawiane surowcom siarczanowym, a zatem może stanowić potencjalne źródło surowca siarczanowego w przemyśle gipsowym. Istotnym problemem technologicznym, ograni-

czającym wykorzystanie takich gipsów chemicznych, są wysokie koszty neutralizacji zanieczyszczeń i suszenia materiału oraz bardzo drobne uziarnienie niekorzystnie kształtujące właściwości fizyczne spoiwa gipsowego po procesie prażenia. Dlatego też uzyskany materiał może być wykorzystany jako częściowy substytut konwencjonalnego spoiwa gipsowego przy produkcji modyfikowanych suchych mieszanek gipsowych. Należy jednak podkreślić, że analizowane rozwiązanie dotyczy gospodarczego wykorzystania uciążliwych odpadów, których składowanie podlega opłatom stosownie do prawa krajowego.

Literatura

- [1] Chłodziński S., *Spoiva gipsowe w budownictwie*, Dom Wydawniczy Medium, Warszawa 2008.
- [2] Malata G., Synteza i właściwości faz siarczanu wapnia otrzymanych z roztworów wodnych zawierających jony SO_4^{2-} lub SO_3^{2-} . Rozprawa doktorska. AGH-WIMiC, Kraków 2004.
- [3] Pichniarczyk P., Malata G., *Wykorzystanie odpadowego kwasu siarkowego do produkcji nowych materiałów budowlanych*, [w:] III Międzynarodowa Konferencja Naukowa, Szczyrk 2004.
- [4] prPN-B- ... „Gips syntetyczny”.
- [5] Association of European Gypsum Industries „EUROGYPSUM”: FGD Gypsum. Quality Criteria and Analysis Methods, April 2005.
- [6] Garbacik A., Wykonanie badań przydatności gipsów syntetycznych z odpadów wapniowych z PCC Rokita S.A. do produkcji materiałów budowlanych. Sprawozdanie z prac IMMB, Kraków 2007.

PAWEŁ PICHNIARCZYK
KRZYSZTOF NOSAL
CHŁĄDZYŃSKI SŁAWOMIR

PROPERTIES OF WASTE GYPSUM PRODUCED IN PROCESS OF NEUTRALIZATION OF SULFURIC ACID CALCIUM SLURRY

In the paper possibility of production of chemigypsum in process of neutralization of sulfuric acid calcium slurry have been discussed. Analysis to verify usability of chemigypsum as calcium sulfate source for production of modified gypsum dry mixtures have been performed. Properties of gypsum binder have been investigated. Gypsum binder obtained by burning of chemigypsum reveals characteristic properties resulted from small particles, excluding utilization this binder as the individual, unmodified binder. Obtained material can be useful as partial substitute of conventional gypsum binders for production of modified gypsum dry mixtures.