

Information about the authors

Alexey Kasymbayev* – PhD student D. Serikbaev East Kazakhstan Technical University, Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk; e-mail: alexey_kasymbayev@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-6588-8098>.

Katerina Smirnova – Ph.D. student, Department of Nanoelectronics and Surface Modification, Sumy State University, Ukraine, Sumy. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8993-996X>.

Alexander Dmitrievich Pogrebnyak – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Department of Nanoelectronics and Surface Modification, Sumy State University, Ukraine, Sumy; e-mail: alexp@i.ua. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9218-6492>.

Поступила в редакцию 11.01.2024
Поступила после доработки 07.04.2024
Принята к публикации 08.04.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-57

МРНТИ: 67.09.31.



А.Б. Кенесбеков^{1,2*}, Б.К. Рахадиллов^{1,3}, Ж.Б. Сагдолдина³, А.Е. Кусайынов^{1,3}

¹Институт композиционных материалов,
070010, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 39

²ТОО «PlasmaScience»,

070010, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. Гоголя, 7Г

³Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова,
070010, Республика Казахстан, г. Усть-Каменогорск, пр. Шакарима 148

*e-mail: aidar.94.01@mail.ru

РАЗРАБОТКА СОСТАВА СПЕЦИАЛЬНОЙ СМЕСИ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНГИДРИТОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Аннотация: В работе изучена технология получения плавиковой кислоты и особенности ее производства, а также выполнены физико-химические исследования свойств отхода. Подобраны активаторы, ускоряющие твердение ангидритового вяжущего. Был исследован процесс утилизации фторангидритового отхода производства плавиковой кислоты АО «Ульбинский металлургический завод» и получено ангидритовое безобжиговое вяжущее со сроками схватывания 30 мин. На основе полученных данных разработана технологическая схема изготовления изделий из ангидритового вяжущего. Эффективность принятой технологической схемы подтверждено экспериментально. Так же данная работа направлена на изучение возможности комплексного использования вторичного и техногенного сырья Ульбинского металлургического завода, которое в конечном счете приобретает значение не только важного резерва увеличения эффективности производства, экономической выгоды, сокращения нерационального отчуждения земельных ресурсов, но и защите от загрязнений водного и воздушного бассейна, так как вопросы экологической политики АО «УМЗ» в настоящее время являются актуальными. При исследовании характеристики техногенных отходов производства фтористоводородной кислоты, была показана их потенциальная пригодность для производства, ангидритового вяжущего и строительных материалов на его основы. Установлено влияние дисперсности известняка на полноту реакции нейтрализации.

Ключевые слова: Фторгипс, ангидрит, плавиковая кислота, ангидритовое вяжущее, активация, активатор.

Введение

Как известно, наряду с уровнем качества в определении конкурентоспособности строительных материалов одним из важнейших факторов является их низкая себестоимость, что достигается энерго- и ресурсосберегающими технологическими решениями. С интенсивным развитием строительной индустрии существует актуальность производства высококачественных и конкурентоспособных в стоимостных отношениях гипсовых вяжущих материалов и изделий на их основе [1,2]. Они характеризуются легкостью, простотой изготовления, хорошей тепло- и звукоизоляционными свойствами, биологической стойкостью,

огнестойкостью, химической нейтральностью, а также высокими архитектурно-декоративными и гигиеническими качествами.

В настоящее время для производства гипсовых вяжущих материалов используют в основном природное гипсовое сырье. Однако, в регионах, где отсутствуют разведанные запасы природного гипсового камня, потенциальным сырьем для производства гипсовых вяжущих материалов являются гипсосодержащие отходы техногенного происхождения. Более того, при существующей экологической ситуации вовлечение техногенных отходов в производство тех или иных необходимых материальных ресурсов других отраслей промышленности является одним из оптимальных решений задач охраны окружающей среды. Удаление гипсосодержащих отходов в отвалы и их содержание требуют значительных капитальных и эксплуатационных затрат. Кроме того, их хранение требуют больших площадей под их складирование, ухудшает санитарное состояние территории, на которой расположено данное производство.

На сегодняшний день исследованы в качестве сырья более 50 видов гипсо- и ангидритосодержащих отходов промышленности такие как: фосфогипс, фосфополугидрат сульфата кальция, фторангидрит, борогипс, титаногипс, кремнегипс, гидролизный гипс, цитрогипс, сульфогипс – отход при десульфуризации дымовых газов ТЭЦ и другие продукты нейтрализации сернокислотных или кальциевых стоков различных производств. В некоторых работах предлагается использовать синтетический дигидрат сульфата кальция, получаемый из меловой суспензии и серной кислоты [3,4].

В связи с тем, что Восточно-Казахстанская область не располагает природным гипсовым сырьем, то наибольший интерес представляет фторангидрит – кислый безводный сульфат кальция, попутный продукт производства плавиковой кислоты АО «Ульбинский металлургический завод» получаемый путем термического разложения флюоритового концентрата серной кислотой. В результате производства 1 т плавиковой кислоты образуется 1,8 т отхода. количество образования которых в ближайшие годы будет составлять 30-35 тысяч тонн ежегодно, а с учетом возможного создания новых производств может составить более 100 тысяч тонн ежегодно.

В связи с вышеизложенным, целью выполнения данной работы является подбор рецептуры активизирующих добавок для получения, ангидритового вяжущего из фторгипса, которое будет использоваться для изготовления пазогребневых плит.

Методы исследования

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– провести комплекс исследований по нейтрализации кислого фторангидритового отхода;

– подобрать активаторы, ускоряющие твердение ангидритового вяжущего;

Сырьем, для получения, ангидритового вяжущего согласно цели данной работы является гипсосодержащий отход производства плавиковой кислоты. Непосредственно выходящий из печи отход представляет собой гранулированный материал серого цвета, размеры гранул которого составляют от 0,3 мм до (60...70) мм. Физико-химические характеристики данного отхода и возможность получения из него вяжущего материала были ранее исследованы, результаты исследований изложены в [5] и [6]. Согласно вышеназванным источникам свойства отхода, полученного в разное время, близки между собой, что свидетельствуют о достаточно однородном составе выходящего отхода и стабильности режима их получения. Химический состав отхода следующий (мас., %): CaO – 28...39; SO₃ – 38...56; SiO₂ – 0.2; Al₂O₃ – 0.5; Fe₂O₃ – 0.3; Cr₂O₃ – 0.01; TiO₂ – 0.012; Na – 0.015; K – 0.01; H₂SO₄ – 10...15; CaF₂ – 3, HF – 0,3.

Кристаллическая структура состоит из тонкодисперсных полупрозрачных идиоморфных кристаллов ангидрита размером 5-10 мкм. Средний показатель преломления N=1,57. В виде примесей наблюдалось HF, флюорит CaF₂ и гидроксиды железа. Общее содержание ангидрита составляет около 95%. Фазовый состав гипсосодержащего отхода определен рентгенофазовым методом. Кислый отход идентифицируется как CaSO₄ - сульфат кальция. Нейтрализованный отход представляет собой ангидрид орторомбической структуры.

Водопотребность ангидритового вяжущего определялась по прибору Вика с пестиком.

Нейтрализация отхода производилась известняком сухим способом до достижения уровня pH ~ 9. Известняк вводился в порошкообразном виде. Контролировалась удельная поверхность ($S_{уд}$) известняка, т.к. является наиболее полной характеристикой дисперсности порошкообразных материалов.

Технологическая схема нейтрализации отходов показана на рисунке 1.

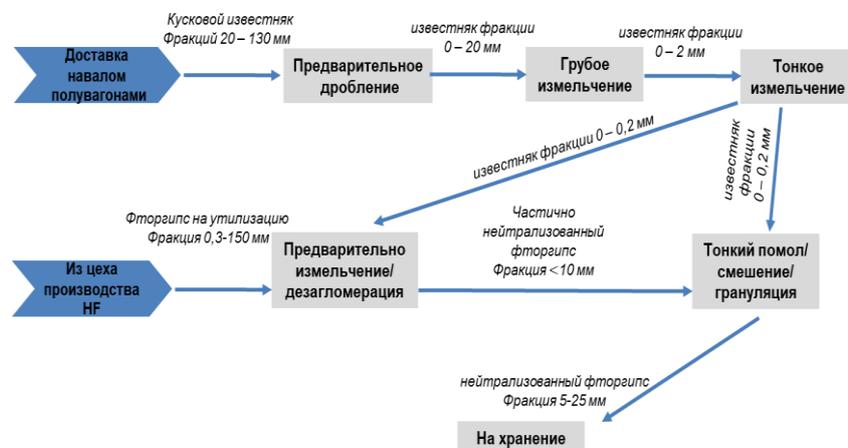


Рисунок 1 – Технологическая схема нейтрализации фторгипса

Исходное сырьё (фторгипс) поступает из цеха по производству фтористоводородной кислоты спецавтотранспортом. Накопление большого количества исходного сырья перед переработкой не рекомендуется вследствие выделения из него токсичных паров серной кислоты. По предлагаемой схеме сырьё разгружается в бункер приема исходного сырья, из которого транспортируется элеватором в приемный бункер цепочки технологического оборудования подготовки и нейтрализации фторгипса, выполненной по каскадной схеме. Сырьё последовательно проходит операцию дезинтеграции и грубого помола до размера куска менее 10 мм и, далее, шнеком подается на операцию тонкого помола до крупности менее 0,2 мм и окатывания в вибрационных установках. В результате нейтрализации из вибрационной установки измельчения - смешения – грануляции выходит гранулированный продукт смеси фторгипса и известняка. Полученные гранулы, крупностью 5 ÷ 25 мм, подаются транспортером в емкости промежуточного хранения (силосы) в количестве суточной потребности. Основное количество свободной серной кислоты (>95%) связывается известняком в процессе смешения и грануляции. Оставшаяся, не прореагировавшая, кислота нейтрализуется внутри гранул в течение 3 ÷ 5 часов.

На всех операциях в исходное сырьё подается измельченный известняк для нейтрализации избыточной серной кислоты. В результате реакции образуется сульфат кальция, вода и углекислый газ. Образующаяся вода находится в кристаллогидратной форме в виде полуводной и двухводной модификации. Суммарную реакцию можно выразить в виде:



При проведении процесса нейтрализации в промышленных объемах тепловой эффект реакции приводит к разогреву нейтрализованной смеси до температуры 60÷70°C, что необходимо учитывать на стадии проектирования.

Для эффективного проведения процесса нейтрализации кусковой известняк предварительно измельчается до крупности менее 0,2 мм на дезинтеграторе.

Для нейтрализации известняк подается с небольшим избытком, из расчета 1,5 % масс. известняка на 1% масс. серной кислоты.

При работе с отходом необходимо использовать средства индивидуальной защиты, так как 10-15%-ное содержание серной кислоты создает сильноокислую среду (pH=0,43), а примесь фтороводородной кислоты придает отходу удушливый запах, присущий этой кислоте.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Получение ангидритового вяжущего

Для того чтобы перевести кислый отход (фторангидрит) в ангидритовое вяжущее, необходимо произвести его нейтрализацию. Известно, что нейтрализация кислот и других вредных примесей, содержащихся в техногенных отходах, осуществляется сухим или мокрым способом с помощью известки содержащего реагента (известковая мука, известковое молоко, известняк, доломит и т.п.) [7].

При выполнении данной работы в качестве нейтрализующего реагента был использован известняк Сажаевского месторождения (как более дешевого, запасы его в восточно-казахстанской области практически неограниченны).

Получение ангидритового вяжущего выполнялось по следующей схеме:

- 1) нейтрализация фторангидритового отхода сухим способом,
- 2) донейтрализация полученной смеси с помощью механической активации.

Нейтрализация фторангидритового отхода

Определение удельной поверхности по воздухопроницаемости является самым распространенным способом дисперсионного анализа порошков. Его широко применяют в научных исследованиях и, особенно для контроля производственных процессов.

Исследованиями установлено влияние дисперсности известняка на полноту реакции нейтрализации [8,9]. Так увеличение удельной поверхности известняка с 4000 см²/г до 9000 см²/г приводит к повышению уровня pH (рис. 2).

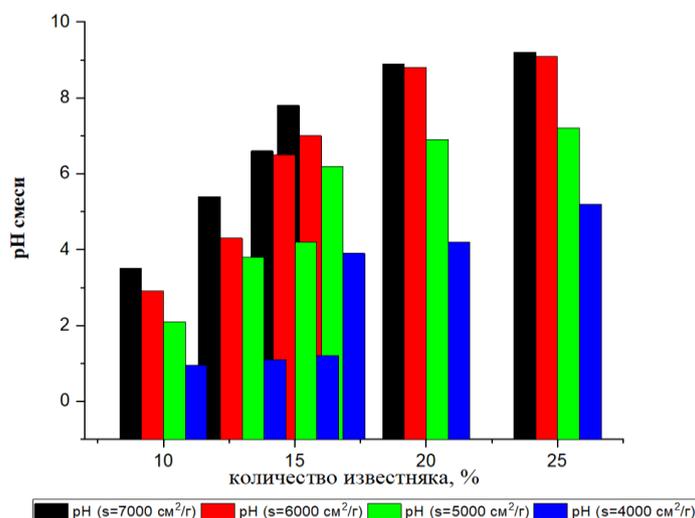


Рисунок 2 – Зависимость pH смеси от количества известняка

Из рисунка видно, что оптимальная дисперсность находится в районе 6000 см²/г, т.к. дальнейшее увеличение удельной поверхности известняка незначительно увеличивает pH и приводит к дополнительным энергозатратам, что не рационально с экономической точки зрения.

В лабораторных условиях была проведена серия опытов с различным количеством известняка с целью установления необходимого уровня pH. Определено оптимальное количество известняка, которое составляет 20% (рис. 2). Использование известняка в количестве менее 20% ведет в дальнейшем к увеличению расхода извести, которая использовалась на следующем этапе для регулирования сроков схватывания.

При перемешивании кислого отхода с тонкомолотым известняком происходит химическая реакция (экзотермическая) между серной кислотой и известняком, которая описывается следующей формулой:



Во время реакции выделяется углекислый газ, и температура смеси повышается до (70...80)°С. Окончание реакции нейтрализации фиксируется снижением температуры смеси до комнатной. При этом необходимо обеспечить отвод углекислого газа.

Образующаяся в результате реакции вода ведет к увлажнению полученной смеси, поэтому смесь необходимо сушить до влажности не более 1%.

Операция сушки смеси до влажности 1% является необходимым этапом подготовки к дальнейшему ее использованию.

Донейтрализация смеси фторангидритового отхода с известняком

Полученная смесь не полностью нейтрализована, так как реакцию тормозит гранулированная структура отхода (процесс нейтрализации идет только по поверхности гранул) и то, что эти гранулы покрыты пленкой фтористого кальция. Поэтому донейтрализация осуществляется с помощью механической активации, т.е. тонкого помола высушенной смеси. Дисперсность смеси контролировалась по совокупности показателей: достижение минимальных значений водопотребности и сроков схватывания.

При измельчении наблюдается действие паров воды на помол смеси (выделение паров воды связано с продолжением реакции нейтрализации).

Если после предварительного этапа нейтрализации влажная смесь не подвергалась сушке, то при механической активации часть порошка прилипает к измельчающим телам. Это связано с увеличенным содержанием воды, которая связывает высокодисперсные частицы между собой тонкими прослойками, что заметно снижает эффективность дальнейшего измельчения.

Таким образом, подтверждается необходимость сушки смеси до влажности не более 1% после предварительного этапа нейтрализации.

В этой связи представляют интерес дальнейшие исследования действия различных поверхностно-активных веществ на диспергирование (измельчение) известняка, извести, а также нейтрализованного отхода с целью увеличения производительности измельчающего оборудования.

Свойства полученного ангидритового вяжущего:

- удельная поверхность – 9000 см²/г;
- сроки схватывания: начало схватывания – 19 час 55 мин
конец схватывания – 26 час 46 мин.

Согласно [10] наибольшая активация ангидритового вяжущего происходит при значении уровня pH = 7...9.

Нашими исследованиями установлено, что наибольшая активация для фторангидритового отхода происходит при увеличении pH смеси до 12. В щелочной среде, определяющим в процессе гидратации является образование основных солей и усиление гидролиза сульфата кальция.

С этой целью предложено использовать в качестве щелочного активатора твердения негашеную известь.

Активация негашеной известью

Активация ангидритового вяжущего проводилась следующим образом:

Ангидритовое вяжущее перемешивалось с негашеной известью в течение 1 минуты (не растирая).

Введение негашеной извести приводит к сокращению сроков схватывания (табл. 1), а также придает образцам белый цвет.

Водопотребность смеси составляет (35...36) %.

Таблица 1 – Влияние негашеной извести на сроки схватывания

Содержание известняка, %	Содержание негашеной извести, %	pH смеси	Сроки схватывания, ч-мин	
			Начало	Конец
20	-	9	19-55	26-46
20	2	9,2	2-30	4-30
20	10	10,1	0-27	3-45
20	20	12	0-16	0-48

Как видно из таблицы, при повышении уровня pH сроки схватывания заметно сокращаются.

Рассматривая влияние количества негашеной извести на активацию ангидритового вяжущего, исследованиями определено, что минимальные значения сроков схватывания достигаются при добавлении извести в количестве 20% (табл. 1), рН = 12. Увеличение количества извести приведет к увеличению рН больше 12, что также приведет к понижению растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Необходимо отметить, что использование предварительно гашеной извести, как показали дальнейшие исследования, приводит к увеличению сроков схватывания ангидритового вяжущего (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние гашеной извести на сроки схватывания

Содержание известняка, %	Содержание гашеной извести, %	Водопотребность смеси	Сроки схватывания, ч-мин	
			Начало	Конец
20	-	9	1-10	4-00
20	20	33	0-49	1-35
20	20	35	0-58	1-51
20	20	36	1-00	2-10

В ходе исследований установлена зависимость времени схватывания ангидритового вяжущего от температуры воды затворения, его водопотребности, от удельной поверхности вяжущего.

Исследование влияния температуры воды затворения

В технологическом процессе получения ангидритового вяжущего предложено использовать негашеную известь. В ходе испытаний выявлено влияние температуры воды затворения. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.

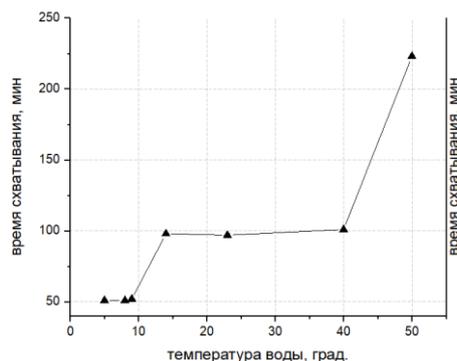


Рисунок 3 – Зависимость конца схватывания ангидритового вяжущего от температуры воды затворения

Как видно из рисунка минимальные сроки схватывания зафиксированы при использовании воды температурой $(5...8)^{\circ}\text{C}$. Использование воды с температурой от 12 до 40°C увеличивает сроки схватывания примерно в два раза. Такая же картина наблюдается при дальнейшем увеличении температуры. Это связано с понижением растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому предлагается в технологии производства вяжущего использовать воду температурой не выше 8°C .

Определение водопотребности ангидритового вяжущего

Надо отметить, что получение столь сжатых сроков схватывания ангидритового вяжущего не позволяет использовать литьевую технологию изготовления изделий. Предложено получение пластичного теста с определением водопотребности по прибору Вика с пестиком – показатель нормальной густоты теста «0» приведены на рисунке 4.

Из рисунка видно, что чем меньше глубина погружения пестика прибора в тесто, тем быстрее наступает конец схватывания вяжущего. Однако, уменьшение количества воды влияет на удобоукладываемость теста в формы, поэтому оптимальное количество воды составляет 35% при условии использования виброуплотнения.

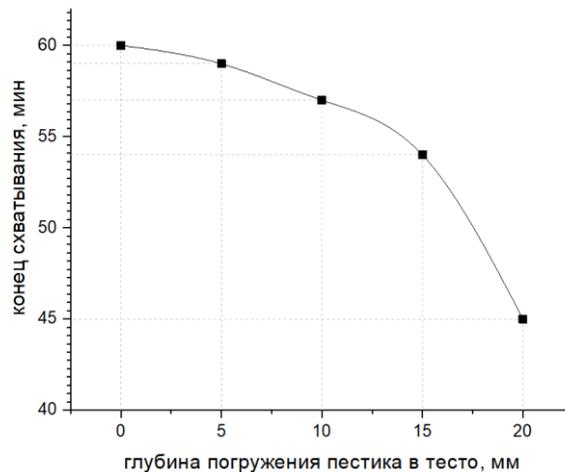


Рисунок 4 – Зависимость сроков схватывания от пластичности теста

Исследование влияния дисперсности ангидритового вяжущего на сроки схватывания

Как показали эксперименты для обеспечения требуемых сроков схватывания необходимо обеспечить тонкость помола ангидритового вяжущего и извести до достижения удельной поверхности ($S_{уд}$) смеси 9000 $см^2/г$ (рис. 5).

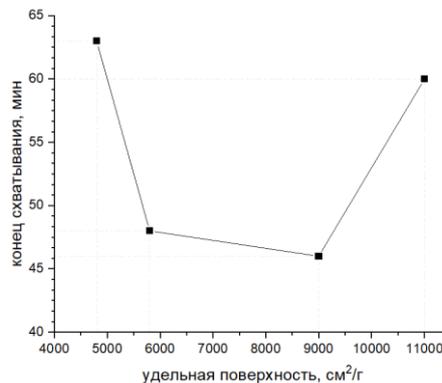


Рисунок 5 – Зависимость конца схватывания от дисперсности смеси ангидритового вяжущего и извести

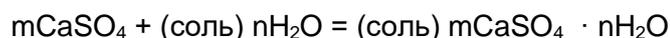
На рисунке 5 видно, что дальнейшее увеличение удельной поверхности более 10000 $см^2/г$ приводит к увеличению водопотребности до 50% и соответственно к увеличению сроков схватывания.

Поскольку активация ангидритового вяжущего только известью не обеспечивает требуемые сроки схватывания (конец схватывания 30 мин), необходимо проведение дальнейшей активации. Исходные характеристики вяжущего для дальнейшей активации следующие:

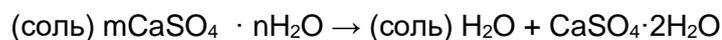
- состав смеси: 60% кислый фторангидрит, 20% известняк, 20% негашеная известь;
- рН = 12;
- сроки схватывания: начало – 16 мин, конец – 48 мин.

Активация фторангидрита различными химическими добавками

Процесс твердения ангидритового вяжущего заключается в гидратации нерастворимого ангидрита с последующей его перекристаллизацией [10]. В присутствии воды и катализатора на поверхности частиц ангидрита образуется неустойчивый сложный гидрат, формула 2:



который затем распадается с образованием двухводного гипса формула 3:



Двуводный гипс выделяется сначала в коллоидном состоянии, а потом кристаллизуется. Период, когда образуется значительное количество коллоидного $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сопровождается выделением тепла. В это время происходит схватывание. Процессы перекристаллизации ведут к твердению. В первые часы прочность ангидритового вяжущего повышается, затем наступает некоторый спад прочности, который можно объяснить тем, что неустойчивый сложный гидрат в это время распадается, потом прочность снова растет довольно длительное время. В результате твердения количество связанной воды в изделиях постепенно возрастает.

Согласно исследованиям, промежуточные соединения между сульфатами и ангидритом не образуются, а ускоряющее воздействие добавок объясняется иными причинами [7]. Некоторые исследователи считают [12], что активирующее влияние добавок извести, каустического доломита и других малорастворимых соединений, имеющих кристаллохимическое подобие с гипсом заключается в том, что частицы добавок служат центрами кристаллизации, способствующими быстрому выводу пересыщенного раствора двуhydrата, образующегося при гидратации ангидрита из состояния равновесия с выделением $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осадок, вследствие чего пересыщение снижается и создаются условия для растворения новых порций ангидрита. Отдельные исследователи считают, что кислые активаторы твердения ангидрита повышают его растворимость и химический потенциал на ранних стадиях твердения [13]. По химическому составу вводимых добавок применяют следующие виды активации:

- сульфатная активация (с помощью сульфатов щелочных и тяжелых металлов, кислых сульфатов);
- щелочная активация ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH);
- преимущественно щелочная активация (портландцементный клинкер, доменный шлак, шлакопортландцемент и др.);
- комбинированная активация (щелочной компонент и добавка сульфата).

Несмотря на значительное количество исследований по активации ангидритовых вяжущих (в том числе и из техногенных отходов) и подбору оптимального химического и количественного состава активирующих добавок, данный процесс также требует индивидуального подхода.

При выполнении данной работы в качестве активирующих добавок были использованы: (K_2SO_4), медный купорос (CuSO_4), кристаллогидрат сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), алюмокалиевые квасцы, Na_2CO_3 , NaCl . По анализу литературных данных содержание добавок было принято (0,5...3)% от массы сухого вещества с шагом 0,5%. Все добавки вводились с водой затворения как отдельно, так и в комбинации из двух компонентов. Использованные добавки помимо активации твердения также влияют на другие физико-механические свойства вяжущего [8].

Заключение

Анализируя полученные данные, были сделаны следующие выводы:

- 1) При исследовании характеристики техногенных отходов производства фтористоводородной кислоты, была показана их потенциальная пригодность для производства ангидритового вяжущего и строительных материалов на его основ;
- 2) Установлено влияние дисперсности известняка на полноту реакции нейтрализации. Так увеличение удельной поверхности известняка с $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ до $9000 \text{ см}^2/\text{г}$ приводит к повышению уровня pH;
- 3) Определено, что наибольшая активация для фторангидритового отхода происходит при увеличении pH смеси до 12;
- 4) В ходе исследований установлена зависимость времени схватывания ангидритового вяжущего от температуры воды затворения, его водопотребности, от удельной поверхности вяжущего.
- 5) По источникам технической информации проанализирован опыт производства строительных материалов из ангидритового вяжущего.

Наши дальнейшие исследования будут направлены на определение прочностных характеристик фторангидрита, разработку промышленной технологии получения изделий, расчет материального баланса технологического процесса нейтрализации и процесса производства пазогребневых плит.

Список литературы

1. Использование фторангидрита в производстве пазогребневых перегородок / С.А. Бондаренко и др. // Строительные материалы. – 2008. – № 3. – С. 68-69.
2. Аниканова Л.А. Эффективность использования фторангидрита в производстве стеновых и отделочных материалов / Л.А. Аниканова // Вестник ТГАСУ. – 2015. – № 1. С. 163-171.
3. Комаров М.А. Синтез дигидрата сульфата кальция из техногенного сырья / М.А. Комаров, Н.Г. Короб, В.И. Романовский // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2020. – №. 16. – С. 76-82.
4. Кузьменков, М.И. Технология производства синтетического дигидрата сульфата кальция и переработка его на строительный гипс / М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, В.И. Вовк // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2020. – № 10. – С. 101-108.
5. Родин А.Н. Отчет «Испытание гипсового вяжущего и определить пригодность в строительстве». – А. Алма-Атинский научно-исследовательский проектный институт строительных материалов «НИИСТРОМПРОЕКТ», 1987.
6. Фторангидритовое вяжущее из отхода производства плавиковой кислоты / А.Н. Родин и др. // Сборник статей. Строительные материалы на основе различных отходов промышленности Казахстана. – А: НИИСТРОМПРОЕКТ, 1989. – С. 121-128.
7. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие / В.С. Руднов и др.; под общ. ред. доц., канд. техн. наук И.К. Доманской. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 203 с.
8. Галкина Д.К. Разработка вяжущего повышенной водостойкости из отходов производства фтористого водорода / Д.К. Галкина, А.Н. Родин, А.А. Хайруллина // Вестник ВКГТУ им. Д. Серикбаева. – 2010. – № 2(48). – С.154-159.
9. Федорчук, Ю.М. Техногенный ангидрит, его свойства, применение / Ю.М. Федорчук. – Томск: ТПУ, 2005. – 110 с.
10. Ускоренный подбор активирующих добавок к ангидриту / В.Г. Клименко и др. // Строительные материалы. – 1990. – № 3, с. 22-23.
11. Кузьменков М.И. Вяжущие вещества и технология производства изделий на их основе / М.И. Кузьменков, Т.С. Куницкая. – 2003.
12. Деревянко В.Н. Гидратация гипсовых систем / В.Н. Деревянко, Н.В. Кондратьева, А.Н. Гришко // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2018. – №. 3(241-242). – С. 42-53.
13. Исследование свойств материала, на основе модифицированного ангидритового вяжущего / Е.Н. Булдыжова и др. // Инженерный вестник Дона. – 2021. – № 3(75). – С. 428-438.

References

1. Ispol'zovanie ftorangidrita v proizvodstve pazogrebnevykh peregorodok / S.A. Bondarenko i dr. // Stroitel'nye materialy. – 2008. – № 3. – S. 68-69. (In Russian).
2. Anikanova L.A. Ehffektivnost' ispol'zovaniya ftorangidrita v proizvodstve stenovykh i otdelochnykh materialov / L.A. Anikanova // Vestnik TGASU. – 2015. – № 1. S. 163-171. (In Russian).
3. Komarov M.A. Sintez digidrata sul'fata kal'tsiya iz tekhnogennogo syr'ya / M.A. Komarov, N.G. Korob, V.I. Romanovskii // Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya F. Stroitel'stvo. Prikladnye nauki. – 2020. – №. 16. – S. 76-82. (In Russian).
4. Kuz'menkov, M.I. Tekhnologiya proizvodstva sinteticheskogo digidrata sul'fata kal'tsiya i pererabotka ego na stroitel'nyi gips / M.I. Kuz'menkov, D.M. Kuz'menkov, V.I. Vovk // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Stroitel'stvo. – 2020. – № 10. – S. 101-108. (In Russian).
5. Rodin A.N. Otchet «Ispytanie gipsovogo vyazhushchego i opredelit' prigodnost' v stroitel'stve». – А.: Alma-Atinskii nauchno-issledovatel'skii proektnyi institut stroitel'nykh materialov «NIISTROMPROEKT», 1987. (In Russian).

6. Ftorangidritovoe vyazhushchee iz otkhoda proizvodstva plavikovoі kisloty / A.N. Rodin i dr. // Sbornik statei. Stroitel'nye materialy na osnove razlichnykh otkhodov promyshlennosti Kazakhstana. – A: NIISTROMPROEKT, 1989. – S. 121-128. (In Russian).
7. Stroitel'nye materialy i izdeliya: ucheb. posobie / V.S. Rudnov i dr.; pod obshch. red. dots., kand. tekhn. nauk I.K. Domanskoi. – Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2018. – 203 s. (In Russian).
8. Galkina D.K. Razrabotka vyazhushchego povyshennoi vodostoikosti iz otkhodov proizvodstva ftoristogo vodoroda / D.K. Galkina, A.N. Rodin, A.A. Khairullina // Vestnik VKGTU im. D. Serikbaeva. – 2010. – № 2(48). – S.154-159. (In Russian).
9. Fedorchuk, YU.M. Tekhnogennyi ангидрит, ego svoistva, primenenie / YU.M. Fedorchuk. – Tomsk: TPU, 2005. – 110 c. (In Russian).
10. Uskorenniy podbor aktiviruyushchikh dobavok k ангидриту / V.G. Klimenko i dr. // Stroitel'nye materialy. – 1990. – № 3, s. 22-23. (In Russian).
11. Kuz'menkov M.I. Vyazhushchie veshchestva i tekhnologiya proizvodstva izdelii na ikh osnove / M.I. Kuz'menkov, T.S. Kunitskaya. – 2003. (In Russian).
12. Derevyanko V.N. Gidratatsiya gipsovykh sistem / V.N. Derevyanko, N.V. Kondrat'eva, A.N. Grishko // Visnik Pridniprovs'koї derzhavnoї akademii budivnitstva ta arkhitekturi. – 2018. – № 3(241-242). – S. 42-53. (In Russian).
13. Issledovanie svoistv materiala, na osnove modifitsirovannogo ангидритового vyazhushchego / E.N. Buldyzhova i dr. // Inzhenernyi vestnik Dona. – 2021. – № 3(75). – S. 428-438. (In Russian).

Информация о финансировании

Работа выполнена в рамках гранта МНУВО РК АР14871496 «Разработка технологии получения ангидритового вяжущего из промышленного отхода для применения в производстве строительного материала».

А.Б. Кеңесбеков^{1,2*}, Б.К. Рахадиллов^{1,3}, Ж.Б. Сағдолдина³, А.Е. Кусайнов^{1,3}

¹Композициялық материалдар институты,

070010, Қазақстан Республикасы, Өскемен қаласы, Серікбаев көшесі, 39

²«PlasmaScience» ЖШС,

070010, Қазақстан Республикасы, Өскемен қаласы, Гоголь көшесі, 7Г

³Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті,

070010, Қазақстан Республикасы, Өскемен қаласы, Шәкәрім даңғылы, 148

*e-mail: aidar.94.01@mail.ru

АНГИДРИТ ТҰТҚЫР НЕГІЗІНДЕ ҚҰРЫЛЫС МАТЕРИАЛДАРЫНА АРНАЛҒАН АРНАЙЫ ҚОСПАНЫҢ ҚҰРАМЫН ӨЗІРЛЕУ

Жұмыста гидрофтор қышқылын алу технологиясы және оны өндіру ерекшеліктері зерттелді, сонымен қатар қалдықтардың қасиеттеріне физикалық-химиялық зерттеулер жүргізілді. Ангидрит тұтқырының қатаюын жеделдететін активаторлар таңдалды. «Үлбі металлургиялық зауыты» АҚ балқыту қышқылы өндірісінің фторангидрит қалдықтарын кәдеге жарату процесі зерттелді және қату мерзімі 30 мин ангидритті күйдірісіз тұтқыр алынды. Қабылданған технологиялық схеманың тиімділігі эксперименталды түрде расталды. Сондай-ақ, бұл жұмыс Үлбі металлургия зауытының қайталама және техногендік шикізатын кешенді пайдалану мүмкіндігін зерделеуге бағытталған, ол, сайып келгенде, өндіріс тиімділігін арттырудың, экономикалық пайданың, Жер ресурстарын ұтымсыз иеліктен шығаруды қысқартудың маңызды резерві ғана емес, сонымен қатар «ҮМЗ» АҚ экологиялық саясатының мәселелері ретінде су және ауа бассейнінің ластануынан қорғаудың маңыздылығына ие болады қазіргі уақытта өзекті болып табылады. Фторсутек қышқылын өндірудің техногендік қалдықтарының сипаттамаларын зерттеу кезінде олардың өндіріске, ангидрит тұтқыр және оның негіздеріне құрылыс материалдарына әлеуетті жарамдылығы көрсетілді. Эктас дисперсиясының бейтараптандыру реакциясының толықтығына әсері анықталды

Түйін сөздер: *Фторгипс, ангидрит, фтор қышқылы, ангидрит тұтқыр, активация, активатор.*

A.B. Kengesbekov^{1,2*}, B.K. Rakhadilov^{1,3}, Zh.B. Sagdoldina³, A.E. Kusaynov^{1,3}

¹Institute of composite materials,

070010, Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk, Serikbayev str., 39

²«PlasmaScience» LLP,

070010, Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk city, Gogol str., 7G.

³Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University,

070010, Republic of Kazakhstan, Ust-Kamenogorsk, 148 Shakarim Ave.

*e-mail: aidar.94.01@mail.ru

DEVELOPMENT OF SPECIAL MIXTURE COMPOSITION FOR BUILDING MATERIALS BASED ON ANHYDRITE BINDERS

The technology of obtaining hydrofluoric acid and the peculiarities of its production are studied in the work, as well as physical and chemical studies of the properties of the waste. Activators accelerating the hardening of anhydrite binder were selected. The process of utilization of fluorohydrate waste from the production of hydrofluoric acid of JSC «Ulba Metallurgical Plant» was investigated and anhydrite anhydrite binder without firing with setting time of 30 min was obtained. On the basis of the received data the technological scheme of manufacturing of products from anhydrite binder is developed. The efficiency of the adopted technological scheme is confirmed experimentally. Also the given work is directed on studying of possibility of complex use of secondary and technogenic raw materials of Ulba Metallurgical Plant, which in the end acquires value not only important reserve of increase of efficiency of manufacture, economic benefit, reduction of irrational alienation of land resources, but also protection from pollution of water and air basin as questions of ecological policy of JSC «UMP» at present are actual. At research of characteristic of technogenic wastes of production of hydrofluoric acid, their potential suitability for manufacture of anhydrite binder and building materials on its bases has been shown. The influence of limestone dispersibility on the completeness of the neutralization reaction has been established

Key words: Fluorohydrate, anhydrite, hydrofluoric acid, anhydrite binder, activation, activator.

Авторлар туралы мәліметтер

Айдар Бақытбекұлы Кеңесбеков* – PhD, «Композициялық материалдар институты» директоры, Өскемен қаласы, Қазақстан Республикасы; e-mail: aidar.94.01@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-9467>.

Бауыржан Қорабаевич Рахадиллов – PhD, қаумдастырылған профессор, «PlasmaScience» ЖШС директоры, Өскемен қаласы, Қазақстан Республикасы; e-mail: rakhadilovb@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5990-7123>.

Жұлдыз Болатқызы Сағдолдина – PhD, қаумдастырылған профессор, Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің «Беттік инженерия және трибология» F30 жетекші ғылыми қызметкері, Өскемен қаласы, Қазақстан Республикасы; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Арыстанбек Ерланович Кусайнов – магистрант, «Композициялық материалдар институты» инженері, Өскемен қаласы, Қазақстан Республикасы; e-mail: arys20055@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4623-4681>.

Сведения об авторах

Айдар Бақытбекұлы Кеңесбеков* – PhD, директор «Институт композиционных материалов», г.Усть-Каменогорск, Республика Казахстан; e-mail: aidar.94.01@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-9467>.

Бауыржан Қорабаевич Рахадиллов – PhD, ассоциированный профессор, директор ТОО «PlasmaScience», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан; e-mail: rakhadilovb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5990-7123>.

Жұлдыз Болатқызы Сағдолдина – PhD, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник НИЦ «Инженерия поверхностная и трибология» Восточно-Казахстанский университет им. Сарсена Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Арыстанбек Ерланович Кусайнов – магистрант, инженер «Институт композиционных материалов», г.Усть-Каменогорск, Казахстан; e-mail: [e-mail: arys20055@gmail.com](mailto:arys20055@gmail.com). ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4623-4681>.

Information about the authors

Aidar Bakytbekuly Kengesbekov* – PhD, Director, «Institute of Composite Materials», Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: aidar.94.01@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-9467>.

Bauyrzhan Korabaevich Rakhadilov – PhD, Associated Professor, Director, «PlasmaScience» LLP, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: rakhadilovb@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5990-7123>.

Zhuldyz Bolatkyzy Sagdoldina – PhD, associate professor, leading researcher of scientific research center «Surface engineering and tribology» at Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan; e-mail: sagdoldina@mail.ru. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6421-2000>.

Arystanbek Erlanovich Kusainov – Master's student, engineer «Institute of Composite Materials», Ust-Kamenogorsk city, Kazakhstan; e-mail: arys20055@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4623-4681>.

Поступила в редакцию 23.02.2024

Поступила после доработки 23.03.2024

Принята к публикации 26.03.2024

DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-58

MPHTI: 61.37.01



**А.Ж. Керимкулова^{1*}, Х.С. Рафикова¹, Н.Б. Булатова¹, Д.О. Абдирафиева¹,
М.Е. Дариджан²**

¹Satbayev University,

050013, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Сатпаева 22 а

²Алматинский технологический университет,

050013, Республика Казахстан, город Алматы, ул. Толе би, 100

e-mail: kerimkulova07@mail.ru

ЭКСТРАКЦИОННАЯ СЕРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Аннотация: В ближайшие десятилетия невозможно недооценить важность создания экологически чистой энергетики и связанных с ней применений. Доказано, что минимизация и устранение токсичных выбросов имеют решающее значение для выживания нашей планеты. Соединения серы (S) в топливе приводят к образованию токсичных выбросов, представляющих серьезную угрозу для окружающей среды. Поэтому во всем мире активизировались исследования процесса сероочистки для получения топлива с низким содержанием S. Традиционная технология гидродесульфуризации (HDS) не получила широкого распространения из-за ряда недостатков, таких как высокая стоимость, повышенное потребление электроэнергии, повышенное образование водорода и использование катализаторов с высоким содержанием благородных металлов. Перспективной альтернативой HDS является процесс экстрактивной сероочистки (EDS) благодаря мягким условиям эксплуатации. В последние годы большое внимание в исследованиях уделяется использованию глубокоэвтектических растворителей (DES), образующихся из эвтектической смеси кислот и оснований Льюиса/Бренстеда.

Целью данного обзора является обсуждение преимуществ EDS с использованием DES по сравнению с другими методами сероочистки, а также описание различных факторов сероочистки, таких как природа DES, массовое соотношение DES и топлива, температура, взаимная растворимость, время, начальное содержание S. Потенциальные проблемы и недостатки EDS с использованием DES изучены достаточно полно. В данном обзоре обсуждаются вопросы применения DES в качестве экстрагентов для получения экологически чистого топлива вместо традиционных органических растворителей. Необходимость обзора исследований по данной тематике исходит из актуальности поиска более экологически чистых соединений