

(11) Patent numeris: **4698**

(51) Int.Cl.⁷: **C04B 11/26**

(21) Paraiškos numeris: **99-120**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 09 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2000 06 26**

(45) Patent paskelbimo data: **2000 09 25**

(72) Išradėjas:

Božena Valužienė, LT
Antanas Kaminskas, LT
Albimas Šveikauskas, LT
Virmantas Puidokas, LT

(73) Patent savininkas:

Božena Valužienė, Tujų g. 7-57, 2056 Vilnius, LT
Antanas Kaminskas, A. Stulginskio g. 4-4, 2001 Vilnius, LT
Albinas Šveikauskas, Ukmergės g. 37-13, 5300 Panevėžys, LT
Virmantas Puidokas, S. Kerbedžio g. 7, 5319 Panevėžys, LT

(54) Pavadinimas:

Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas

(57) Referatas:

Šiame išradime pateikiamas gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, kai fosforo rūgšties ekstrakcijos procese į pasigaminusią atlieką - pushidratį gipsą (basanitą) pridedama šarminio neutralizacijos agento. Neutralizuotas mišinys mechaniškai aktyvuojamas trinant iki atsiskyrimo esančio kristalų karkasuose nesurišto vandens. Gauta masė naudojama kaip rišamoji medžiaga.

Išradimas priklauso neorganinių medžiagų gamybos technologijai, tai yra gipsinėms rišamosioms medžiagoms gauti iš fosfogipso (atliekos), gaunamo ekstrahuojant iš apatitų fosforo rūgštį sieros rūgštimi.

Žinomas β -pushidračio gipso gavimo būdas iš fosfogipso neutralizavimo aktyviu kalcio oksidu, kur kietos masės ir vandens santykis esti 1:4, o pH kinta nuo (12,8-12,0) ir (12,0-6,5) per minutę (TSRS a.l. Nr. 1224287).

Žinomas gipso gamybos vandenilio iš fluorida rūgšties gamybos atliekos, rūgščių neutralizavimui naudojant lengvai pasiskirstančius rišamosios medžiagos masėje ferošlako lydalo miltelius (RU patentas Nr.2046097).

Artimiausias pagal esmę gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, susidedantis iš nuvandeninto fosfogipso priedo pridėjimo į fosfogipsą santykiu (0,6-1,8):1 bei masės maišymo (TSRS a.l. Nr. 1592281).

Tų technologijų trūkumas yra tas, kad visoms gipsinėms rišamosioms medžiagoms gauti sunaudojama daug energijos, todėl jų savikaina aukšta.

Išradimo tikslas - iš fosfogipso atliekos, gaunamos ekstrahuojant fosforo rūgštį iš apatito veikiant jį sieros rūgštimi, gauti padidinto stiprumo rišamąsias medžiagas nenaudojant terminės dehidratacijos po fosfogipso neutralizacijos.

Mechanine aktyvacija, trinant neutralizuotą šarminiais agentais pushidratį gipsą (basanitą), atpalaiduojamas kristalų karkasuose esantis nesurištas vanduo. Todėl kietėjančios struktūros formavimosi mechanizmas skiriasi nuo įprastinio pushidračio gipso kietėjimo. Pirminiame pushidračio gipso kietėjimo etape, struktūroje susidaro gipso karkasas dalyvaujant neutralizacijos agentams vienu atveju magnio hidroksidui, kitu atveju dalyvaujant portlandcemenčiui ir SiO_2 mikrodulkėms. Atsipalaidavus vandeniui iš kristalų karkaso, padidėja rišamųjų masių tankis ir jos įgauna papildomą stiprį bei padidėja atsparumas vandens poveikiui.

Išradimo tikslas pasiekiamas taip: į fosforo rūgšties ekstrakcijos procese šviežiai pasigaminusį pushidratį gipsą (basanitą) pridedama neutralizacijos agento - amorfinio magnio hidroksido gelio. Neutralizuotas mišinys termiškai neapdorojamas. Jo vandens-gipso santykis (V/G) su magnio hidroksidu iki normalios konsistencijos tešlos reguliuojama vandens pridėjimu į rišamąją masę. Kitu atveju, į šviežiai pasigaminusį fosfogipsą (basanitą) pridedama mišinio - neutralizacijos agento, susidedančio iš portlandcemenčio ir SiO_2 mikrodulkių - ferosilicio gamybos atliekos. Portlandcemenčio ir SiO_2 mikrodulkių santykis mišinyje

yra 2:1, o fosfogipso ir neutralizacijos agento mišinio santykis 2,4:(0,7-1,3). Paruošto mišinio V/G taipogi reguliuojamas vandens priedu iki pasiekama normali tešlos konsistencija.

Pirmu ir antru atvejais gauti mišiniai naudojami kaip įvairios paskirties rišamoji medžiaga, kaip antai aplinkos tvarkymo betoniniams gaminiams gaminti, grunto stabilizavimui kelių statyboje, monolitinėms grindims lieti ir kt.

Fosfogipso ir priedų santykis turi būti toks kaip nurodyta šio patento apibrėžtyje, kadangi mažinant priedų kiekį blogėja rišiklio rišamosios savybės. Didinant priedų kiekį rišiklio įtaka rišamosioms savybėms toliau nebe gerėja, lieka tos pačios eilės, savikaina didėja.

Pagrindinė išeities žaliava gipsinio rišiklio yra šviežias fosfogipsas (basanitas), kuris naudojamas atvėsęs ne mažiau kaip iki 50°C temperatūros. Vidutinė fosfogipso cheminė sudėtis pateikiama 1 lentelėje.

1 lentelė

Pavadinimas	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	SO ₃	pH	P ₂ O ₅ bendras	P ₂ O ₅ laisvas	H ₂ O bendras
Fosfogipsas CaSO ₄ ·0,5H ₂ O, masės %	28,23	–	0,08	0,21	0,4	41,18	2,42	1,31	0,67	26,8

Bandymams naudojome:

- Gelinį magnio hidroksidą pagal TS 5666739-30-96,
- Portlandcementį pagal 42.5 LST 1455. 1996,
- SiO₂ mikrodulkes, importuojamas iš Lenkijos (ferosilicio gamybos atlieka). Jos gautos 3000°C temperatūroje (dalelių dydis 0,1-0,15μ).

Išradimą iliustruoja sekantys pavyzdžiai:

1 pavyzdys: Į >50°C temperatūros turinčią 3000 g fosfogipso (CaSO₄·0,5H₂O) imtį, paimtą tiesiog nuo atliekų šalinimo konvejerio, pridedama 150 g 75% drėgmės turinčio magnio hidroksido gelio. Sausų medžiagų masės santykis 1:0,0125;

2 pavyzdys: Į 2400 g fosfogipso (CaSO₄·0,5H₂O) imtį pridedama 1000 g portlandcemenčio ir SiO₂ mikro dulkių mišinio (sausų medžiagų santykis pridedame mišinyje 68% - portlandcemenčio ir 32% - SiO₂ mikro dulkių). Fosfogipso (CaSO₄·0,5H₂O) ir priedo santykis 2,4:1. Paruoštų masių V/G reguliuojamas pridedant vandens iki normalios tešlos konsistencijos.

Abiem atvejais mišiniai maišomi mechaniškai aktyvuojant statgirnėse po 45 min.

Tokiu būdu pagamintos rišiklių masės naudojamos liejimo būdu formuoti bandinėlius.

Abiejų sudėčių bandiniai pažymėti atatinkamai numeriais 1-9 ir 10-18, sudėtys ir savybės pateiktos 2 lentelėje.

Kaip matome iš 2 lentelėje pateiktų duomenų, naudojant mechaninę aktyvaciją, gauta aukštos kokybės fosfogipsinė rišamoji medžiaga, iš kurios pagamintų bandinių fizinės-mechaninės savybės ženkliai viršija žinomus gamybos būdus. Gauta gipsinė rišamoji medžiaga yra atspari drėgmės poveikiui.

Siūlomi rišikliai yra ekologiškai švarūs, kadangi esamos fosfogipse fosforo rūgštis ir fluoras yra neutralizuojami šarminiais priedais.

2 lentelė

Pav. Nr.	Rišamosios medžiagos savybės							
	Fosfogipso masės santykis su priedais:		Maišymo laikas, min.	Vandens ir rišamosios medžiagos, V/G	Vandens įgėrimas, %	Suminkštėjimo koef. K_s	Stipris po 28 h	
	Gelinis magnio hidroksidas	Cemento ir SiO_2 mikrodulkių mišinys					Gniuždant (R_{gn}) MPa	Lenkiant (R_l) MPa
1	1:0,0125	-	45	0,22	5,9	0,92	22,5	9,6
2	1:0,005	-	45	0,21	7,7	0,82	15,6	7,4
3	1:0,020	-	45	0,22	5,9	0,91	21,1	8,7
4	1:0,0125	-	30	0,22	8,2	0,80	18,8	8,9
5	1:0,0125	-	60	0,22	6,1	0,88	21,9	9,2
6	1:0,0045	-	45	0,21	8,0	0,79	14,0	6,3
7	1:0,025	-	45	0,22	5,8	0,90	21,7	9,0
8	1:0,0125	-	20	0,22	8,4	0,78	13,4	5,1
9	1:0,0125	-	70	0,22	6,0	0,88	22,3	9,4
10	-	2,4:1	45	0,36	2,1	0,87	42,9	14,3
11	-	2,4:0,7	45	0,32	2,4	0,78	30,2	10,1
12	-	2,4:1,3	45	0,39	2,3	0,83	39,9	13,0
13	-	2,4:1	30	0,36	3,0	0,75	27,7	12,6
14	-	2,4:1	60	0,36	2,1	0,85	42,0	13,9
15	-	2,4:0,6	45	0,32	2,6	0,75	29,1	9,3
16	-	2,4:1,4	45	0,40	2,3	0,86	41,7	14,0
17	-	2,4:1	20	0,36	3,2	0,71	25,3	10,8
18	-	2,4:1	70	0,36	2,2	0,87	42,3	14,0
19 žinomas	1:0,9*	-	10	-	-	-	6,1	3,3

- - nuvandenintas fosfogipsas

Išradimo apibrėžtis

1. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, susidedantis iš fosfogipso neutralizavimo ir maišymo, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad fosfogipsą neutralizuoja geliniu magnio hidroksidu, santykiu 1:(0,005-0,02) komponentes aktyvuojant mechaninėje trintuvėje 30-60 min.
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s t u o, kad fosfogipsą neutralizuoja portlandcemenčio ir SiO_2 mikrodulkių mišiniu, santykiu 2,4:(0,7-1,3).
3. Gipsinė rišamoji medžiaga, b e s i s k i r i a n t i t u o, kad ji gauta pagal 1 arba 2 punktą.