

(11) Patent numeris: **4699** (51) Int. Cl.⁷: **C04B 11/26**

(21) Paraiškos numeris: **99-121**

(22) Paraiškos padavimo data: **1999 10 05**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2000 04 25**

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

(72) Išradėjas:

Violeta Leškevičienė, LT
Zenonas Valančius, LT
Dalia Nizevičienė, LT
Algimantas Bončkus, LT

(73) Patent savininkas:

Kauno technologijos universitetas,
K. Donelaičio g. 73, 3006 Kaunas, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

Aurelija Šidlauskienė, 25, K. Būgos g. 29-1, 3000 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas

(57) Referatas:

Siūlomas išradimas priskiriamas gipsinių rišamųjų medžiagų gavimo būdams ir gali būti panaudotas gipsinių rišamųjų medžiagų ir dirbinių gavimui iš ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos atliekos - fosfogipso.

Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas paremtas pushidratinio kalcio sulfato (fosfogipso) neutralizavimu aukštoje temperatūroje (50 °C) kalkių suspensioje pagal užduotą pH kitimo greičio kreivę iki pH 8,5-9,5. Gauta neutralizuota pulpa filtruojama, džiovinama ir malama arba tik sutirštinta supilama į paruoštas formas dirbinių gamybai. Pulpos pH kitimo greitis aukštoje temperatūroje (50 °C) pH intervale nuo 11,9-11,55 iki 11,0 - ne didesnis 0,032 pH vnt/min, o intervale nuo 11,0 iki 8,5-9,5 - ne didesnis kaip 0,125 pH vnt/min.

Siūlomas išradimas priskiriamas gipsinių rišamųjų medžiagų gavimo būdams ir gali būti panaudotas gipsinių rišamųjų medžiagų ir dirbinių gavimui iš ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos atliekos – fosfogipso.

Žinomas gipsinės rišamosios medžiagos β -pushidratinio kalcio sulfato gavimo būdas, neutralizuojant fosfogipsą kalkių suspensijoje iki pH 6,5-7,5, ją sutirštinant, termiškai apdorojant ir malant (žiūr. buv. TSRS aut. liud. № 1224287, TPK C 04 B 11/00, 1986).

Šio būdo trūkumas tas, kad juo apdorojant fosfogipsą gaunama tik žaliava gipsinei rišamajai medžiagai gaminti, kurią dar reikia termiškai apdoroti gipso virimo katile ar autoklave, kas reikalauja didelių energijos sąnaudų.

Artimiausias pateiktam išradimui yra gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas (žiūr. buv. TSRS aut. liud. № 391090, TPK C 04 B 11/02, 1973) iš pushidratinio fosfogipso, jį atplaunant 40-100°C temperatūroje, neutralizuojant, bei papildomai mechaniškai apdorojant.

Šio būdo trūkumai tie, kad atplaunant fosfogipsą, susidaro didelis nutekamojo vandens kiekis, o nurodytas neutralizavimas kalkėmis, dedant jas į fosfogipso pulpa, nesudaro galimybių reguliuoti neutralizavimo proceso parametrus ir gipsinės rišamosios medžiagos savybes.

Išradimo tikslas - naudojant pramoninę fosfatinių trašų gamybos atlieką - pushidratinį fosfogipsą gauti gipsinę rišamąją medžiagą ir gipsinius dirbinius, kas leistų praplėsti žaliavų bazę ir dalinai išspręsti ekologinius klausimus.

Siūlomame išradime tikslas pasiekiamas pushidratinį kalcio sulfatą (fosfogipsą) neutralizuojant kalkių suspensijoje aukštoje temperatūroje ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) pagal užsiduotą pH kitimo greičio kreivę iki pH 8,5-9,5, po to gauta neutralizuota pulpa nufiltruojama, džiovinama ir malama arba tik sutirštinta pulpa supilama į paruoštas formas dirbinių gamybai. Fosfogipso neutralizavimas dozuojuant jį į iš anksto paruoštą kalkių suspensiją intensyviai maišant ir matuojant (užrašant) pH leidžia reguliuoti neutralizavimo proceso

parametrus (pasiekti gilesnį neutralizacijos laipsnį) ir gipsinės rišamosios medžiagos savybes.

Gavimo būdas realizuojamas taip:

Žaliavos.

Fosfogipsas: $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$	95 – 97 %
P_2O_5 bedras (P_2O_5 v.t.)	0,5 – 2,0 % (0,3 – 1,5 %)
$F_{\text{ bendras}}$ ($F_{\text{ v.t.}}$)	0,2 – 0,4 % (0,05 – 0,2 %)
Surištas H_2O , t.y. kaitmenys (k.) 400°C	5,9 – 6,0 %
Kalkės, aktyvumas ($\text{CaO} + \text{MgO}$)	70 – 95 %
Vandens ir kietų medžiagų santykis (V/K) pulpoje	1,5 – 3

DARBO EIGA

Pirmiausia karštame vandenyje (filtrate) ruošia kalkių suspensiją, kurios koncentracija priklauso nuo tirpaus. P_2O_5 kiekio fosfogipse ir būna $1\text{--}15 \text{ kg/m}^3$ (perskaičiuota į 100% ($\text{CaO} + \text{MgO}$)). Kad kalkės visai pasihidratuotų suspensiją maišo 15–30 min ir pH-metru pastoviai matuoja ir užrašo suspensijos pH. Nusistojus pastoviai pH reikšmei (kai tirpalas prisisotina kalkėmis), intensyviai maišant dozuoja pushidratinį fosfogipsą, kurio neutralizavimas vyksta pagal užsiduotą kreivę iki pH 8,5–9,5. Pulpos pH kitimo greitis aukštoje temperatūroje ($\geq 50^\circ\text{C}$) pH intervale nuo 11,9–11,55 iki 11,0 yra ne didesnis kaip 0,032 pH vnt/min., o intervale nuo 11,0 iki 8,5–9,5 - ne didesnis kaip 0,125 pH vnt/min. Fosfogipso padavimo greitis priklauso nuo rūgščių priemaišų kiekio jame. Pasiekus nustatytą pH pulpos reikšmę (8,5–9,5), fosfogipso padavimą nutraukia, bet pulpą dar maišo 10–20 min. Po to ją nufiltruoja, o neutralizuotą fosfogipsą naudoja dviem būdais:

- karštą pushidratinį fosfogipsą džiovina $100\text{--}120^\circ\text{C}$ temperatūroje. Po to sausą medžiagą mala rutuliniame malūne.

- karštu pushidratiniu fosfogipsu užpila formas ir formuoja įvairios paskirties gipsinius dirbinius.

1 pavyzdys:

Esant eksperimentinio reaktoriaus $0,05 \text{ m}^3$ talpai (AB "Lifosa" laboratorija), į karšto (duotu atveju 60°C temperatūros) $0,015 \text{ m}^3$ vandens tūrį sudozuoja $0,135 \text{ kg}$ kalkių (perskaičiuota į 100% ($\text{CaO} + \text{MgO}$)) ir maišo 20 min. Suspensijos pH matuoja pHmetru. Nusistojus pastoviai pH reikšmei, kuri 60°C temperatūroje atitinka $11,55$, intensyviai maišant dozuoja karštą (duotu atveju 60°C) fosfogipsą - pushidratinį kalcio sulfatą, paimtą nuo ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos karuselinio vakuuminio filtro (be papildomo atplovimo). Jį neutralizuoja pagal užsiduotą pH kitimo greičio kreivę iki pH $9,5$, t.y. pulpos pH kitimo greitis intervale nuo $11,55$ iki $11,0$ - ne daugiau kaip $0,032 \text{ pH vnt/min.}$, o intervale nuo $11,0$ iki $9,5$ - ne daugiau kaip $0,125 \text{ pH vnt/min.}$ Po to karštą pulpą filtruoja, džiovina ir gautą medžiagą mala iki savitojo paviršiaus pagal PSX $350\text{--}400 \text{ m}^2/\text{kg}$. Gautos gipsinės rišamosios medžiagos savybės:

Medžiagos pH: $6,3$;

Kaitmenys (k.), %: $6,1$;

Rišimosi laikai, min: pradžia 65 ; pabaiga 80 ;

Normali tešlos konsistencija V/G: $0,40$;

Stipris gniuždant, MPa: po 2 h nuo rišimosi pabaigos $-3,6$; po 24 h nuo suformavimo $-11,7$; sausų $-28,0$;

Visiška hidratacija ($k=19,9\%$) - po 14 parų.

Taip gauta gipsinė rišamoji medžiaga gali būti naudojama įvairių dirbinių gamyboje, lietsams grindims įrengti, sausų mišinių gamyboje ir kt.

2 pavyzdys:

Pradžią, kaip 1pvz., tikrai fosfogipso neutralizavimą tęsia iki pH $8,5$. Po to nufiltruoja pulpą iki 45% drėgmės (gali būti koreguojama iki gerai formuojamos tešlos konsistencijos) ir supila į paruoštas formas. Masei sukietėjus, formas išardo. Bandinius 1parą laiko drėgnoje aplinkoje ($\varphi \geq 90\%$), po to džiovina.

Bandinių savybės:

Rišimosi laikai, min.: pradžia - 30; pabaiga - 50;

Stipris gniuždant, MPa: po 2h nuo rišimosi pabaigos - 4,1; po 24 h nuo suformavimo - 6,2 ; sausų - 18,0;

Visiška hidratacija ($k = 19,9 \%$) po 24 h.

Taip gauti gipsiniai dirbiniai gali būti naudojami įvairioms vidaus konstrukcijoms statybose.

Privalumai, palyginus su prototipu:

- fosfogipso nereikia papildomai atplauti karštu vandeniu;
- nesusidaro užteršto nutekamojo vandens;
- pushidratinį fosfogipsą neutralizuojant kalkių suspensijoje aukštoje temperatūroje ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) pagal užsiduotą pH kitimo greičio kreivę iki pH 8,5-9,5 galima reguliuoti fosfogipso kenksmingų priemaišų neutralizavimo procesą (pasiekti pilną neutralizavimo laipsnį) ir gipsinės rišamosios medžiagos savybes.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas iš pushidratinio fosfogipso, neutralizuojant jame esančias kenksmingas priemaišas su tolimesniu gauto produkto apdorojimu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pushidratinį fosfogipsą neutralizuoja kalkių suspensijoje aukštoje temperatūroje pagal užsiduotą pH kitimo greičio kreivę.

2. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1 punktą b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad fosfogipso neutralizavimą vykdo aukštoje temperatūroje ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) iki pH 8,5-9,5.

3. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pulpos pH kitimo greitis aukštoje temperatūroje ($\geq 50^{\circ}\text{C}$) pH intervale nuo 11,9–11,55 iki 11,0 ne didesnis 0,032 pH vnt/min., o intervale nuo 11,0 iki 8,5-9,5 ne didesnis kaip 0,125 pH vnt/min.

4. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1, 2 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gautą neutralizuotą pulpą nufiltruoja, džiovina ir mala.

5. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1, 2 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad tik sutirštintą neutralizuotą pulpą supila į paruoštas formas dirbinių gamybai.