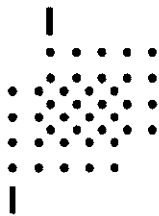


(19)



Lietuvos
Respublikos
valstybinis
patentų biuras

(10) **LT 2018 029 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2018 029**

(51) Int. Cl. (2020.01): **C04B 11/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **2018-10-04**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2020-04-27**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas, LT**

(72) Išradėjas:

**Danutė VAIČIUKYNIENĖ, LT
Aras KANTAUTAS, LT
Dalia NIZEVIČIENĖ, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

**Reda ŽABOLIENĖ, Advokatų profesinė bendrija „Žabalienė ir partneriai
METIDA“, Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas

(57) Referatas:

Šis išradimas yra susijęs su padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdu, naudojant ortofosforo rūgšties gamybos atlieką, sieros šlamą ir ceolitinę atlieką. Įdiegus šį išradimą galima gauti daugiau nei du kartus stipresnius gipso akmenis bandinius. Šiame darbe ceolitinė atlieka buvo naudota kaip rūgščių priemonė absorbuojanti medžiaga, o analogišrame išradime buvo naudotas kalcio oksidas (kalcio oksidas reaguoja su rūgštimis priemonėmis ir susidaro vandenyje netirpūs junginiai). Šiame darbe buvo atlikti eksperimentai naudojant maltą iki cemento smulkumo sieros šlamą, kaip aktyvatorių ir kaip kaip priedą gipsinėse rišamosiose medžiagose stiprumui padidinti.

PADIDINTO STIPRUMO GIPSINĖS RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS GAVIMO BŪDAS

IŠRADIMO SRITIS

Šis išradimas yra susijęs su padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos gavimu, naudojant ortofosforo rūgšties gamybos atlieką, sieros šlamą ir ceolitinę atlieką.

TECHNIKOS LYGIS

Iki šiol žinomi gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdai, naudojant dideles šilumos sąnaudas arba labai brangias rišamąsias medžiagas.

RU2601962 aprašo gipsinio rišiklio ir modifikuoto gipsinio rišiklio gavimo būdą iš techninio gipso – pushidratinio ar dihidratinio fosfogipso. Taip pat aprašomas modifikuoto kompozicinio gipso rišiklio gavimas, kuris turėtų platų pritaikymo spektrą. Minėtas gipso rišiklio gamybos būdas remiasi techninio gipso (pushidratinis ar dihidratinis fosfogipsas) kaitinimu. Jis atliekamas dviem stadijomis. Pirmoji stadija: 85 ± 5 °C temperatūra, išlaikymas 40-60 min, 0,1 MPa, antroji stadija: 160 ± 5 °C temperatūra, 30-60 min, pastovus maišymas. Tokiu būdu gaunama padidinto stiprumo medžiaga.

RU2538556 aprašo gamybos būdą, pagal kurį gaunama padidinto stiprumo ir vandeniui atspari medžiaga. Rišiklį sudaro: dihidratinis fosfogipsas - 77,0-87,5; natūralios kilmės silicio dioksido komponentas arba diatomitas - 10,0-20,0; cinko steratas yra 2,5-3,0 (masės%).

RU2522835 yra aprašytas homogeninės aktyvios birios gipsinės rišamosios medžiagos iš fosfogipso gavimo būdas. Šį būdą sudaro sekantys etapai: pradinio fosfogipso džiovinimas, naudojant karštas dujas; išdžiovinto fosfogipso neutralizavimas, pridant neutralizuojančių medžiagų; neutralizuotos medžiagos džiovinimas, vėsinimas; smulkinimas, mechaninė, cheminė ir elektrinė aktyvacija. Gaunamas grynas, ekologiškas rišiklis, kurio gamybai suvartojama mažai elektros energijos.

RU2200714 aprašytas gipsinio rišiklio gavimo būdas. Šis rišiklis gaunamas šiluminės elektrinės vandens paruošimo karbonatinę šlamo atlieką veikiant sieros

rūgštinti iki pH 5-7. Tuo pat metu mechaniškai aktyvuojant, o po to apdorojant autoklave.

LT4699 yra aprašytas gipsinės rišamosios medžiagos pushidratinio kalcio sulfato gavimo būdas, kuris gali būti vykdomas neutralizuojant kalkių suspensijoje ir auštoje temperatūroje ($> 50^{\circ}\text{C}$) pagal užsiduotą pH kitimo kreivę iki pH 8,5 – 9,5 fosfogipsą. Šio metodo trūkumas yra tas, kad temperatūrai palaikyti reikalingos didelės šilumos sąnaudos, pH matuokliai per daug inertiški, todėl apsunkinama žaliavų dozavimo operacija, agresyvioje aplinkoje labai greitai išeina pH matuoklių davikliai.

Artimiausias pateiktam išradimo būdai yra aprašyti LT4698, kai fosfogipsą pridedama šarminio neutralizacijos agento, susidedančio iš portlandcemenčio ir SiO_2 mikrodulkių – ferosilicio gamybos atliekos, ar magnio hidroksido gelio. Šio metodo trūkumas yra tas, kad naudojamas portlandcementis ar magnio hidroksido gelis yra labai brangios rišamosios medžiagos, todėl per daug išauga galutinio produkto savikaina.

Taikant minėtą išradimą, pagerinamos gipsinių rišamųjų medžiagų fizikinės mechaninės savybės. Taip pat sunaudojamos atliekos, neteršiama aplinka, pradinės medžiagos nieko nekainuoja arba turinčios simbolinę kainą.

TRUMPAS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Šis išradimas yra susijęs su padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos gavimu, naudojant pushidratį fosfogipsą, kaip ortofosforo rūgšties gamybos atlieką, sieros šlamą, kaip aktyvatorių, ir ceolitinę atlieką. Gauta medžiaga gali būti naudojama gipsinių statybinių medžiagų pramonėje, keramikos dirbinių gamyboje. Taikant minėtą išradimą, yra utilizuojamos nenaudojamos atliekos, sprendžiamos ekologinės problemos, gerinamos gipsinių rišamųjų medžiagų savybės. Minėtas išradimas gali būti naudojamas gipsinių statybinių medžiagų gamybai, gipsinių sausų mišinių gamybai.

Išradime yra aprašytas padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, naudojant ortofosforo rūgšties gamybos atlieką, sieros šlamą ir ceolitinę atlieką. Įdiegus šį išradimą galima gauti daugiau nei du kartus stipresnius gipso akmens bandinius. Šiame darbe ceolitinė atlieka buvo naudota kaip rūgščių priemaišas absorbuojanti medžiaga, o analogiškame išradime buvo naudotas kalcio oksidas (kalcio oksidas reaguoja su rūgščiomis priemaišomis ir susidaro vandenyje netirpūs junginiai). Šiame darbe buvo atlikti eksperimentai naudojant maltą iki cemento

smulkumo sieros šlamą kaip priedą gipsinėse rišamosiose medžiagose stiprumui padidinti. Analogiško patento, kur būtų naudotas tokio tipo aktyvatorius neaptikta.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

1 pav. yra pateikta hidratuotų fosfogipso bandinių stipriai gniuždant. Stiprumo gniuždant vertės yra lyginamos su padidinto stiprumo fosfogipso bandinių stiprumu gniuždant. Fosfogipso su sieros šlamu ir ceolitine atlieka bandinių stipriai gniuždant. Žymenys: I - naudota 5% (masės) malto aktyvatoriaus ir II - naudota 10% malto aktyvatoriaus. *- kontrolinis fosfogipso bandinys, be jokių priedų.

2 pav. yra pateikta hidratuotų fosfogipso bandinių ir padidinto fosfogipso bandinių mikrostruktūra (SEM). Padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos hidratuotų bandinių SEM nuotraukos. Pastabos: a) be priedų, b) su 0,5 % ceolito priedu ir 5 % aktyvatoriaus priedu c) su 0,5 % ceolito ir 10 % aktyvatoriaus priedu.

DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

Gavimo būdas realizuojamas taip:

Pagrindinė gipsinio rišiklio išeities žaliava yra šviežias pushidratinis fosfogipsas, paimtas nuo karuselinio filtro ir išdžiovintas 100 °C temperatūroje. Vidutinė fosfogipso cheminė sudėtis masės% pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė Fosfogipso oksidinė sudėtis.

Pavadinimas	CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	MgO	P ₂ O ₅ bendras	P ₂ O ₅ vandenyje tirpus	H ₂ O
Fosfogipsas	38.60	53.48	0.37	0.03	0.13	0.14	0.04	0.82	0.40	6.40

Bandymams naudojome:

- AB „Orlen Lietuva“ ceolitinę atlieką, kurios sudėtyje vyrauja ceolitas Y. Jo savitojo paviršiaus plotas pagal Bleino metodą buvo $S = 294,2 \text{ m}^2/\text{kg}$. Vidutinė ceolitinės atliekos elementinė sudėtis masės % pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė Ceolitinės atliekos elementinė sudėtis, masės %

Pavadinimas	Si	Al	O	C	Na	Mg	Ti	S	Fe	Cu
Ceolitinė atlieka	13,15	17,8	62,93	2,92	0,18	0,55	0,66	0,2	0,78	0,84

- Aktyvatorius, sumaltas iki cementinio smulkumo. Konkrečiai, kaip minėtas aktyvatorius yra naudojamas sieros šlamai.

Išradimą iliustruoja šie pavyzdžiai:

1 Pavyzdys:

3 lentelė Padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos, masės %

Bandinių serijos Nr.	Sudėtis, %		
	Fosfogipsas	Ceolitinė atlieka	Aktyvatorius
I	95	0	5
	94,5	0,5	5
	92	3	5
	90	5	5

4 lentelė. Padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos pH vertės, kai aktyvatoriaus naudota 5 %

Ceolitinės atliekos kiekis	0 %	0,5 %	3 %	5 %
pH, kai aktyvatoriaus kiekis 5%	4,7	5,76	6,28	6,95

2 Pavyzdys:

5 lentelė Padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos, masės %

Bandinių serijos Nr.	Sudėtis, %		
	Fosfogipsas	Ceolitinė atlieka	Aktyvatorius
II	90	0	10
	89,5	0,5	10
	87	3	10
	85	5	10

6 lentelė. Fosfogipso bandinių su aktyvatoriumis priedu ir ceolitine atlieka pH vertės, kai aktyvatoriaus naudota 10 %

Ceolitinės atliekos kiekis	0 %	0,5 %	3 %	5 %
pH, kai aktyvatoriaus kiekis 10%	4,7	5,65	5,91	6,07

Optimalus ceolito kiekis reikalingas rūgščių priėmimų sorbcijai yra 5 %. Fosfogipso bandinių su 5 % aktyvatoriaus bandinių pH buvo lygus 6,95, o atitinkamai su 10 % pH = 6,07.

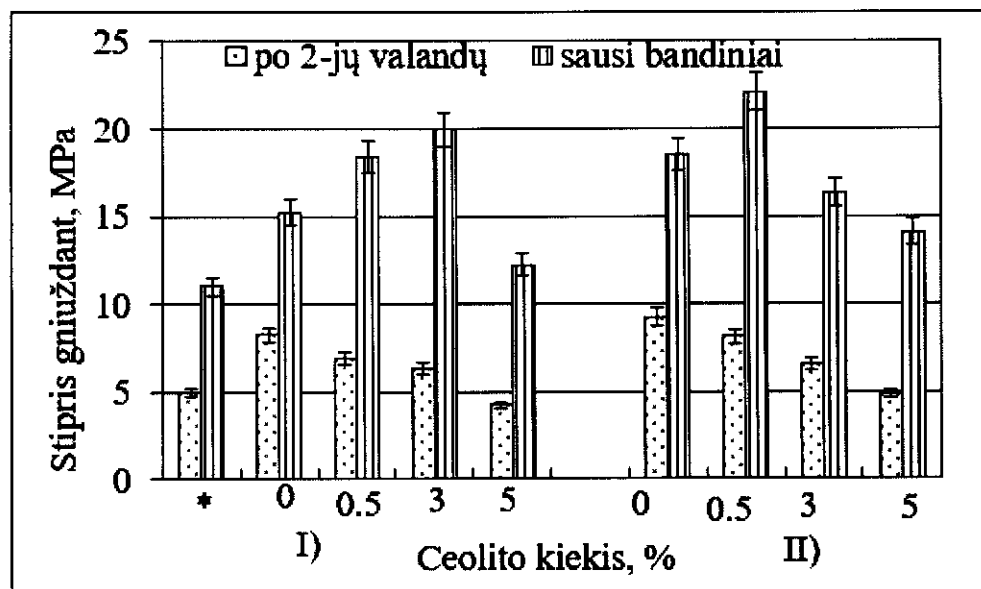
Pirmiausia fosfogipso, ceolitinės atliekos ir sieros šlamo mišinys buvo pasvertas pagal 3 ir 5 lentelėse pateiktus duomenis ir 30 min homogenizuotas homogenizatoriuje iki vienalytės sudėties. Į mišinį buvo pilamas vanduo iki normalios tešlos konsistencijos. Gauta rišamosios medžiagos tešla supilama į formas. Po 2 valandų bandiniai išformuojami ir džiovinami iš pradžių ore, o po to 50 °C temperatūroje džiovykloje iki pastovios masės. Tokius gaminius jau galima naudoti statybos reikmėms.

Remiantis tyrimų rezultatais, pateiktais 1 paveiksle, galime teigti, kad gniuždymo stipris sausųjų bandinių išaugo nuo 11 MPa be priedų iki 22 MPa su 0,5 % ceolito ir 10 % malto aktyvatoriumis priedais. Naudojant optimalų ceolitinio sorbento kiekį sausųjų bandinių gniuždymo stipris dar padidėja ir tuo pačiu pH tampa artimas neutraliam.

Remiantis SEM nuotraukomis (2 pav.) teigiama, kad naudojant aktyvatorių padidinto stiprumo gipsinės rišamosios medžiagos struktūra ženkliai susmulkėja. Kuo daugiau yra įdėta malto aktyvatoriaus miltelių tuo smulkesnė gaunama mikrostruktūra.

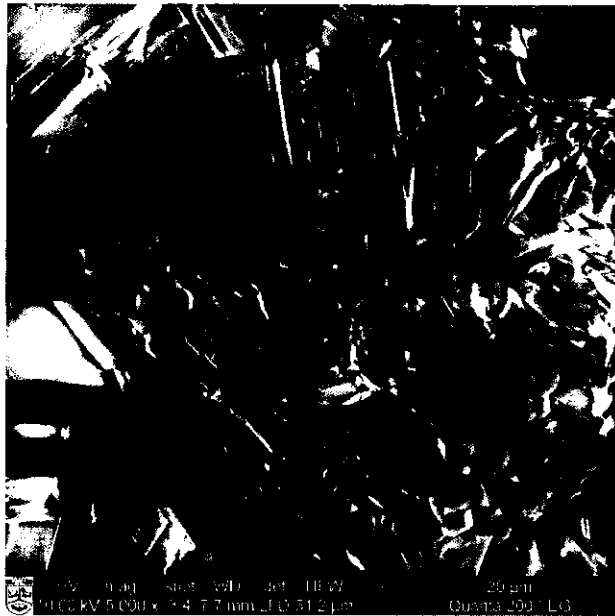
IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas, besiskiriantis tuo, kad minėta medžiaga yra gaunama, sumaišant fosfogipsą 85-90 masės %, ceolitinę atlieką 0,5-5 masės % ir sieros šlamą 5-10 masės %, gautas mišinys yra homogenizuojamas, supilamas į formas ir džiovinamas 50°C temperatūroje.
2. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad optimalus naudojamo ceolito kiekis yra 5 masės %.
3. Gipsinės rišamosios medžiagos gavimo būdas pagal 1 ir 2 punktus, besiskiriantis tuo, kad bandinio pH yra intervale nuo 6,07 iki 6,95.

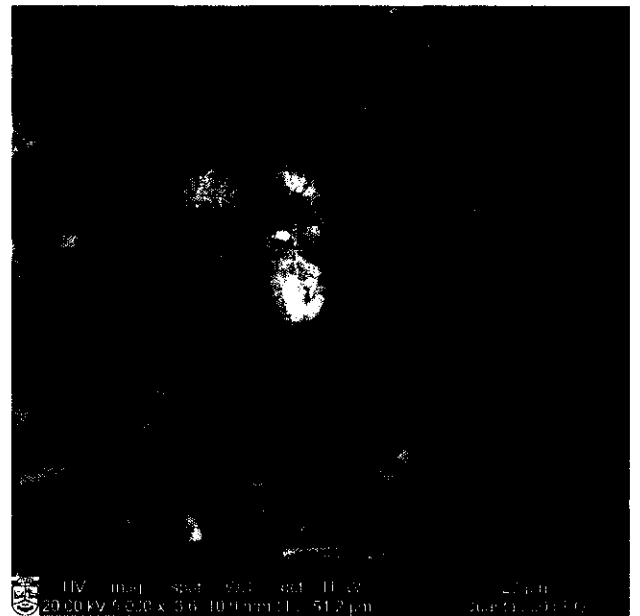


b

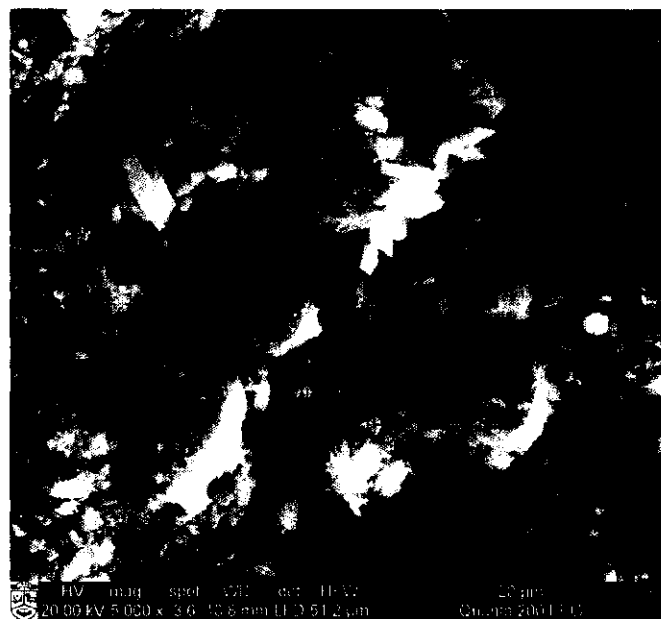
1 pav.



a



b



c

2 pav.