



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Modifikuoto fosfogipso panaudojimas rišamosiose sistemose

Baigiamasis magistro projektas

Ignas Ramanauskas

Projekto autorius

Prof. dr. Danutė Vaičiukynienė

Vadovė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Modifikuoto fosfogipso panaudojimas rišamosiose sistemose

Baigiamasis magistro projektas

Statybinių konstrukcijų ir gaminių inžinerija (6211EX008)

Ignas Ramanauskas

Projekto autorius

Prof. dr. Danutė Vaičiukynienė

Vadovė

dr. Algirdas Augonis

Recenzentas

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Ignas Ramanauskas

Modifikuoto fosfogipso panaudojimas rišamosiose sistemose

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Ignas Ramanauskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Statybos ir architektūros fakultetas

Magistro baigiamojo projekto užduotis

Studijų programa: STATYBINIŲ KONSTRUKCIJŲ IR GAMINIŲ INŽINERIJA

Baigiamojo projekto tematika (lietuvių k.):

MODIFIKUOTO FOSFOGIPSO PANAUDOJIMAS RIŠAMOSIOSE SISTEMOSE

Baigiamojo projekto tema patvirtinta dekanu potvarkiu Nr.: V25-09-16

(lietuvių k.): MODIFIKUOTO FOSFOGIPSO PANAUDOJIMAS RIŠAMOSIOSE SISTEMOSE

(anglų k.):

USE OF MODIFIED PHOSPHOGYPSUM IN BINDING SYSTEMS

Pradiniai duomenys darbui:

--

Baigiamojo projekto dalys:

	Atlikti
Įvadas	x
Literatūros apžvalga	x
Metodologija	x
Eksperimentiniai tyrimai	x
Analitiniai tyrimai	<input type="checkbox"/>
Skaitiniai tyrimai	<input type="checkbox"/>
Ekonominė dalis	<input type="checkbox"/>
Išvados	x

Kita informacija (pagal poreikį):

--

Vadovas:

(indėlis 100 %)

prof. Danutė Vaičiukynienė

pareigos, vardas, pavardė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Konsultantas:

(indėlis %)

pareigos, vardas, pavardė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Studentas:

Ignas Ramanauskas

vardas, pavardė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Ramanauskas Ignas. Modifikuoto fosfogipso panaudojimas rišamosiose sistemose. Magistro baigiamasis projektas / vadovė prof. Danutė Vaičiukynienė; Kauno technologijos universitetas, Statybos ir architektūros fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Statybos inžinerija (E05).

Reikšminiai žodžiai: fosfogipsas, kalkės, natrio sulfatas, kalcio hidroksidas, cementas, gniuždomasis stipris.

Kaunas, 2023. 45 p.

Santrauka

Šiame magistro baigiamajame darbe eksperimentiniais tyrimais analizuojamas modifikuoto fosfogipso panaudojimas rišamosiose sistemose. Fosfogipsas, kaip AB „LIFOSA“ ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos atlieka, buvo paimtas nuo atliekų šalinimo konvejerio, išdžiovintas ir paruoštas tyrimams. Išanalizuota jo cheminė ir mineralinė sudėtis bei mikrostruktūra. Tiriamojo darbo tikslas yra chemiškai modifikuoti fosfogipsą į kalcio hidroksidą ir natrio sulfato tirpalą ir gautus produktus panaudoti rišamosiose sistemose.

Baigiamajame darbe atlikta literatūros analizė, išanalizuoti mokslininkų darbai, susiję su fosfogipso susidarymu, jo terminiu apdorojimu, įvairių priemaišų šalinimu bei pateikiami galimi fosfogipso panaudojimo būdai statybinių medžiagų srityje. Aprašoma tyrimų metodologija, kurioje pateikti baigiamajame darbe naudoti tyrimų metodai. Taip pat išanalizuotos tyrime naudojamos medžiagos. Visas darbas susideda iš trijų pagrindinių skyrių. Pirmasis yra fosfogipso konversijos į $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir Na_2SO_4 sąlygų optimizavimas, kuriame atlikti eksperimentiniai tyrimai fosfogipsą paverčiant į natrio sulfatą ir kalcio hidroksidą. Atlikus konversiją rasta optimali reakcijos trukmė ir koncentracija. Sekantis skyrius yra apie statybinio gipso bandinių savybių priklausomybę nuo natrio sulfato priedo kiekio. Šiam eksperimentui suformuoti bandiniai iš statybinio gipso ir vandens, taip pat kaip priedas buvo naudojamas natrio sulfatas nuo 0 % iki 8% nuo gipso kiekio. Didžiausias bandinių stiprumas buvo gautas naudojant 1,2 % priedo. Remiantis SEM tyrimais, nustatyta, kad natrio sulfatas pagreitino hidrataciją ir paskatino susiformuoti daugiau trumpų, adatą primenančių tarpusavyje sujungtų kristalų, kas suteikė gipsui didesnę mechaninį stiprumą. Galiausiai atliktas įprastinio portlandcemenčio mišinių su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedu tyrimas. Naudojamas įprastinis portlandcementis CEM I 52.5 R, mišiniuose dalis cemento buvo pakeista kalcio hidroksidu. Suformuoti 2x2x2 bandiniai ir nustatytas jų stipris gniuždant. Rezultatai parodė, kad stipriausi bandiniai gauti naudojant 1 – 3 % kalcio hidroksido priedo. Atitinkamai 68,6 ir 69,8 MPa, kai kontrolinio bandinio stipris gniuždant siekė 64,8 MPa. Pabaigoje suformuluotos išvados, kuriomis apibendrinamas baigiamasis darbas.

Magistro baigiamojo darbo struktūra:

Lentelių skaičius – 5 vnt.

Paveikslų skaičius – 21 vnt.

Literatūros šaltinių skaičius – 50 vnt.

Ramanauskas Ignas. Use Of Modified Phosphogypsum in Binding Systems. Master's Final Degree Project / supervisor prof. Danutė Vaičiukynienė; Faculty of Civil Engineering and Architecture, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Civil Engineering (E05).

Keywords: phosphogypsum, lime, sodium sulfate, calcium hydroxide, cement, compressive strength.

Kaunas, 2023. 45 p.

Summary

In this master's thesis, the use of modified phosphogypsum in binding systems is analyzed through experimental research. Phosphogypsum, as a waste product of AB "LIFOSA" extractive phosphoric acid production, was taken from the waste disposal conveyor, dried and prepared for testing. Its chemical and mineral composition and microstructure were analyzed. The aim of the research work is to chemically modify phosphogypsum into calcium hydroxide and sodium sulfate solution and use the obtained products in binding systems.

The final thesis contained an analysis of the literature, a discussion research on the formation of phosphogypsum, the processing of phosphogypsum, the removal of various impurities, and a suggestion of possible ways in which phosphogypsum could be used in the field of building materials. The research methodology and the materials used in the study were also examined. The whole work consists of three main sections. The first is the optimization of the conditions for the conversion of phosphogypsum to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Na_2SO_4 , in which experimental studies have been carried out on the conversion of phosphogypsum to sodium sulfate and calcium hydroxide. After the conversion, the optimal reaction time and concentration were found. The following section is about the dependence of the properties of construction gypsum samples on the amount of sodium sulfate additive. For this experiment, specimens were formed from construction gypsum and water, sodium sulfate was used as an additive from 0 % to 8 % of the gypsum content. The highest strength of the samples was obtained using 1.2 % additive. Based on SEM studies, it was found that sodium sulfate accelerated hydration and led to the formation of more short, needle – like, interconnected crystals, which gave the gypsum greater mechanical strength. As a final investigation, ordinary portland cement mixtures with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ were examined. The cement used is ordinary portland cement CEM I 52.5 R, which was partly replaced with calcium hydroxide in the mixture. $2 \times 2 \times 2$ specimens were formed, and their compressive strength was determined. The results showed that the strongest samples were obtained with 1 – 3 % calcium hydroxide addition. 68.6 and 69.8 MPa, respectively, when the compressive strength of the control specimen reached 64.8 MPa. A summary of the thesis is given at the end of the paper in the form of conclusions.

The master's thesis includes:

- total number of tables – 5.
- total number of pictures – 21.
- total number of literature sources – 50.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Fosfogipso apibūdinimas ir susidarymas.....	12
1.2. Galimi fosfogipso utilizavimo būdai statybinių medžiagų srityje.....	12
1.2.1. Fosfogipso rūgščių priemaišų šalinimas.....	12
1.2.2. Terminis fosfogipso apdorojimas	14
1.2.3. Portlandcemenčio ir fosfogipso sistemos	16
1.2.4. Kalkių gavimas iš fosfogipso naudojant cheminį modifikavimą	19
1.2.5. Kalkių rišiklių mišiniai su Na ₂ SO ₄ priedu.....	21
1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas ir darbo schema	22
2. Tyrimų metodologija.....	24
2.1. Tyrimo metodai	24
2.1.1. Rentgenostruktūrinė analizė (XRD).....	24
2.1.2. Rentgeno spindulių dispersijos fluorescencijos analizė (XRF).....	24
2.1.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM).....	24
2.1.4. Granulimetrinė analizė	24
2.1.5. Specifinio paviršiaus ploto nustatymo metodas	24
2.1.6. Gniuždomojo stiprumo savybių nustatymas	25
2.1.7. Fosfogipso vandeningos suspensijos pH nustatymas	25
2.1.8. Kaitinimo nuostolių nustatymas	25
2.2. Tyrime naudotos medžiagos.....	25
2.2.1. Fosfogipsas	25
2.2.2. Vanduo	27
2.2.3. Natrio hidroksidas (NaOH)	27
2.2.4. Cementas	27
3. Rezultatai ir diskusija	28
3.1. Fosfogipso konversijos į Ca(OH) ₂ ir Na ₂ SO ₄ sąlygų optimizavimas.....	28
3.2. Statybinio gipso bandinių savybių priklausomybė nuo natrio sulfato priedo kiekio.	33
3.3. Įprastinio portlandcemenčio mišiniai su Ca(OH) ₂ priedu	38
Išvados	41
Literatūros sąrašas	42

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Pushidratinio fosfogipso cheminė sudėtis, %.....	25
2 lentelė. Fosfogipso konversijos į $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir Na_2SO_4 pradinių medžiagų mišinių kiekiai ir reakcijų pagrindinės sąlygos.	28
3 lentelė. Na_2SO_4 nuosėdų kiekis	29
4 lentelė. Statybinio gipso bandinių pradinių medžiagų kiekiai	33
5 lentelė. Pradinių medžiagų mišiniai cementinio akmens bandiniams.....	38

Paveikslų sąrašas

1 pav. Skirtingi fosfogipso šlapios konvekcijos proceso žingsniai [29]	20
2 pav. Kalkių gavimo iš gipso schema [32]	21
3 pav. Darbo schema	23
4 pav. Fosfogipso kalnai, esantys Kėdainių rajone	25
5 pav. Tirta fosfogipso mineralinė sudėtis. Žymenys: C yra kalcio sulfato hidratas $\text{Ca}(\text{SO}_4)0,5(\text{H}_2\text{O})$ ir B yra brušitas $\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$	26
6 pav. Tirta fosfogipso ($\text{Ca}(\text{SO}_4)0,5(\text{H}_2\text{O})$) mikrostruktūra.	26
7 pav. Cheminė įprastinio CEM I 52.5 R tipo portlandcemenčio sudėtis.	27
8 pav. Natrio sulfato (Na_2SO_4) gauto konversijos būdu ir fosfogipso mikrostruktūra ir elementinė sudėtis. Žymenys: 6 Nr. bandinys (a) ir 11 Nr. bandinys (b)	29
9 pav. Kalcio hidroksido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) masės priklausomybė nuo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijos maišymo būdo ir trukmės nuosėdų kiekis	30
10 pav. Natrio sulfato (Na_2SO_4) masės priklausomybė nuo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijos maišymo būdo ir trukmės nuosėdų kiekis	30
11 pav. Po ultragarsinio apdorojimo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijų nuotraukos	31
12 pav. Fosfogipso bandinių, paveiktų natrio šarmu, kietų reakcijos produktų mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: Ch yra kalcio hidroksidas $\text{Ca}(\text{OH})$, G yra gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C yra cesanitas $\text{Ca}_{1.31}\text{Na}_{4.32}(\text{OH})_{94}(\text{SO}_4)_3$, V yra vateritas CaCO_3 , Cc yra kalcitas CaCO_3	32
13 pav. Statybinio gipso bandinių gniuždymo stiprio priklausomybė nuo Na_2SO_4 kiekio.	34
14 pav. Statybinio gipso bandinių tankio priklausomybė nuo Na_2SO_4 kiekio.....	34
15 pav. Gipso bandiniai su Na_2SO_4 priedu.....	35
16 pav. Statybinio gipso bandinių mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: G yra gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B yra basanitas $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, Q yra kvarcas SiO_2 . Bandinių numeriai yra iš 4 lentelės	35
17 pav. Hidratuoto statybinio gipso bandinių mikrostruktūra (SEM skenuojanti elektroninė mikroskopija), esant skirtingiems didinimams. Žymenys: a) ir c) bandinys be priedo; b) ir d) bandinys su natrio sulfato (Na_2SO_4) priedu, 1,2%	36
18 pav. Cementinio akmens bandinių su kalcio hidroksido priedu nuotrauka	39
19 pav. Cementinio akmens bandinių gniuždymo stipris	39
20 pav. Cementinio akmens bandinių tankis.....	39
21 pav. Cementinio akmens bandinių mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: C yra kalcitas CaCO_3 , E yra etringitas $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, P yra portlanditas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, A yra alitas $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, D yra larnitas $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$, K yra kalcio silicato hidratas $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	40

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

Doc. – docentas;

Lekt. – lektorius;

Prof. – profesorius.

Terminai:

Fosfogipsas – gipsas, gautas kaip šalutinis produktas fosfatą paveikus sieros rūgštimi (toks procesas vykdomas gaminant chemines trąšas).

Kalcio hidroksidas ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) – gesintos kalkės, junginys, priskiriamas šarmams, nors yra tik vidutiniškai tirpus vandenyje.

Natrio sulfatas – neorganinis junginys, balta kieta medžiaga tirpi vandenyje.

Natrio hidroksidas (NaOH) – natrio šarmas, natrio hidroksidas arba kaustinė soda – stipri bazė.

XRD – rentgenostruktūrinė analizė.

XRF – rentgeno spindulių dispersijos fluorescencijos analizė.

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija.

Įvadas

Dėl sparčios industrializacijos ir urbanizacijos susidarė įvairių rūšių kietų, skystų ir dujinių atliekų, kurios kelia rimtų problemų aplinkai. Vis labiau išryškėja žemės išteklių švaistymas ir ekologinis aplinkos niokojimas, kurį sukelia didelis fosfogipso kiekis. Efektyvus fosfogipso šalinimo problemos sprendimo būdas yra jo perdirbimas. Mokslininkai yra atlikę daug darbų, susijusių su fosfogipso perdirbimu ir panaudojimu statybų srityje, tačiau kol kas fosfogipsas nėra perdirbamas, arba perdirbama tik labai maža jo dalis.

Darbo tikslas: chemiškai modifikuoti fosfogipsą į kalcio hidroksidą ir natrio sulfato tirpalą ir gautus produktus panaudoti rišamosiose sistemose.

Uždaviniai:

1. Atlikti literatūros analizę, susijusią su fosfogipso antriniu panaudojimu statybinių medžiagų srityje;
2. Parinkti tyrimui reikalingą metodologiją;
3. Detaliai iširti ir aprašyti pradines medžiagas;
4. Eksperimentiškai modifikuoti fosfogipsą paverčiant jį $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir Na_2SO_4 (vandeniniu tirpalu) ir analizuoti gautus rezultatus;
5. Panaudoti natrio sulfato tirpalą kaip statybinio gipso kietėjimo greitiklį;
6. Iširti įprastinio portlandcemenčio mišinius su $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedu.

1. Literatūros apžvalga

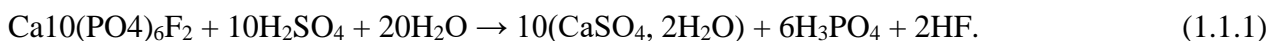
Skyriuje pateikiama mokslinės literatūros šaltinių analizė, susijusi su fosfogipso susidarymu, jo terminiu apdorojimu bei įvairių priemaišų šalinimu. Analizuojami ir galimi panaudojimo būdai statybinių medžiagų srityje.

1.1. Fosfogipso apibūdinimas ir susidarymas

Fosfogipsas tai pramoninis šalutinis produktas, kuris susidaro gaminant fosforo rūgštį iš natūralios fosfatinės uolienos. Vienai tonai fosforo rūgšties pagaminama apie 5 tonos fosfogipso, o visame pasaulyje jo susidaro apie 100 – 280 milijonų tonų per metus. Šis šalutinis produktas dažniausiai išpilamas į sąvartynus, be jokio apdorojimo. Minėti fosfogipso sąvartynai yra prie rūgšties gamyklų, kur jie užima didelę teritoriją ir daro žalą aplinkai. Fosfogipso sudėtyje daugiausiai yra gipso, taip pat jis turi įvairių priemaišų, tokių kaip sulfatai, fosfatai, fluoridai, radionuklidai, sunkieji metalai ir kiti mikroelementai. Visa tai sukelia neigiamą poveikį aplinkai. Iki 15 % pasaulio fosfogipso produkcijos yra sunaudojama statybos pramonėje, dirvožemių gerinimui bei gaminant portlandcementį [1].

Tayibi ir kt. [1] apžvelgė įvairius poveikius aplinkai, susijusius su fosfogipso saugojimu ir šalinimu. Tyrime aprašomi būdai, kaip sumažinti neigiamą šių atliekų poveikį. Metodai klasifikuojami pagal apdorojimo tipą, t. y. cheminį, terminį, fizikinį ir kt., ir detaliam aprašomi skirtingi fosfogipso antrinio panaudojimo būdai.

Šlapiu būdu gaminamos fosforo rūgšties cheminė reakcija:



Fosfogipsas yra pramoninės atliekos, fosforo trąšų pramonės gamybos procese. Tai vienas didžiausių kietųjų atliekų chemijos pramonėje šaltinis. Šiais metais jo susidarė daugiau nei 50 milijonų tonų. Išskyrus visapusišką naudojimą iš maždaug 10 procentų, jo kiekis kasmet didėja daugiau nei 40 milijonų tonų. Fosfogipso išmetimas sukelia rimtą dirvožemio, vandens ir atmosferos taršą. Taigi fosfogipso perdirbimas ir visapusiškas naudojimas ne tik yra kietųjų atliekų tvarkymo ir išteklių srities mokslinių tyrimų objektas, tačiau taip pat skubus tvarios fosforo chemijos plėtros poreikis [2].

1.2. Galimi fosfogipso utilizavimo būdai statybinių medžiagų srityje

1.2.1. Fosfogipso rūgščių priemaišų šalinimas

Singh ir kt. [3] aprašė būdus, kaip fosfogipsą išvalyti ir pagerinti kokybę, apdorojant jį vandeniniu citrinos rūgšties tirpalu, kad būtų tinkamas cemento ir gipso tinko gamybai. Gipso apdorojimas fosfato ir fluoro priemaišas paverčia vandenyje pašalinamais citratais, aliuminiais ir feratais. Cheminių ir fizikinių bandymų išvados bei terminė fosfogipso analizė su apdorota citrinos rūgštimi ir be jos parodė, kad pagerėjo fosfogipso sudėtis (grynumas). Nustatyta, kad išgrynintas fosfogipsas turi mažiau fosfatų, fluoridų ir organinių medžiagų priemaišų nei nešvari medžiaga. Įrodyta, kad portlandcementis ir šlakinis portlandcementis, pagamintas naudojant išgrynintą fosfogipsą, pasižymi panašiomis stiprumo savybėmis, kaip ir minėtos medžiagos, pagamintos naudojant gryną mineralinį gipsą.

Fosfogipsas, turi įvairių priemaišų, kurios, naudojant cemento gamybą, pablogina jo stiprumą. Siūlomi tokie valymo metodai: paprastas plovimas vandeniū arba fosfogipso sijojimas šlapiu būdu,

kaitinimas iki hemihidrato – anhidrito stadijos, po to plovimas arba neutralizavimas kalkėmis, ir fosfogipso apdorojimas sieros rūgšties ir silicio dioksido mišiniu arba karštu vandeniniu amonio sulfato tirpalu. Singh ir kt. [4] atliko tyrimą, kurio metu fosfogipsas apdorojimas vandeniniais amonio hidroksido tirpalais. Tyrimo metu siekiama fosfogipsą išvalyti, taip paverčiant jį tinkamu cemento gamybai. Apdorojimo metu fosfato ir fluoro priemaišos paverčiamos vandenyje tirpiaisi amoniakiniais junginiais, kuriuos galima pašalinti vandens srove. Rezultatai, gauti iš cheminių ir fizikinių bandymų bei fosfogipso diferencinės terminės analizės, patvirtino fosfogipso valymo veiksmingumą. Nustatyta, kad apdorotas fosfogipsas turi palyginti mažą priemaišų kiekį nei neapdorota medžiaga. Gauta, jog pagaminto cemento, naudojant fosfogipsą, stiprumo charakteristikos yra panašios į cemento, pagaminto naudojant mineralinį gipsą.

Ennaciri ir kt. [5] siūlo skirtingus analizės metodus, leidžiančius ištirti priemaišų poveikį fosfogipso cheminėms ir fizikinėms savybėms. Siekiant pagerinti minėtos medžiagos kokybę ir paversti ją tinkama cemento bei tinko gamybai, buvo pasiūlytas fosfogipso valymo nuo fluoridų ir fosfatų metodas. Valymo procesas apima fosfogipso sijojimą iki 200 μm ir apdorojimą sieros rūgštimi, kad ištirptų netirpios priemaišos. Iš gautų rezultatų matoma, kad proceso metu, apdorojant fosfogipsą 20 % ir 50 % sieros rūgštimi 60 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 2 valandas, jis tampa tinkamu tinko ir cemento gamybai.

Fosfogipsas yra užterštas P_2O_5 , F priemaišomis, organinėmis medžiagomis ir pan. Minėtos priemaišos turi neigiamos įtakos terminiu būdu apdorotų produktų stiprumo savybėms. Siekiant efektyviai ir tinkamai panaudoti fosfogipsą, buvo taikomas šis valymo procesas: šlapias sijojimas per 300 mikronų sieta. Laboratoriniams tyrimams atlikti buvo naudojamas hidrociklonas. Singh ir kt. [6] dokumente pateikiamos valymo bandymų išvados, taip pat išgrynintos medžiagos panaudojimo sąrašas.

Fosfogipsas kaupiamas sandėliuojant, nes jo susidaro dideli kiekiai. Alternatyva tam yra pakartotinai panaudoti jį statybinių medžiagų srityje. Davy McKee, Floridos fosfatų tyrimų instituto šiluminės konversijos sieros regeneravimo procesas leidžia fosfogipsą paversti produktu, tinkamu naudoti statyboje. Proceso metu regeneruojant fosfogipse esančią sierą, gaminamas šalutinis šlakų užpildas. Foxworthy ir kt. [7] tyrime daugiausia dėmesio skiriama galimam fosfogipso pagrindo šlako užpildo panaudojimui kaip šiurkštaus užpildo pakaitalo, portlandcemenčio betone greitkelių statyboje. Buvo nustatytos fizikinės šlako užpildo savybės, tokios kaip absorbcija, dalelės svoris ir savitasis svoris. Taip pat buvo ištirtas šlako užpildo ilgaamžiškumas, jei užpildas būtų eksportuojamas į šiaurinį klimatą prareiktų daugiau tyrimų. Remiantis pateiktomis fizikinėmis užpildo savybėmis, buvo sukurtas ir išbandytas betono mišinys. Įvertintos specifinės savybės: šviežio betono vieneto svoris, oro kiekis ir išėiga, taip pat sukietėjusio betono stiprumas ir deformacijos charakteristikos. Gniuždymo, lenkimo ir tempimo, taip pat Poissono koeficiento ir elastingumo modulio rezultatai parodė, kad užpildas gerai veikė portlandcemenčio betone ir turėtų būti tinkamas greitkelio dangos sistemoje.

Netoli Kėdainių miesto, Lietuvos centre, susidaro fosfogipso atliekų kalnai iš fosforo rūgšties gamybos šalutinio produkto nuosėdų. Kasmet, kai gamykla pradėjo veikti, surenkama apie 250 tūkst. tonų šio šalutinio produkto. Šiuo metu susikaupė apie 45 milijonai tonų fosfogipso, daugiausia gipso dihidrato – (95 – 98) %, tačiau užteršto fosforo ir fluoro rūgštimis bei kitais pavojingais priedais, dėl kurių ši žaliava yra ekologiškai kenksminga ir nelabai gali būti naudojama rišamųjų medžiagų gamybai vietoj natūralaus gipso. Tyrimo metu, fosfogipsas buvo „nurūgštintas“ kalkėmis ir tada

apdorotas kaip įprastas natūralus gipsas. Tačiau šiuo atveju nepavyko gauti geros kokybės rišamosios medžiagos. Kaitinant fosfogipsą iki 600 °C temperatūros, suskaidomos ir pašalinamos rišamųjų kliūčių priemaišos. Įkaitinus iki 1000 °C ir daugiau, susidaro aktyvatorius anhidritinėse kalkėse, taigi ir anhidritiniame cemento. Minėtų kenksmingų atliekų utilizavimas gali prisidėti prie aplinkos problemų sprendimo centriniam Lietuvos regione [8].

1.2.2. Terminis fosfogipso apdorojimas

Fosforo rūgšties pramonės procesas sukėlė didelių aplinkos problemų visame pasaulyje. Tayibi ir kt. [1] atliko išsamią literatūros apžvalgą ir įsitikino, kad nuosėdinis ir kietasis fosfogipsas gali būti naudojami kaip statybinė medžiaga. Nustatyta, kad terminis apdorojimas prisideda prie fosfogipso priemaišų mažinimo ir mechaninio stiprumo padidėjimo. Skiediniai ir betonai, pagaminti naudojant fosfogipso pagrindu pagamintomis cementinėmis sistemomis, užtikrina aukštą gniuždymo stiprumą (60 MPa, 70 MPa, 80 MPa) ir atitinka Europos standartų EN 998-1, EN 998-2, EN 13813, Eurocode 1992 ir Amerikos standartų ASTM C270 reikalavimus. Daroma išvada, kad cementinės medžiagos, pagamintos iš fosfogipso, yra techniškai perspektyvios ir kai kuriose statybų srityse gali būti sėkmingai panaudotos [1].

Singh ir kt. [9] straipsnyje pateikiami fosfogipso panaudojimo tyrimų rezultatai. Fosfogipsas yra smulkūs milteliai, turintys daug kalcio sulfato. Nei chemiškai apdorojant, nei plaunant, fluoro ir fosfatų priemaišų pilnai pašalinti neįmanoma. Tačiau fosfogipsas, kaitinant aukštoje temperatūroje gamina anhidritą ir priemaišos tampa inertiškos. Anhidritinio cemento susidarymas buvo tiriamas mikroskopu ir rentgeno spindulių difrakcija. Rezultatai parodė, kad kaitinant fosfogipsą 1000 °C temperatūroje, gali būti pagamintas stabilus anhidritas. Tyrime analizuojamas įvairių cheminių medžiagų poveikis anhidritinio cemento sukietėjimui bei jo hidratacijos charakteristikos. Iš gautų tyrimų rezultatų matoma, kad naudojant natrio sulfatą ir geležies sulfato aktyvatorius, galima pasiekti maksimalų stiprumą. Buvo nustatyta koreliacija tarp hidratacijos ir chemiškai sujungto vandens. Mikroskopiniai tyrimai atskleidė, kad rombiniai ir prizminiai gipso kristalai formuoja anhidritinio cemento stiprumą. Anhidritinį cementą rekomenduojama gaminti iš fosfogipso, nes jo gamybos energijos poreikis yra mažesnis nei tradicinių statybinių medžiagų.

Vis labiau išryškėja žemės išteklių švaistymas ir ekologinis aplinkos niokojimas, kurį sukelia didelis fosfogipso kiekis. Siekiant išspręsti šią problemą, pramoninės kietosios fosfogipso atliekos buvo pradėtos naudoti kaip pagrindinė statybinių medžiagų žaliava. Iš anksto apdorojant fosfogipsą skirtingose temperatūrose, buvo ištirta terminio apdorojimo įtaka fosfogipso pagrindu pagamintų statybinių medžiagų veikimui. Eksperimentiniai rezultatai rodo, kad didėjant terminio apdorojimo temperatūrai, fosfogipso pagrindu pagamintų medžiagų kietėjimo laikas, tankis ir mechaninės savybės palaipsniui didėja, o higroskopiskumas pirmiausia didėja, o vėliau mažėja. Remiantis energijos suvartojimu buvo gauta, kad geriausias našumas yra po 160 °C temperatūros terminio apdorojimo, kai hemohidrato gipso kiekis fosfogipse yra 53,62 %, mėginio tūris – 1,304 g/cm³, drėgmės sugėrimas – 30,7 % ir atsparumas gniuždymui – 3,74 MPa [10].

Taher, M. A. tyrime [11] buvo bandoma termiškai apdoroti fosfogipsą 200, 400, 600 ir 800 °C temperatūrose išvalant ir pagerinant jo kokybę, kad jis taptų tinkamas portlandcemenčio gamybai. Fosfogipso išmetimas į aplinką sukelia daug problemų, susijusių su ekologija. Tyrime nustatyta, kad termiškai apdorotas fosfogipsas turi mažiau fosfatų, fluoridų ir organinių medžiagų priemaišų, lyginant su neišvalyta medžiaga. Autorius tyrime naudojo portlandcementį, paruoštą iš šlako ir

portlandcemenčio klinkerio su termiškai apdorotu fosfogipsu, skirtingose temperatūrose. Paruoštų skiedinių charakteristikos buvo iširtos nustatant gniuždymo stiprį, tūrinį tankį ir bendrą poringumą. Cemento skiedinių hidratacijos kinetika buvo įvertinta nustatant laisvų kalkių ir chemiškai sujungto vandens kiekį. IR spektroskopinė analizė buvo naudojama tiriant skiedinių struktūros pokyčius po sukietėjimo. Taip pat buvo naudojamas ir skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimo metodas. Jo pagalba buvo nustatyti kai kurių bandinių morfologijos ir mikrostruktūros pokyčiai. Remiantis tyrimu galima teigti, kad pagaminus cementą su 6 % termiškai apdorotu fosfogipsu 800 °C temperatūroje, pagerėja jo hidraulinės savybės [11].

Zhang ir kt. tyrime [12] fosfogipso dehidratacijos procesas buvo tiriamas diferencinės terminės analizės metodu, kurio pagalba gauta optimali terminio apdorojimo temperatūra. Buvo nustatyta dehidratacijos įtaka fosfogipso bandinių lenkimo ir gniuždymo stiprumui. Taip pat silicio dioksido bei šlako ir portlandcemenčio įtaka minėtoms bandinių mechaninėms savybėms. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fosfogipsas buvo dehidratuotas trimis etapais, atitinkamose temperatūrose t. y. 80 °C, 140 °C ir 160 °C. Fosfogipso bandiniai išgavo geriausią lenkimo ir gniuždymo stiprį po 9 valandų dehidratacijos 140 °C temperatūroje. Šlako ir cemento priedas teigiamai paveikė fosfogipso mechaninį stiprumą. 28 dienų fosfogipso stipris gniuždamas padidėjo 97,8 %, kai cemento dozė buvo 40 % viso rišiklio masės santykio [12].

Tyrime, kaip antrinė žaliava gipso rišikliui gaminti buvo naudojamas dihidrato fosfogipsas. Apibūdint žaliavos mineralinę sudėtį, buvo taikomas rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo metodas prieš ir po terminio apdorojimo, taip pat ir paruoštiems bandiniams. Techninės rišiklio savybės buvo nustatytos atsižvelgiant į dehidratacijos temperatūrą nuo 100 °C iki 180 °C. Rišiklio kietėjimo laikas buvo išbandytas pridėdant kalkių priedų arba dviejų skirtingų plastifikatorių: lignosulfonato ir kanifolijos dervos pagrindu pagaminto plastifikatoriaus. 2 valandų ir 14 dienų senumo mėginams nustatytas gniuždymo stipris ir drėgmės kiekis. Rezultatai rodo, kad aukštesnė fosfogipso terminio apdorojimo temperatūra sutrumpina laiką, per kurį fosfogipsas susiskaido į hemihidratą, ir šiek tiek padidina pradinio gauto rišiklio sukietėjimo laiką. Plastifikatoriaus panaudojimas, vandens ir fosfogipso santykį sumažino nuo 0,80 iki 0,43, o naudojant plastifikatorių lignosulfonato pagrindu kietėjimo laikas padidėjo. Ankstyvojo (2 valandų) rišiklio stiprumas buvo nuo 0,1 iki 15 MPa, o po 14 d kietėjimo laiko jis pasiekė 2,5 – 29 MPa. Tyrimo rezultatai parodė jog fosfogipsas gali būti naudojamas kaip antrinė rišiklio gamybos žaliava [13].

Termiškai apdorojant žemoje temperatūroje, fosfogipso atliekos virsta medžiaga, pasižyminčia rišamosiomis savybėmis. Geraldo ir kt. tyrime [14] buvo įvertinti du fosfogipso terminio apdorojimo parametrai: laikas (1 h, 2 h ir 5 h) ir temperatūra (120 °C, 150 °C ir 200 °C). Pagrindinis tikslas buvo rasti tinkamas terminio apdorojimo sąlygas, atsižvelgiant į fosfogipso transformaciją į β – hemihidrato gipsą, naudojant minimalų energijos kiekį. Buvo tiriamos fizikinės bandinio savybės, terminė analizė, cheminės ir mineraloginės kompozicijos bei mikrostruktūra. Padidinus kaitinimo laiką ir temperatūrą gavosi didesnis β – hemihidrato kiekis, tačiau padidėjo energijos poreikis. Nustatyta, kad 150 °C temperatūra ir 1 – 2 valandos kaitinimo laiko yra tinkami parametrai, norint gauti santykinai didelį β – hemihidrato kiekį sunaudojant mažiau energijos [14].

Lietuvos teritorijoje yra sukauptas didelis fosfogipso, kaip trąšų šalutinio produkto, kiekis. Tačiau trūksta natūralaus gipso šaltinių. Efektyvus fosfogipso šalinimo problemos sprendimo būdas yra jo perdirbimas. Autoriaus straipsnyje [15] pateikiama fosfogipso hidratacijos elgsena su ceolitu naudojant ultragaršą. Naudotos dvi ultragarso trukmės: 0,5 min ir 2 min. Nustatyta, kad ceolitas yra

veiksmingas absorbcinis priedas rūgštiniams teršalams (tirpiems P_2O_5 ir F), esantiems fosfogipse, kuris leidžia reguliuoti fosfogipso hidrataciją ir kietėjimo laiką. Mėginių, kurių sudėtyje yra 5 % ceolito gniuždymo stipris yra 35 % didesnis nei mėginių, kurių sudėtyje nėra priedų. Fosfogipsas, kaip fosfatinių trąšų pramonės liekana, yra klasifikuojamas kaip natūraliai atsirandanti radioaktyvi medžiaga. Todėl, kai jis naudojamas kaip statybinių medžiagų priedas, reikia patikrinti radioaktyvumą. Skirtingas įvairių radionuklidų kiekis natūralioje radioaktyvaus skilimo serijoje, pvz.: ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{40}K ir ^{210}Pb , buvo išmatuotas didelės skiriamosios gebos gama spektrometrija. Rezultatai parodė, kad natūralių radionuklidų, tokių kaip ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{40}K ir ^{228}Th aktyvumo koncentracija yra žemiau klirenso ribos, o aktyvumo koncentracijos indeksai, atitinka esamus kriterijus, leidžiančius juos naudoti statybose [15].

Taher, Mahmoud Ahmed tyrimas [16] buvo atliktas siekiant ištirti galimą fosfogipso naudojimą cemento pramonėje. Buvo paruošti skiedinio mišiniai, kurie susideda iš portlandcemenčio klinkerio ir vietoj natūralaus gipso skirtingomis proporcijomis, naudojamas termiškai apdorotas fosfogipsas skirtingomis temperatūromis (200, 400, 600, 800 ir 1000 °C). Po kietėjimo vandenyje skirtingais laiko tarpais (3, 7, 28 ir 90 dienų), buvo tiriamos paruoštų bandinių charakteristikos, nustatytas kietėjimo laikas, tūrinis tankis, atsparumas gniuždymui ir bendras poringumas. Hidratacijos kinetika buvo įvertinta nustatant laisvųjų kalkių ir chemiškai sujungto vandens kiekį. Tiriant kai kurių skiedinių struktūros pokyčius po sukietėjimo, buvo naudojama spektroskopinė analizė. Naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM), buvo ištirti sukietėjusių bandinių morfologijos ir mikrostruktūros pokyčiai. Rezultatai patvirtino galimybę vietoj natūralaus gipso cemento pramonėje naudoti fosfogipsą apdorotą 800 ir 1000 °C temperatūrose [16].

Fosfogipso atliekos sukelia nemažai aplinkos problemų. Šiame I. Zdah moksliniame tyrime [17] siūlomas patrauklus šių pramoninių atliekų perdirbimo šlapiuoju būdu procesas. Ankstesniame darbe mokslininkas bandė paversti fosfogipsą į KOH aplinkos temperatūroje, tačiau jo bendra konversija buvo ribota esant 0,6 M koncentracijai, todėl K_2SO_4 perkristalizavimas iš filtrato reikalauja didelių sąnaudų. Norint išvengti singenito (parazitinės fazės) susidarymo ir padidinti fosfogipso reaktyvumą, buvo būtina pakeisti temperatūros parametą. Eksperimentai atliekami stochiometrinėmis proporcijomis. Remiantis eksperimentiniais rezultatais, optimalios reakcijos sąlygos susidaro 80 °C temperatūroje per vieną valandą ir leidžia gauti du vertingus produktus: $Ca(OH)_2$ kaip nuosėdas ir didelės koncentracijos K_2SO_4 tirpalą. Šie gaminiai gali būti pritaikomi keliose pramonės srityse. Siekiant įrodyti jų kokybę, rentgeno spindulių difrakcija ir Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija, įrodomas visiškas fosfogipso skilimas. Termogravimetrinė analizė kartu su masės spektrometriniais matavimais rodo dalinę portlandito karbonizaciją į kalcitą. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimu, nuosėdose matomi du skirtingi grūdelių formos tipai. Ekonomiškas ir skaitinis metodas leidžia apskaičiuoti apie 500 dolerių naudą už toną fosfogipso, be to, išsprendžiama rimta aplinkos problema [17].

1.2.3. Portlandcemenčio ir fosfogipso sistemos

Fosfogipsas yra šalutinis fosfatinių trąšų gamyklų ir chemijos pramonės produktas. Kadangi jis yra užterštas įvairiomis priemaišomis, kurios kenkia termiškai apdorotų produktų stiprumui, jis gali būti naudojamas tik kaip dalinis cemento pakaitalas. Mokslininko darbe [18] nagrinėjamas eksperimentinis iš dalies cementu pakeisto fosfogipso betono gniuždymo, tempimo ir lenkimo stiprumo charakteristikų tyrimas, naudojant 0 %, 10 %, 20 %, 30 % ir 40 % rišiklio pakeitimą. Tyrime buvo naudoti skirtingi vandens ir rišiklio santykiai: 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60 ir 0,65. Bandinių

stiprumo charakteristikos, buvo nustatytos bandant 450 bandinių, kuriuos sudarė: 270 kubelių, 90 cilindrų ir 90 sijų. Nustatyta, kad dalį portlandcemenčio galima pakeisti fosfogipsu, kad būtų sukurtas betonas su pakankamai geromis mechaninėmis savybėmis. Naudojant daugiau nei 10 % fosfogipso, smarkiai sumažėjo ne tik atsparumas gniuždymui, bet ir tempiamasis stipris. Taip pat plyšių plotis ir jų kiekis žymiai padidėjo [18].

Indijoje kasmet susidaro apie 6 milijonai tonų gipso atliekų, tokių kaip fosfogipsas, fluorogipsas ir kt. Fosfogipsas yra šalutinis produktas šlapio proceso metu, gaminant fosforo rūgštį, veikiant sieros rūgščiai uolienu fosfatų. Kiti fosfogipso šaltiniai yra šalutiniai boro rūgšties ir vandenilio fluorida rūgšties pramonės produktai. Fosfogipso šalinimas yra rimta aplinkos problema. Šią problemą ir cemento trūkumą, aplinkos taršą, susijusią su cemento gamyba, ir padidėjusias jo sąnaudas galima išspręsti pakeičiant tam tikrą betono cemento kiekį fosfogipsu. Deepak ir kt. projekte [19] nagrinėjamas eksperimentinis fosfogipso betono gniuždymo jėgos ir skilimo stiprio tyrimas. Tyrimo tikslas yra nustatyti optimalų fosfogipso kiekį, siekiant betonui suteikti maksimalų stiprumą. Eksperimentas apima iš dalies pakeisto fosfogipso betono bandymą naudojant 0 %, 10 %, 20 % ir 30 % cemento pakeitimą fosfogipsu, naudojant du skirtingus vandens cemento santykius (0,4 ir 0,5). Remiantis atliktu eksperimentiniu tyrimu ir vėlesne bandymų rezultatų analize, daromos šios išvados. Pakeitus 10 % cemento fosfogipsu, gniuždomasis stipris ir tempiamasis stiprumas padidėjo. Tačiau didesnis cemento pakeitimas fosfogipsu smarkiai sumažina ne tik gniuždymo, bet ir tempimo stiprį. Nors pramoninės atliekos, tokios kaip fosfogipsas, kenkia minėtų gaminių stiprumui, jos gali būti naudojamos kaip dalinis cemento pakeitimas betone, siekiant ekonomiško. Taigi metodas yra svarbus inžineriniu, aplinkos ir ekonominiu požiūriu [19].

Dėl sparčios industrializacijos ir urbanizacijos susidarė įvairių rūšių kietų, skystų ir dujinių atliekų, kurios kelia rimtų problemų aplinkai. Kietų pramoninių atliekų, tokių kaip fosfogipso, lakiųjų pelenų, šlako ir kalkių dumblo, šalinimas ir pakartotinis panaudojimas yra svarbus, atsižvelgiant į jų prieinamumą ir galimą pritaikymą. Moksliniame darbe [20] nagrinėjami kai kurių atliekų, tokių kaip fosfogipsas ir kreida, naudojimas statybinėse medžiagose. Išsamiai aprašytos tokių medžiagų kaip gipso tinkas, cementiniai rišikliai, blokai, mūro cementas ir grindų plytelės, pagamintos iš fosfogipso ir kalkių, inžinerinės savybės. Statybinių medžiagų gamyba iš tokių atliekų prisidės prie aplinkos saugojimo nuo užterštumo. Fosfogipso mėginys buvo termiškai apdorotas 150 – 160 °C temperatūroje gipso terminio apdorojimo įrenginyje, kad susidarytų β – hemihidratas. Neapdoroto ir perdirbto fosfogipso savybių rezultatai rodo, kad iš perdirbto fosfogipso pagamintas tinkas pasižymi didesniu gniuždymo stiprumu ir ilgesniu kietėjimo laiku nei tinkas, pagamintas iš neperdirbto (termiškai neapdoroto) fosfogipso [20].

Viena iš geriausių alternatyvų įprastoms molio plytomis yra plytos, pagamintos iš pelenų, kalkių ir fosfogipso. Kumar ir kt. [21] mokslinėje publikacijoje pateikiami eksperimentinio tyrimo rezultatai, apie lakiųjų pelenų, kalkių ir fosfogipso plytų stiprį, tankį, vandens absorbciją ir ilgaamžiškumą, naudojant skirtingus kalkių, lakiųjų pelenų ir termiškai apdoroto fosfogipso kiekius. Tiriamų plytų savybės lyginamos su įprastų plytų (molio plytų) savybėmis. Rezultatai rodo, kad šios plytos yra lengvesnės, patvaresnės agresyvioje aplinkoje ir yra pakankamai tvirtos, kad jas būtų galima naudoti pastatų statyboje [21].

Autoriaus laboratorinių tyrimų metu, išnagrinėtos inžinerinės fosfogipso charakteristikos kartu su portlandcemenčio mišiniais. Buvo siekiama išgauti fizikines ir geotechnines bandinių charakteristikas, taip pat stiprumą, kietėjimo sąlygų funkciją, statinį modulį, nuovargio savybes ir

apsaugą nuo korozijos. Badymais buvo įrodyta, kad fosfogipsas gali būti naudojamas kaip betono užpildas statybos produktų gamyboje. Cemento mišiniuose, kuriuose yra fosfogipso, kalcio sulfato priemaišos neturi neigiamos įtakos ilgalaikėms produkto savybėms [22].

Mkadmini Hammi ir kt. [23] darbe buvo tiriamas dalinio portlandcemenčio pakeitimas mineraliniais priedais. Tyrime naudotos medžiagos yra lakieji pelenai, silicio dioksidas ir išgrynintas fosfogipsas. Naudojant skirtingas medžiagų proporcijas, tiriamos bandinių mechaninėms savybėms, tokioms kaip gniuždymo ir lenkimo stipris. Šiuo tyrimu siekiama išsaugoti aplinką nuo taršos perdirbant kietąsias atliekas, ypač lakiuosius pelenus ir fosfogipsą cemento gamyboje, taip pat pagerinti įprastinio portlandcemenčio mechaninį stiprumą ir pagreitinti pradinį kietėjimo laiką. Optimalios skirtingų sudedamųjų dalių proporcijos yra tokios: 85,3 % cemento, 6,7 % silicio dioksido 3 % išgryninto fosfogipso ir 5 % lakiųjų pelenų. Proporcijos gautos randant optimalius rezultatus tarp gniuždymo, lenkimo stiprio ir kietėjimo laiko. Šios sąlygos leidžia sukurti cementą, pasižymintį geresnėmis nei įprasto cemento savybėmis. Bandinių pradinis sukietėjimo laikas yra 111,2 min., lenkimo stipris – 18,85 MPa ir atsparumas gniuždymui – 49,54 MPa [23].

Siekiant ištirti fosfogipso pritaikomumą trinarėje sistemoje (portlandcementis – šlakas – fosfogipsas), buvo tiriami skirtingi fosfogipso apdoravimo metodai ir medžiagos kiekiai. Rezultatai rodo, kad fosfogipsas gali būti naudojamas viršsulfatiniam cementui ruošti. Fosfogipsas, apdorotas 500 °C temperatūroje, sumažina vandens absorbcijos ir minkštinimo koeficientą. Tačiau gniuždymo stipris gautas mažesnis nei kitų apdoravimo metodų. Geriausias bevandenis fosfogipso priedas yra 10 – 30 % trinarėje sistemoje (portlandcementis – šlakas – fosfogipsas) [24].

Fosfogipso naudojimas, kaip portlandcemenčio kietėjimo reguliatoriaus yra labai perspektyvus. Tačiau priemaišos, tokios kaip P_2O_5 ir F, mažina fosfogipso mechanines savybes ir efektyvumą cementinėse sistemose. Autoriaus tyrimo tikslas buvo nustatyti cheminio valymo proceso efektyvumą, kuris pagrįstas kalcio hidroksidu, taip pat, kaip šis apdorotas fosfogipsas veikia kaip kietėjimo reguliatorius portlandcemenčio sistemose, esant plastifikatoriui ir be jo. Tyrime iš skirtingų sulfatų šaltinių: fosfogipso, natūralaus gipso ir chemiškai apdoroto fosfogipso buvo gaminami trys cemento tipai. Fosfogipso sistemų hidratacijos kinetika ir reaktyvumas buvo įvertintas izoterminiu kalorimetru, o sulfato šaltinio veikimas buvo lyginamas šviežios būsenos („Vicat“ testu, nusileidimo bandymu ir sukimosi reometrija). Pastebėta, kad neapdorotas fosfogipsas, turintis tokių priemaišų kaip P_2O_5 ir F, lėtina hidrataciją ir cemento skiediniai pasiekia mažesnę stiprumą. Cheminis apdoravimas, pagrįstas $Ca(OH)_2$, sumažina priemaišų koncentraciją (vandenyje tirpus fosforo sumažėjo 80,3 %) ir pagerino šio alternatyvaus sulfato šaltinio, kaip reguliatoriaus, veikimą. Dėl hidratacijos vėlavimo, pastos su fosfogipsu pasižymėjo mažiausiu takumu ir klampumu. Fluorido ir fosfatų tirpinimas naudojant cheminį apdoravimą, pagrįstą $Ca(OH)_2$, techniniu ir ekonominiu požiūriu gali būti tinkamas sprendimas galimam fosfogipso naudojimui ir pakartotiniam naudojimui cemento pramonėje [25].

Degirmenci ir kt. [26] straipsnyje aprašė fosfogipso panaudojimą su cementu ir pelenais dirvožemiui stabilizuoti. Standartiniai „Proctor“ sutankinimo ir gniuždymo stiprumo bandymai buvo atlikti su cementu, fosfogipsu ir lakiųjų pelenų stabilizuoto dirvožemio mėginiais. Dažniausiai apdorojimas cementu, fosfogipsu ir pelenais sumažina plastiškumo indeksą. Didžiausias sauso vieneto svoris didėja didėjant cemento ir fosfogipso kiekiui, tačiau mažėja didėjant lakiųjų pelenų kiekiui. Paprastai optimalus drėgmės kiekis stabilizuotuose dirvožemio mėginiuose sumažėja pridodant cemento, lakiųjų pelenų ir fosfogipso. Visais atvejais neapdoroto dirvožemio gniuždymo stipris buvo mažesnis

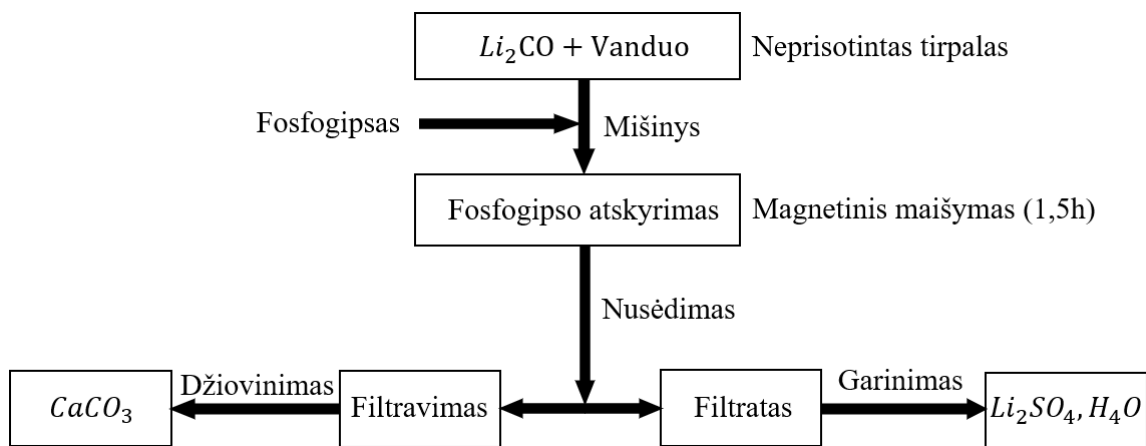
nei apdoroto. Cemento kiekis turi daug didesnę įtaką nei lakiųjų pelenų kiekis. Naudojant du šalutinius produktus, fosfogipsą ir lakiuosius pelenus, galima gauti nebrangų ir naudingą statybos produktą [26].

Šiuo metu daug fosfogipso yra išmetama be jokio apdoravimo, dėl to užimama daug žemė ploto ir teršiama aplinka. Zhou Jun moksliniame darbe [27] pasiūlytas ir išbandytas naujas nekaitintų plytų paruošimo iš fosfogipso atliekų procesas, pavadintas „hidratacijos – perkristalinimo procesu“. Šio proceso metu presuotos plytos karštai džiovinamos 180 °C temperatūroje, kad gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dehidratuotųsi į pusiau hidratuotą gipsą ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), o po to panardinamos į vandenį, kad iš naujo persikristalizuotų ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir galiausiai natūraliai išdžiovinamos, taip gaunamos nedegtos plytos. Eksperimentų serija buvo atlikta pagal naują procesą, o rezultatai parodė, kad optimalus mišinys gaunamas naudojant 75,0 % fosfogipso, 19,5 % smėlio, 4,0 % portlandcemenčio ir 1,5 % hidratuotų kalkių. Gautas gniuždymo stipris – 13,7 MPa, lenkimo stipris – 5,2 MPa. Plytų mikrostruktūrinės charakteristikos buvo tiriamos naudojant XRD ir ESEM, o rezultatai parodė, kad perkristalinti gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristalai turi taisyklingą, tankią ir tarpusavyje sujungtą kristalinę mikrostruktūrą, o tai turi įtakos dideliame nedegto plytų, paruošto iš fosfogipso atliekų, mechaniniam stiprumui. Naujo proceso taikymas gali padėti pastebimai sumažinti fosfogipso atliekų poveikį aplinkai [27].

Fosfogipso išmetimas sukelia dirvožemio, oro ir vandens bei radioaktyviąją ir cheminę taršą. Moksliniame darbe buvo įvertintas cementinio skiedinio naudojimas su fosfogipso priedu. Gong Xiaoqiang, straipsnyje [28] tiriamas fosfogipso poveikis mechaniniam cemento elgesiui ir savybės 800 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje. Fizikinės bandinių su fosfogipsu savybės buvo nustatytos atliekant gniuždymo ir lenkimo bandymus. Taip pat buvo atlikti vandens įgėrio, skiedinio konsistencijos, sauso tūrio tankio ir vandens sulaikymo tyrimai. Naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją buvo nustatytos vidinės struktūrinės mėginių charakteristikos. Įvertinus cemento mišinio pastos savybes, remiantis tyrimo rezultatais nustatyta, kad pridėjus 30 % termiškai apdoroto fosfogipso į cemento skiedinį, gaunami optimalūs rezultatai. Skiedinys, kurio termiškai apdorotas fosfogipsas kaitintas 800 °C, pasižymi mažu tankio, lengvo svorio ir stabilaus veikimo savybėmis. Fosfogipso naudojimas cemento skiediniui gaminti pagerina mechanines savybes, o poveikis aplinkai yra nereikšmingas [28].

1.2.4. Kalkių gavimas iš fosfogipso naudojant cheminį modifikavimą

Fosfogipsas yra kietas šalutinis produktas, gaunamas gaminant fosforo rūgštį šlapiu būdu iš fosfatinės uolienos. Ennaciri ir kt. [29] pristatė paprastą metodą, leidžiantį fosfogipso atliekas paversti vertingais produktais. Reakcijos procesas, pagrįstas šlapią konversija, tai lemia ličio sulfato monohidrato ir kalcito (CaCO_3) gavimą (žr. 1 pav.). Šis procesas gali prisidėti sprendžiant daugelį aplinkos problemų, susijusių su šių atliekų šalinimu. Be to, gauti produktai gali teikti ekonominę naudą.



1 pav. Skirtingi fosfogipso šlapios konvekcijos proceso žingsniai [29]

Pagrindinis Degirmenci ir kt. [30] tyrimo tikslas buvo ištirti fosfogipso su lakiisiais pelenais ir kalkėmis panaudojimo galimybes statybos pramonėje. Fosfogipsas buvo naudojamas kaip žaliava ir termiškai apdorota medžiaga cementiniam rišikliui gaminti. Buvo atliekami bandymai, siekiant nustatyti gniuždomąjį ir lenkiamąjį bandinių stiprį, svorio pokytį po 28 parų nuo bandinio paruošimo bei vandens absorbciją. Remiantis gautais bandymų rezultatais padaryta išvada, kad kietėjimo sąlygos turi didelę įtaką rišiklio bandinių lenkimo ir gniuždymo stiprumui. Taip pat nustatyta, jog gautas cementinis rišiklis gali būti naudojamas vidinių sienų statybinėms medžiagoms, tokioms kaip plytos ir blokeliai, gaminti. Cementinių rišiklių pavyzdžiai buvo pagaminti su skirtingomis proporcijomis fosfogipso, lakiųjų pelenų ir kalkių. Ruošiant cementinius rišiklius, buvo naudojamas natūralus ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir termiškai apdorotas fosfogipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) [30].

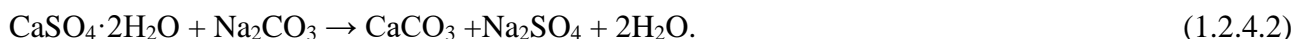
Fosfogipsas naudojamas kaip žaliava vertingiems produktams gaminti. Atsižvelgiant į tai, buvo atliktas įvairių skirtingų faktorių taikymas, siekiant pagerinti fosfogipso virsmą kalcio karbonatu naudojant natrio karbonatą. Vykdamas eksperimentą buvo atsižvelgiama į keturis veiksnius: laiką, kietos medžiagos ir skysčio santykį, natrio karbonato koncentraciją ir temperatūrą. Dispersinė analizė (ANOVA) buvo naudojama siekiant nustatyti pagrindinį tirtų veiksnių poveikį ir sąveiką. Optimalios sąlygos buvo nustatytos, kai natrio karbonato koncentracija – 30 %, reakcijos laikas – 10 min. ir kietos medžiagos ir skysčio santykis, g/ml 1:2. Esant šioms optimalioms sąlygoms fosfogipso konversijos į karbonatą efektyvumas yra 95,2 %.

Viena iš tokio proceso galimybių yra fosfogipso pavertimas kalcio karbonatu ir natrio sulfatu. Vienas iš šių produktų, natrio sulfatas, naudojamas ploviklių, gyvūnų pašarų, akumuliatorių ir kempinių gamyboje. Kitas reakcijos produktas, kalcio karbonatas, galėtų būti naudojamas rūgštiniame proceso vandeniui, susijusiam su fosfatų pramone, neutralizuoti, kalkėms gaminti, dirvožemio stabilizavimui ir rūgščių neutralizavimui, arba vandeniui valyti, ir išmetamųjų dujų sulfatų šalinimui [31].

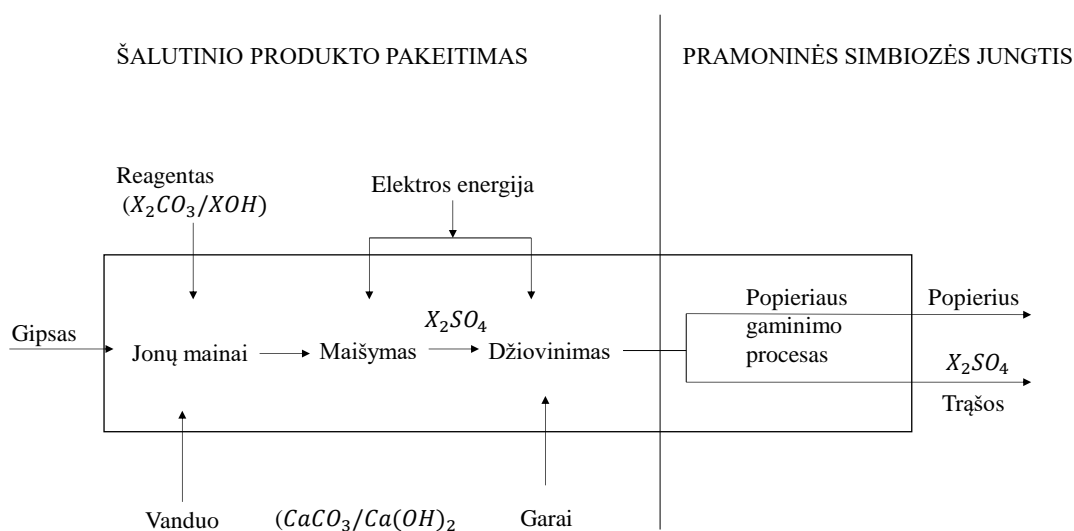
Šalutinių produktų pavertimas ištekliais yra naujas būdas pagerinti žiedinę ekonomiką, didinant išteklių gyvavimo ciklą, tačiau ne visada pasiekiami geri rezultatai. Siekiant nustatyti ekonominę ir aplinkos poveikį, susijusį su fosfogipso pavertimu naudingais ištekliais, tokiais kaip trąšos ir popierius, buvo atliktas gyvavimo ciklo vertinimas. Tyrimai rodo, kad popierius ir trąšos, pagamintos fosfogipso pagrindu, nėra nei ekologiškai, nei ekonomiškai geresni už įprastus gaminius, todėl padidėja ekonominės išlaidos ir poveikis aplinkai. Tačiau produktų gaminimas iš fosfogipso suteikia tam tikrų socialinių privalumų, pavyzdžiui, papildomų darbo vietų kūrimas. Norint pasiekti

ekonominę ir aplinkosauginę produktų, pagrįstų šiais šalutiniais produktais, poreikį, reikia toliau tirti cheminio proceso projektavimą [32].

Nagrinėjami nusodinimo reagentai yra natrio druskos ir amonio druskos. Natrio druskos gali išgauti sulfatą iš fosfogipso po (1.2.4.1) lygties cheminių reakcijų (NaOH kaip reagentas) arba (1.2.4.2) lygtis (Na_2CO_3 kaip reagentas).



2 pav. pavaizduotas procesas prasideda nuo sieros, esančios gipse, reakcijos per jonų mainus, naudojant tinkamus nusodinimo reagentus, vaizduojamus kaip „ $\text{X}_2\text{CO}_3/\text{XOH}$ “, kur X reiškia natrio arba amonio katijonus. Po atskyrimo maišant susidarę tirpūs sulfatai išdžiovinami prieš juos panaudojant pramoninei simbiozei, o kaip šalutiniai produktai, pašalinamos netirpios kalcio nuosėdų druskos (Ca(OH)_2 ir CaCO_3).



2 pav. Kalkių gavimo iš gipso schema [32]

Siekiant rasti ilgalaikius Maroko fosfogipso problemų sprendimus, laboratorijoje buvo išvysta mokslinių tyrimų tema apie šių atliekų panaudojimą paverčiant fosfogipsą į prekinis produktus cheminių reakcijų būdu. Taigi, buvo iširtos optimalios eksperimentinės sąlygos, leidžiančios gerą fosfogipso konversijos efektyvumą, naudojant NaOH, kad būtų galima susintetinti parduodamus produktus, tokius kaip didelio grynumo Ca(OH)_2 ir Na_2SO_4 . Norint optimizuoti šias sąlygas, keičiamos reagentų koncentracijos ir veikimo trukmė. Naudojant XRD, IR ir ICP, tikrinamos gautų produktų kokybės, siekiant nustatyti fosfogipso priemaišų pasiskirstymą tarp gautų produktų [33].

1.2.5. Kalkių rišiklių mišiniai su Na_2SO_4 priedu

Šarmu aktyvuotos medžiagos gali pakeisti įprastą portlandcementį, atsižvelgiant į mažesnę anglies emisiją. Autoriai tyrė natrio sulfato (Na_2SO_4) kiekio įtaką kalkėmis (CaO) aktyvinto šlako savybėms. Sistemingai tirtas stingimo laikas, gniuždymo stipris, hidratacijos produktai ir mikrostruktūra. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad CaO aktyvinto šlako savybės buvo reikšmingai paveiktos esant Na_2SO_4 priedui. Pridėjus 1 % Na_2SO_4 , pagerėjo porų struktūra, padidėjo rišiklių gniuždymo stiprumas visais kietėjimo etapais. Autoriai teigiamą poveikį priskyrė pagreitėjusiai šlako reakcijai ir

papildomam etringito susidarymui, kurį patvirtino XRD, FTIR ir TGA analizė. Padidinus Na_2SO_4 kiekį, nors ankstyvasis gniuždymo stipris buvo padidintas, vėlesniais kietėjimo laikotarpiais gniuždymo stipris sumažėjo [37].

Autoriaus tyrime [38] daugiausia dėmesio buvo skiriama kalkių pagrindu pagamintos kompozicinės cementinės medžiagos mišinio modifikavimui naudojant cheminius priedus. Siekiant padidinti mechanines savybes, buvo naudojami įvairūs cheminių priedų tipai ir kiekiai. NaOH ir Na_2SO_4 , buvo naudojami kaip aktyvatoriai ruošiant naują modifikuotą produktą. Modifikuoto bandinio mechaninis stiprumas, hidratacijos kinetika ir mikrostruktūra buvo sistemingai tiriami ir lyginami su įprastiniu bandiniu. Eksperimentiniai rezultatai parodė, kad Na_2SO_4 aktyvatorius turėjo geresnę poveikį kompozicinės cementinės medžiagos stiprumui, palyginti su NaOH. Sudėtinis aktyvatorius, sudarytas iš Na_2SO_4 ir NaOH, parodė optimalų poveikį stiprumo padidėjimui. Kompozitinis aktyvatorius efektyviai padidino hidratacijos greitį [38].

Supersulfatuotas cementas yra naujai sukurta nedegta cementinė medžiaga. Dėl energijos taupymo, mažo anglies dioksido išmetimo ir atliekų naudojimo, tai yra savotiška aplinkai nekenksminga cementinė medžiaga. Palyginti su įprastu portlandcemenčiu, supersulfatuotas cementas, naudojant mažiau klinkerio, bet daugiau gipso, turi daug privalumų, tokių kaip maža hidratacijos temperatūra, puikus atsparumas sulfatams. Tačiau šio rišiklio stingimo laikas yra gana ilgas, todėl ankstyvame periode stiprumas vystosi lėtai. Autoriaus darbo tikslas – pagerinti ankstyvąjį stiprumą rišamųjų medžiagų bandiniams su 30 % fosfogipsu, ir 60 % sumaltu granuliuotu aukštakrosnių šlaku, taip pat cementu arba kalkėmis ir skirtingais Na_2SO_4 aktyvatoriaus kiekiais. Tyrimo rezultatai rodo, kad gniuždymo stiprumas po 3 dienų gali būti padidintas beveik du kartus. Mikrostruktūrinė analizė infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodu atskleidė, kad naudojant aktyvatorius etringitas susidarė anksčiau ir pagerino rišiklio mikrostruktūrą bei stiprumą ankstyvame etape. Rezultatai rodo, kad optimalus aktyvatoriaus Na_2SO_4 kiekis siekiant pagerinti stiprumą ankstyvame periode yra 1 % [39].

Kalkių pagrindu pagaminti skiediniai yra jautrūs druskų skilimui dėl jų bimodalinio porų dydžio pasiskirstymo ir mažo mechaninio stiprumo. Į skiedinius maišymo metu pridėjus kristalizacijos modifikatorių, jie gali pagerinti atsparumą druskų skilimui. Šiame tyrime buvo paruošti kalkių skiediniai su ferocianidu arba boraksu (atitinkamai natrio chlorido ir natrio sulfato modifikatoriais). Siekiant įvertinti modifikatorių įtaką skiedinių atsparumui druskai, buvo atliktas pagreintintos druskos kristalizacijos bandymas. Žalos raida buvo įvertinta vizualiniais ir fotografiniais stebėjimais bei kiekybiškai įvertinus druskos ir medžiagų nuostolius. Bandymo pabaigoje buvo atlikti bandinių paviršiaus ir skerspjūvio SEM stebėjimai, siekiant iširti modifikatorių poveikį druskų kristalizacijos įpročiams. Skiediniai su ferocianido ir borakso priedais pasižymėjo žymiai geresniu patvarumu, atsižvelgiant į druskos kristalizacijos žalą. Abu modifikatoriai pakeitė druskos kristalų augimo morfologiją skiedinio porose [40].

1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas ir darbo schema

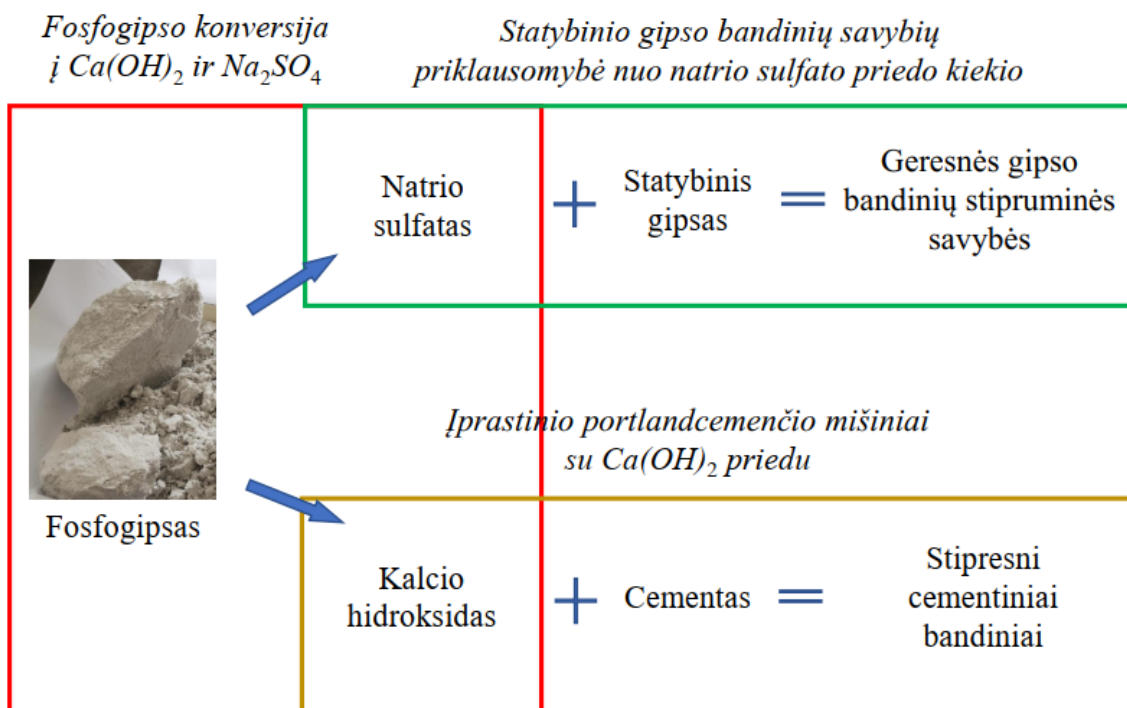
Literatūros analizė atlikta remiantis mokslinėje literatūroje pateiktais duomenimis. Gaminant fosforo rūgštį iš natūralios fosfatinės uolienos šlapiu būdu, susidaro pramoninis šalutinis produktas vadinamas fosfogipsu. Tai vienas didžiausių kietųjų atliekų chemijos pramonėje šaltinis. Vienai tonai fosforo rūgšties pagaminama apie 5 tonos fosfogipso, o visame pasaulyje jo susidaro apie 100 – 280

milijonai tonų per metus. Šis šalutinis produktas dažniausiai pašalinamas be jokio apdorojimo, paprastai išpilant į sąvartynus.

Fosfogipsą įvairiais būdai bandoma paversti naudingu produktu statybos pramonėje, naudojant įvairius tyrimų metodus bei atliekant bandymus įvairiomis sąlygomis. Neretai susiduriama su problemomis, kurias mokslininkai bando pašalinti ir leisti fosfogipsą panaudoti dar kartą naudingais tikslais. Pastaruoju metu galima rasti mokslinių studijų susijusių su fosfogipso pavertimu antrinėmis žaliavomis naudojant cheminį modifikavimą. Šis procesas yra labai įdomus, nes jis yra pigesnis ir leidžia turėti prekinis produktus, kurie gali būti pritaikyti keliose pramonės srityse. Šioje temoje atlikti keli darbai, leidžiantys iš fosfogipso sintetinti šarminius sulfatus ir šarminius karbonatus [34–36].

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ gali būti naudojamas kaip medžiaga šiluminės energijos kaupimui cemento pramonėje arba kaip nuotekų absorbentas. Na_2SO_4 plačiai naudojamas plovikliuose, vandens valymo pramonėje ir popieriuje. Na_2SO_4 sintezė nereikalauja kaitinimo, išlieka labai naudinga ekonomiškai ir neteršia aplinkos.

Šiame darbe Kovdoro fosfogipsas buvo naudojamas kaip žaliava ieškant optimalių sąlygų kalcio hidroksido $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir natrio sulfato Na_2SO_4 gamybai. Keičiant reakcijos trukmę ir NaOH koncentraciją, randamos optimalios sąlygos šiai konversijai atlikti.



3 pav. Darbo schema

2. Tyrimų metodologija

Skyriuje pateikiami darbe naudojami specializuoti tyrimo metodai. Aprašomi tyrimų instrumentai. Taip pat apibūdinamos naudotos medžiagos bei pagrindinės jų charakteristikos.

2.1. Tyrimo metodai

2.1.1. Rentgenostruktūrinė analizė (XRD)

Rentgenostruktūrinė analizė atlikta „Bruker AXS, Karlsruhe, Germany D8“ difraktometru. Naudota $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė ir Ni 0.02 mm filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – $0,02^\circ$, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA. Difrakcinės kreivės buvo papildomai užrašytos $2-60^\circ$ 2θ kampų intervale, naudojant plokščią galinį grafito monochromatorių ($d = 0,355$ nm) ir matuojant intensyvumą žingsnyje $\tau = 1$ s.

Rentgeno spinduliai, atsispindėję nuo skirtingų kristalinės gardelės plokštumų, interferuoja, t. y., stiprina vienas kitą, o detektorius fiksuoja smailę (piką) ties 2θ kampu. Remiantis gauta rentgenograma, daromos išvados apie medžiagas sudarančius mineralus ir jų formavimosi bei skilimo tendencijas.

2.1.2. Rentgeno spindulių dispersijos fluorescencijos analizė (XRF)

Rentgeno spindulių dispersijos fluorescencijos analizė atlikta „Bruker X-ray S8 Tiger WD“ fluorescenciniu spektrometru. Buvo taikoma $U_a = 60$ kV anodinė įtampa ir $I = 130$ mA srovės stiprumas. Išsiskyrusi fluorescencinė spinduliuotė fiksuojama detektoriumi ir nustatoma informacija apie medžiagą sudarančius elementus.

2.1.3. Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Medžiagų mikrostruktūra nustatoma skenuojant elektroniniu mikroskopu „FEI QUANTA 200F“. Didelę skiriamąją gebą skenuojančiam elektroniniam mikroskopui „FEI Quanta 200 FEG“ suteikia lauko „Schottky“ srities emisijos patranka (FEG). Skenuojant naudotas aukšto vakuumo (HV) režimas – 5 kV.

2.1.4. Granulimetrinė analizė

Medžiagų dalelių dydžio, formos ir kiekio nustatymai atlikti remiantis lazeriniu granulionometru – „Mastersizer 2000“. Kaip dispersinė fazė naudotas izopropanolis, o kietosios medžiagos kiekis suspensijoje – 13 – 15 %. Dalelių dispergavimo ultragarsu trukmė – 100 s, matavimo trukmė – 15 s. Bandymo metu nustatomi medžiagas sudarančių dalelių dydžiai ir jų kiekių pasiskirstymas.

2.1.5. Specifinio paviršiaus ploto nustatymo metodas

Tiriamųjų medžiagų smulkumas yra išreiškiamas jų savituoju paviršiumi. Medžiagos savituoju paviršiumi vadinamas suminis kietųjų dalelių paviršius, tenkantis medžiagos masės vienetui (m^2/kg). Naudotų medžiagų savitasis paviršius buvo nustatytas oro pralaidumo metodu naudojant Bleino prietaisą, kurio veikimas pagrįstas oro prasiskverbimu pro tiriamosios medžiagos sluoksnį pasipriešinimo įvertinimu.

2.1.6. Gniuždomojo stiprumo savybių nustatymas

Bandinių gniuždomojo stiprumo bandymai po 3 ir 28 parų kietėjimo atliekami remiantis LST EN 12390-3:2019 keliamais reikalavimais. Tiriamų bandinių išoriniai matmenys – 2x2x2 cm kubeliai, kurie gniuždomi „Zwick Roell“ bandymų prietaisu. Gauti duomenys analizuojami ir apskaičiuojamas stiprumo rodiklis (MPa).

2.1.7. Fosfogipso vandeninės suspensijos pH nustatymas

Vandens suspensijos pH matavimai atlikti pH – metru 673 m, kai vandens ir kietosios medžiagos santykis buvo 10.

2.1.8. Kaitinimo nuostolių nustatymas

Hidratuoto vandens kiekis gipse (kaitinimo nuostoliai, %) apskaičiuoti kaitinus medžiagą 400 °C temperatūroje.

2.2. Tyrime naudotos medžiagos

2.2.1. Fosfogipsas

Dabartiniu metu, beveik visas fosfogipsas yra kaupiamas kalnuose, netoli gamyklų esančiose teritorijose ir nėra perdirbamas (žr. 4 pav.). Dėl to atsiranda didelis poreikis surasti galimybę perdirbti ir panaudoti šią medžiagą.



4 pav. Fosfogipso kalnai, esantys Kėdainių rajone

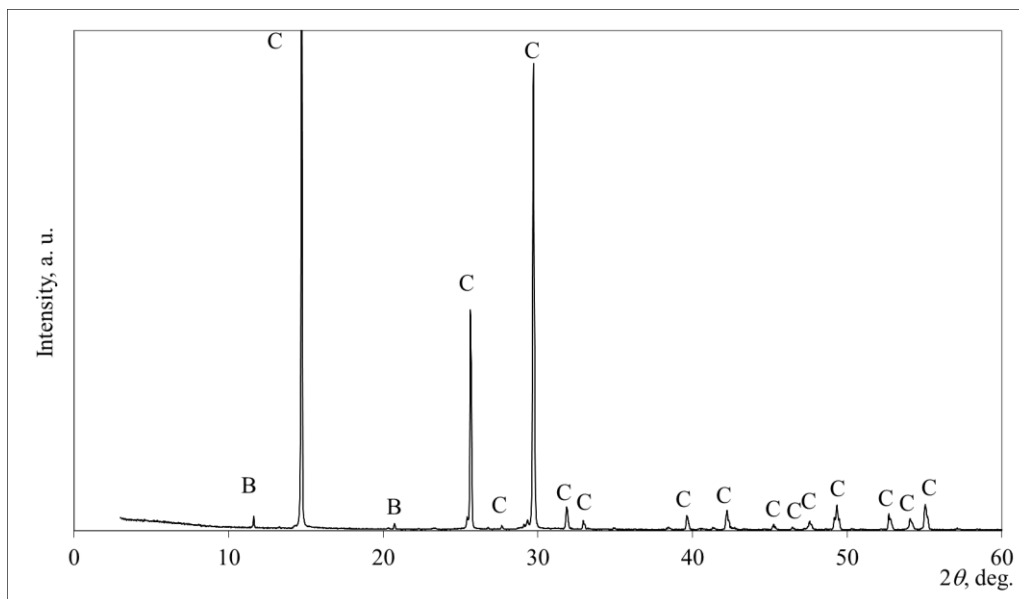
Pushidratinis fosfogipsas (α -CaSO₄·0,5H₂O) - tai AB „LIFOSA“ ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos atlieka, susidaranti reaguojant sieros rūgščiai su Kolos pusiasalio Kovdoro vietovės apatitu. Jis buvo paimtas nuo atliekų šalinimo konvejerio ir išdžiovintas 100 ± 5 °C temperatūroje.

Fosfogipso vidutinė cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Kaip matoma, didžiausią dalį fosfogipso sudaro sieros trioksidas SO₃ (51,26 %) ir kalcio oksidas CaO (40,12 %), kiti pateikti elementai sudaro likusią fosfogipso cheminės sudėties dalį.

1 lentelė. Pushidratinio fosfogipso cheminė sudėtis, %

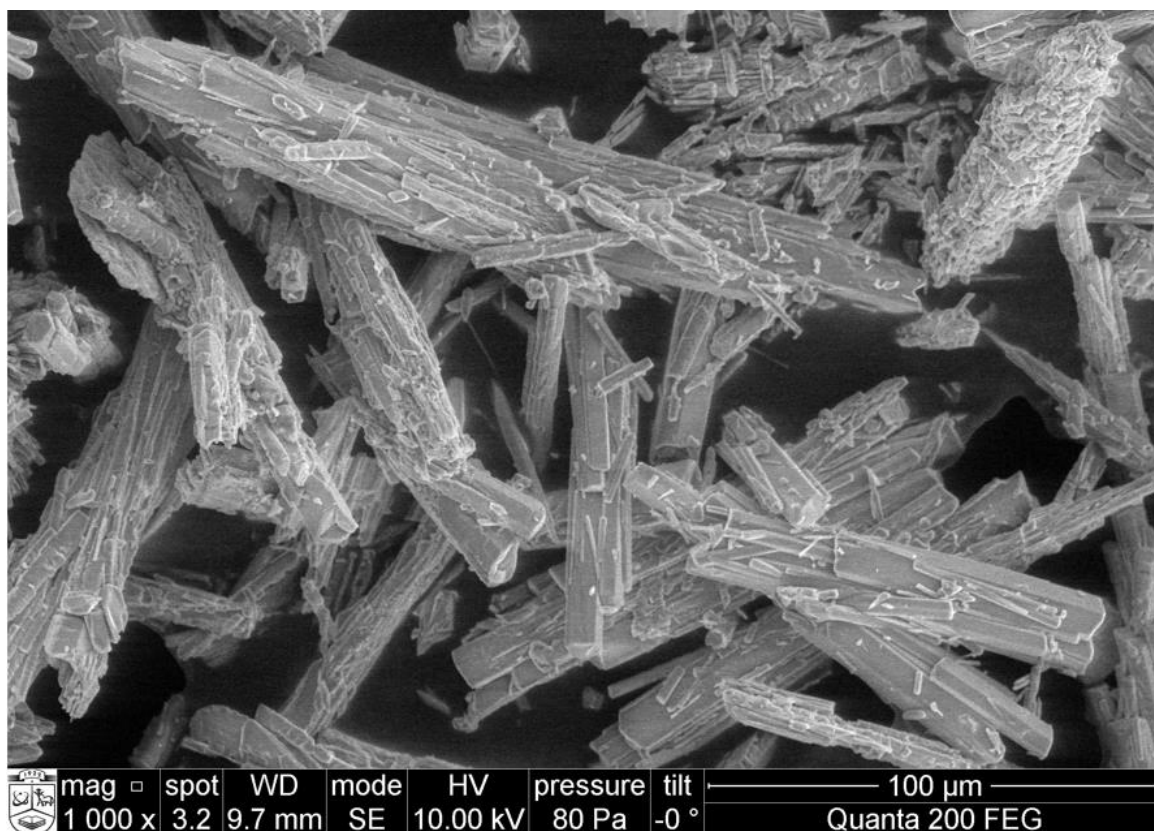
Kovdoro Fosfogipsas	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	F	Kiti	Kaitinimo nuostoliai
	40,12	0,03	51,26	1,10	0,41	0,07	0,01	0,08	0,35	7,25

Rentgeno struktūrinės analizės būdu buvo gauta fosfogipso mineralinė sudėtis. Tirtos fosfogipso mineralinės sudėties pateikta 5 pav.



5 pav. Tirtos fosfogipso mineralinė sudėtis. Žymenys: C yra kalcio sulfato hidratas $\text{Ca}(\text{SO}_4)0,5(\text{H}_2\text{O})$ ir B yra brušitas $\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$.

Fosfogipso mikrostruktūra buvo nustatyta skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) būdu, iš 6 pav. galima matyti, kad tirtas fosfogipsas sudarytas iš aiškiai išreikštų prizminės, adatinės formos kristalų, kurių vidutinis ilgis yra 100 – 200 μm ir skersmuo 15 – 20 μm .



6 pav. Tirtos fosfogipso ($\text{Ca}(\text{SO}_4)0,5(\text{H}_2\text{O})$) mikrostruktūra.

2.2.2. Vanduo

Vanduo betono mišiniuose atlieka jungiamosios skystosios fazės funkciją, t. y. cementas reaguoja su vandeniu, vykstant hidratacijos procesui susidaro cementinis akmuo. Cementiniams ir betoniniams gaminiams naudojamas vanduo turi atitikti nurodytus LST EN 1008:2005 techninius reikalavimus.

Tyrimo metu buvo naudotas geriamas vanduo iš universiteto laboratorijos vandentiekio sistemos, kuris atitinka keliamus reikalavimus ir jo nereikia papildomai tirti.

2.2.3. Natrio hidroksidas (NaOH)

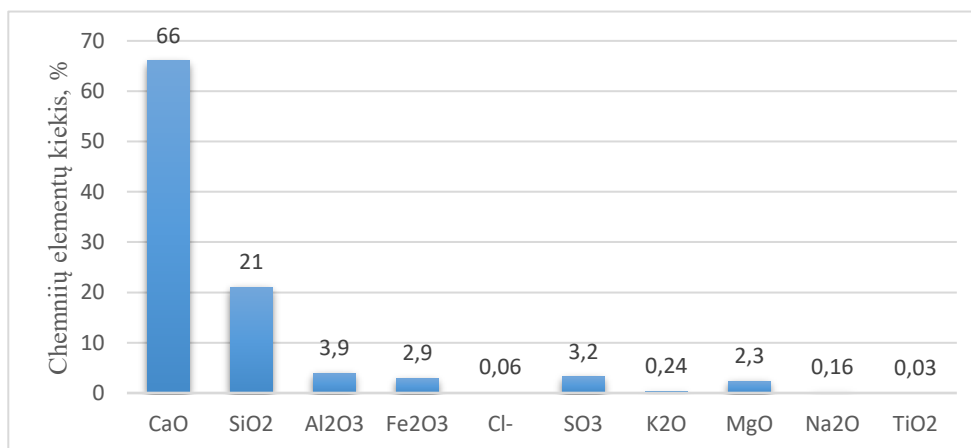
Tyrimo metu naudotas granulių pavidalu laboratorinis reagentas (NaOH). Kilmės šalis – Rusija, baltos spalvos granulės.

Parametrai:

- koncentracija – $\geq 99,5$ %;
- Na_2CO_3 – $\leq 1,0$ %;
- NaCl – $< 0,002$ %;
- Na_2SO_4 – $< 0,005$ %;
- Fe (Fe_2O_3) – nuo $0,0005$ % iki $0,0009$ %;
- Hg^{+2} – nuo $0,00002$ % iki $0,00003$ %.

2.2.4. Cementas

Cementas – hidraulinė rišamoji medžiaga. Tyrimo metu, cemento bandiniams ruošti buvo naudojamas įprastinis CEM I 52.5 R tipo portlandcementis. Šis cemento tipas pasirinktas, nes jame vyrauja klinkeris ir nenaudoti klinkerio pakaitalai. Cheminė cemento sudėtis pateikta 7 pav.



7 pav. Cheminė įprastinio CEM I 52.5 R tipo portlandcemenčio sudėtis.

Nustatyta, kad minėtame portlandcemente vyrauja kalcio oksidas ir po to seka silicio oksidas.

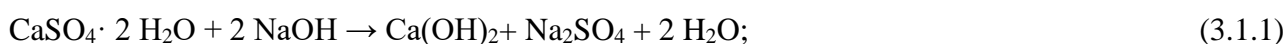
3. Rezultatai ir diskusija

3.1. Fosfogipso konversijos į Ca(OH)_2 ir Na_2SO_4 sąlygų optimizavimas

Buvo atlikti eksperimentiniai tyrimai, siekiant chemiškai modifikuoti fosfogipsą, paverčiant jį į Na_2SO_4 (vandeninį tirpalą) ir kalcio hidroksidą (kietą medžiagą).

Reakcijos sąlygos optimizuojamos esant 1,5 M fosfogipso, sumaišyto su stechiometrine natrio šarmo ir vandens tirpalo dalimi, kurio koncentracija buvo 3 M. Reakcija vyko 20 °C temperatūroje, maišant (500 aps./min) 30 minučių. Panašios konversijos sąlygos buvo pasirinktos ir kitų autorių [33].

Buvo atlikta serija eksperimentų, siekiant įvertinti fosfogipso reakciją su NaOH tirpalu. Tikslas yra rasti optimalias sąlygas, tokias kaip konversijos reakcijos trukmė ir gautų produktų koncentracija. Šiam tyrimui atlikti parinktos 1,5 M ir 3,0 M fosfogipso koncentracijos. Nebuvo naudotas NaOH perteklius, fosfogipso reakcija su natrio šarmo tirpalu vyko pagal reakciją 3.1.1:



čia

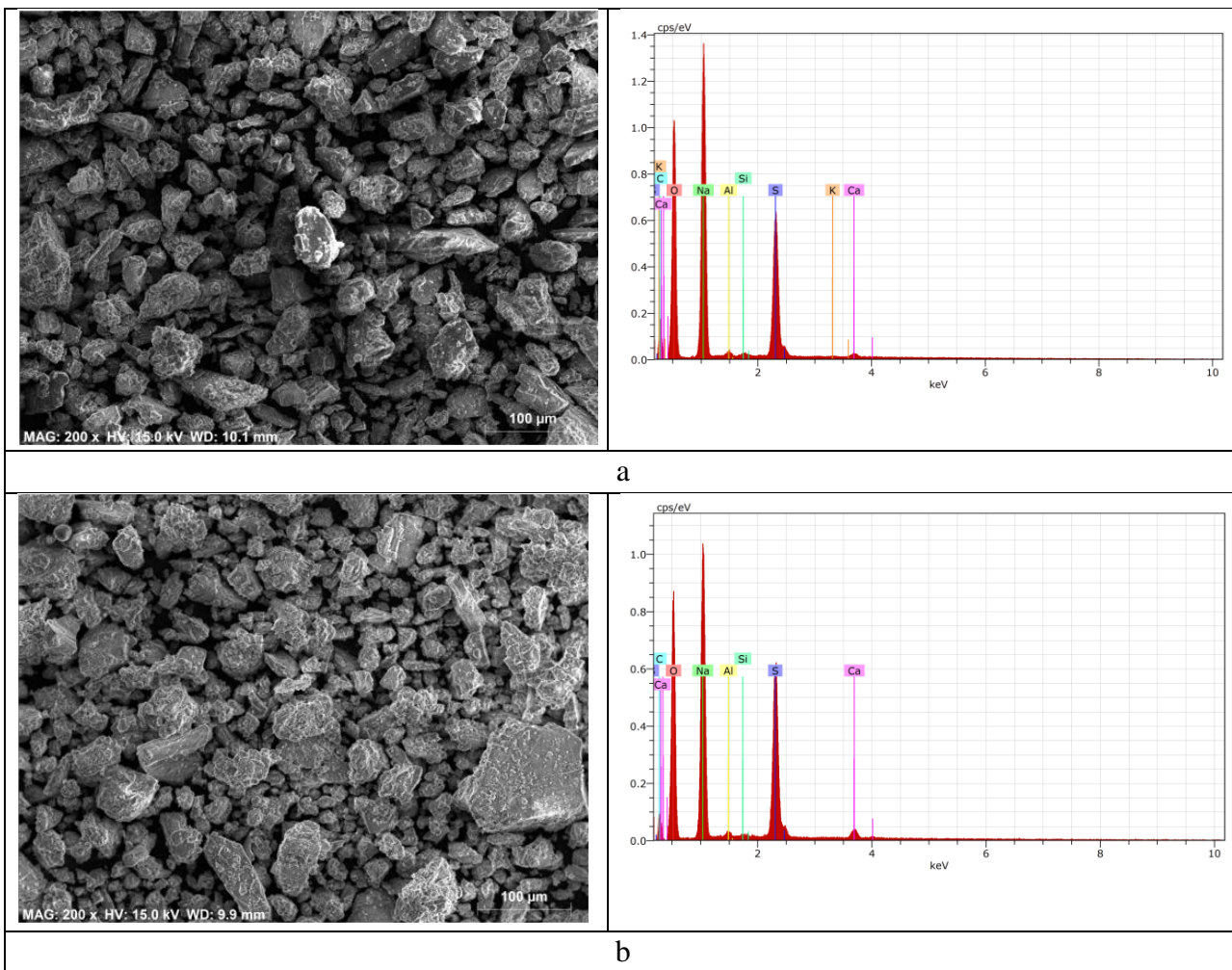
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – fosfogipsas.

Buvo naudojamas ultragarsinis dispergatorius reakcijos pagreitinimui bei skirtingos apdorojimo trukmės: 0,2; 0,5; 1,0 ir 2,0 min. Pradinių medžiagų kiekiai ir apdorojimo sąlygos yra patektos 2 lentelėje.

2 lentelė. Fosfogipso konversijos į Ca(OH)_2 ir Na_2SO_4 pradinių medžiagų mišinių kiekiai ir reakcijų pagrindinės sąlygos.

Nr	FG, (mol/l)	NaOH, (mol/l)	Trukmė, min	Suspensijų maišymų būdai
1	1,5	3,0	30	Nemaišyta
2	1,5	3,0	0,2	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 100 W
3	1,5	3,0	0,5	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 100 W
4	1,5	3,0	1	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 100 W
5	1,5	3,0	1,5	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 100 W
6	1,5	3,0	2	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 100 W
7	1,5	3,0	0,2	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 200 W
8	1,5	3,0	0,5	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 200 W
9	1,5	3,0	1	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 200 W
10	1,5	3,0	1,5	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 200 W
11	1,5	3,0	2	Ultragarsinis dispergavimas 20 kHz ir 200 W

Gauti reakcijos (3.1.1) produktai atskirti filtruojant per popierinį filtrą. Tokiu būdu kaip kieta medžiaga Ca(OH)_2 nuosėdos susikaupė ant popierinio filtro. Kadangi Na_2SO_4 yra tirpus vandenyje, tai jis buvo vandeniniame tirpale, iš kurio buvo atskirtos kalcio hidroksido nuosėdos. Natrio sulfatas kaip kieta medžiaga, buvo išskirta iš tirpalo išgarinus vandenį. Šis junginys susmulkintas ir nustatyta jo elementinė sudėtis (žr. 8 pav.).



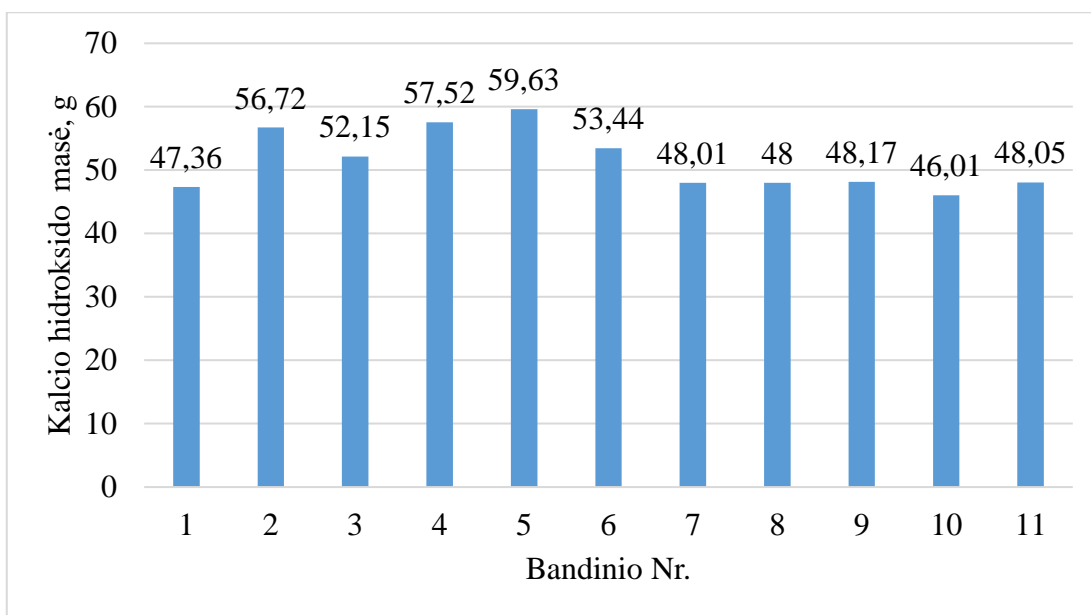
8 pav. Natrio sulfato (Na_2SO_4) gauto konversijos būdu ir fosfogipso mikrostruktūra ir elementinė sudėtis.
 Žymenys: 6 Nr. bandinys (a) ir 11 Nr. bandinys (b)

Remiantis SEM nuotraukomis galima teigti, kad abiejų tipų bandinių mikrostruktūra yra sudaryta iš aštriabriaunių įvairaus dydžio dalelių. Naudojant EDS tyrimą nustatyta, kad abiejų tipų natrio sulfato bandiniuose vyrauja natrio ir sieros elementai (žr. 8 pav.).

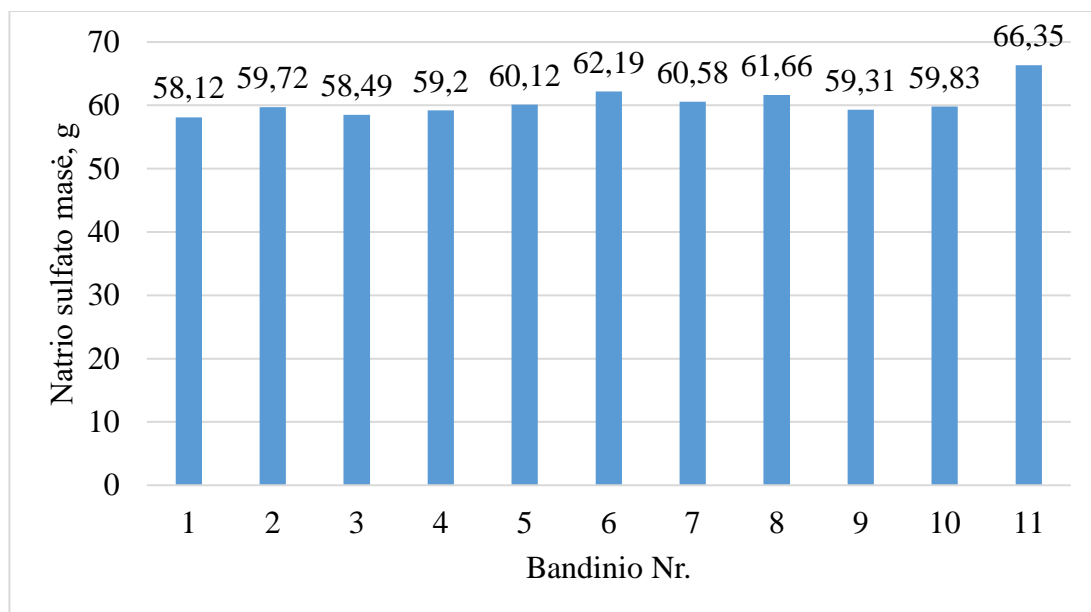
3 lentelė. Na_2SO_4 nuosėdų kiekis

Nr	Tirpalo svoris, g	Išgaravęs vanduo, g	Nuosėdos Na_2SO_4 , g	Medžiagos svoris su indu, g
1	348,97	290,85	58,12	364,05
2	350,38	290,66	59,72	365,65
3	358,55	302,06	57,49	363,42
4	351,21	292,01	59,20	365,13
5	352,16	292,04	60,12	366,05
6	371,85	309,66	62,19	363,15
7	351,13	290,55	60,58	366,51
8	365,44	303,98	61,46	367,39
9	361,71	302,40	59,31	365,24
10	360,08	303,25	56,83	362,76
11	373,65	307,30	66,35	372,28

Sekančiame darbo etape buvo įvertintas susidariusių naujadarų, konvertuojant fosfogipsą į kalcio hidroksidą ir natrio sulfatą (3 lentelė) masė.



9 pav. Kalcio hidroksido ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) masės priklausomybė nuo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijos maišymo būdo ir trukmės nuosėdų kiekis



10 pav. Natrio sulfato (Na_2SO_4) masės priklausomybė nuo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijos maišymo būdo ir trukmės nuosėdų kiekis

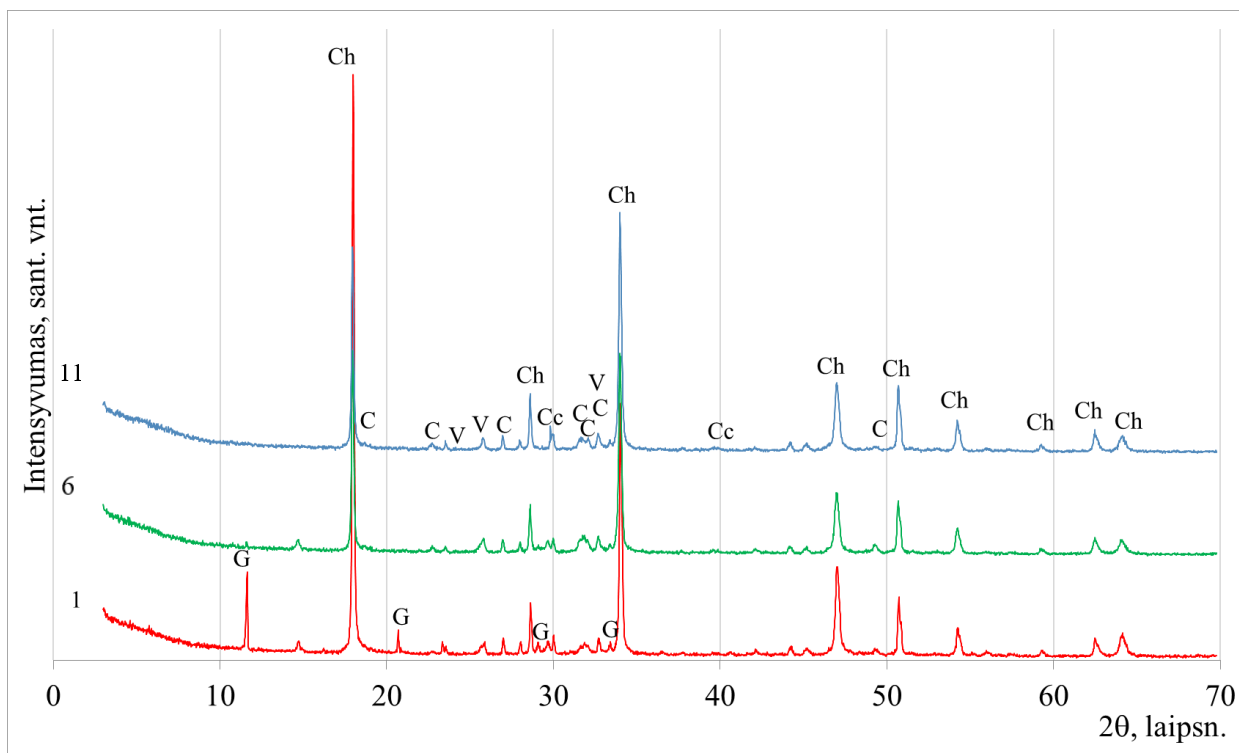
Nustatyta, kad naudojant ultragarsinį dispergavimą žemesnės galios (100W) susidarė 55,89 g kalcio hidroksido (žr. 9 pav.), o padidinus ultragarsinio dispergavimo galią iki 200 W gavosi neženkliai mažiau kalcio hidroksido vidutiniškai apie 47,65 g (žr. 9 pav.).

Ilginant suspensijos ultragarsinio apdorojimo trukmę nuo 0,2 iki 2,0 min didėjo susidariusio kalcio hidroksido, t. y. kietosios dalies dispersiškumas. Taip pat dispersiškumas minėtos medžiagos didėjo didinant ultragarsinio apdorojimo galią (žr. 11 pav.)



11 pav. Po ultragarsinio apdorojimo fosfogipso ir natrio šarmo suspensijų nuotraukos

Remiantis 3 lentele, buvo nustatyta mineralinė gautų kietųjų nuosėdų sudėtis. Remiantis rentgenografinė analize (žr. 12 pav.) nustatyta, kad gautose medžiagose vyravo kalcio hidroksidas Ca(OH)_2 „Ch“. Bandinio Nr. 1 gauti duomenys (nenaudojant ultragarsinio dispergatoriaus) rodo, kad yra likusi nemaža dalis gipso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ „G“ (žymėjimas grafike). Panaudojus ultragarsinį dispergatorių, (6 ir 11 bandiniai), gipsui būdingos smailės išnyko. Kadangi kalcio hidroksidas greitai karbonizavosi, todėl susiformavo vaterito „V“, kalcito „Cc“ ir cesanito „C“ pėdsakai.



12 pav. Fosfogipso bandinių, paveiktų natrio šarmu, kietų reakcijos produktų mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: Ch yra kalcio hidroksidas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, G yra gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C yra cesanitas $\text{Ca}_{1.31}\text{Na}_{4.32}(\text{OH})_{94}(\text{SO}_4)_3$, V yra vateritas CaCO_3 , Cc yra kalcitas CaCO_3

Apibendrinimas

Atlikus fosfogipso konversiją į kalcio hidroksidą ir natrio sulfato tirpalą, nustatyta, kad naudojant 1,5 mol/l fosfogipso ir 3 mol/l natrio hidroksido po ultragarsinio dispergavimo, reakcijos produktuose vyraavo kalcio hidroksidas. Taip pat visuose produktuose buvo nustatytas neženklus kiekis kalcito, vaterito ir cesanito.

Naudojant nemišomą suspensiją, tai yra nenaudojant ultragarsinio apdorojimo, kietuose reakcijos produktuose buvo indentifikuota dalis nesureagavusio dihidračio gipso, (kurio didelė dalis sudaro fosfogipsą) po fosfogipso konversijos į kalcio hidroksidą ir natrio sulfato tirpalą.

3.2. Statybinio gipso bandinių savybių priklausomybė nuo natrio sulfato priedo kiekio.

Statybinis gipsas yra orinė rišamoji medžiaga, susidedanti iš pushidračio kalcio sulfato ir gaunama iš dihidračio kalcio sulfato gipso uolienuų arba kalcio sulfato atliekinių medžiagų po terminio apdoravimo, tai yra dalinė dehidratacijos.

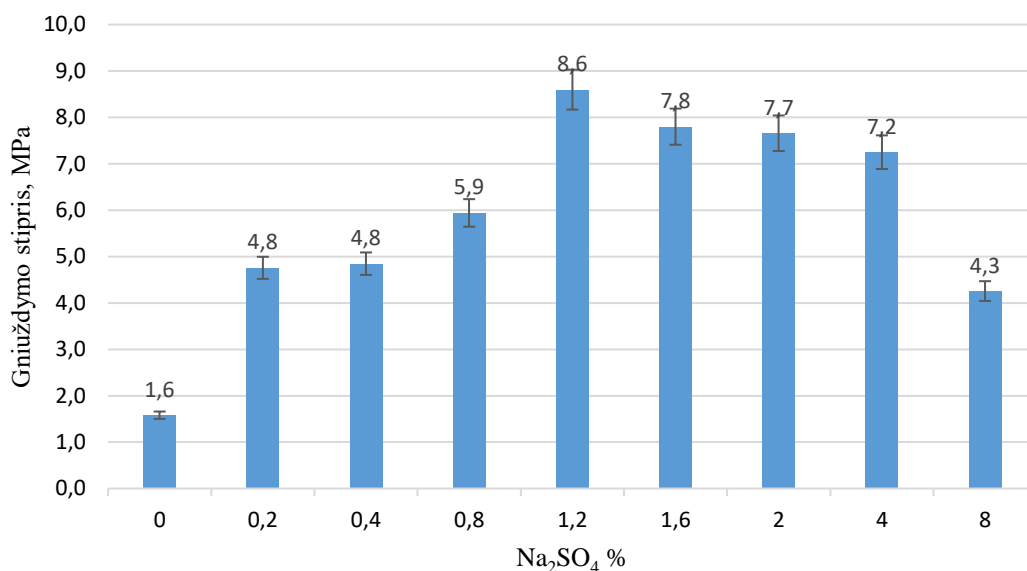
Pradinė statybinio gipso medžiaga yra įprastas nuosėdinės kilmės mineralas. Gaminiai iš gipso plačiai naudojami statybinių medžiagų srityje ir pasižymi nemažu atsparumu ugniai. Statybinio gipso gniuždymo stipris gali siekti 4 – 6 MPa, o didelio stiprumo gipsas (alfa tipo) gali pasiekti stiprį iki 15 – 40 MPa.

Dėl mažų sąnaudų ir estetinės vertės, gipso uolienos pirmiausia naudojamos tinkui, cementui, sieros rūgščiai ir kitoms pramoninėms reikmėms [1, 2]. Daugumoje šiuolaikinių namų gipso plokštės naudojamos vidaus sienoms, o grynas gipsas naudojamas stiklo gamyboje ir kitose specializuotose pramonės srityse. Gipso plokščių naudojimas statybų pramonėje taip pat tarnauja kaip šilumos izoliatorius ir oro „valytojas“. Gipso daugiausia sudaro vyraujantis kalcio sulfatas (CaSO_4) kartu su priemaišomis kitų daugybės papildomų mineralų, įskaitant karbonatus, silicio dioksidą ir metalų oksidus. Norint gaminti tinką statyboms, reikia nuodugniai apibūdinti žaliavą (uolienas ir miltelius), kad pasirinktume tą, kuris geriausiai reguliuos šilumines ir akustines gipso savybes.

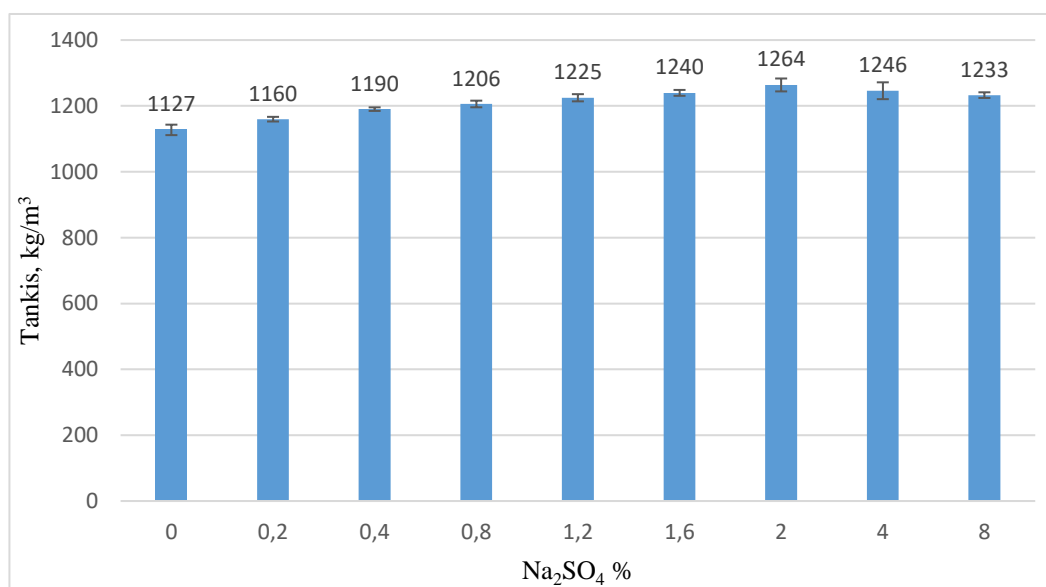
4 lentelė. Statybinio gipso bandinių pradinių medžiagų kiekiai

Nr	Sudėtis, g			Vandens ir gipso santykis V/G	Gniuždymo stipris, MPa
	Gipsas	Na_2SO_4	H_2O		
1	100	0	50	0,5	1,6
2	100	0,2	50	0,5	4,8
3	100	0,4	50	0,5	4,8
4	100	0,8	50	0,5	5,9
5	100	1,2	50	0,5	8,6
6	100	1,6	50	0,5	7,8
7	100	2	50	0,5	7,7
8	100	4	50	0,5	7,2
9	100	8	50	0,5	4,3

Buvo suformuoti statybinio gipso bandiniai, kurių sudėtį sudarė statybinis gipsas ir vanduo. Vandens ir gipso santykis buvo 0,5, kuris gautas iš normalios tešlos konsistencijos tyrimo. Taip pat buvo papildomai pridėtas natrio sulfato priedas nuo 0 % (kontroliniame bandinyje) iki 8 % skaičiuojant nuo gipso kiekio (4 lentelė).



13 pav. Statybinio gipso bandinių gniuždymo stiprio priklausomybė nuo Na₂SO₄ kiekio.



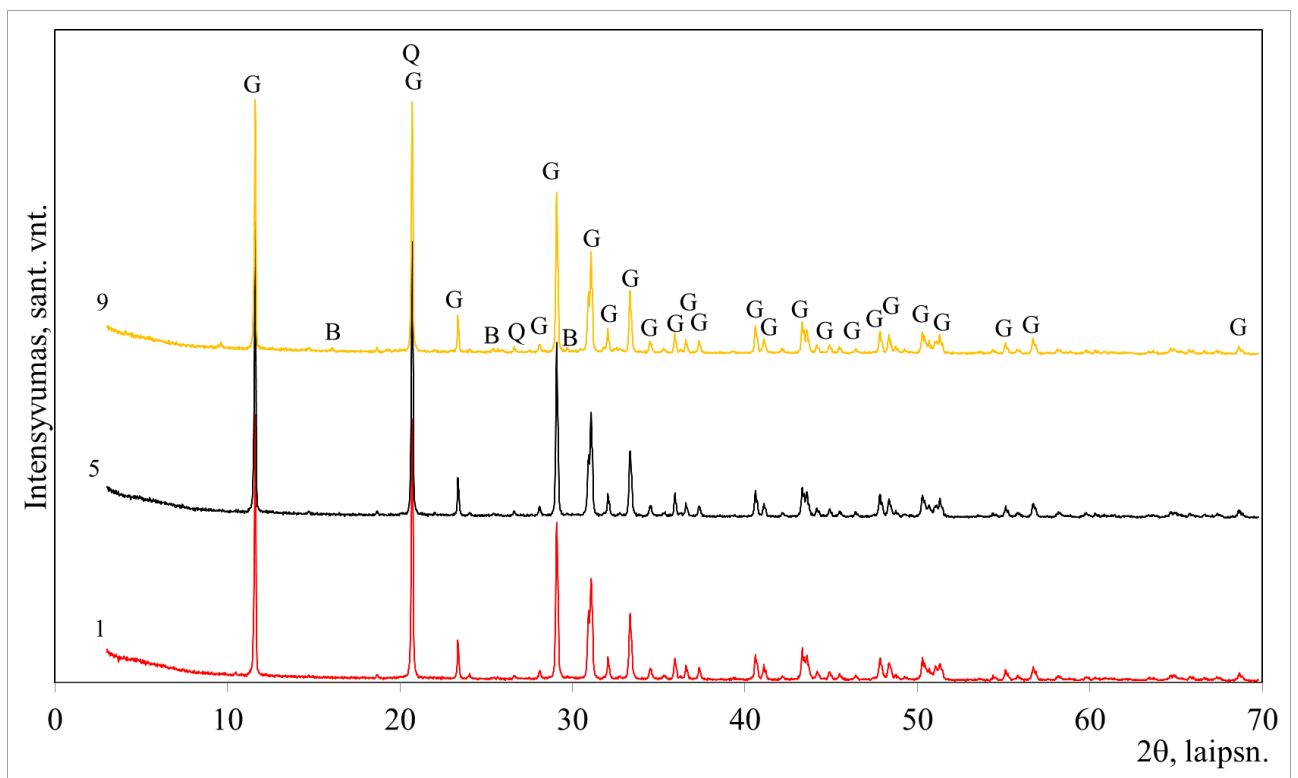
14 pav. Statybinio gipso bandinių tankio priklausomybė nuo Na₂SO₄ kiekio.

Nustačius statybinio gipso bandinių stiprį gniuždant (žr. 13 pav.) matoma, kad didžiausias gniuždymo stipris po 7 hidratacijos parų sausų bandinių siekė 8,6 MPa, (lyginant su kontroliniu bandiniu didesnis daugiau nei 5 kartus). Tuo tarpu tankis, didinant natrio sulfato kiekį nuo 0,2 iki 8% padidėjo nuo 1127 kg/m³ kontroliniame bandinyje, iki 1233 kg/m³ statybinio gipso bandinyje su 8 % natrio sulfato (žr. 14 pav.).



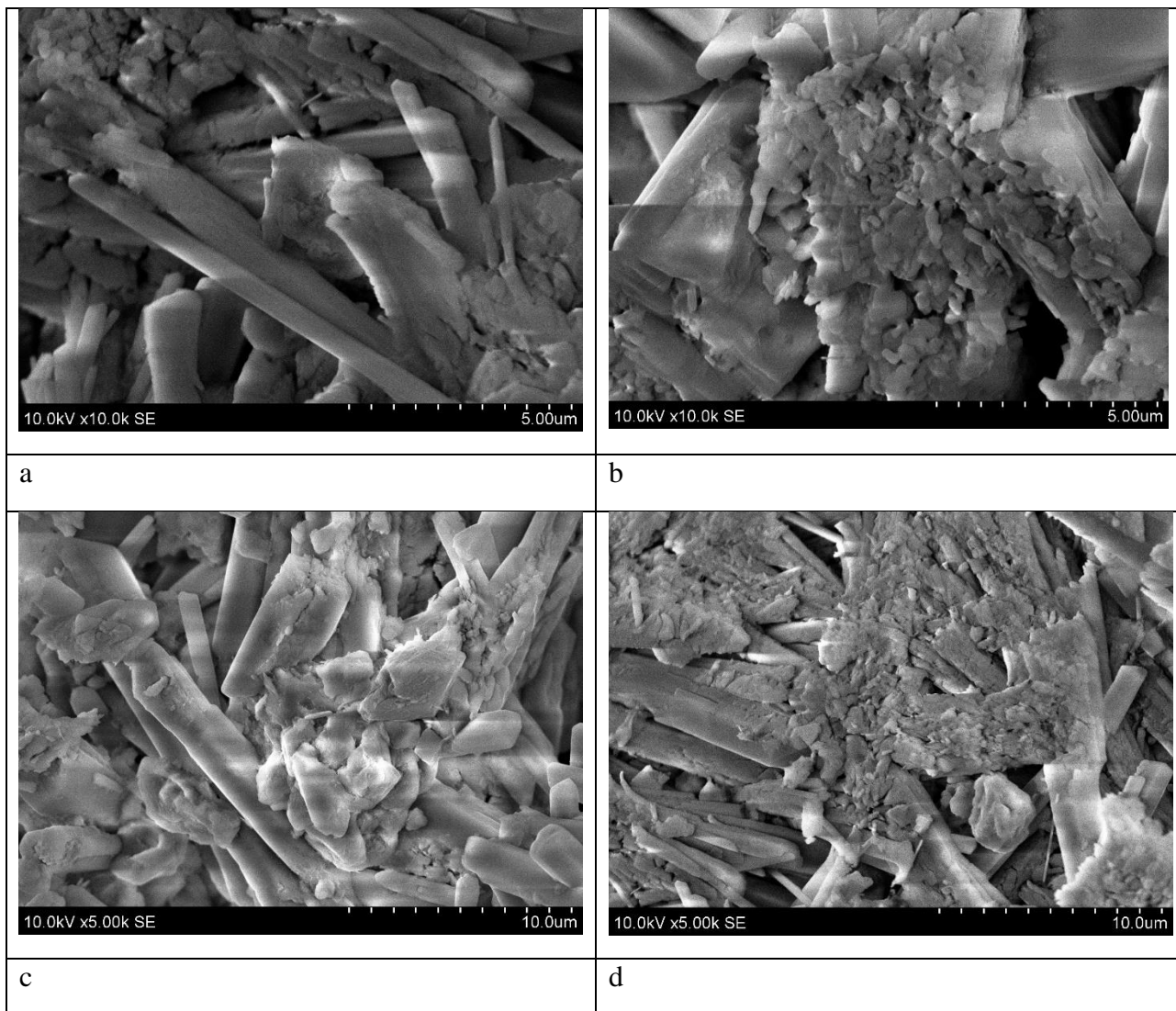
15 pav. Gipso bandiniai su Na_2SO_4 priedu

Taigi, visais atvejais naudojant natrio sulfato priedą statybinio gipso bandiniuose buvo gautas didesnis stipris gniuždant, tačiau esant didesniam minėto priedo kiekiui, buvo natrio sulfato perteklius ir dalis jo susikaupė bandinių paviršiuje (žr. 15 pav.)



16 pav. Statybinio gipso bandinių mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: G yra gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B yra basanitas $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, Q yra kvarcas SiO_2 . Bandinių numeriai yra iš 4 lentelės

Buvo palyginta mineralinė sudėtis be natrio sulfato priedo ir su minėtu priedu. Galima teigti, kad natrio sulfato priedas nepakeitė hidratuotos statybinio gipso mineralinės sudėties. Visuose bandiniuose vyrauja dihidratis kalcio sulfatas (žr. 16 pav.). Taip pat yra neženklaus kiekis kvarco. Tai gali būti susiję su tuo, kad gipsas gaunamas iš gamtinio dihidračio kalcio sulfato.



17 pav. Hidratuoto statybinio gipso bandinių mikrostruktūra (SEM skenuojanti elektroninė mikroskopija), esant skirtingiems didinimams. Žymenys: a) ir c) bandinys be priedo; b) ir d) bandinys su natrio sulfato (Na₂SO₄) priedu, 1,2%

Statybinio gipso bandinių stipris gniuždant yra susijęs su jo mikrostruktūra (žr. 17 pav.).

Moghadam ir kt. [41] rezultatai parodė, kad Na₂SO₄ priedas pagreitino hidrataciją ir paskatino susiformuoti daugiau trumpų, adatą primenančių tarpusavyje sujungtų kristalų, taip suteikdami gipso matricai didesnę mechaninį stiprumą. Remiantis SEM nuotraukomis adatinių gipso kristalų dydis sumažėjo pridėjus sieros šlamo. Vidutinis adatinių kristalų dydis (apskaičiuotas iš 20 kristalų pagal jų SEM vaizdą) buvo gautas atitinkamai apie 13, 10 ir 6 μm sieros šlamo mažėjimo tvarka gipso bandiniuose. Tikėtina, kad gipso mikrostruktūra, esant sieros šlamo priedui, buvo adatų pavidalo su susipynusiais ir mažesniais kristalais, kurie galėjo pagerinti bandinių mechaninį stiprumą [42]. Pridėjus sieros šlamo, branduoliai gali susidaryti labai greitai, todėl auga mažesni kristalai ir galiausiai tikimasi tankesnės struktūros [42, 43]. Iš gipso stiprumo vystymosi proceso, Lewry ir Williamsonas [44] tyrime, matyti, kad galutinis gipso stiprumas yra susijęs su gipso kristalų susidarymu ir ryšiu tarp jų. Iš čia galime daryti prielaidą, kad gipso stiprumas yra įtakotas gipso kristalų ir jungčių susidarymu, tai patvirtina SEM nuotraukos.

Gipso mėginių be priedų mikrostruktūros analizė rodo, kad gipso kristalai nėra tvarkingi ir nehomogeniški. Jie chaotiškai pasiskirstę matricos tūryje. Yra daug lamelinių kristalų, keli ploni prizminiai, kurių ilgis iki 5 μm , skersmuo iki 1 – 2 μm , atsitiktinai išsidėstę matricos tūryje. Kai kurie kristalai neišaugo ir jų forma neišsivystė. Tokių beformių atskirų kristalų dydis yra 2 – 3 μm . Šiuo atveju susidaro padidinto poringumo struktūra, dėl kurios sumažėja mėginių mechaninis patvarumas [45].

Apibendrinimas

Ištirtas Na_2SO_4 priedų poveikis gipso tinko savybėms.

Pridėjus natrio sulfato nuo 0,2 iki 8 % statybinio gipso bandinių stiprumai visais atvejais išaugo. Didžiausias stiprumas (8,6 MPa) buvo bandinių su 1,2 % natrio sulfato priedu. Mechaninis stiprumas gali būti siejamas su didesniu adatų pavidalo sujungtų kristalų skaičiumi.

Šiame tyrime natrio sulfato priedas turėjo reikšmingos įtakos statybinio gipso stiprumo savybėms ir pagerėjo mikrostruktūra.

3.3. Įprastinio portlandcemenčio mišiniai su Ca(OH)₂ priedu

Daugelis autorių [46 – 50] sutinka, kad CaO priedai yra puikus būdas kompensuoti betono susitraukimo deformacijas. CaO priedai puikiai tinka, norint susidoroti su įtrūkimais betone dėl jų gebėjimo plėstis (~90 %) reaguodami su vandeniu. Pasak Zhao ir kt. [46], CaO priedas praturtina cemento hidratacijos procesą, ypač kai naudojama 2 % dozė. Cemento hidratacijos procesas suintensyvėja didėjant mišinio temperatūrai dėl egzoterminės CaO hidratacijos reakcijos. Polat ir kt. [47] parodė, kad po 28 dienų kietėjimo autogeninis betono susitraukimas sumažėjo 42 %, 47 % ir 80 %, naudojant išsiplečiančią 2,5 %, 5,0 % ir 7,5 % (cemento masės) CaO dozę. Ankstesni tyrimai [49, 50] rodo, kad išsiplečiantys priedai, tokie kaip CaO, skatina greitesnę hidrataciją, todėl greitai plečiasi anktyvose stadijose, bet vėlesniuose etapuose daug lėčiau.

Darbe kaip rišiklis buvo naudotas įprastinis portlandcementis CEM I 52.5 R. Cementinio akmens pradinių medžiagų mišiniuose dalis cemento buvo pakeista kalcio hidroksidu. Buvo naudoti trys kalcio hidroksido tipai: pirmi du kalcio hidroksido tipai buvo pagaminti laboratorijoje iš fosfogipso (skyrus 3.1. Fosfogipso konversijos į Ca(OH)₂ ir Na₂SO₄ sąlygų optimizavimas.). Remiantis 2 lentele buvo atrinkti du bandiniai 5 ir 11 numeriai. Taip pat papildomai naudotas reagentinis kalcio hidroksidas tam kad būtų galima palyginti kalcio hidroksidų priedus gautus iš fosfogipso (5 lentelė).

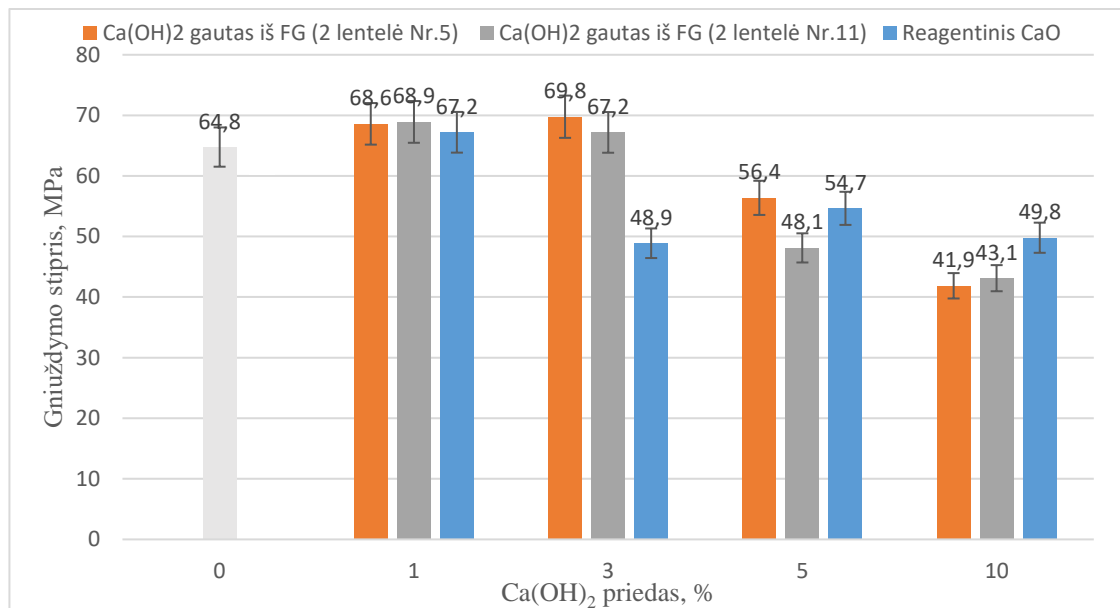
5 lentelė. Pradinių medžiagų mišiniai cementinio akmens bandiniams.

Nr.	Sudėtis, g			Tankis, kg/m ³	Gniuždymo stipris po 7 parų, MPa
	Cementas	Ca(OH) ₂	H ₂ O		
1	130	0	45	2030	64,8
2	128,7	1,3 (100 W) 1%	45	2015	68,6
3	126	4 (100 W) 3%	47	2054	69,8
4	123,5	6,5 (100 W) 5%	49	1967	56,4
5	117	13 (100 W) 10%	50	1947	41,9
6	128,7	1,3 (200 W) 1%	45	2077	67,2
7	126	4 (200 W) 3%	47	2044	63,7
8	123,5	6,5 (200 W) 5%	49	1988	48,1
9	117	13 (200 W) 10%	50	2006	46,5
10	128,7	1,3 1%	45	2059	65,8
11	126	4 3%	47	1965	47,8
12	123,5	6,5 5%	49	1970	54,7
13	117	13 10%	50	1943	49,8

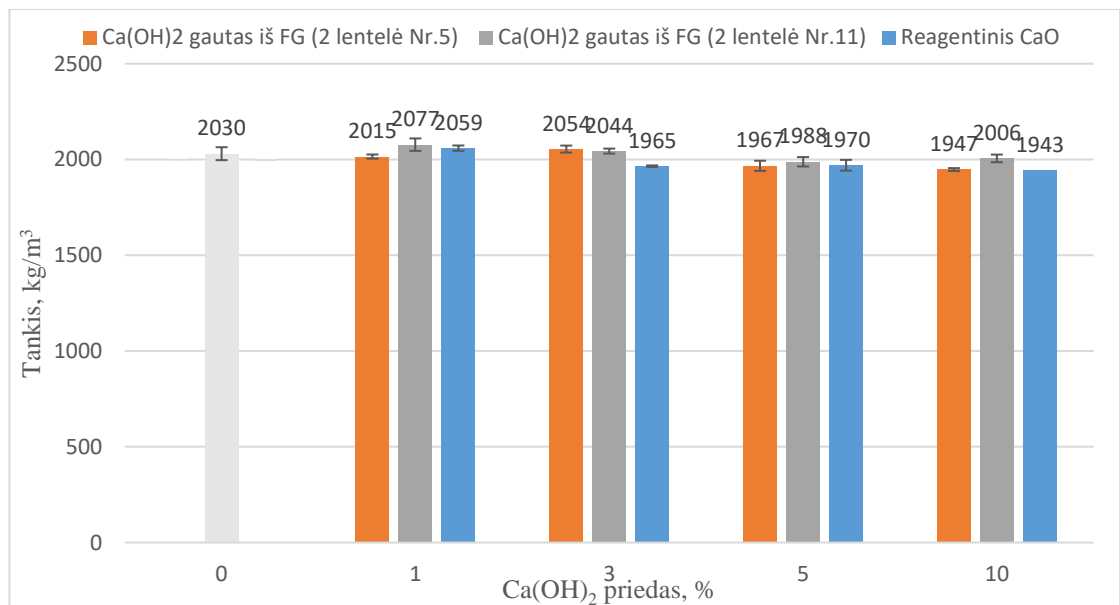
Pradžioje buvo sumaišomos reikiamų svorių sausos medžiagos ir užpiltos reikiamu kiekiu vandens. Suformuoti 2x2x2 cm bandiniai (18 pav.) ir kietinti pamerkus į vandenį kambario temperatūroje. Viso suformuoti 13 bandinių tipų.



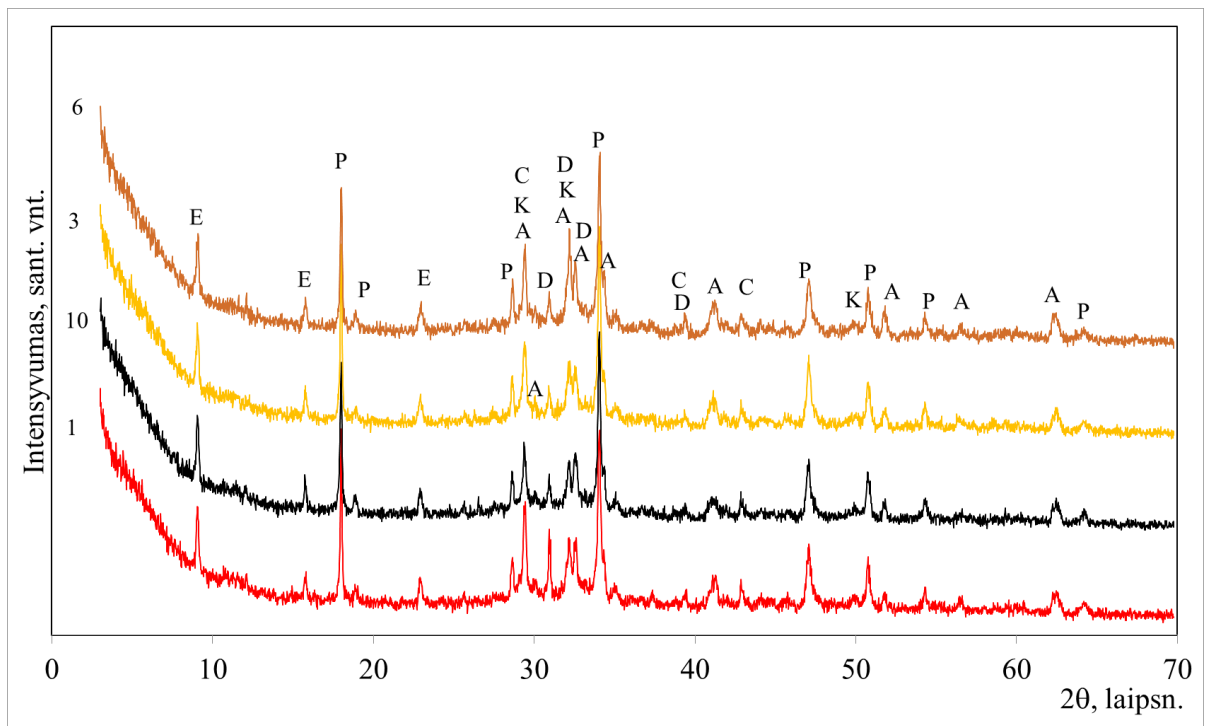
18 pav. Cementinio akmens bandinių su kalčio hidroksido priedu nuotrauka



19 pav. Cementinio akmens bandinių gniuždyno stipris



20 pav. Cementinio akmens bandinių tankis



21 pav. Cementinio akmens bandinių mineralinė sudėtis pagal XRD analizę. Žymenys: C yra kalcitas CaCO_3 , E yra etringitas $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, P yra portlanditas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, A yra alitas $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$, D yra larnitas $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$, K yra kalcio silicato hidratas $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Bandinyje be kalcio hidroksido priedo ir su šiuo priedu bandinių mineralinė sudėtis buvo panaši. Remiantis XRD tyrimu nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos cementiniuose bandiniuose susidarė nauji hidratacijos produktai tokie kaip kalcio silicato hidratas $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kalcitas CaCO_3 , etringitas $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ir portlanditas $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Po 7 parų liko dalis nehidratuotų portlandcemenčio mineralų tokių kaip alitas ir belitas (21 pav.).

Apibendrinimas

Suformuoti 2x2x2 cementiniai bandiniai, nustatytas jų stipris gniuždant. Rezultatai po 7 parų parodė, kad stipriausi bandiniai gauti naudojant 1 – 3 % kalcio hidroksido priedo. Atitinkamai 68,6 ir 69,8 MPa, kai kontrolinio bandinio stipris gniuždant siekė 64,8 MPa.

Be kalcio hidroksido priedo ir su šiuo priedu bandinių mineralinė sudėtis buvo panaši.

Išvados

1. Išanalizuoti mokslininkų darbai, susiję su fosfogipso priemaišų šalinimu. Atlikus literatūros analizę, susijusią su fosfogipso konversija į kalcio hidroksidą bei natrio sulfatą nustatyta, kad nėra duomenų apie ultragarsinį pradinių medžiagų suspensijos apdorojimą.
2. Išanalizuotos žaliavų minerologinės ir elementinės sudėtys. Fosfogipse vyrauja pushidratis kalcio sulfatas (XRD). Fosfogipso mikrostruktūra sudarytas iš aiškiai išreikštų prizminės, adatinės formos kristalų, kurių vidutinis ilgis yra 100 – 200 μm ir skersmuo 15 – 20 μm (SEM). Tyrime, cemento bandiniams ruošti buvo naudojamas įprastinis CEM I 52.5 R tipo portlandcementis. Nustatyta, kad portlandcementeje vyrauja kalcio oksidas, po to seka silicio oksidas (XRF).
3. Atlikus fosfogipso konversiją į kalcio hidroksidą ir natrio sulfato tirpalą, nustatyta, kad naudojant 1,5 mol/l fosfogipso ir 3 mol/l natrio hidroksido po ultragarsinio dispergavimo, reakcijos produktuose vyravo kalcio hidroksidas. Taip pat visuose produktuose buvo nustatytas neženklus kiekis kalcito, vaterito ir cesanito. Naudojant nemaišomą suspensiją, tai yra nenaudojant ultragarsinio apdoravimo, kietuose reakcijos produktuose buvo indentifikuota dalis nesureagavusio dihidračio gipso.
4. Pridėjus natrio sulfato nuo 0,2 iki 8 % statybinio gipso bandinių stiprumai visais atvejais išaugo. Didžiausias stiprumas (8,6 MPa) buvo bandinių su 1,2 % natrio sulfato priedu. Remiantis SEM tyrimais, nustatyta, kad natrio sulfatas pagreitino hidrataciją ir paskatino susiformuoti daugiau trumpų, adatą primenančių tarpusavyje sujungtų kristalų, kas suteikė gipsui didesnę mechaninį stiprumą.
5. Po 7 parų stipriausi cementinio akmens bandiniai gauti naudojant 1 – 3 % kalcio hidroksido priedo. Atitinkamai 68,6 ir 69,8 MPa, kai kontrolinio bandinio stipris gniuždant siekė 64,8 MPa. Be kalcio hidroksido priedo ir su šiuo priedu bandinių mineralinė sudėtis buvo panaši. Remiantis XRD tyrimu nustatyta, kad po 7 parų hidratacijos cementiniuose bandiniuose susidarė nauji hidratacijos produktai tokie kaip kalcio silicato hidratas, kalcitas, etringitas ir portlanditas. Taip pat liko dalis nehidratuotų portlandcemenčio mineralų tokių kaip alitas ir belitas.

Literatūros sąrašas

1. TAYIBI, Hanan, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of environmental management*, 2009, 90.8: 2377-2386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>
2. PEIHAO, Yang. Comprehensive Utilization of Phosphogypsum [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2009, 1: 27. https://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotals-ZWZS200901010.htm
3. SINGH, Manjit. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. *Cement and Concrete Research*, 2002, 32.7: 1033-1038. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00723-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00723-8)
4. SINGH, Manjit; GARG, Mridul; REHSI, S. S. Purifying phosphogypsum for cement manufacture. *Construction and building materials*, 1993, 7.1: 3-7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0950061893900188>
5. ENNACIRI, Yassine, et al. Characterization and purification of waste phosphogypsum to make it suitable for use in the plaster and the cement industry. *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207.3: 382-392. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00986445.2019.1599865>
6. Singh, M., Garg, M., Verma, C.L., Handa, S.K. and Kumar, R., 1996. An improved process for the purification of phosphogypsum. *Construction and Building Materials*, 10(8), pp.597-600. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061896000190>
7. FOXWORTHY, Paul T.; OTT, Elfriede; SEALS, Roger K. *Utilization of phosphogypsum-based slag aggregate in portland cement concrete mixtures*. 1994. <https://trid.trb.org/view/412848>
8. KAZRAGIS, Algimantas. High-temperature decontamination and utilization of phosphogypsum. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 2004, 12.4: 138-145. <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/16486897.2004.9636835>
9. SINGH, Manjit; GARG, Mridul. Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research*, 2000, 30.4: 571-577. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460000209X>
10. LIU, Ting, et al. Effect of Heat Treatment Temperature on Properties of Phosphogypsum Based Wall Materials. *World Scientific Research Journal*, 2021, 7.8: 76-80. <https://www.airitilibrary.com/Publication/alDetailedMesh?docid=P20190709001-202108-202107260004-202107260004-76-80>
11. TAHER, M. A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. *Resources, Conservation and Recycling*, 2007, 52.1: 28-38. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344907000237>
12. ZHANG, Linchun, et al. Research on the pretreatment and mechanical performance of undisturbed phosphogypsum. *Case Studies in Construction Materials*, 2020, 13: e00400. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509520300723>
13. BUMANIS, Girts, et al. Technological properties of phosphogypsum binder obtained from fertilizer production waste. *Energy Procedia*, 2018, 147: 301-308. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610218302534>
14. GERALDO, Rodrigo H., et al. Calcination parameters on phosphogypsum waste recycling. *Construction and Building Materials*, 2020, 256: 119406. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820314112>

15. NIZEVIČIENĖ, Dalia, et al. The treatment of phosphogypsum with zeolite to use it in binding material. *Construction and Building Materials*, 2018, 180: 134-142. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818312923>
16. TAHER, Mahmoud Ahmed; AMINE, Adel Mohamed; DAMARANY, Bassam Khalaf. Physico-Chemical Properties of Ordinary Portland Cement Pastes after Partial Substitution of Gypsum with Thermally Treatment Phosphogypsum. *Advanced Journal of Chemistry-Section A*, 2020, 3.3: 301-317. <https://iranjournals.nlai.ir/handle/123456789/16709>
17. ZDAH, Ilham, et al. Temperature effect on phosphogypsum conversion into potassium fertilizer K₂SO₄ and portlandite. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2021, 6.2: 1-12. <https://link.springer.com/article/10.1007/s41204-021-00122-3>
18. SIVA, SANKAR REDDY T.; RUPESH, KUMAR D.; SUDARSANA, RAO H. A STUDY ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF PHOSPHOGYPSUM CONCRETE. 2010. <https://www.sid.ir/en/journal/ViewPaper.aspx?id=185514>
19. DEEPAK, S.; RAMESH, C.; SETHURAMAN, R. Experimental investigation on strength characteristics of concrete with phosphogypsum and FRP bars. *Int. Res. J. Eng. Technol.*, 2016, 3.3: 1146-9. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Experimental%20investigation%20on%20strength%20characteristics%20of%20concrete%20with%20phosphogypsum%20and%20FRP%20bars&publication_year=2016&author=S.%20Deepak&author=C.%20Ramesh&author=R.%20Sethuraman
20. GARG, Mridul; MINOCHA, A. K.; JAIN, Neeraj. Environment hazard mitigation of waste gypsum and chalk: Use in construction materials. *Construction and Building Materials*, 2011, 25.2: 944-949. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810003375>
21. KUMAR, S. Fly ash-lime-phosphogypsum cementitious binder: A new trend in bricks. *Materials and Structures*, 2000, 33.1: 59-64. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02481697>
22. GHAFORI, Nader; CHANG, Wen F. Investigation of phosphate mining waste for construction materials. *Journal of materials in civil engineering*, 1993, 5.2: 249-264. [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(1993\)5:2\(249\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0899-1561(1993)5:2(249))
23. MKADMINI HAMMI, Khaoula; HAMMI, Halim; HAMZAUI, Ahmed Hichem. Use of Mixture Design Approach for the Optimization and Performance of Cost-Effective Cementitious Quaternary System: Portland Cement–Fly Ash–Silica Fume–Phosphogypsum. *Chemistry Africa*, 2021, 1-14. <https://link.springer.com/article/10.1007/s42250-021-00262-8>
24. GAO, Yuxin, et al. Strength Development of Ternary System Portland Cement-Slag-Phosphogypsum. *DEStech Transactions on Engineering and Technology Research*, 2018, icaen. <https://www.dpi-proceedings.com/index.php/dtetr/article/view/29060>
25. NETO, José S. Andrade, et al. Influence of phosphogypsum purification with lime on the properties of cementitious matrices with and without plasticizer. *Construction and Building Materials*, 2021, 299: 123935. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821016950>
26. DEGIRMENCI, Nurhayat; OKUCU, Arzu; TURABI, Ayse. Application of phosphogypsum in soil stabilization. *Building and environment*, 2007, 42.9: 3393-3398. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360132306002265>

27. ZHOU, Jun, et al. Utilization of waste phosphogypsum to prepare non-fired bricks by a novel Hydration–Recrystallization process. *Construction and Building Materials*, 2012, 34: 114-119. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812001225>
28. GONG, Xiaoqiang, et al. Effects of phosphogypsum and calcined phosphogypsum content on the basic physical and mechanical properties of Portland cement mortar. *Journal of Testing and Evaluation*, 2019, 48.5: 3539-3549. https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/TESTEVAL/PAGES/JTE20180380.htm
29. ENNACIRI, Yassine; BETTACH, Mohammed. Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products. *Materials and manufacturing processes*, 2018, 33.16: 1727-1733 <https://doi.org/10.1080/10426914.2018.1476763>
30. DEĞIRMENCI, Nurhayat. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. *Construction and Building Materials*, 2008, 22.8: 1857-1862. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061807001274>
31. WAHAB, SM Abdel, et al. Application of Full Factorial Design to Improve Phosphogypsum Conversion Process to Calcium Carbonate. *Journal of Basic and Environmental Sciences*, 2017, 4: 339-350.
32. MOHAMMED, Feisal, et al. Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 497-507. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618309971?via%3DihubAYIBI>, Hanan, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum. *Journal of environmental management*, 2009, 90.8: 2377-2386. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.03.007>
33. ALAOUI-BELGHITI, H. EL, et al. Optimization of conditions to convert phosphogypsum into Ca (OH) 2 and Na2SO4. *Moroccan Journal of Chemistry*, 2020, 8.3: 8-3 (2020) 594-605. <https://revues.imist.ma/index.php/morjchem/article/view/19328>
34. Y. Ennaciri, M. Bettach, A. Cherrat, A. Zegzouti, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 1925–1933.
35. ENNACIRI, Yassine; EL ALAOUI-BELGHITI, Hanan; BETTACH, Mohammed. Comparative study of K2SO4 production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8.3: 2586-2596.
36. ENNACIRI, Yassine; BETTACH, Mohammed. Procedure to convert phosphogypsum waste into valuable products. *Materials and manufacturing processes*, 2018, 33.16: 1727-1733. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10426914.2018.1476763>
37. ZHAO, Yingliang, et al. Effect of sodium sulfate on the hydration and mechanical properties of lime-slag based eco-friendly binders. *Construction and Building Materials*, 2020, 250: 118603. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820306085>
38. WU, Meng, et al. The influence of chemical admixtures on the strength and hydration behavior of lime-based composite cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 2019, 103: 353-364. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894651930071X>
39. LAM, Nguyen Ngoc. A study on improvement of early-age strength of super sulfated cement using phosphogypsum. In: *CIGOS 2019, Innovation for Sustainable Infrastructure*. Springer, Singapore, 2020. p. 537-542. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-0802-8_84
40. GRANNEMAN, Sanne JC; LUBELLI, Barbara; VAN HEES, Rob PJ. Effect of mixed in crystallization modifiers on the resistance of lime mortar against NaCl and Na2SO4

- crystallization. *Construction and Building Materials*, 2019, 194: 62-70. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818326710>
41. MOGHADAM, Hajar Ahmadi; MIRZAEI, Ali. Comparing the effects of a retarder and accelerator on properties of gypsum building plaster. *Journal of Building Engineering*, 2020, 28: 101075. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710219315402>
 42. BALTAR, Leila Magalhães; BALTAR, Carlos Adolpho Magalhães; BENACHOUR, Mohand. Effect of carboxymethylcellulose on gypsum re-hydration process. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 125: 5-9. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751613001725?casa_token=9zO9yU5L248AAA-AA:lw6TIV3HMwWNmVizOafe2QFTVqXqF-w6Uzx81nJQBe8IP9dA1hHKWXHA69aFFTeZA0AaO0A6
 43. RIDGE, M. J.; SURKEVICIUS, H. Variations in the kinetics of setting of calcined gypsum. I. Effects of retarders and accelerators. *Journal of Applied Chemistry*, 1961, 11.11: 420-427. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5010111103>
 44. YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: An insight from its hydration process. *Construction and Building Materials*, 2011, 25.7: 3149-3157. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810006823>
 45. KONDRATIEVA, Nataliia, et al. Study of modified gypsum binder. *Construction and Building Materials*, 2017, 149: 535-542. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817310255>
 46. ZHAO, Haitao, et al. Effects of curing temperature and superabsorbent polymers on hydration of early-age cement paste containing a CaO-based expansive additive. *Materials and Structures*, 2019, 52.6: 1-11. <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-019-1407-0>
 47. POLAT, Rıza; DEMIRBOĞA, Ramazan; KHUSHEFATI, Waleed H. Effects of nano and micro size of CaO and MgO, nano-clay and expanded perlite aggregate on the autogenous shrinkage of mortar. *Construction and Building Materials*, 2015, 81: 268-275. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815001798>
 48. ZHAO, Haitao, et al. Mechanical properties and autogenous deformation behavior of early-age concrete containing pre-wetted ceramsite and CaO-based expansive agent. *Construction and Building Materials*, 2021, 267: 120992. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820329962>
 49. MO, Liwu, et al. Synergetic effects of curing temperature and hydration reactivity of MgO expansive agents on their hydration and expansion behaviours in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 2019, 207: 206-217. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819304453>
 50. ZHAO, Haitao, et al. Effects of CaO-based and MgO-based expansion agent, curing temperature and restraint degree on pore structure of early-age mortar. *Construction and Building Materials*, 2020, 257: 119572. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820315774>