

## Dūmų nusierinimo gipso dehidratacijos parametrų įtaka $\beta$ -pushidračio kalcio sulfato savybėms

J. Zajac, V. Leškevičienė

Kauno technologijos universitetas,  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva  
El. paštas [violeta.leskeviciene@ktu.lt](mailto:violeta.leskeviciene@ktu.lt)

**crossref** <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.60.2.1603>

Gauta 2012 m. kovo 5 d.; priimta spaudai 2012 m. kovo 15 d.

Tirta dūmų nusierinimo gipso (vadinamo dūmų gipsu) dehidratacijos sąlygų (temperatūros bei trukmės) įtaka  $\beta$ -pushidračio kalcio sulfato susidarymui, jo kristalų morfologijai bei savybėms. Naudotos gipsinės žaliavos ir gautos rišamosios medžiagos sudėtis bei savybės ištirtos instrumentinės ir cheminės analizės metodais. Nustatyta, kad  $\beta$ -pushidračio gipso susidarymo trukmė, didėjant dehidratacijos temperatūrai nuo 120 iki 160 °C, ilgėja. Gauto produkto SEM analizė rodo, kad  $\beta$ -pushidračio gipso kristalai, nepaisant dehidratacijos temperatūros, yra prizmių formos, išlaikantys dihidračio gipso kristalų formą. Dehidratacijos parametrai turi įtakos gautojo  $\beta$ -pushidračio gipso fizikinėms-mechaninėms savybėms. Aukštesnėje temperatūroje gauta gipsinė rišamoji medžiaga greičiau hidratuojasi ir iš jos suformuotų bandinių gniuždomasis stipris yra didesnis, nei iš gautos žemesnėje temperatūroje.

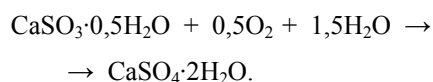
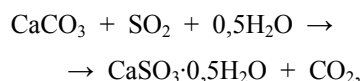
### Įvadas

Gipsinės rišamosios medžiagos ir jų gaminiai plačiai naudojami statybose. Šios medžiagos gaminamos iš gamtinių arba antrinių žaliavų (gamybos atliekų). Pagrindinis jų komponentas yra pushidratis gipsas  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , kuris užmaišytas su vandeniu rišasi ir kietėja.

Šiuo metu labai svarbūs yra aplinkosaugos klausimai, kuriuos sprendžiant tikslinga panaudoti sintetinį gipsą, kaip šalutinį produktą, susidarantį įvairiuose pramonės procesuose [1–4].

2001 m. Europos Komisija pristatė 2001/80/CE direktyvą, kurioje apribojo išmetamų į atmosferą  $\text{SO}_2$  ir  $\text{NO}_x$  dujų ir dulkių kiekį [5].

Jau XX a. antroje pusėje buvo sukurta iš šiluminių jėgainių išmetamų dujų nusierinimo technologija. Šiuolaikiniuose nusierinimo įrenginiuose  $\text{SO}_2$  reakcijos su  $\text{CaCO}_3$  arba  $\text{CaO}$  vyksta artimu stochiometriniam santykiui, todėl pagamintame produkte kalcio sulfato dihidrato yra ne mažiau kaip 95 % [6]:



Pastačius modernius dūmų nusierinimo įrenginius AB „Lietuvos elektrinė“ Elektrėnuose, joje galėtų būti pagaminta daug dūmų gipso – iki 450 000 t/metus [6]. Šis gipsas galėtų pakeisti natūralų gipsą, naudojamą Lietuvos, Latvijos ir Baltarusijos cemento gamyklose.

Išmetamųjų dujų nusierinimo gipse (toliau vadinama me dūmų gipse) daugiausia yra kalcio sulfato dihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kuris naudojamas kaip žaliava pushidratiniam gipsui gauti [7]. Jo panaudojimas betono blokelių gamyboje arba kaip priedo cemento gamyboje yra labai perspektyvus [8]. Tačiau dūmų nusierinimo gipso perdirbimas, atsižvelgiant į jo gamybos apimtis, yra nepakanamas [9].

Darbo tikslas – nustatyti dūmų gipso dehidratacijos temperatūros bei trukmės įtaką  $\beta$ -pushidračiui gipsui susidaryti, kristalų morfologijai bei fizikinėms ir mechaninėms savybėms.

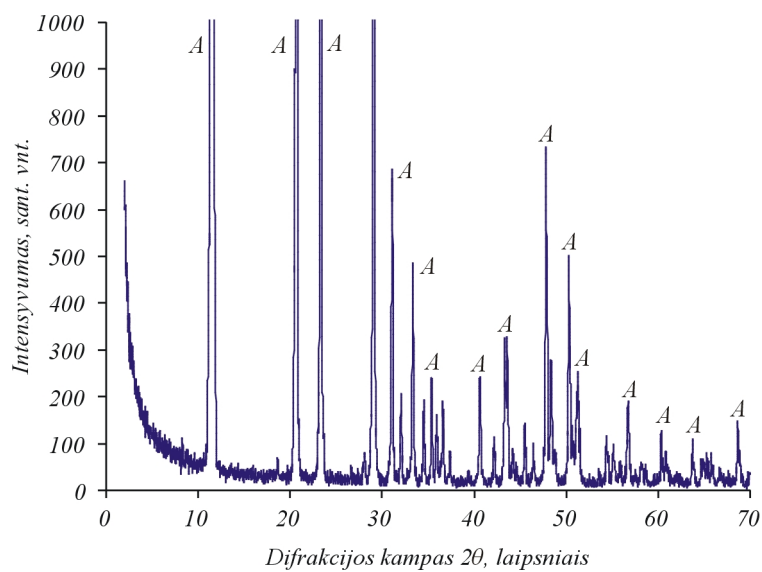
### Žaliavos ir tyrimų metodika

*Dūmų gipsas* buvo gautas iš Elektrėnų AB „Lietuvos elektrinė“. Jame  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kiekis – 97,90 %. Savitasis medžiagos paviršius 32,7 m<sup>2</sup>/kg. Atlikta dūmų gipso rentgenodifrakcinės spinduliuotės, vienalaikė terminė ir SEM analizės (1–3 pav.).

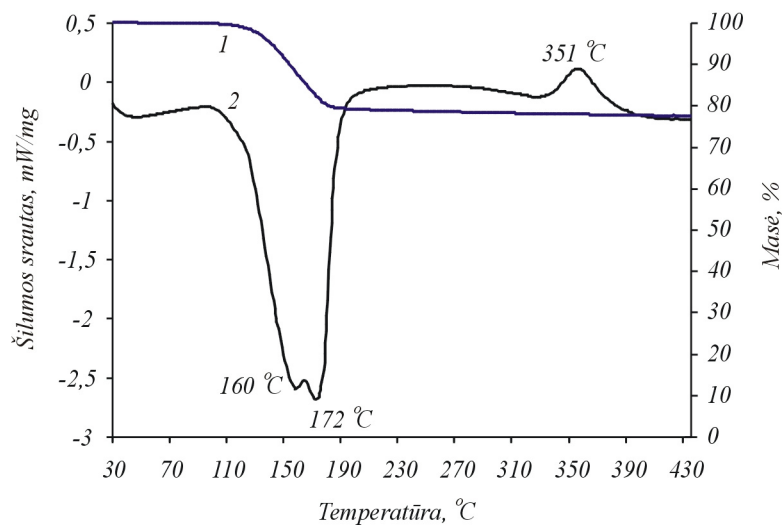
Kaip matyti rentgenodifrakcinės analizės kreivėje (1 pav.), visi gautieji rentgenodifrakciniai maksimumai būdingi tik vienam junginiui –kalcio sulfatui dihidratui –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [10].

Iš gautųjų terminės analizės kreivių (2 pav.) matyti, kad kylant temperatūrai didėja masės nuostoliai (TG kr.), esant 160 °C atsiskiria 1,5 molekules vandens, gaunamas pushidratis dūmų nusierinimo gipsas  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Esant 172 °C atsiskiria likusi pusė molekules vandens ir gaunamas dehidratuotas  $\beta$ - $\text{CaSO}_4$ . Esant 351 °C ši modifikacija pereina į tirpų anhidritą  $\beta$ - $\text{CaSO}_4$  [11].

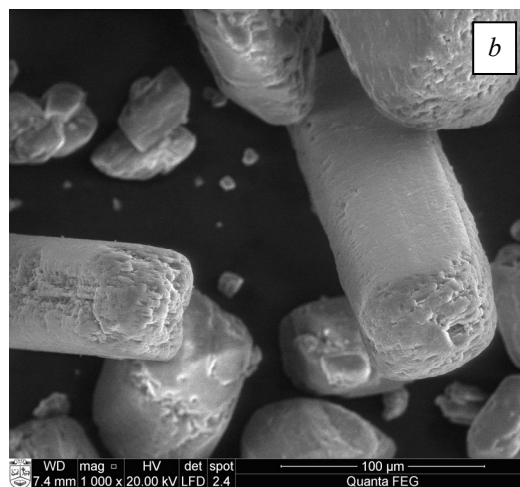
Dūmų gipso SEM nuotraukose (3 pav.) matyti, kad kalcio sulfato dihidrato kristalai yra užapvalintų prizmių formos iki 200  $\mu\text{m}$  dydžio.



1 pav. Dūmų nusierinimo gipso rentgenodifrakcinės analizės kreivė: A –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



2 pav. Dūmų nusierinimo gipso vienlaikės terminės analizės kreivės: 1 – TG, 2 – DSK



3 pav. Dūmų gipso kristalų SEM nuotrauka, esant skirtingiems didinimams: a – 500 kartų; b – 1 000 kartų

Rentgenodifrakcinės analizės tyrimai atlikti rentgeno difraktometru *DRON-2*, anodas varinis, filtras – nikelio. Medžiagos identifiukuotos naudojantis JCPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) duomenų baze [12].

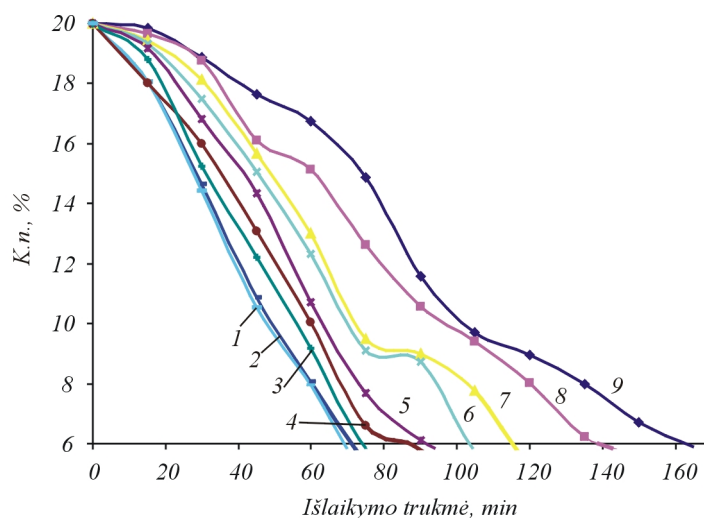
Skenuojanti elektroninė mikroskopinė analizė (SEM) atlikta mikroskopu *FEI QUANTA 200 FEG*.

Savitasis medžiagos paviršius nustatytas Bleino metodu (visiškai automatizuotu aparatu) [13].

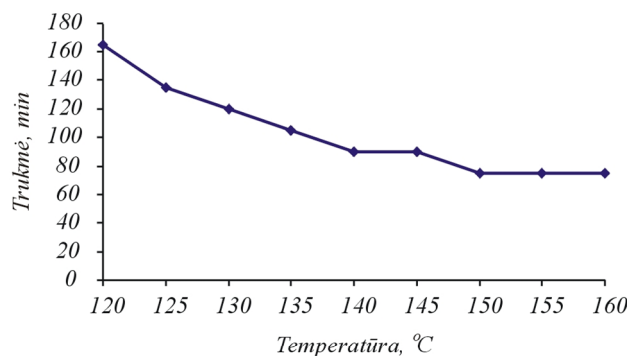
Hidratinio vandens kiekis (K.n.) nustatytas svorio metodu, medžiagą iškaitinus 400 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Gipsas dehidratuotas firmos Memmert vakuuminėje džiovykloje „Schwabach“ izoterminėje temperatūroje. Temperatūrų kitimo intervalas nuo 120 iki 160 °C. Kas 15 min iš džiovyklos numatytoje temperatūroje buvo išimamas mėginys ir įvertinamas  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dehidratacijos laipsnis, nustatant hidratinio vandens kiekį (K.n.).

Pushidračio dūmų gipso mechaninių savybių (gniuždomojo stiprio) nustatymui iš normalios konsistencijos gipso tešlos formuoti  $2 \times 2 \times 2$  cm kubeliai. Iki 7 parų bandiniai laikyti ore, po to  $50 \pm 2$  °C temperatūroje išdžiovinti iki pastovios masės. Bandiniai gniuždyti firmos ELE „AutoTest“ presu esant 0,4 kN/s apkrovimo greičiui. Rišimosi trukmės buvo nustatomos *Vicat* aparatu.



4 pav. Kaitinamo dūmų nusierinimo gipso masės nuostolių kreivės, esant skirtingai išlaikymo temperatūrai °C: 1 – 160; 2 – 155; 3 – 150; 4 – 145; 5 – 140; 6 – 135; 7 – 130; 8 – 125; 9 – 120



5 pav. β-pushidračio kalcio sulfato susidarymo trukmės priklausomumas nuo dehidratacijos temperatūros

## Rezultatai ir jų aptarimas

β-pushidračio gipsas gaunamas dihidratų gipsą kaitinant atmosferos slėgyje 120–160 °C temperatūroje [11, 14]. Terminiškai apdorojamas dihidratis kalcio sulfatas skyla:



Tyrimų pradžioje nustatyta kalcio sulfato dihidrato dehidratacijos temperatūros ir išlaikymo trukmės įtaka β-pushidračio kalcio sulfato susidarymui. Bandymai atlikti esant 120, 125, 130, 135, 140, 145, 150 ir 160 °C temperatūroms. Apie dehidratacijos proceso eigą sprendėme mėginyje nustatydami hidratinio vandens kiekį tam tikrais laiko intervalais. Teoriškai  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hidratinio vandens (K.n.) yra 20,9 %, o  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – 6,2 % [14]. Gauti tyrimų rezultatai parodyti 4 ir 5 paveiksluose. Kaip matome, dehidratacijos temperatūrai didėjant β-pushidračio gipso susidarymas greitėja. Gautuose produktuose hidratinio vandens kiekis kito nuo 6,0 iki 6,25 %. Tai leidžia teigti, kad susidaręs reakcijos produktas yra pushidračio kalcio sulfatas.

Rentgenodifrakcinės analizės rezultatai tai patvirtina. Visų gautų β-pushidračio gipso bandinių rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės yra identiškos 6 paveiksle parodytai kreivei. Joje užfiksuoti difrakciniai maksimumai, būdingi pushidračiui kalcio sulfatui [12].

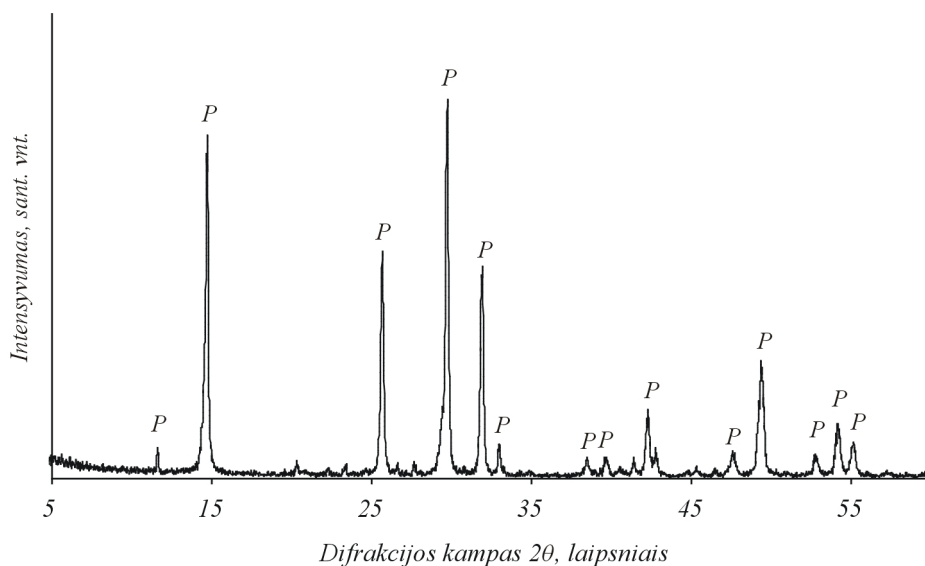
Žinoma, kad gipsinės rišamosios medžiagos savybės priklauso nuo pushidračio kalcio sulfato hidratacijos sąveikoje su vandeniu:



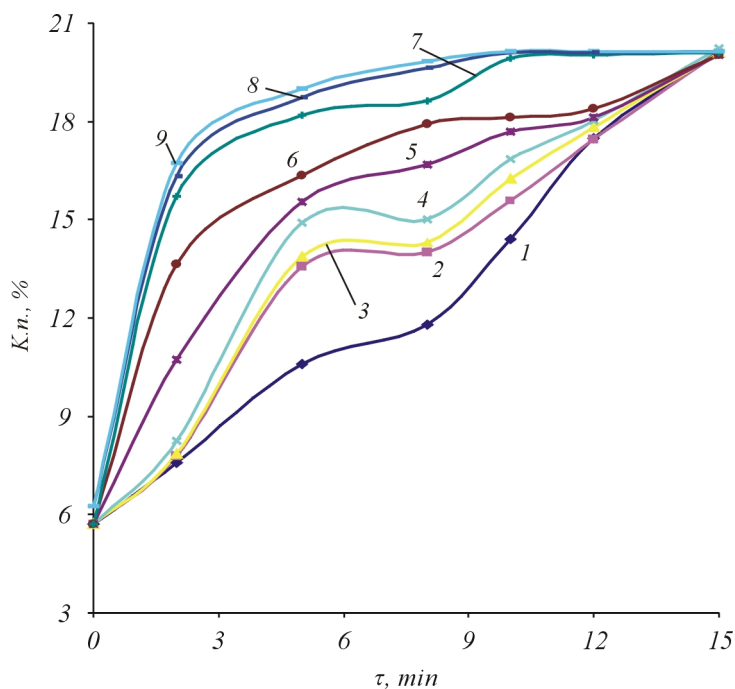
Gauto β-pushidračio gipso hidratacijos proceso tyrimų rezultatai rodo (7 pav.), kad skirtingose temperatūrose gautas β-pushidračio kalcio sulfatas hidratuojasi skirtingu

greičiu. Aukščiausioje temperatūroje (160 °C) dehidratuota medžiaga visiskai susihidratuoja per 10 min, žemiausioje temperatūroje (120 °C) – per 15 min.

Atlikus hidratacijos kinetikos tyrimus galima teigti, kad 120–160 °C temperatūroje susidaręs  $\beta$ -pushidratis dūmų gipsas visiškai susihidratuoja jau po 15 minučių.



**6 pav.** Gauto pushidračio gipso rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Žymenys: *P* – pushidratis kalcio sulfatas

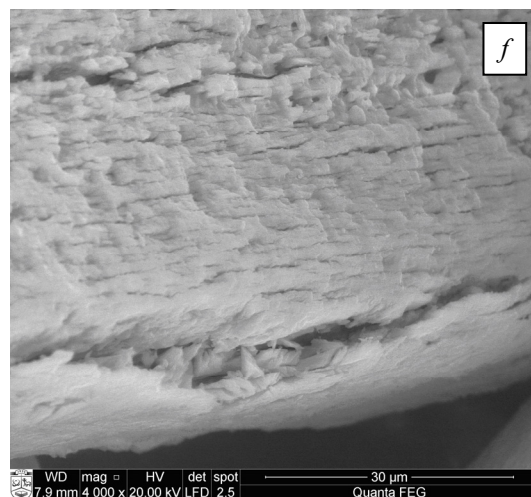
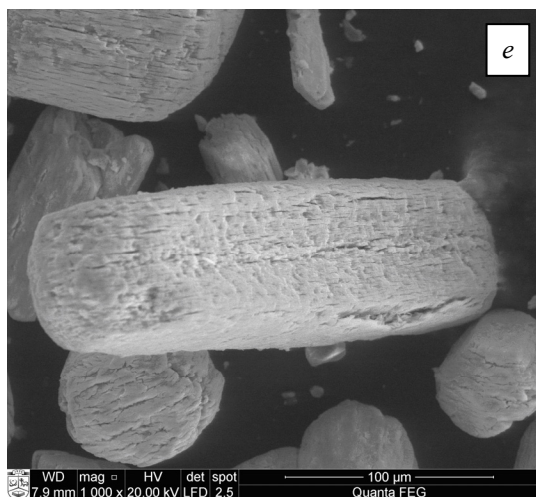
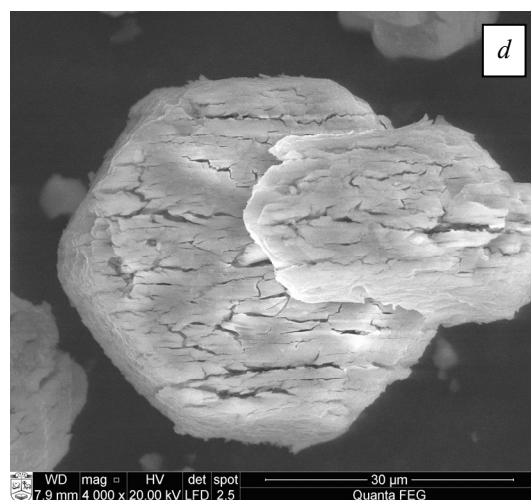
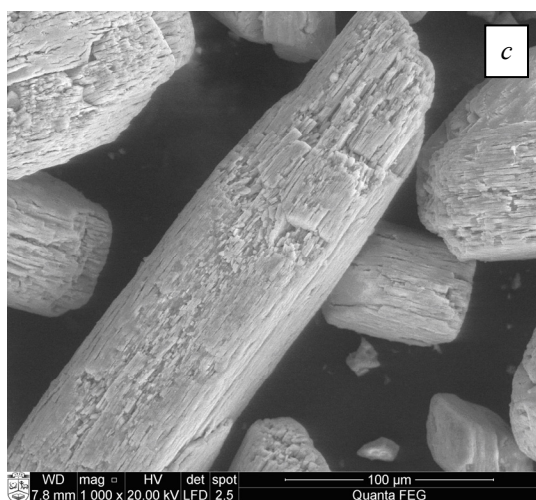
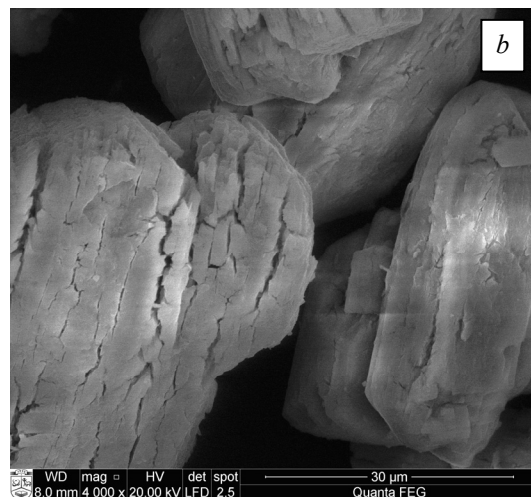


**7 pav.**  $\beta$ -pushidračio dūmų gipso, gauto skirtingose temperatūrose, hidratacijos kreivės: 1 – 120; 2 – 125; 3 – 130; 4 – 135; 5 – 140; 6 – 145; 7 – 150; 8 – 155; 9 – 160 °C

Gauto pushidračio gipso SEM nuotraukose (8 pav.) matyti, kad vyrauja pushidračiui kalcio sulfatui būdingi prizmių formos kristalai [15]. Lyginant šių kristalų struktūrą su žaliavos (dihidračio kalcio sulfato) kristalais, parodytais 3 paveikslo SEM nuotraukose, matyti plyšiai,

kurie, manoma, atsiranda dihidračio gipso dehidratacijos metu iš kristalų pasišalinant vandeniui (garams). Kai kurios kristalinės gardelės supleišėja ir disperguoja [16, 17].





**8 pav.**  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, gauto skirtingose dehidracijos temperatūrose, kristalų SEM nuotraukos esant skirtingam didinimui: *a, b* – 120 °C; *c, d* – 140 °C; *e, f* – 160 °C

SEM analizė parodė, kad  $\beta$ -pushidračio gipso kristalai, nepaisant dehidracijos temperatūros, yra prizmių formos, išlaikantys dihidračio gipso kristalų formą [17]. Didėjant dūmų gipso dehidracijos temperatūrai, gauto pushidračio gipso savitasis paviršius mažėja, jo užmaišymui reikalingas vandens kiekis (V / G) taip pat mažėja, o sukietėjusių bandinių tankis nežymiai didėja. Dėl minė-

tų priežasčių didėjant dehidracijos temperatūrai sausų bandinių gniuždomasis stipris po 2 h taip pat nežymiai padidėja tik nuo 7,3 (kai 120 °C) iki 7,7 MPa (kai 160 °C) (lent.). Padidėjusi dehidracijos temperatūra labiau veikia sausų bandinių gniuždomąjį stiprį. Didžiausias sausų bandinių stipris gniuždant siekė 19 MPa, esant 160 °C dehidracijos temperatūrai.

**Lentelė.**  $\beta$ -pushhidračio gipso, pagaminto iš dūmų gipso, bandinių fizikinės ir mechaninės savybės

| Bandymo nr. | Dehidracijos temperatūra, °C | V / G | $S_{sav}$ , m <sup>2</sup> /kg | Rišimosi trukmė, min |             | Gniuždomasis stipris, MPa |       | Tankis, kg/m <sup>3</sup> |
|-------------|------------------------------|-------|--------------------------------|----------------------|-------------|---------------------------|-------|---------------------------|
|             |                              |       |                                | pradžia              | pabaiga     | po 2 h                    | sausų |                           |
| 1           | 120                          | 0,66  | 74,5                           | 4 <u>30</u>          | 5 <u>39</u> | 7,3                       | 12,1  | 1126                      |
| 2           | 130                          | 0,66  | 69,8                           | 5 <u>30</u>          | 6 <u>28</u> | 7,4                       | 14,8  | 1127                      |
| 3           | 140                          | 0,64  | 67,2                           | 5 <u>44</u>          | 6 <u>35</u> | 7,5                       | 16,2  | 1136                      |
| 4           | 150                          | 0,62  | 61,2                           | 6 <u>20</u>          | 7 <u>12</u> | 7,5                       | 18,1  | 1143                      |
| 5           | 160                          | 0,62  | 50,0                           | 8 <u>32</u>          | 9 <u>30</u> | 7,7                       | 19,4  | 1193                      |

## Išvados

1. Apibendrinant tyrimų duomenis matyti, kad dehidratuojant dūmų gipsą 120–160 °C temperatūrų intervale, galima gauti  $\beta$ -pushhidratų gipsą, kuris per 15 min visiškai hidratuojasi. Toks  $\beta$ -pushhidratis gipsas (gipsinis rišiklis) pagal LST EN 13279-1 standartą atitinka A1 grupę, t. y. gipso rišiklius, skirtus naudoti tiesiogiai arba tolesnei gamybai.
2. SEM analizės tyrimais nustatyta, kad  $\beta$ -pushhidračio gipso kristalai, nepaisant dehidracijos temperatūros, yra prizmių formos, išlaikantys dihidračio gipso kristalų formą. Dehidracijos vandeniui garų pavaldalo pasiūalinant iš kristalinės gardelės kai kurie kristalai supleišėja ir disperguoja.

## Literatūra

1. **Leškevičienė V., Nizevičienė D., Valančius Z.** // Cheminė technologija. 2000. Nr. 1 (14). P. 10–16.
2. **Rimkevičius M.** Gipscementis iš mechanškai aktyvuoto ekstrakcinio pushhidratinio fosfogipso (daktaro disertacijos santrauka). Vilnius, 2003.
3. **Česnienė J.** // Cheminė technologija. 1998. Nr. 2 (8). P. 17–22.
4. **Mandeikytė N., Rumša R., Urbonas L.** // Cheminė technologija. 2002. Nr. 2 (23). P. 19–24.
5. **Koukousas N., Vasilatos C.** // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2008. Vol. 83. P. 20–12. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1770>
6. **Šležas R.** // Cheminė technologija. 2004. Nr. 3 (33). P. 6–9.
7. **Yang L. C.** // Sci China Ser E-Tech Sci. 2009. Vol. 52(9). P. 2688–2694. <http://dx.doi.org/10.1007/s11431-009-0254-6>
8. **Shock S., Noggle J., Bloom N., Lisa Y.** // Environ.Sci. Technol. 2009. Vol. 43. P. 2282–2287. <http://dx.doi.org/10.1021/es802872n>
9. **Zhuoxian S., Baohoung G., Hailu F., Liuchun Y.** // J. Am. Ceram. Soc. 2009. Vol. 92(12). P. 2894–2899. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03330.x>

10. **Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A.** Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė. UAB „Vita Litera“, Kaunas 2007.
11. **Martusevičius M., Kaminskas R., Mituzas J.** Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas, 2002.
12. PDF – 2 International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073–3273 USA.
13. LST EN 196-6. Cemento bandymo metodai. 6-oji dalis. Smulkumo nustatymas.
14. **Tesarek P., Drchalova J., Kolisko J., Rovnanikova P., Cerny R.** Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties // Construction and Building Materials. 2007. Vol. 21(7). P. 1500–1509. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.05.009>
15. **Singh N. B., Middendorf B.** // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2007. Vol. 53(1). P. 57–77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrw.2007.01.002>

J. Zajac, V. Leškevičienė

## THE INFLUENCE OF FGD GYPSUM DEHYDRATION PARAMETERS ON $\beta$ -HEMIHYDRATE CALCIUM SULFATE PROPERTIES

## Summary

In this research, the influence of flue gas desulphurization gypsum (known as smoke gypsum) dehydration conditions (temperature and duration) on the  $\beta$ -hemihydrate calcium sulfate formation, the crystal morphology and properties was investigated. The used raw materials and the obtained gypsum binder properties were studied by chemical analysis and instrumental methods.  $\beta$ -Hemihydrate gypsum formation was found to accelerate with increasing the dehydration at 120–160 °C a temperature ranging within. The SEM analysis of the obtained product showed that prismatic crystals of calcium sulphate hemihydrate had been formed. The crystal size influenced the physical-mechanical properties of  $\beta$ -hemihydrate gypsum. At higher temperatures, the obtained gypsum binder hydrated faster, and formatted samples of compressive strength was greater than that derived at lower temperatures.