

Mikrobangų panaudojimo gipso dehidratacijai galimybių tyrimas

D. Kasparaitė, L. Lukošėnkinaitė, Z. Valančius, N. Kybartienė, V. Leškevičienė

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas zenonas.valancius@ktu.lt*

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.63.1.4518>

Gauta 2013 m. sausio 15 d.; priimta spaudai 2013 m. kovo 8 d.

Tirta galimybė, naudojant mikrobangas (buitinę mikrobangų krosnelę), atlikti dihidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dehidrataciją iki β -pushidračio gipso ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Dėl mikrobangų poveikio termiškai apdorojant reagentinį gipsą ir fosfogipsą, stebėta, ar įmanoma sudaryti sąlygas, kad iš dihidračio gipso atsikiltų pusantros molekulės vandens ir gautume pushidratą gipsą, turintį rišamųjų savybių.

Dihidračio gipso dehidratacija vykdyta 100, 300, 450 ir 600 W galios režimais buitinėje mikrobangų krosnelėje SAMSUNG. Dehidratacijos kinetika tirta tam tikrais laiko tarpais iš trijų skirtingų krosnelės vietų paimant po 3 g dehidratuojamos medžiagos ir nustatant kaitinimo nuostolius 400 °C temperatūroje.

Tyrimais nustatyta, kad, parinkus atitinkamus mikrobangų krosnelės parametrus (galingumą) ir terminio apdorojimo parametrus (temperatūrą ir trukmę), galima $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehidratuoti iki $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Gautos gipsinės rišamosios medžiagos savybės priklauso nuo gipso žaliavos. Iš reagentinio gipso gautos rišamosios medžiagos rišimosi pradžia 18 min, rišimosi pabaiga 28 min, o gniuždymo stipris po 2 h siekia 5,5 MPa, o iš fosfogipso – atitinkamai 25 min ir 37 min bei 1,6 MPa.

Įvadas

Energijos poreikis gaminant įvairias rišamąsias medžiagas iš esmės skiriasi. Žaliavos kilmė turi įtaką produkcijos energiniam naudingumui. Efektyviausios pagal kilmę energinio naudingumo ir aplinkosaugos požiūriu yra mineralinės medžiagos, ypač jeigu jos pagamintos iš technogeninių neorganinių atliekų [1]. Portlandcementis yra pati populiariausia ir dažniausiai naudojama statybinė medžiaga. Tačiau cemento pramonė yra viena labiausiai energijai imlių pramonės šakų. Gaminant cemento klinkerį šlapiuoju būdu, šilumos sąnaudos būna 5000–6700 kJ/kg, degant sausų miltelių įkrovą, – 3100–4400 kJ/kg. Didelės energijos sąnaudos verčia ieškoti pigesnių statybinių rišamųjų medžiagų, pvz., gaminti statybinį gipsą. Gaminant statybinį gipsą tradiciniais metodais, sunaudojama apie 100 kJ/kg šiluminės energijos. Geriausi rezultatai energiniu ir ekologiniu požiūriu gauti naudojant atliekinę žaliavą – pramoninį fosfogipsą. Jam perdirbti sunaudotos energijos sąnaudos yra kelis kartus mažesnės negu gaminant kitas analogiškos paskirties ir savybių sienines medžiagas [1, 2].

Gipsinių rišamųjų medžiagų (GRM) gamybos pagrindinė žaliava yra gamtinis dihidratis gipsas. Lietuvoje gamtinio dihidračio gipso, tinkamo gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai, nėra. Jį galima būtų pakeisti dihidračiu fosfogipsu, kuris susidaro fosforo rūgšties gamybos metu, skaidant fosfatines žaliavas sieros ir fosforo rūgštimis. Yra keli dihidračio gipso perdirbimo į pushidratą gipsą būdai: 1) gipso dehidratacija sočiųjų vandens garų aplinkoje arba virimas druskų aplinkoje [3, 4]; 2) gipso kaitinimas 100–160 °C temperatūroje oro aplinkoje [5, 6]. Dehidratacijos procesas rodo, kad

medžiagai reikia suteikti tokį šilumos kiekį, kad atsikiltų 1,5 molekulės vandens.

Vis plačiau mikrobangos naudojamos įvairioms technologinėms operacijoms: nutekamųjų vandenų dumblo džiovinimui [4], neorganinių medžiagų sintezei [7], kristalų susidarymo greičiui reguliuoti [8] ir kt., pagreitininti

Yra sukurta įvairių konstrukcijų mikrobangų krosnelių (net pramoniniai aparatai), kuriose vykdoma ne tik skystų medžiagų terminis apdorojimas, bet ir įvairios sintezės, kuriose mikrobangos atlieka skirtingas funkcijas [9, 10].

Mikrobangų krosnelės veikimo pagrindą sudaro viduje sklindančios mikrobangos. Aukštos įtampos maitinamas magnetronas kuria mikrobangas. Mikrobangos prasiskverbia pro mikrobangų krosnelėje esantį indą su medžiaga, bet neįveikia metalinio krosnelės korpuso. Jos priverčia vandens molekules maiste virpėti. Dėl vandens molekulių poliarizacijos išsiskiria šiluma, todėl maistas sušyla. Kadangi bangos krosnelės viduje sklinda atsispindėdamos nuo sienelių įvairiomis kryptimis, šildomas bandinys yra sukamas, todėl maistas sušyla tolygiai.

Jei maistas sušyla dėl mikrobangų sukulto vandens molekulių virpėjimo, tai gali būti, kad šios bangos sukels ir gipso kristale esančių vandens molekulių virpėjimą, vyks jų poliarizacija, dėl ko gipsas dehidratuos.

Literatūroje apie mikrobangų naudojimą gipsinių medžiagų ir dirbinių gamyboje randama mažai duomenų. Kiek daugiau tyrimų šioje srityje atlieka Indijos tyrėjai. Jie mikrobangas bandė panaudoti ne tik gipso dehidratacijai vykdyti [10, 11], bet ir plonasiemens gipsiniams dirbiniams džiovinti. Tačiau duomenys yra nekonkretūs, kartais ir prieštaringi.

Šio darbo tikslas – ištirti dihidračio gipso dehidrataciją, naudojant mikrobangas.

Medžiagos ir tyrimų metodika

Medžiagos

Reagentinis dihidratis gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kurio grynumas 99,97 %.

Reagentinis pushidratis gipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, kurio grynumas 99,98 %.

Dihidratis fosfogipsas, susidaręs AB „Lifosa“, gaminant fosforo rūgštį iš Kirovsko apatitų. Fosfogipsas buvo paimtas iš atliekų kalno Kėdainiuose, išdžiovintas ir papildomai neapdorotas. Fosfogipso cheminė sudėtis, remiantis AB „Lifosa“ duomenimis, pateikta 1 lentelėje.

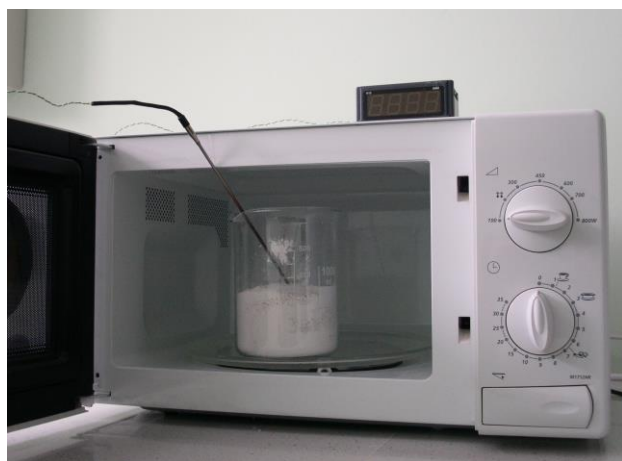
1 lentelė. Dihidračio fosfogipso cheminė sudėtis, %

CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F	Kiti
37,63	0,03	48,89	2,39	0,53	0,26	0,15	0,27	0,04	0,04	9,77

Tyrimo metodika

Reagentinio dihidračio gipso ir dihidračio fosfogipso **dehidratacijos procesas** buvo vykdytas jį termiškai apdorojant buitinėje 0,8 kW galingumo mikrobangų krosnelėje *SAMSUNG* (1 pav.).

Bangų intervalas visose krosnelėse paprastai 2,450 GHz. Šių dažnių bangas gerai sugeria vanduo. Tačiau tokio dažnio bangas dauguma plastikų, stiklas ir keramika praleidžia. Tik plastikinis indas turi būti atsparus karščiui. Mikrobangos prasiskverbia pro mikrobangų krosnelėje esantį indą, bet neįveikia metalinio krosnelės korpuso, nes metalas atspindi radijo bangas.



1 pav. Gipso dehidratacija ir temperatūros matavimas mikrobangų krosnelėje

Dihidračio gipso bandiniai po 300 g buvo supilti į termiškai atsparaus stiklo indus, įdėti į mikrobangę ir paveikti mikrobangomis 100–600 W galios intervale. Po apdorojimo bandiniai buvo pernešti į eksikatorių, o jiems ataušus nustatytos įvairios savybės: hidratinio vandens kiekis, savitasis paviršiaus plotas, fizikinės mechaninės savybės, granulimetrinė sudėtis.

Hidratinio vandens kiekis nustatytas iškaitinus medžiagą 400 °C temperatūroje iki pastovios masės.

Dehidratacijos laipsnis buvo nustatytas tam tikrais laiko tarpais iš trijų skirtingų vietų paimant po 3 g dehidratuojamos medžiagos pavyzdžius ir nustatant juose hidratinio vandens kiekį.

Savitasis paviršiaus plotas nustatytas elektroniniu *Blein* prietaisu.

Fizikinės-mechaninės savybės (normalios tešlos konsistencijos V/G, rišimosi trukmė, gniuždomasis stipris) nustatytos pagal standartinę gipsinių rišamųjų medžiagų metodiką GOST 23789-79, išskyrus tai, kad suformuoti 2×2×2 cm dydžio bandiniai.

Bandinių gniuždomasis stipris nustatytas ELE Autotest presu. Maksimali jėga – 10 kN. Bandiniai gniuždyti esant 0,4 kN/s apkrovimo greičiui.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta difraktometru *DRON-6*. Naudota: CuK_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02°, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa – $U_a = 30$ kV, srovės stiprumas – $I = 20$ mA. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės matavimų tikslumas – $2\theta = 0,01^\circ$. Medžiagos identifiukuotos naudojantis JCPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) duomenų baze.

Dalelių dydis ir jų pasiskirstymas (granulimetrinė sudėtis) nustatytas granulimetru *CILAS 1090 DRY*.

Rezultatai ir jų aptarimas

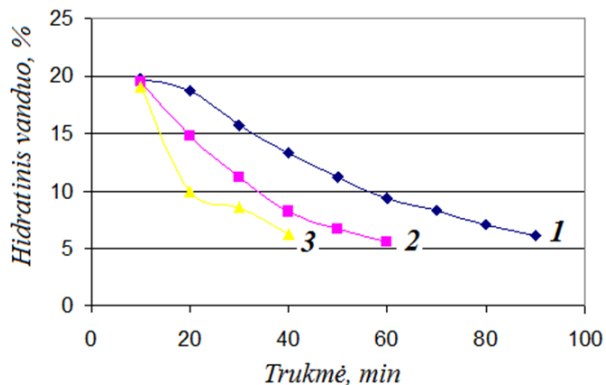
Norint planingai vykdyti bet koki technologinį procesą, būtina visų technologinių parametrų registracija ir reguliavimo galimybė. Naudota buitinė mikrobangų krosnelė *SAMSUNG* turi tik galios ir trukmės reguliavimą, tačiau temperatūra nematuojama. Todėl dehidratacijos proceso metu medžiagos vidiniuose sluoksniuose susidariusi medžiagos temperatūra buvo matuojama termopora (1 pav.).

Literatūroje teigiama, kad mikrobangų krosnelėje temperatūra niekada neviršija 100 °C temperatūros, tad indams negresia nei išsilydyti, nei susprogti. Tačiau taip yra tada, kai šildoma skysta terpė. Mes apdorojome kietą medžiagą su palyginti nedidelių laisvosios ir surištosios drėgmės kiekiu (suminis drėgnis ne didesnis kaip 40 %). Todėl specialūs indai, naudojami maistui šildyti, netinka.

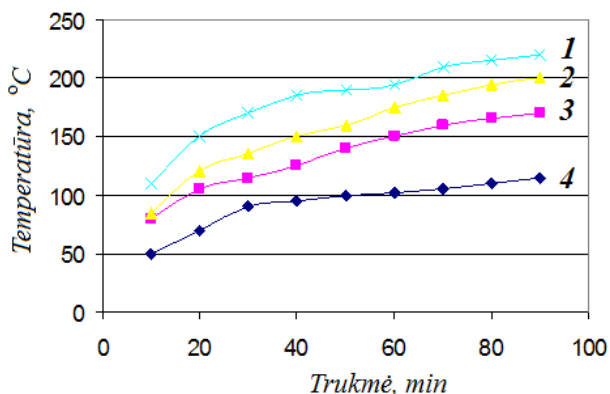
Šio etapo tyrimo tikslas buvo nustatyti mikrobangų krosnelės galios įtaką dehidratacijai, t. y. kaip greitai prie tam tikros galios įvyksta visa dihidračio gipso dehidratacija iki pushidračio gipso. Dehidratacija vykdyta 100, 300, 450 ir 600 W galios režimais.

Dihidračio gipso dehidratacija iki pushidračio gipso buvo vykdyta žemų temperatūrų intervale (110–160 °C). Tiriant reagentinio gipso dehidratacijos kinetiką, jį apdorojant skirtingo galingumo mikrobangomis (2 pav.), kartu buvo stebimas ir temperatūros kitimas bandiniuose (3 pav.).

Gauti rezultatai (3 pav.) rodo, kad 100 W galios režimu apdorojant medžiagą joje temperatūra aukščiau nei 110 °C nepakilo net per 1,5 h, todėl dehidratacijos tyrimo šiuo režimu atsisakyta.



2 pav. Reagentinio gipso dehidratacijos kinetika, jį apdorojant skirtingo galingumo mikrobangomis.
1 – 300 W, 2 – 450 W, 3 – 600 W

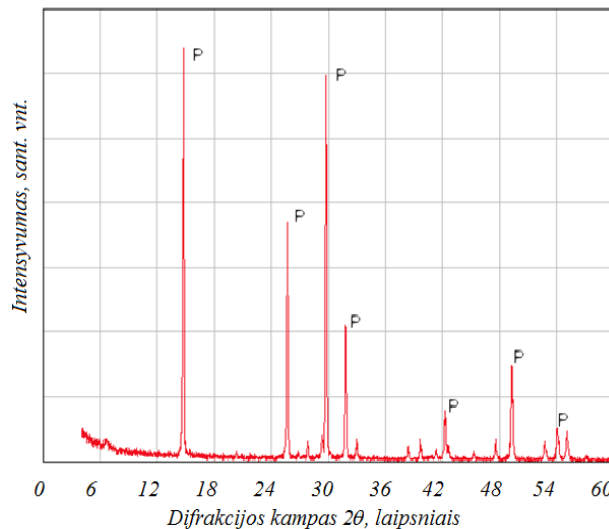


3 pav. Temperatūros kitimas dehidratuojamame reagentiniame gipse, jį apdorojant skirtingo galingumo mikrobangomis.
1 – 600 W, 2 – 450 W, 3 – 300 W, 4 – 100 W

Palyginus dehidratacijos ir temperatūros kitimo duomenis (2 ir 3 pav.), galima teigti, kad dihidračio gipso dehidratacija iki pushidračio gipso priklauso nuo galios. Kuo didesnė galia, tuo greičiau įvyksta visiška dehidratacija: esant 600 W galios režimui, dihidratis gipsas dehidratuoja jau per 30 min, o 300 W režimu dehidratuoti reikia 90 min. Pastebėta, kad praktiškai dihidračio gipso dehidratacija iki pushidračio gipso baigiasi tada, kai dehidratuojamos medžiagos temperatūra pasiekia 160 °C. Kuo greičiau pasiekiamas ši temperatūra, tuo greičiau įvyksta visiška dehidratacija. Palyginti trumpa dehidratacijos trukmė rodo, kad ir sąnaudos šiam procesui yra gerokai mažesnės nei dehidrataciją vykdant įprastiniu būdu – apdorojant konvekciniame krosnelėje (džiovykloje) [1, 2]. Mūsų nagrinėtos mikrobangų krosnelės ir apdorotos medžiagos kiekio atžvilgiu apskaičiuotos energijos sąnaudos siekia 410 kJ/kg, o 2 kW galingumo laboratorinėje konvekciniame džiovykloje – daugiau kaip 10 000 kJ/kg.

Kitame darbų etape buvo tirtos gauto produkto fizikinės mechaninės savybės.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės duomenys rodo, kad gautas produktas yra pushidratis gipsas (4 pav.). Rentgenogramos yra identiškos pateiktajai, nepaisant to, ar ji gauta iš reagentinio gipso ar iš fosfogipso.



4 pav. Iš reagentinio dihidračio gipso dėl mikrobangų poveikio gauto pushidračio gipso rentgenodifrakcinės analizės kreivė (P – pushidratis gipsas)

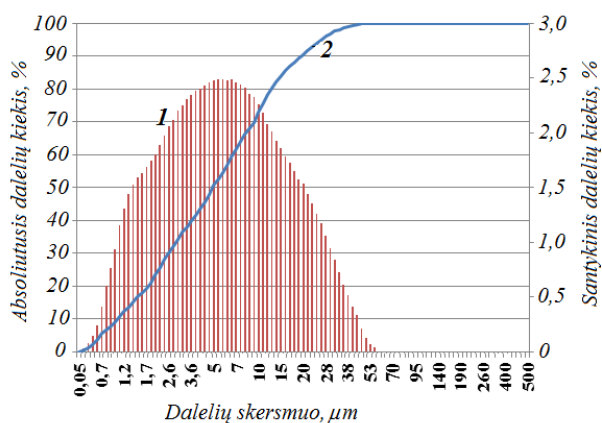
Siekiant ištirti dihidračio gipso dehidratacijos iki pushidračio gipso mikrobangomis mechanizmą, nustatyta tiek žaliavos, tiek ir dehidratacijos produktų dalelių dydis ir jų pasiskirstymas. Gauti rezultatai (5, 6, 7 ir 8 pav.) rodo, kad tiek žaliavos, tiek ir produkto dalelių dydžiai yra artimi.

Reagentiniame dihidratiniame gipse (5 pav.) apie 70 % yra dalelių, kurių skersmuo – iki 10 μm (5 pav., 2 kr.), o didžiausias kiekis (2,5 %) yra dalelių, kurių skersmuo – apie 7 μm (5 pav., 1 kr.). Analogiškai dalelės pasiskirsto ir po terminio apdorojimo mikrobangomis (6 pav.).

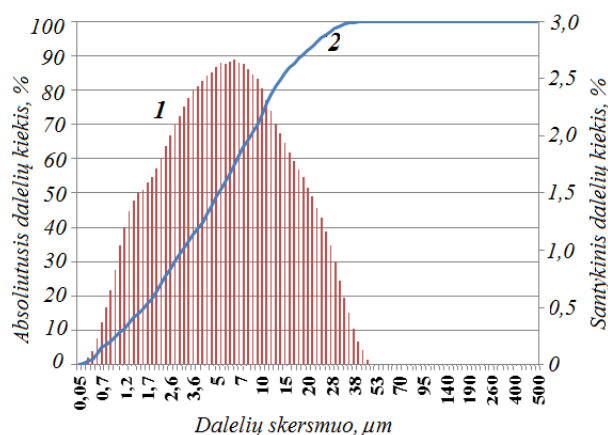
Dihidračio fosfogipso dalelės buvo gerokai stambesnės. Dihidratiniame fosfogipse (7 pav.) apie 80 % yra dalelių, kurių skersmuo – iki 140 μm (7 pav., 2 kr.), o didžiausias kiekis (1,8 %) yra dalelių, kurių skersmuo – apie 95 μm (7 pav., 1 kr.). Tačiau jame yra ir gerokai stambesnių dalelių (500 μm), kurios sudaro 0,8 %.

Iš tokios žaliavos gauto pushidračio fosfogipso dalelių pasiskirstymas toks (8 pav.): apie 80 % yra dalelių, kurių skersmuo – iki 90 μm (8 pav., 2 kr.), o didžiausias 2,5 % kiekis yra dalelių, kurių skersmuo – apie 70 μm (8 pav., 1 kr.).

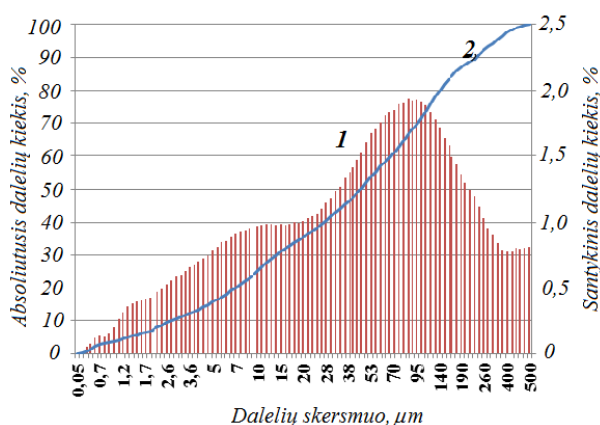
Čia taip pat stebimas geroki mažesnis didesnių dalelių kiekis (260 μm, 0,25 %). Tai rodo, kad vykstant fosfogipso dehidratacijai dalelės gali skilti. Priežastis – plėvelės, gaubiančios dihidračio fosfogipso kristalus [12].



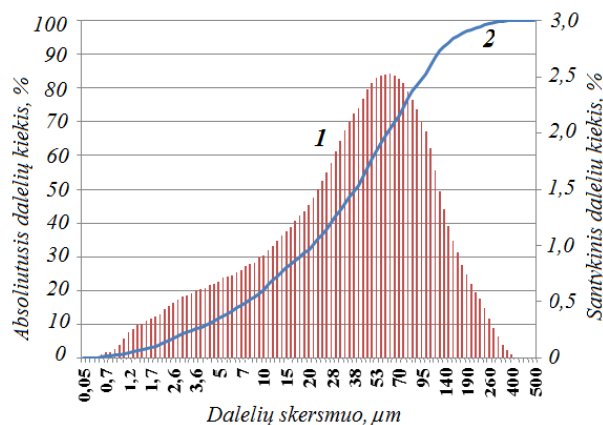
5 pav. Reagentinio dihidračio gipso dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis



6 pav. Pushidračio gipso, gauto reagentinį gipsą apdorojus 450 W galios mikrobangomis, dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis



7 pav. Dihidračio fosfogipso dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis



8 pav. Pushidračio fosfogipso, gauto dihidratų fosfogipsą apdorojus 450 W galios mikrobangomis, dalelių integralinis (1 kr.) ir diferencinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal skersmenis

Šiuos duomenis patvirtina ir medžiagų savitojo paviršiaus ploto matavimai. Reagentinio dihidračio gipso savitasis paviršiaus plotas buvo 550–560 m²/kg, o po apdorojimo pasikeitė 580–590 m²/kg. Analogiškai fosfogipso 95–100 m²/kg, o jį paveikus mikrobangomis – 105–110 m²/kg.

Ar dėl mikrobangų poveikio gaunamas statybinis gipsas tinkamas naudoti, rodo jo fizikinės mechaninės savybės, pateiktos 2 lentelėje.

Lentelėje pateikti duomenys rodo, kad gauti produktai turi rišamųjų savybių. Iš reagentinio gipso gautos rišamosios medžiagos rišimosi pradžia yra 18 min, rišimosi pabaiga yra 28 min., o iš fosfogipso – atitinkamai 25 min ir 37 min. Taigi medžiagų rišimosi trukmė gana trumpa, būdinga gipsinėms rišamosioms medžiagoms. Vandens poreikis normalios tešlos konsistencijai gauti ir gniuždymo stipris po 2 h kietėjimo atitinka literatūros duomenis [5].

2 lentelė. Produkto fizikinės savybės

Produktas iš	V/G	Rišimosi trukmė, min		Savitasis paviršiaus plotas S_{sav} , m ² /kg	Gniuždymo stipris R_{gn} , MPa	
		pradžia	pabaiga		Po 2 h kietėjimo	Sausų bandinių
reagentinio gipso	0,61	18	28	580	5,5	10,8
fosfogipso	0,73	25	37	110	1,6	6,0
reagentinis pushidratas gipsas*	0,57	5	10	300	3,2	11,2

* – iš AB Labochema gautas reagentinis pushidratas, papildomai mikrobangomis neapdorotas

Apibendrinant atliktų tyrimų rezultatus galima teigti, kad mikrobangų krosnelėse galima vykdyti dihidračio gipso dehidrataciją iki pushidračio gipso.

Išvados

1. Parinkus atitinkamus mikrobangų krosnelės parametrus galima palyginti greitai dehidratuoti dihidratų gipsą iki pushidračio gipso: esant 300 W galios režimui dehidratacija įvyksta per 90 min, o 600 W režimu per 30 min.
2. Mikrobangų krosnelėje vykdant dihidračio gipso dehidrataciją energijos sąnaudos yra apie 24 kartus mažesnės nei vykdant dehidrataciją to paties galingumo laboratorinėje konvekciniame džiovintuve.
3. Nustatyta, kad gauto pushidračio gipso savybės priklauso nuo gipso žaliavos. Iš reagentinio gipso gautos rišamosios medžiagos rišimosi pradžia yra 18 min, rišimosi pabaiga yra 28 min., o gniuždymo stipris po 2 h kietėjimo siekia 5,5 MPa, iš fosfogipso – atitinkamai 25 min ir 37 min bei 1,6 MPa.

Literatūra

1. **Gaidučis S., Mačiulaitis R., Kaminskas A.** Pushidračio fosfogipso perdirbimo į gipsines rišamąsias medžiagas ekobalanso ypatumai ir reikšmė // *Journal of Civil Engineering and Management*. 2009. Vol. 15 (2). P. 205–213.
2. **Kaminskas A.** Energiją tausojančios statybinių medžiagų technologijos. Vilnius, 2002. P. 21.
3. **Fridrichova M., Novak L., Zemankova Š.** Alpha-gypsum preparation in a salt solution // *Ibousil*. 15, 2003.
4. **Singh N. B., Middendorf B.** Calcium sulphate hemihydrate leading to gypsum crystallization // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007. P. 57–77.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>
5. **Balandis A., Kaminskas R., Vaickelionis G.** Statybinių medžiagų chemija. 2 dalis. Neorganinių rišamųjų medžiagų chemija. Kaunas, Technologija. 2004. P. 18.
6. **Elvers B., Hawkins S., Schuz G.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2001.
7. **WANG Wei, QIAO Wei, YIN Keqing, XUN Rui.** Microwave thermal pretreatment of sewage sludge // *Ceram. Trans.* 1997. Vol. 80. P. 523–537.
8. **Mingos D., Michael P.** Microwave syntheses of inorganic materials // *Adv. Mater.* 1993. Vol. 5. P. 857–859.
<http://dx.doi.org/10.1002/adma.19930051115>
9. **Vaidhyanathan B., Rao, K. J.** Synthesis of Ti, Ga, and V nitrides: microwave assisted carbothermal reduction and nitridation // *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9. P. 1196–1200.
<http://dx.doi.org/10.1021/cm9605835>
10. **Ungur P. A., Mihailă I.** The possibility of obtaining plaster through heating gypsum ore with energy // *Proceeding of ICNM – 2009. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites*. 6–8 April 2009, Kottayam, India.
11. **Ganesapillai M., Regupathi A., Regupathi I.** Dehydration characteristics and drying quality of Plaster of Paris using microwave heating process // *Proceeding of ICNM – 2009. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites*. 6–8 April 2009, Kottayam, India.
12. **Valančius Z.** Alfa pushidračio gipso gamybos iš fosfogipso technologiniai pagrindai. Daktaro disertacija. Kaunas, 1992.

D. Kasparaitė, L. Lukošėkinaitė, Z. Valančius,
N. Kybartienė, V. Leškevičienė

MICROWAVE USE OF GYPSUM DEHYDRATION FEASIBILITY STUDY

Summary

In this paper, we present the base techniques of a new fabrication procedure to obtain β -semy-hidrated calcium sulphate, β -plaster. The plaster is an aerial binder obtained through the dehydration of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and forming semy-hidrated calcium sulphate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) at temperatures ranging between 110–160 °C.

All plaster fabrication procedures used to this day are uneconomic.

To obtain a larger deviated power, the application of a more intense electrical field is necessary. The dissipated power can also be increased by increasing the frequency; this can be done easily by using microwaves. They are applied more and more in industrial heating techniques, using high-frequency generators of a high powers and high-power magnetrons. The advantage of the microwave generators which use high-power magnetrons is that they are simple and cheap.

The proposed fabrication procedure employs microwave energy and is based on the dielectric propriety of gypsum. As such, it is possible that the gypsum is dehydrated through dialectical heating into a resonant cavity with the microwave power.

Water could absorb microwaves and increase the temperature rapidly within a short time.

The results show that it is possible to use gypsum as a natural dielectric material in creating plaster through heating in a microwave field. Semi-hydrate produced under these conditions has the following characteristics: the beginning of binding 18–25 min., the end 28–37 min., compression strength after 2 h 2–5 MPa, compression strength of dried products 6–11 MPa.