



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Laura Lukošėkinaitė

ŽALIAVŲ SUDĖTIES IR DEHIDRATACIJOS BŪDO
ĮTAKA PUSHIDRAČIO GIPSO SAVYBĖMS

Magistro baigiamasis darbas

Vadovas

doc. dr. Zenonas Valančius

Kaunas, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
SILIKATŲ TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Padalinio vadovas

Prof. R. Kaminskas

ŽALIAVŲ SUDĖTIES IR DEHIDRATACIJOS BŪDO
ĮTAKA PUSHIDRAČIO GIPSO SAVYBĖMS

Magistro baigiamasis darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Darbą atliko

Laura Lukošenkinaite

Konsultantai

Lietuvių kalbos

Lekt. Virginija Stankevičienė

Vadovas

Doc. dr. Zenonas Valančius

Recenzentas

Lekt. dr. Nora Kybartienė

Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Laura Lukošenkinaite

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

ŽALIAVŲ SUDĖTIES IR DEHIDRATACIJOS BŪDO ĮTAKA
PUSHIDRAČIO GIPSO SAVYBĖMS
AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2015 m. birželio mėn. 4 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Lauros Lukošenkinaitės** baigiamasis darbas tema „**Žaliavų sudėties ir dehidratacijos būdo įtaka pushidračio gipso savybėms**“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Silikatų technologijos katedros vedėjas
prof. R. Kaminskas

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. balandžio mėn. 16 d.

2015 m. balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Laurai Lukošenkinaitei**

1. Darbo tema: Žaliavų sudėties ir dehidracijos būdo įtaka pushidračio gipso savybėms
2. Darbo tikslas – iš skirtingais apdorojimo būdais (hidroterminėmis ir oro sąlygomis) paveiktos gipsinės žaliavos įvairiais dehidracijos režimais gauti pushidratį gipsą ir atlikti jo savybių tyrimą
Darbo tikslui pasiekti reikėjo spręsti šiuos uždavinius:
 1. Nustatyti dihidračio fosfogipso žaliavos savybes.
 2. Atlikti fosfogipso apdorojimą sukamuoju magnetiniu lauku ir įvertinti jo efektyvumą.
 3. Įvairiais dehidratavimo būdais ir režimais, naudojant įvairias gipsines žaliavas, gauti pushidratį gipsą ir nustatyti jo savybes.
 4. Įvertinti žaliavos sudėties ir technologinio režimo įtaką produktų savybėms.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1 Įvadas;
 - 3.2 Literatūros apžvalga;
 - 3.3 Naudotos medžiagos ir tyrimo metodikos;
 - 3.4 Rezultatai ir jų aptarimas;
 - 3.5 Rekomendacijos;
 - 3.6 Išvados;
 - 3.7 Bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. birželio mėn. 04 d.

Vadovas: doc.dr. Zenonas Valančius
(vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

Užduotį gavau: Laura Lukošenkinaitė
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16 _____
(parašas, data)

TURINYS

ĮVADAS.....	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	13
1.1. Žaliavos gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai	13
1.2. Priemaišų įtaka pushidračio kalcio sulfato kristalizacijai, kristalų morfologijai ir fizikinėms mechaninėms savybėms	14
1.3. Fosfatinių ir fluoridinių priemaišų nukenksminimas.....	16
1.4. Dihidračio gipso dehidracijos ypatumai	17
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODIKOS.....	21
2.1. Medžiagos.....	21
2.2. Tyrimo metodika	21
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	25
3.1. Žaliavų sudėties ir savybių tyrimas	25
3.2. Dehidracijos proceso ir gautų produktų savybių tyrimas	31
4. REKOMENDACIJOS.....	51
IŠVADOS	53
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS.....	54

LENTELIŲ SĄRAŠAS

2.1 lentelė. Dihidračio fosfogipso cheminė sudėtis, %.....	21
3.1.1 lentelė Žaliavų fizikinės savybės.....	30
3.2.1 lentelė. Technologinių parametų įtaka dehidracijos procesui.....	32
3.2.2 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto reagentinio gipso SEM nuotraukos.....	36
3.2.3 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto fosfogipso SEM nuotraukos.....	37
3.2.4 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto apdoroto fosfogipso SEM nuotraukos.....	38
3.2.5 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto reagentinio gipso SEM nuotraukos.....	39
3.2.6 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto fosfogipso SEM nuotraukos.....	41
3.2.7 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto apdoroto fosfogipso SEM nuotraukos.....	44
3.2.8 lentelė. Hidroterminio apdorojimo metu gautų produktų savitasis paviršiaus plotas, m ² /kg.....	47
3.2.9. lentelė. Pushidračio gipso fizikinės–mechaninės savybės	48

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

2.1 pav. Gipso dehidracijos įranga: a) konvekcinė džiovykla, b) mikrobangų reaktorius „Monovawe 300“, c) autoklavas „Parr Instruments 4765“	22
2.2 pav. Sukamuoju magnetiniu lauku paveiktos fosfogipso pulpos perskyrimas	23
3.1.1 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso rentgeno spinduliuotės difrakcinė kreivė: $D - CaSO_4 \cdot H_2O$	27
3.1.2 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso FT-IR spektrinės analizės kreivė	28
3.1.3 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso viena laikės terminės kreivės: 1 – TG, 2 – DSK.....	28
3.1.4 pav. Dihidračio fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	29
3.1.5 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	29
3.1.6 pav. Reagentinio dihidračio gipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	30
3.1.7 pav. Gipso kristalų SEM nuotraukos: a – reagentinio pushidračio; b – reagentinio dihidračio gipso; c – dihidračio fosfogipso; d – apdoroto dihidračio fosfogipso.....	31
3.2.1 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso, apdorojamo mikrobangomis, dehidracijos produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – po 4 val. dehidracijos, 125 °C temperatūroje; 2 – po 2val. dehidracijos, 135 °C temperatūroje; 3 – po 3 val. dehidracijos, 135 °C temperatūroje.	33
3.2.2 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso, apdorojamo mikrobangomis, dehidracijos produktų IR spektrai: 1 – po 4 val. dehidracijos, esant 125 °C temperatūrai; 2 – po 2 val. dehidracijos, esant 135 °C temperatūrai; 3 – po 3 val. dehidracijos, esant 135 °C temperatūrai.....	34
3.2.3 pav. Reagentinio pushidračio gipso SEM nuotrauka.....	35
3.2.4 pav. Pushidračio gipso, gauto iš reagentinio gipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	47
3.2.5 pav. Pushidračio fosfogipso, gauto iš neapdoroto rūgštaus fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	47
3.2.6 pav. Pushidračio fosfogipso, gauto iš apdoroto (disperguoto) fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.....	48
3.2.7 pav. Pushidračių fosfogipsų mikrokolorimetrinės kreivės: a) reagentinio pushidračio; b) pushidratis gautas iš reagentinio dihidračio gipso; c) pushidratis gautas iš dihidračio fosfogipso;	

d) pushidratis gautas iš dihidračio fosfogipso (su Ca(OH)_2 priedu); e) pushidratis gautas iš apdoroto dihidračio fosfogipso..... 50

4.1 pav. Dihidračio fosfogipso dehidracijos principinė technologinė schema: 1 – priėmimo bunkeris, 2 – tiektuvas, 3, 8, 14 – juostinis transporteris, 4, 9 – maišytuvas, 5, 10, 12 – siurblys, 6 – sukamojo magnetinio lauko įrenginys, 7, 13 – vakuuminis filtras, 11 – autoklavas, 15, 18, 20 – surinkimo bunkeris, 16 – džiovykla, 17 – elevatorius, 19 – vamzdinis malūnas, 21 – fasavimo įrenginys, 22 – transportavimo įrenginys.....52

Santrauka

Tirta galimybė kaip iš fosforo rūgšties gamybos atliekos – fosfogipso, gauti gipsinę rišamąją medžiagą. Fosfogipsinė žaliava yra dihidratis gipsas su nedideliu kiekiu tirpiųjų ir netirpiųjų rūgščių priemaišų. Tiesiogiai gaminant gipsinę rišamąją medžiagą iš tokios žaliavos, gautas produktas neatitinka nei stiprumo, nei ekologinių reikalavimų.

Rūgščių tirpiosioms priemaišoms pašalinti iš žaliavos, naudotas sukamasis magnetinis laukas. Šio proceso metu medžiaga yra skaidoma magnetiniu lauku, ji susmulkėja, todėl tirpieji fosforo ir fluoro junginiai, iš gipso kristalų išsiplauna vandeniu. Gauta dihidračio fosfogipso sudėtis pakinta žymiai.

Sukamuoju magnetiniu lauku apdorotas dihidratis fosfogipsas dehidratuotas įvairiais dehidratavimo būdais. Dehidratacija buvo atlikta tiek hidroterminėmis, tiek oro aplinkos sąlygomis. Nustatyti optimalūs dihidračio gipso dehidratacijos iki pushidračio gipso režimai. Gauti produktai analizuoti įvairiais tyrimo metodais.

Rezultatai parodė, kad gautą pushidratį gipsą galima tiesiogiai naudoti gipsinėms rišamosioms medžiagoms gaminti.

Pasiūlyta principinė technologinė schema gipsinėms rišamosioms medžiagoms gaminti iš sukamuoju magnetiniu lauku apdoroto dihidračio fosfogipso.

Summary

The possibility of obtaining the gypsum binding material from waste products of phosphoric acid production was studied. Phosphogypsum material is calcium sulfate dihydrate with minor amount of soluble and insoluble acidic impurities. Gypsum binding material direct production from this material results products that do not meet neither the strength nor the ecological requirements. Soluble acidic impurities are removed by using rotary magnetic field. During this process the material is decomposed under the influence of the magnetic field. Therefore, crushed, soluble phosphorus and fluorine compounds could be removed with water.

Material processed with rotary magnetic field was dehydrated in different technological modes. Dehydration was carried out both hydrothermal and ambient conditions. Obtained materials were assessed with different methods.

The obtained results lead to the conclusion that phosphogypsum dehydrate composition processed in rotary magnetic field changes dramatically. Therefore this product as material can be used directly for the gypsum binding material production.

The evaluation of the binding material properties dependence on the technological parameter values, the optimal modes were determined. Principal technological scheme of gypsum binding material production from phosphogypsum dehydrate processed in rotary magnetic field was introduced.

IVADAS

Pastaruoju metu statybų apimtys vis didėja, todėl didėja ir statybinių medžiagų bei gaminių paklausa. Be cemento, statybose sunaudojama gana daug ir gipsinių rišamųjų medžiagų, kurios, dėl didelių energijos sąnaudų beveik visos yra gaminamos ne Lietuvoje.

Gipsinių rišamųjų medžiagų savybes lemia žaliavos, iš kurios ji gaunama ir jos apdorojimo būdas [1]. Yra žinomi du pushidračio gipso gavimo būdai. Priklausomai nuo jų gaunama skirtingos kristalinės sudėties ir savybių rišamoji medžiaga [2].

Mokslininkai ieško būdų kaip panaudoti fosfogipso atliekas kaip žaliavą, gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai, nes tam Lietuvoje yra visos sąlygos. Fosfogipsas susidaro AB „Lifosa“ fosforo rūgšties gamybos metu, skaidant fosfatines žaliavas sieros ir fosforo rūgštimis. Atliekama vis daugiau tyrimų, kaip iš AB „Lifosa“ sąvartynuose sukaupto fosfogipso atliekų, pagaminti geros kokybės rišamąsias medžiagas, naudojant įvairius žaliavos perdirbimo ir dehidratacijos būdus.

Pastaraisiais metais randama vis daugiau duomenų kaip dihidračio dehidratacijai panaudoti naujus dehidratacijos būdus [3, 4, 5], tačiau trūksta išsamių palyginamųjų duomenų apie apdorojimo būdo ir technologinio proceso parametrų įtaką kristalų dydžiui ir formai.

Šiame darbe pateikiami sukamojo magnetinio lauko taikymo dihidračio fosfogipso dalelių atskirimiui nuo tirpių fosforo ir fluoro junginių, bei taip apdorotos žaliavos panaudojimo gipsinei rišamajai medžiagai gauti, skirtingais dehidratacijos būdais, tyrimai.

Darbo tikslas – iš skirtingais apdorojimo būdais (hidroterminėmis ir oro sąlygomis) paveiktos gipsinės žaliavos įvairiais dehidratacijos režimais gauti pushidratį gipsą ir atlikti jo savybių tyrimą.

Temos aktualumas

Kėdainių rajone AB „Lifosa“ priklausančioje teritorijoje slūgsantys fosfogipso kalnai, pagal cheminę sudėtį CaSO_4 atžvilgiu, galėtų būti pirmarūšė žaliava gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai. Tiek Lietuvos, tiek ir pasaulio mokslininkai jau seniai sprendžia fosfogipso perdirbimo problemą. Tačiau iki šiol jis dažniausiai utilizuojamas pilant į vandens telkinius, užpildant neeksploatuojamas šachtas arba transportuojant į sąvartynus.

Atlikta nemažai darbų, norint išspręsti fosfogipso perdirbimo problemą. Ankstesnių mokslininkų sukurti perdirbimo būdai (plovimas ir priemaišų neutralizavimas kalkių pienu) turi trūkumų. Šių perdirbimo būdų didžiausi trūkumai yra, kad gaunamo produkto savybės labai priklauso ne tik nuo atliekose esančio rūgščiųjų priemaišų kiekio ir jų pašalinimo efektyvumo, bet ir nuo priemaišų cheminio ryšio su pagrindiniu komponentu.

Todėl reikia surasti dihidračio fosfogipso apdorojimo būdą, po kurio žaliavos sudėtis visais atvejais būtų pastovi ir neturėtų įtakos produkto savybėms.

Darbe dihidratis fosfogipsas išvalytas nuo tirpiųjų rūgščiųjų priemaišų naudojant sukamąjį magnetinį lauką. Jei pavyktų dihidračio fosfogipso daleles susmulkinti iki tokio lygmens, kad kalcio sulfato tirpūs junginiai lengvai išsiplautų ir pasišalintų iš medžiagos, būtų galima gauti „švarią“ žaliavą. Tai leistų išplėsti žaliavų bazę ir išspręstų ekologines problemas susijusias su fosfogipsu.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Darbo tikslas – iš skirtingais apdorojimo būdais (hidroterminėmis ir oro sąlygomis) paveiktos gipsinės žaliavos įvairiais dehidratacijos režimais gauti pushidratį gipsą ir atlikti jo savybių tyrimą.

Darbo tikslui pasiekti reikėjo spręsti šiuos uždavinius:

1. Nustatyti dihidračio fosfogipso žaliavos savybes.
2. Atlikti fosfogipso apdorojimą sukamuoju magnetiniu lauku ir įvertinti jo efektyvumą.
3. Įvairiais dehidratavimo būdais ir režimais, naudojant įvairias gipsines žaliavas, gauti pushidratį gipsą ir nustatyti jo savybes.
4. Įvertinti žaliavos sudėties ir technologinio režimo įtaką produktų savybėms.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Žaliavos gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai

Pagrindinis gipsinių rišamųjų medžiagų komponentas yra įvairių modifikacijų kalcio sulfatas, kuris gamtoje aptinkamas dihidračio gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) arba anhidrito (CaSO_4) pavidalu. Pasaulyje priskaičiuojama apie 50 rūšių tokių komponentų turinčių žaliavų ir atliekų [6].

Lietuvoje yra visos galimybės gipsinių rišamųjų medžiagų ir gaminių gamybai vystyti. Tai teigti leidžia gipsinių žaliavų gausa: gamtinis dihidratis gipsas, ekstraktinės pushidračio fosfogipso atliekos, kaip žaliavos, antrinis panaudojimas, požeminio anhidrito klodo kasybos organizavimas, AB „Lifosa“ sąvartyne sukaupto dihidračio fosfogipso atliekų gamybos organizavimas [7].

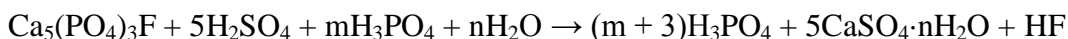
Lietuva turi pakankamai žaliavos gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai. Didžiausi gipso išteklių yra pietų pietvakarių Lietuvoje, čia keliu šimtų metrų gylyje slūgso 3–11 m storio gipso klodas, kurio išteklių, kaip manoma, siekia kelis mlrd. tonų. Nuo keliolikos iki 90 m storio anhidrito klodas slūgso maždaug 150–650 m gylyje ir tęsiasi pietvakarių ir vakarų kryptimi. Arčiausiai žemės paviršiaus (apie 150–350 m gylyje) anhidrito klodas slūgso Kauno Prienų ruože. Kauno rajone 150–250 m gylyje anhidrito sluoksnio storis siekia 50–60 m. Bendrieji anhidrito išteklių vertinami 350 mlrd. tonų [8]. Taigi Lietuvos Respublikos teritorijoje anhidrito klodai slūgso dideliame gylyje, žaliavos išgavimas ir perdirbimas yra sunkus ir reikalauja didelių pradinių investicijų. Dėl šių priežasčių anhidrido ir gamtinio gipso perdirbimas į gipso rišamąsias medžiagas artimiausiu metu greičiausiai nebus vykdomas.

Gamtinis grynas dihidratis gipsas ideali žaliava gipsiniams riškliams gaminti, o gamybos technologija yra labai paprasta ir visiems žinoma. Tačiau, kaip minėjau aukščiau, gipso išgavimas ir perdirbimas yra sunkus ir reikalauja didelių pradinių investicijų todėl priversti gamybą organizuoti ir iš įvairių atliekų.

Technogeninės atliekos turinčios $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – svarbi žaliavų bazė statybinių medžiagų gamybai. Jų panaudojimas leidžia taupyti esamas gamtines žaliavas ir taip pat racionaliai išspręsti aplinkos apsaugos klausimus. Technogeninės žaliavos paprastai būna užterštos priemaišomis, kurios pablogina žaliavos savybes ir be papildomo apdorojimo negali būti naudojamos rišamųjų medžiagų gamybai. Lietuvoje realiai galima būtų perdirbti ir racionaliai naudoti fosfogipsą, dūmų gipsą ir atidirbusius gipsinius dirbinius.

Atidirbę gipsiniai dirbiniai perdirbami, nes juose esančios priemaišos labai kinta. Dūmų gipso perdirbimas įmanomas tik tuomet kai yra planingai organizuojama degimo produktų „sugaudymas“ šiluminėse elektrinėse. Lietuvoje šis procesas pastoviai nevyksta, todėl gipsinių rišamųjų medžiagų gavimas iš tokių žaliavų vykdomas mažais kiekiais ir tik moksliniais tikslais.

Fosfogipsas taip yra gaunamas, skaidant fosfatinę žaliavą sieros rūgštimi. Šios reakcijos metu susidaro fosforo rūgštis ir kaip atlieka iškrenta kalcio sulfato nuosėdos:



Kalcio sulfato nuosėdos nuo fosforo rūgšties atskiriamos, filtruojant ir perplaunant vandeniu. Priklausomai nuo temperatūros, laisvos sieros rūgšties kiekio [9], fosfatinės žaliavos prigimties [10], kalcio sulfatas gali nusėsti kaip dihidratis gipsas ($n=2$), pushidratis gipsas ($n=0,5$) ar anhidritas ($n=0$). Kalcio sulfato nuosėdose, gipsas sudaro 95-98 % [2]. Likusią dalį sudaro priemaišos. Tai nesureagavusi fosfatinė žaliava, H_3PO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Labiausiai išvystyti yra moksliniai tyrimai, norint gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai panaudoti AB „Lifosa“ gamybos atlieką fosfogipsą.

Pasauliniu mastu Lietuvoje gaunamas gipsinių atliekų kiekis nėra didelis (~2 mln. tonų per metus), tačiau nuo 1969 m., kai Kėdainių chemijos kombinate darbą pradėjo ortofosforo rūgšties gamybos cechas. Sąvartynuose yra susikaupę kelios dešimtys mln. tonų dihidračio fosfogipso.

Gipsinių rišamųjų medžiagų gamybos iš fosfogipso technologijų pagrindinis skirtumas nuo gamybos iš gamtinių žaliavų yra tas, kad reikia papildomos technologinės operacijos fosfogipse esančių kenksmingų rūgščių priemaišų nukenksminimui. Pagal pagrindinės medžiagos – kalcio sulfato kiekį (iki 98 %) fosfogipsas atitinka aukščiausios rūšies (91-95 %) gipso žaliavos reikalavimus. Taigi fosfogipsas galėtų būti žaliava gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai, tačiau priemaišos trukdo tinkamai jį panaudoti. Cheminė fosfogipso sudėtis priklauso nuo naudojamos fosfatinės žaliavos, taip pat nuo ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos būdo [11]. Taip pat fosfogipso struktūrai ir fizinėms mechaninėms savybėms turi poveikį proceso temperatūra ir likusios rūgšties koncentracija [7].

1.2. Priemaišų įtaka pushidračio kalcio sulfato kristalizacijai, kristalų morfologijai ir fizikinėms mechaninėms savybėms

Fosfogipe yra įvairių priemaišų. Tai organiniai ir neorganiniai junginiai. Jie būna vandenyje tirpūs ar netirpūs, adsorbuoti kristalų paviršiuje ar įsiterpę į kristalinę gardelę, taip savo darbuose

teigia K.Weterings [12] ir E.Wirsching [13]. Fosfogipse gali būti ir radioaktyvių priemaišų. Fosfogipso priemaišas sudaro nesureagavęs apatitas, H_3PO_4 , $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, H_2SO_4 , H_2SiF_6 , Fe, Al ir retųjų žemės elementų druskos.

Priemaišos, esančios fosfatinėje žaliavoje, turi įtakos skirtingų kalcio sulfato atmainų susidarymui, kristalų morfologijai ir dydžiui bei savybėms, tokioms kaip tankis, stipris, spūdumas, elektrinis ir šiluminis laidumas [14]. Nustatyta, kad rūgščiosios priemaišos turi poveikį hidratacijos, dehidratacijos bei tirpimo procesams [15].

Fosfogipse esanti fosforo rūgštis priemaiša, pasižymi dehidratuojančiomis savybėmis. Pvz., dihidratinis gipsas į pushidratinį gipsą pereina 107 °C temperatūroje, esant fosforo rūgščiai, kurioje yra 33 % P_2O_5 , šis perėjimas vyksta esant 80 °C temperatūroje, o esant 49 % P_2O_5 – 25 °C temperatūroje [16]. Kuo didesnė fosforo rūgštis koncentracija, tuo žemesnėje temperatūroje vyksta faziniai virsmai.

Dihidračio gipso ir pushidračio gipso dehidratacija fosforo rūgštis tirpale, esant laisvai sieros rūgščiai, pagreitėja. Esant Mg, Ca, Fe, Al oksidų priemaišų, gipso dehidratacija sulėtėja.

Dihidračio gipso ir pushidračio gipso tirpumui fosforo rūgštyje įtakos turi MgO, Na_2O , K_2O , Al_2O_3 . Esant MgO 0,01-0,75 %, pastebimas mažas dihidračio gipso tirpumas [17]. Kuo didesnis MgO kiekis, tuo mažesnis dihidračio gipso tirpumas. Na_2O ir K_2O taip pat sumažina dihidračio gipso tirpumą. Didelis Al_2O_3 kiekis didina dihidračio gipso tirpumą fosforo rūgštyje.

Kristalų morfologijai ir dydžiui, taip pat turi įtakos fosfatinėje žaliavoje esančios priemaišos. Didžiausią įtaką turi priemaišos, kurių sudėtyje yra F, Al_2O_3 , SiO_2 ir MgO [18]. Al oksido priemaiša fosforo rūgštyje turi teigiamą įtaką kristalų morfologijai ir dydžiui – skatina kristalus augti taisyklingai visomis kryptimis (kristalai storėja), todėl pagerėja filtravimo greitis, taip savo knygoje teigia Becker [19].

Dihidratis gipsas kristalინasi monoklininėje singonijoje, kristalai yra plokštelių, adatų, prizmių, pluošto pavidalo. Jo kristalinę struktūrą sudaro Ca^{2+} jonai, SO_4^{2-} tetraedrai ir vandens molekulės. Pushidratis gipsas kristalინasi heksagoninėje singonijoje. α -pushidračio gipso kristalai yra adatų, prizmių arba rombų formos ir pasižymi blizgesiu. β -pushidratis gipsas skirtingai nuo α -pushidračio pasižymi didesniu dispersiškumu ir mažiau ryškia kristaline struktūra. Jo kristalai deformuoti ir sudaro pluoštinius agregatus. Anhidritas kristalინasi rombinėje singonijoje, kristalai smulkių stačiakampių, rombų, rombų – prizmių pavidale [2].

M. Singh [20] nustatė, kad tirpieji fosfatai (H_3PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$) ir fluoridas (NaF) labiau keičia kristalų morfologiją (iš adatinių į prizminius, rombinius ar plokštelines), nei mažai ar visai

netirpūs fosfatai ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3 \cdot (\text{PO}_4)_2$) ir fluoridai (Na_2SiF_6 , Na_3AlF_6). Fluoras skatina netaisyklingos, neapibrėžtos formos pushidračio gipso kristalų susidarymą ir jų suaugimą į aglomeratus [21]. Šitas dėsniumas galioja ir pushidračiui fosfogipsui.

Didelis AlF_3 kiekis fosfatinėje žaliavoje turi neigiamo poveikio fosfogipso kristalų formai ir dydžiui [1]. Kadangi šių priemaišų yra daugiau Maroko žaliavoje, galima daryti prielaidą, kad fosfogipsas, gautas iš tokios žaliavos, yra blogesnis kristalų struktūros atžvilgiu.

Fosfogipse, esančios fosfatinės ir fluoridinės priemaišos turi įtakos fizikinėms – mechaninėms savybėms. Rišimosi laikui įtakos turi tirpūs fosfatai ir fluoridai. Tirpūs fosfatai ilgina gipso tešlos rišimosi trukmę[22], o tirpūs fluoridai, atvirkščiai, pagreitina rišimosi trukmę[23]. Šios priemaišos mažina gipsinių gaminių gniuždomąjį stiprį [15, 24]. Mažai tirpūs fosfatai ir fluoridai, lyginat su tirpiaisiais, mažai turi įtakos gipso savybės. Netirpūs fosfatai ir fluoridai įtakos gipso rišimosi laikui neturi, tačiau neigiamai veikia jų stiprumą[25].

1.3. Fosfatinių ir fluoridinių priemaišų nukenksminimas

Kaip jau buvo minėta ankščiau fosfogipsas turi fosfatinių ir fluoridinių priemaišų, kurios apsunkina fosfogipso panaudojimą. Todėl fosforo rūgšties gamyboje reikia sumažinti fosfogipse pasiliekančių priemaišų kiekį, papildomai jį apdorojant arba surišant tirpias priemaišas.. Visų pirma būtina pašalinti arba sumažinti iki minimumo priemaišas, turinčias vandenyje tirpiųjų fosfatų ir fluorą, taip pat ir radioaktyvumą.

Dažniausiai naudojami fosfogipse esančių priemaišų pašalinimo ar nukenksminimo būdai:

1. Fosfogipso plovimas vandeniui [11].
2. Įvairių neutralizuojančių, mineralizuojančių ir kristalizaciją reguliuojančių priedų įdėjimas prieš fosfogipso dehidrataciją [26].
3. Neutralizacija kalkių suspensijoje [27].

Naudojant 1 metodą, susidaro daug užteršto vandens ($2-5 \text{ m}^3$ vienai tonai fosfogipso), kurį po to taip pat reikia išvalyti, nors pasiekiamas gana aukštas fosfogipso išvalymo laipsnis [28].

Veikia keletas fosfogipso perdirbimo gamyklų (firmos „Onoda“ Japonijoje, firmų „Giulini chemic GmbH“ ir „Knauf“ Vokietijoje bei kt.) [29], kuriose priemaišos iš fosfogipso pašalinamos jį plaunant vandeniui. Tonai fosfogipso išplauti sunaudojama iki 4 m^3 vandens. Naudojamas ir kombinuotas fosfogipso priemaišų nukenksminimo būdas – fosfogipsas plaunamas mažesniu vandens kiekiu, o likusios rūgščiosios priemaišos neutralizuojamos įvairiais šarminiais priedais:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , K_2CO_3 , KOH , portlandcemenčiu, NH_4OH ir kt. Minėtieji fosfogipso paruošimo būdai turi du esminius trūkumus: susidaro daug nuotekų su jose esančiomis priemaišomis ir nepavyksta nukenksminti rūgščiųjų priemaišų esančių fosfogipso kristaluose.

Lietuvos architektūros ir statybos institute S.Stonis, A.Kaziliūnas, V.Leškevičienė ir B.Vektaris sukūrė rūgštaus neatplauto fosfogipso neutralizavimo technologiją, kuri išbandyta instituto eksperimentinės gamybos bazėje ir buvo įdiegta Kėdainių fosfogipso perdirbimo į statybinį gipsą gamykloje [30]. Pagal šią technologiją vandenyje tirpiosios fosfogipso priemaišos (fosfatai ir fluoridai) kalkėmis surišamos į neutralioje arba šarminėje aplinkoje stabilius ir labai mažai tirpius hidroksilapatito grupės kalcio fosfatus ir kalcio fluoridą, o fosfogipso kristaluose esančios priemaišos neutralizuojamos hidroterminėse sąlygose. Neutralizuotas fosfogipsas gali būti naudojamas gipsinių ir anhidritinių rišamųjų medžiagų bei cemento gamyboje.

D. Nizevičienė pasiūlė originalią karšto tik ką nuo atliekų šalinimo transporterio paimto pushidračio fosfogipso nukenksminimo technologiją [24]. Tai pasiekama pushidratį fosfogipsą neutralizuojant kalkių suspensijoje aukštoje temperatūroje (≥ 50 °C) pagal užsiduotą pH kitimo greičio kreivę iki pH 8,5–9,5, po to ją tirštinant ir naudojant dirbinių formavimui tiek šlapiame pavidale, tiek išdžiovintame. Fosfogipso neutralizavimas dozuojant jį į iš anksto paruoštą aukštos temperatūros kalkių suspensiją intensyviai maišant ir matuojant pH leidžia reguliuoti neutralizavimo proceso parametrus (pasiekti gilesnį neutralizacijos laipsnį) ir gipsinės rišamosios medžiagos savybes.

Tyrimai parodė, kad nukenksminus fosfogipse esančias rūgščiąsias priemaišas, fosfogipsas pasižymi geromis rišamosiomis savybėmis ir gali būti naudojamas vietoje gamtinio dihidračio gipso. Neutralizuotą dihidratį fosfogipsą, kaip rišimosi reguliatorių, galima panaudoti cemento gamyboje [31, 32], kaip rišamąją medžiagą [33] ar gaminti plokštes, blokus, plytas [34], gipso-kartono plokštes [35]. Fosfogipsą galima maišyti su moliu ir gaminti keraminius gaminius, [36]. Išdegtą fosfogipsą (anhidritą) naudoja anhidritinio cemento, anhidritinės rišamosios medžiagos, grindų plytelių gamyboje.

1.4. Dihidračio gipso dehidratacijos ypatumai

Gipsinėmis rišamosiomis medžiagomis vadinamos orinės rišamosios medžiagos, kurios gaunamos iš dalies ar visiškai dehidratavus gipsines žaliavas. Šių medžiagų pagrindinis komponentas yra įvairių modifikacijų kalcio sulfatas. Jos skirstomos į pushidratines ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ir anhidritines (CaSO_4) rišamąsias medžiagas [1].

Pushidratinių gipsinių rišamųjų medžiagų pagrindą sudaro α arba β modifikacijos $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [2]. Jos gaunamas dehidratavus gipso žaliavas 110–180 °C temperatūroje oro aplinkoje ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) bei 110–135 °C temperatūroje sočių vandens garų aplinkoje arba druskų tirpaluose ($\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Šioms rišamosioms medžiagoms būdingas greitas rišimasis ir kietėjimas.

Dihidračio gipso dehidratacijos procesas iki pushidračio gipso reiškia, kad žaliavai reikia suteikti tokį šilumos kiekį, kad iš kristalo hidrate esančių dviejų molekulių vandens atsikiltų 1,5 molekulės. Šalinantis kristalohidratiniam vandeniui, dihidračio gipso kristalinė gardelė traukiasi [37], t.y. ji deformuojasi, todėl keičiasi jos parametrai. Pushidratis gipsas kristalინasi heksagoninėje singonijoje. α -pushidračio gipso kristalai yra adatų, prizmių arba rombų formos ir pasižymi blizgesiu. β -pushidratis gipsas skirtingai nuo α -pushidračio pasižymi didesniu dispersiškumu ir mažiau ryškia kristaline struktūra. Jo kristalai deformuoti ir sudaro pluoštinius agregatus [38].

Tradiciniai dihidračio gipso perdirbimo į pushidratį būdai: 1) gipso dehidratacija sočiųjų garų aplinkoje arba virimas druskų aplinkoje; 2) gipso kaitinimas oro aplinkoje. Priklausomai kokiomis sąlygomis vykdoma dehidratacija, atitinkamai pasirenkamas ir šiluminis agregatas [2].

$\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ pushidratis gipsas gaunamas autoklavuose, garintuvuose-dempferiuose ir verdant druskų tirpaluose. Dažniausiai dehidratacijos procesui naudojami autoklavai. Paruošiama dihidračio gipso ir vandens suspensija, kuri supilama į autoklavą. Hidroterminio apdorojimo metu suspensija maišoma. Literatūroje [11] kaip optimaliausi technologiniai režimai apdorojant dihidratį fosfogipsą hidroterminėse sąlygose minimi šie:

- 1) hidroterminio apdorojimo temperatūra 115 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė 5 val.;
- 2) hidroterminio apdorojimo temperatūra 125 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė 4 val.;
- 3) hidroterminio apdorojimo temperatūra 135 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė 3 val.;

Baigus hidroterminį apdorojimą, α -pushidračio gipso suspensija ataušinama iki 90–95 °C, karšta nufiltruojama ir paduodama į džiovyklą (90 °C). Išdžiovintas α -pushidratis gipsas tinkamas naudoti gipsinėms rišamosioms medžiagoms gaminti [11].

Verdant dihidratį gipsą tirpaluose, pagerėja šilumos perdavimas gipsui. Jis tolygiai įkaista ir greitai persikristalيزuoja į α -pushidratį gipsą. Gipsas verdamas CaCl_2 , MgCl_2 (25 % koncentracijos) tirpaluose. Tirpalų virimo temperatūra ne žemesnė kaip 105 °C. Optimaliausia α -pushidratį gipsą išsikristalinti nuolatinio veikimo maišytuvuose kristalizeriuose [2].

M. Fridrichova, K. Dvorak, D. Gazdič savo darbuose tyrė galimybę, gipso dehidratacijos procesui panaudoti NaCl ir KCl mišinio tirpalą [39]. Remiantis jų pateiktais duomenis,

optimaliausias technologinis režimas, verdant dihidratų gipsą NaCl ir KCl (20 % koncentracijos) mišinio tirpale 103 °C temperatūroje kuriame yra 75 % KCl ir 25 % NaCl.

Priklausomai nuo pasirinkto α -pushidračio gipso gavimo būdo (autoklave sočiųjų vandens garų aplinkoje ar druskų tirpale), skiriasi kristalų morfologija. α -pushidračio gipso, gauto autoklave, kristalai yra prizmių formos, dalelės vienodo dydžio [40]. α -pushidračio gipso, gauto druskų tirpale, kristalai yra heksagoniniai, dalelės stambios ir tankios [39].

Dihidračiui gipsui dehidratuoti iki β -CaSO₄·0,5H₂O naudojami virimo katilai, būgninės džiovyklos, vamzdiniai malūnai, džiovyklos, kuriose gipsas dehidratuojamas pakibusioje būsenoje.

Dihidratis gipsas dehidratuojamas virimo katiluose. Virimo katilai, pagal veikimo principą būna periodinio ir nuolatinio veikimo. Naudojant periodinio veikimo katilą, gipsas maišant kraunamas į įkaitintą katilą (120–150 °C). Virimo trukmė 80–120 min. Gipso virimo katiluose gaunamas aukštos kokybės β -CaSO₄·0,5H₂O [2].

Būgninėse džiovyklose dehidratuojamas trupintas gipsas. Į džiovyklas tiekiamas dihidratis gipsas, kurio gabaliukų skersmuo nuo 2–25 mm. Dihidračiui gipsui dehidratuoti naudojamos pasrovinės būgninės džiovyklos, kuriose naudojamos karštos kūryklų dujos (800–900 °C). Sumažėjus dujų temperatūrai vyksta dehidratacijos procesas, iš džiovyklos išeinančių dujų temperatūra turi būti 108 °C–200 °C. Šiuo būdu gautas β -CaSO₄·0,5H₂O, yra blogesnės kokybės, lyginant su virimo katiluose gautu β -CaSO₄·0,5H₂O. Gautame produkte yra perkaitintų ir nehidratuotų gipso dalelių [2].

Užsienio šalyse įvairioms technologinėms operacijoms pagreitinti vis plačiau naudojamos mikrobangos: nutekamųjų vandenių dumblo džiovinimui [41], neorganinių medžiagų sintezei [42], kristalų susidarymo greičiui reguliuoti [43] ir kt. 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.

Mikrobangų krosnelės veikimo pagrindą sudaro viduje sklindančios mikrobangos. Į įprastinį srovės tinklą įjungtas magnetronas kuria mikrobangas. Jos priverčia vandens molekules medžiagoje virpėti, taip didindamos jų šiluminę energiją ir kartu sušildydamos medžiagą [44].

Atliekant dihidračio gipso dehidratacija panaudojant mikrobangas, susidaro β -CaSO₄·0,5H₂O [3]. Gauti produktai pasižymi greitais rišimosi laikaisi būdingais gipsinėms rišamosioms medžiagoms. Vandens poreikis normalios tešlos konsistencijai gauti bei stipris gniuždant po dviejų valandų kietėjimo, atitinka gipsinėms rišamosioms medžiagoms keliamus reikalavimus. Stipris gniuždant siekia 5,5 MPa.

Literatūroje randama mažai duomenų, apie mikrobangų naudojimą gipsinių medžiagų ir dirbinių gamyboje. Kiek daugiau tyrimų šioje srityje atlieka Indijos tyrėjai. Jie mikrobangas bandė panaudoti ne tik gipso dehidratacijai vykdyti [45, 46], bet ir plonasienių gipsinių dirbinių džiovimui. Tačiau duomenys yra nekonkretūs, kartais ir prieštaringi.

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMO METODIKOS

2.1. Medžiagos

Reagentinis dihidratis gipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kurio grynumas 99,97 %.

Reagentinis pushidratis gipsas $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, kurio grynumas 99,98 %.

Dihidratis fosfogipsas, susidaręs AB „Lifosa“, gaminant fosforo rūgštį iš Kirovsko apatitų. Fosfogipsas buvo paimtas iš atliekų kalno Kėdainiuose ir išdžiovintas kambario temperatūroje. Fosfogipso cheminė sudėtis (skaičiuota pagal $CaSO_4$), pagal AB „Lifosa“ duomenis pateikta 2.1 lentelėje:

2.1 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

Dihidratis fosfogipsas $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, apdorotas sukamuoju magnetiniu lauku (toliau tekste apdorotas fosfogipsas).

Maleino rūgšties anhidridas $C_4H_2O_4$ (grynumas 99,9 %) – kristalizacijos regulatorius, kuris absorbuodamasis ant aktyviausių kristalo briaunų, stabdo jo augimą ta kryptimi ir įgalina gauti kristalus stambių prizmių pavidalu.

Kalcio hidroksidas $Ca(OH)_2$, kurio grynumas 99,9 %.

2.2. Tyrimo metodika

Reagentinio dihidračio gipso, dihidračio fosfogipso ir apdoroto dihidračio fosfogipso dehidratacijos procesai buvo vykdomi, jį termiškai apdorojant džiovvykoje, mikrobangų reaktoriuje ir autoklave (2.1 pav.).



a)



b)



c)

2.1 pav. Gipso dehidracijos įranga: a) konvekcinė džiovykla, b) mikrobangų reaktorius „Monovawe 300“, c) autoklavas „Parr Instruments 4765“.

Dihidračio gipso dehidracija oro aplinkoje buvo vykdoma konvekcinėje džiovykloje (2.1 pav., a) 150 °C ir 160 °C temperatūrose.

Dihidračio gipso dehidracija sočių garų aplinkoje atlikta mikrobangų reaktoriuje „Monovawe 300“ (2.1 pav. b). Pagal mikrobangų reaktoriaus naudojimo reikalavimus, buvo paruošiama tik 15ml suspensijos. Vandens ir gipso santykis yra 3:1. Gipso dehidracija buvo vykdoma 125 °C ir 135 °C temperatūrose.

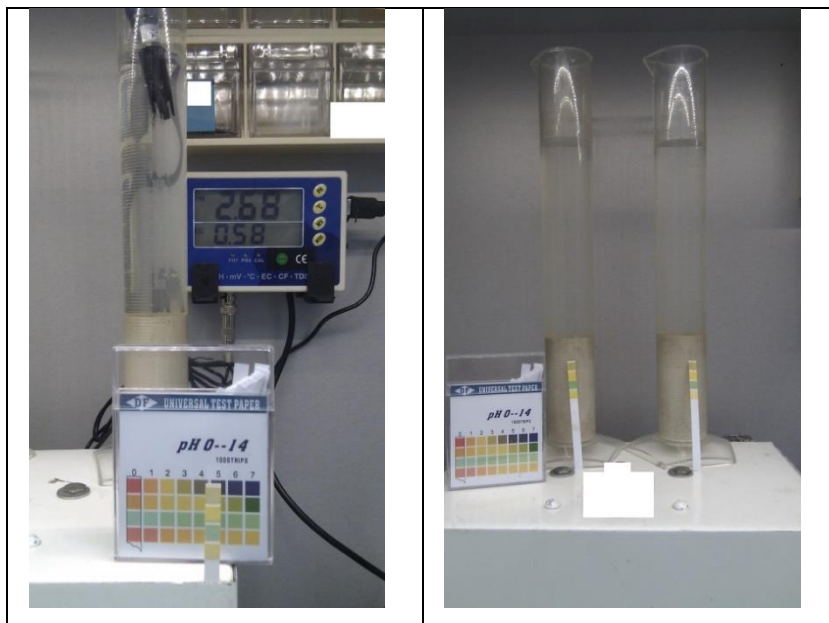
Hidroterminis dihidračio gipso apdorojimas atliktas autoklave „Parr Instruments“ 4765 (Vokietija) (2.1 pav., c). Tai 600 ml talpos cilindrinis reaktorius su keičiamais maišikliais, kuriame galima atlikti medžiagų hidroterminį apdorojimą aukštame slėgyje.

Sistemoje yra temperatūros kontrolės ir visų sintezės duomenų (slėgio, temperatūros, laiko, apsisukimų dažnio) surinkimo ir kaupimo įrenginiai.

Pagal aukšto slėgio reaktorių naudojimo reikalavimus, užpildyti galima tik 2/3 reaktoriaus talpos, todėl buvo paruošiama 400 ml. suspensijos. Atsižvelgiant į maišiklio ir kitų vamzdinių konstrukciją ir išsidėstymą reaktoriaus cilindre, nustatyta, kad efektyviausiai suspensija viso hidroterminio apdorojimo metu yra maišoma ir geriausiai išsimaišo, kai vandens ir gipso santykis jame yra 3:1. Į suspensiją įdedama 0,2 % maleino rūgšties anhidrito.

Gipso dehidracija buvo vykdoma 125 °C ir 135 °C temperatūrose prie 2 val., 3 val. ir 4val. izoterminio išlaikymo. Dehidracijos produktai džiovinti 100 °C temperatūroje.

Fosfogipso apdorojimas sukamuoju magnetiniu lauku buvo vykdomas AB „Lifosa“ cheminėje laboratorijoje. Įrenginyje paruošta vandeninė gipso suspensija, kurioje kietos medžiagos ir vandens santykis lygus vienam, veikiama sukamojo magnetinio lauko, kurio poveikyje fosfogipso dalelės yra susmulkinamos ir taip atpalaiduojamos kristalų viduje esančios priemaišinės tirpios dalelės. Po apdorojimo gauta pulpa supilta į nusodintuvą (2.2 pav.), kurioje per 2–3 minutes kietą fazę nusėda. Skysta fazė atskiriama nuo nuosėdų.



2.2 pav. Sukamuoju magnetiniu lauku paveiktos fosfogipso pulpos perskyrimas.

Hidratinio vandens kiekis (k. n.) nustatytas iškaitinus medžiagą 400 °C temperatūroje iki pastovios masės.

pH matavimai atlikti suspensijoje pH–metru FE20, kai vandens ir kietų medžiagų santykis (V/K) 10.

Savitasis paviršiaus plotas nustatytas elektroniniu Blein prietaisu.

Fizikinės – mechaninės savybės (V/K, rišimosi trukmė, gniuždomasis stipris) nustatytos pagal standartinę gipsinių rišamųjų medžiagų metodiką GOST 125-79, GOST 23789-79, išskyrus tai, kad suformuoti 2×2×2 cm dydžio bandiniai.

Bandinių gniuždomasis stipris nustatytas firmos Toni Technik „Zvick“ presu. Maksimali jėga – 10 kN. Bandiniai gniuždyti, esant 0,4 N/s apkrovimo greičiui.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė atlikta difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Kalsruhe, Vokietija). Naudota: CuK_α spinduliuotė, Ni filtras, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 mm, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, anodinė įtampa $U_a = 40$ kV, srovės stiprumas $I = 40$ mA. Difrakciniai modeliai buvo registruojami naudojant Brego – Brentano (Bragg–Brentano) geometriją.

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

Infraraudonojo spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė (FT-IR) užrašyta Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System spektrofotometru. Mėginiai buvo supresuoti į tabletes su KBr. Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400 cm^{-1} .

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

Mikrokalorimetrinė analizė atlikta TAM AIR III aparatu, izoterminėmis sąlygomis $25 \pm 0,1$ °C temperatūroje. Tyrimo trukmė 24 val.

Vienalaikės terminės analizės tyrimai atlikti Linseis STA PT – 1000 terminiu analizatoriumi. DSK – TGA parametrai: temperatūros didinimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–900 °C, etalonas tuščias Pt tiglis, inertinė medžiaga – Al_2O_3 , atmosfera krosnyje – oras. Matavimų tikslumas ± 3 °C.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Žaliavų sudėties ir savybių tyrimas

Siekiant įvertinti pradinės žaliavos įtaką dehidratacijos procesui ir gauto produkto savybėms, pirmiausia turi būti detaliai išnagrinėtos naudotų pradinių žaliavų savybės.

Kadangi ankstesni tyrimai rodo, kad dihidratis fosfogipsas be papildomo apdorojimo/išvalymo netinkamas gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai, tyrimų pradžioje buvo vykdomas jo apdorojimas sukamuoju magnetiniu lauku.

Tokio apdorojimo tikslas – naudojant sukamąjį magnetinį lauką, susmulkinti dihidračio fosfogipso daleles iki tokio lygmens, kad kalcio sulfato tirpieji junginiai lengvai išsiplautų ir pasišalintų iš medžiagos.

Jeigu sukamojo magnetinio lauko aktyviojoje zonoje bus feromagnetinių dalelių jos judės kartu su magnetiniu lauku, suksis panašiai, kaip elektros mašinos rotorius.

Kai dažnis $f = 50$ Hz, dalelės, esančios $R = 0,1$ m atstumu nuo aktyviosios zonos ašies, judės linijiniu greičiu $v = 2\pi fR \approx 30$ m/s. Taigi ji turės nemažą kinetinę energiją. Eksperimentiškai nustatyta, kad sūkurinio sluoksnio tūrio vienetė sukuriama galia $W_k = 103$ kW/m³. Tai keliomis eilėmis viršija galią sukuriama vibromalūnuose. Dėl įvairių priežasčių dalelės tokiam lauke juda radialine kryptimi. Jeigu tokių dalelių daug, jos nuolat ir su nemaža jėga susidurs viena su kita. Tai papildomai keičia judėjimo kryptį. Judesiai šalia slenkamųjų tampa virpamieji ir sukamieji. Jėgų ir sukimosi momentų, veikiančių daleles, kryptys ir dydžiai pasiskirstę sutinkamai su Gausso normaliniu dėsniumi. Taigi, bet kuria kryptimi, poveikio tikimybė yra vienoda.

Besitrindamos viena su kita feromagnetinės dalelės trins ir smulkins bet kurias medžiagas, esančias aktyviojoje įrenginio zonoje. Esant gana didelėms smūgių galioms pradeda veikti fiziniai ir cheminiai procesai, kurie normaliomis sąlygomis neįmanomi: deformuojama kristalinė gardelė, ryškiai išauga apdorojamų medžiagų cheminis aktyvumas. Todėl medžiagų smulkinimas vyksta labai efektyviai. Medžiagos smulkinamos iki 20 nm dydžio, o susmulkinta masė gaunama pakankamai vienalytė.

Atskirame reaktoriuje paruošiama vandens gipso suspensija, kurioje fosfogipso ir vandens santykis lygus vienam. Iš reaktoriaus pulpa transportuojama į sukamojo magnetinio lauko aktyviąją zoną. Šioje zonoje naudojant magnetinį lauką, fosfogipso dalelės yra susmulkinamos, taip

atpalaiduojamos kristalų viduje esančios priemaišų tirpiosios dalelės, kurios kartu su vandeniu pasišalina dekantavimo įrenginyje.

Apie tai, ar tirpieji junginiai pasišalino iš dihidračio fosfogipso galima spręsti iš žemiau pateiktų pradinio fosfogipso, apdoroto fosfogipso bei filtrato sudėčių:

Pradinis fosfogipsas

CaSO ₄ ·2H ₂ O	95 %
P ₂ O ₅ bend (P ₂ O ₅ v.t.)	1,5 % (0,75 %)
F _{bend} (F _{v.t.})	0,2 % (0,05 %)
Kiti	3,3 %
pH	3,1
Surištas H ₂ O, t.y. kaitmenys 400 °C	19,7 %

Apdorotas fosfogipsas:

CaSO ₄ ·2H ₂ O	97,5 %
P ₂ O ₅ bend (P ₂ O ₅ v.t.)	0,5 % (0,1 %)
F _{bend} (F _{v.t.})	0,08 % (0,0 %)
Kiti	1,92 %
pH	5,76
Surištas H ₂ O, t.y. kaitmenys 400 °C	20,1 %

Filtratas:

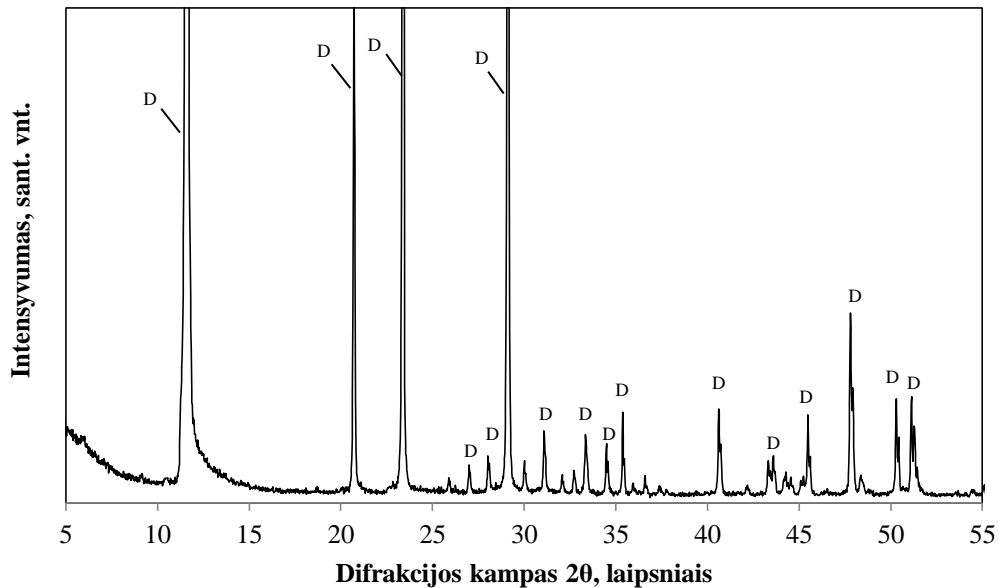
pH	2,68
----	------

Galima teigti, kad naudojant sukamąjį magnetinį lauką gaunama gana švari fosfogipsinė žaliava, kuri gali būti naudojama gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai tradiciniais metodais. Sukamuojų magnetiniu lauku apdoroto fosfogipso filtrato pH buvo 2,68, o tai rodo, kad filtrate, kuris tapo rūgštesniu paties fosfogipso atžvilgiu, yra išsiplovusių rūgščių (fosfatinių) priemaišų.

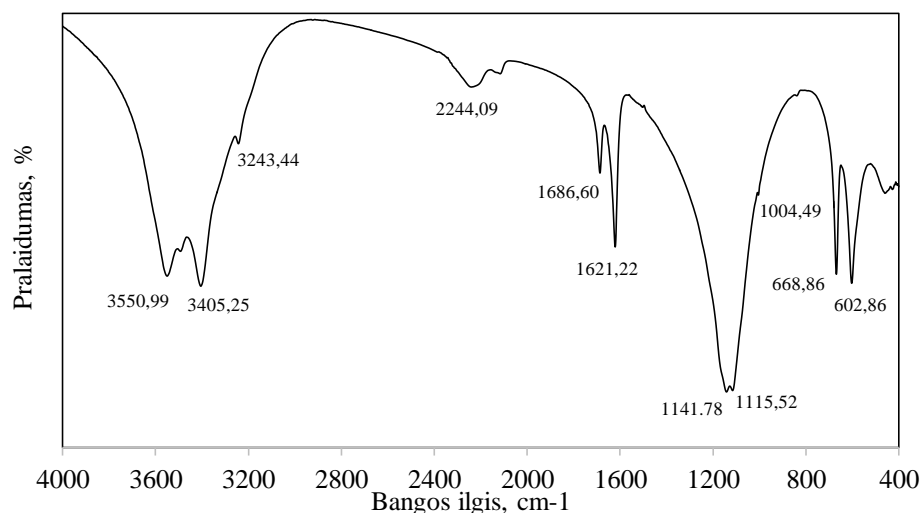
Pradinis dihidratis fosfogipsas pagal fosfatinių ir fluorida priemaišų kiekį yra pakankamai užterštas. Po apdorojimo fosfatinių ir fluorida priemaišų kiekis sumažėjo ženkliai, o gautas produktas jau galėtų būti naudojamas kaip žaliava gipsinių rišamųjų medžiagų gamybai tradiciniais metodais be papildomo apdorojimo.

Žaliavos sudėties įtakos dehidratacijos procesui tyrimuose buvo naudojamas reagentinis dihidratis gipsas, apdorotas dihidratis fosfogipsas, ir neapdorotas dihidratis fosfogipsas. Šių visų žaliavų pagrindinis junginys yra dihidratis kalcio sulfatas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Jis buvo identifikuotas naudojant įvairius instrumentinės analizės metodus: rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės, FT-IR spektrinės bei vienalaikės termogravimetrijos – diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos analizės metodus.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė ir FT-IR spektrinė analizė patvirtina, kad medžiaga yra dihidratis kalcio sulfatas, kadangi rentgenogramose ir FT-IR spektruose identifikuotos smailės, būdingos tik šiam junginiui. Visų gautų medžiagų rentgenogramos ir FT-IR spektrai yra kokybiškai identiški, tad pateiktos tik apdoroto dihidračio fosfogipso kreivės (3.1.1 pav. ir 3.1.2 pav.).



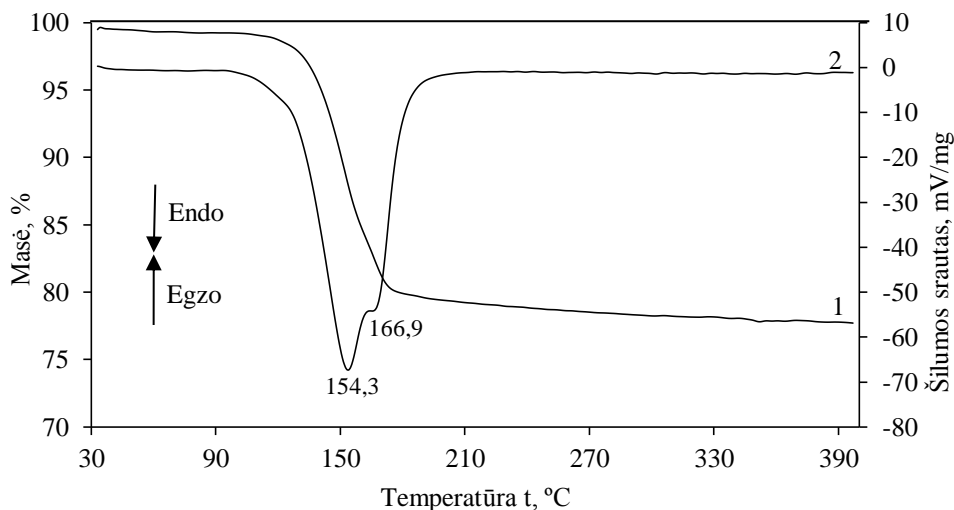
3.1.1 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso rentgeno spinduliuotės difrakcinė kreivė: D – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



3.1.2 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso FT-IR spektrinės analizės kreivė

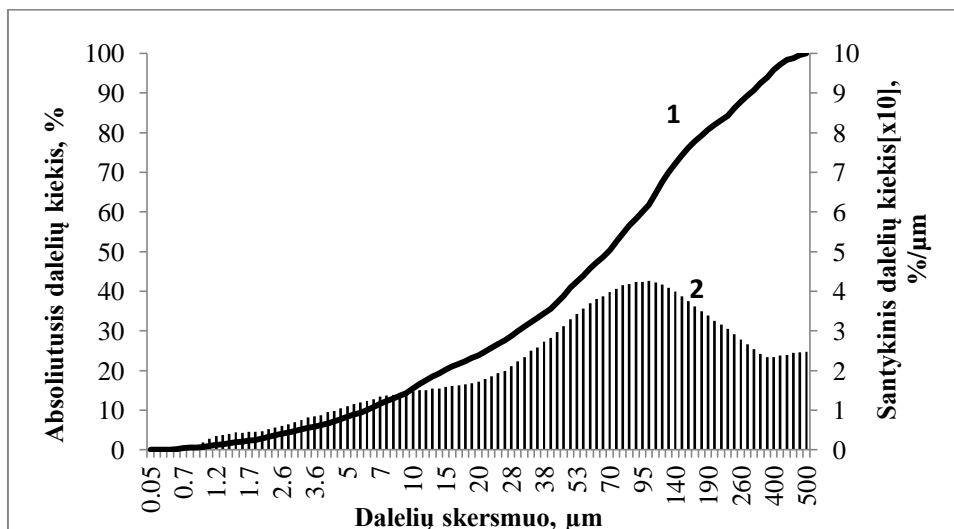
Absorbcinės juostos 3500 ir 1650 cm^{-1} (3.1.2 pav.) spektro dalyje yra būdingos kristalizaciniam vandeniui. Absorbcinės juostos $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ srityje būdingos vandens molekulių O-H ryšio valentiniams virpesiams. Dihidračio gipso O-H virpesiai yra 3540 ir 3400 cm^{-1} srityse [1]. $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ sritis priklauso deformaciniams H-O-H virpesiams. Dihidratis gipsas turi dvi absorbcijos juostas 1680 ir 1620 cm^{-1} srityse [47].

Iš gautųjų terminės analizės kreivių (3.1.3 pav.) matyti, kad kylant temperatūrai didėja masės nuostoliai (1 kr.), esant $154,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ atsiskiria $1,5$ molekulės vandens, gaunamas pushidratis fosfogipsas $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Esant $166,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ atsiskiria likusi pusė molekulės vandens ir gaunamas dehidratuotas CaSO_4 .

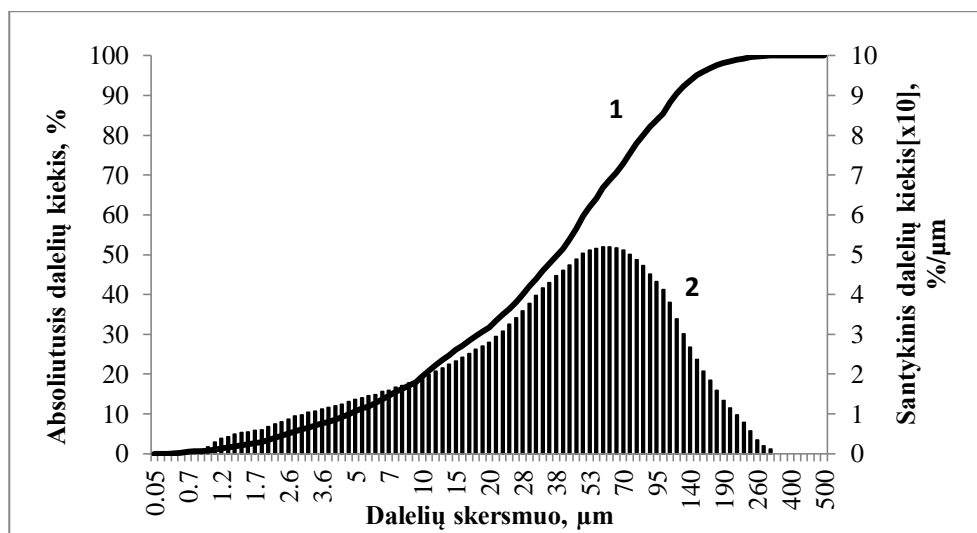


3.1.3 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso viena laikės terminės kreivės: 1 – TG, 2 – DSK.

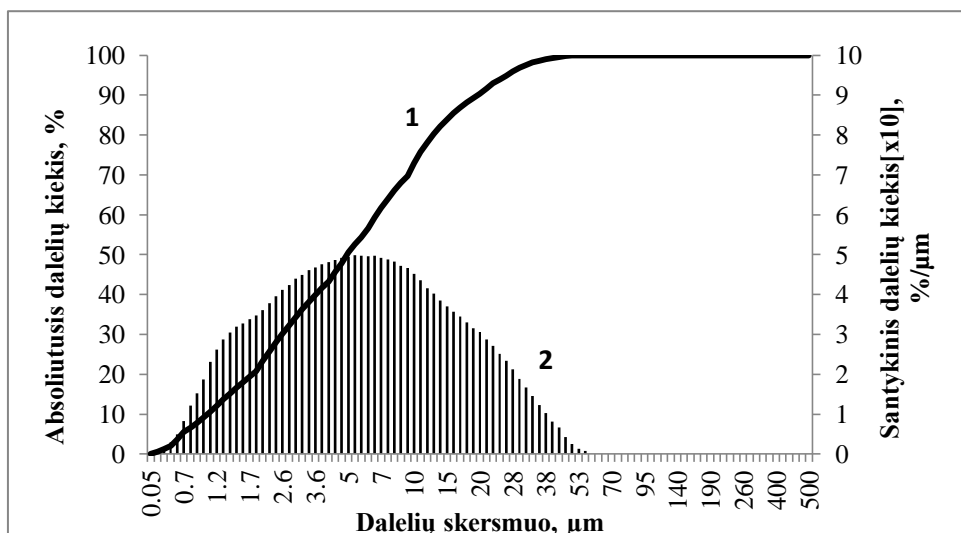
Norint, kad būtų įvertintas sukamojo magnetinio lauko poveikis fosfogipso fizikinėms savybėms, savitasis paviršiaus plotas, dalelių dydis ir jų pasiskirstymas buvo nustatomi ne tik apdorotam dihidračiui fosfogipsui, bet ir neapdorotam dihidračiui fosfogipsui, bei reagentiniam dihidračiui gipsui. Dalelių pasiskirstymas pateiktas 3.1.4; 3.1.5 ir 3.1.6 paveiksluose.



3.1.4 pav. Dihidračio fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.



3.1.5 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.



3.1.6 pav. Reagentinio dihidračio gipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.

Iš pateiktų duomenų matyti, kad neapdoroto dihidračio fosfogipso dalelės yra stambiausios (3.1.4 pav.). Jo mišinyje randama dalelių, kurių skersmuo yra iki 500 μm ir daugiau, o daugiausia yra dalelių, kurių skersmuo apie 95 μm (3.1.4 pav.). Sukamuoju magnetiniu lauku apdoroto fosfogipso dalelių pasiskirstymas jau kitoks nei neapdoroto (3.1.5 pav.), jos smulkesnės, o daugiausia yra dalelių, kurių skersmuo apie 60 μm (3.1.4 pav.).

Reagentinio dihidračio gipso mišinį sudaro dalelės, kurių skersmuo iki 40 μm , o didžiausias kiekis yra dalelių, kurių skersmuo apie 7 μm (3.1.6 pav.).

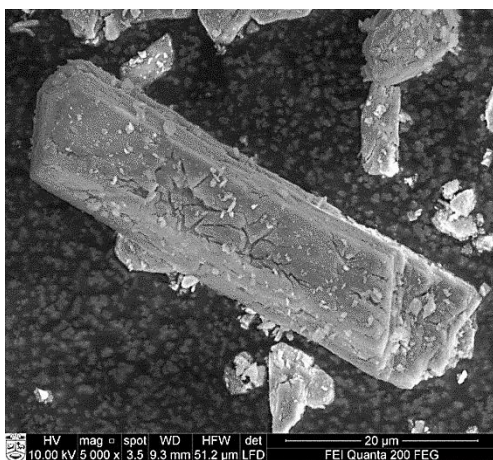
Šiuos duomenis patvirtina ir parametrai pateikti 3.1.1 lentelėje. Kuo mišinį sudarančios dalelės yra mažesnės ir smulkesnės, tuo jų savitasis paviršiaus plotas yra didesnis.

3.1.1 lentelė Žaliavų fizikinės savybės

Žaliava	$d_{\text{vyr.}}, \mu\text{m}$	Savitasis paviršiaus plotas, m^2/kg	pH
Reagentinis gipsas	7	560	6,49
Neapdorotas fosfogipsas	95	140	3,1
Apdorotas fosfogipsas	60	250	5,76

$d_{\text{vyr.}}$ – vyraujančių dalelių dydis, μm

Rišamųjų medžiagų fizikinės ir mechaninės savybės labai priklauso nuo kristalinės jų struktūros. Todėl pradžioje buvo iširta ir žaliavų, iš kurių planuojama gaminti gipsines rišamąsias medžiagas, kristalinė struktūra. Žaliavų SEM nuotraukos pateiktos 3.1.7 pav.



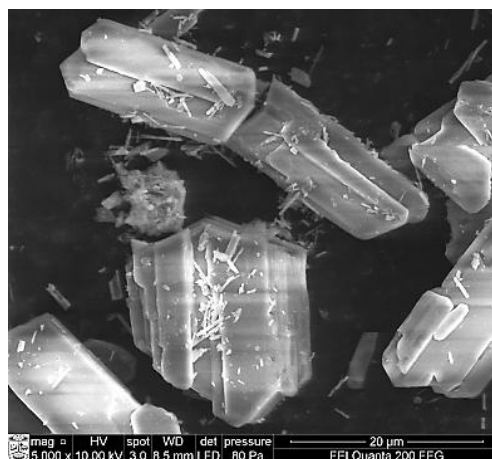
a)



b)



c)



d)

3.1.7 pav. Gipso kristalų SEM nuotraukos: a – reagentinio pushidračio; b – reagentinio dihidračio gipso; c – dihidračio fosfogipso; d – apdoroto dihidračio fosfogipso.

Reagentinio dihidračio gipso ir fosfogipso žaliavos kristalinė struktūra yra skirtinga. Reagentinio dihidračio gipso kristalai yra smulkesni ir suaugę į aglomeratus (3.1.7 pav., b), o fosfogipso kristalai yra žymiai stambesni ir daugiau pavieniai (3.1.7 pav., c). Apdoroto fosfogipso kristalai (3.1.7 pav., d) yra smulkesni nei neapdoroto fosfogipso.

3.2. Dehidracijos proceso ir gautų produktų savybių tyrimas

Nustačius pradinių žaliavų savybes, tirta jų izoterminio išlaikymo trukmės ir temperatūros įtaka dehidracijos procesui, ir gauto pushidračio gipso savybėms.

Nagrinių žaliavų dehidracijos parametrų įtaka produkto susidarymo greičiui pateikta 3.2.1 lentelėje.

3.2.1 lentelė. Technologinių parametų įtaka dehidratacijos procesui

Žaliava	Eil. Nr.	Dehidratacijos būdas	Temperatūra, °C	Išlaikymas, val.	Suspensijos pH	Produkto kaitmenys, %
Reagentinis dihidratis	1	Oro aplinkoje, džiovykloje	150	3	-	6,5
	2		160	1		7,95
	3		160	2		6,3
	4	Sočiųjų garų aplinkoje, mikrobangų reaktoriuje	125	4	7,8	6,3
	5		135	2		8,3
	6		135	3		6,2
	7	Sočiųjų garų aplinkoje, autoklave	125	3	7,8	6,8
	8		125	4		6,1
	9		135	3		6,2
Dihidratis fosfogipsas	10	Oro aplinkoje, džiovykloje	150	3	-	6,4
	11		160	1		7,35
	12		160	2		6,15
	13	Sočiųjų garų aplinkoje, mikrobangų reaktoriuje	125	3	3,7	6,4
	14		135	2		7,35
	15		135	2,5		6,15
	16	Sočiųjų garų aplinkoje, autoklave	125	2	3,7	7,3
	17		125	3		5,9
	18		135	2		6,1
	19	Sočiųjų garų aplinkoje, autoklave su Ca(OH) ₂ priedu	125	3	10,3	7,1
	20		125	4		6,2
21	135		3	6,3		
Apdorotas dihidratis fosfogipsas	22	Oro aplinkoje, džiovykloje	150	3	-	6,3
	23		160	1		7,2
	24		160	2		6,2
	25	Sočiųjų garų aplinkoje, mikrobangų reaktoriuje	125	4	5,7	6,1
	26		135	2		7,1
	27		135	3		6,0
	28	Sočiųjų garų aplinkoje, autoklave	125	3	5,7	6,5
	29		125	4		6,0
	30		135	3		5,8
	31	Sočiųjų garų aplinkoje, autoklave su Ca(OH) ₂ priedu	125	3	10,5	7,1
	32		125	4		6,3
	33		135	3		6,3

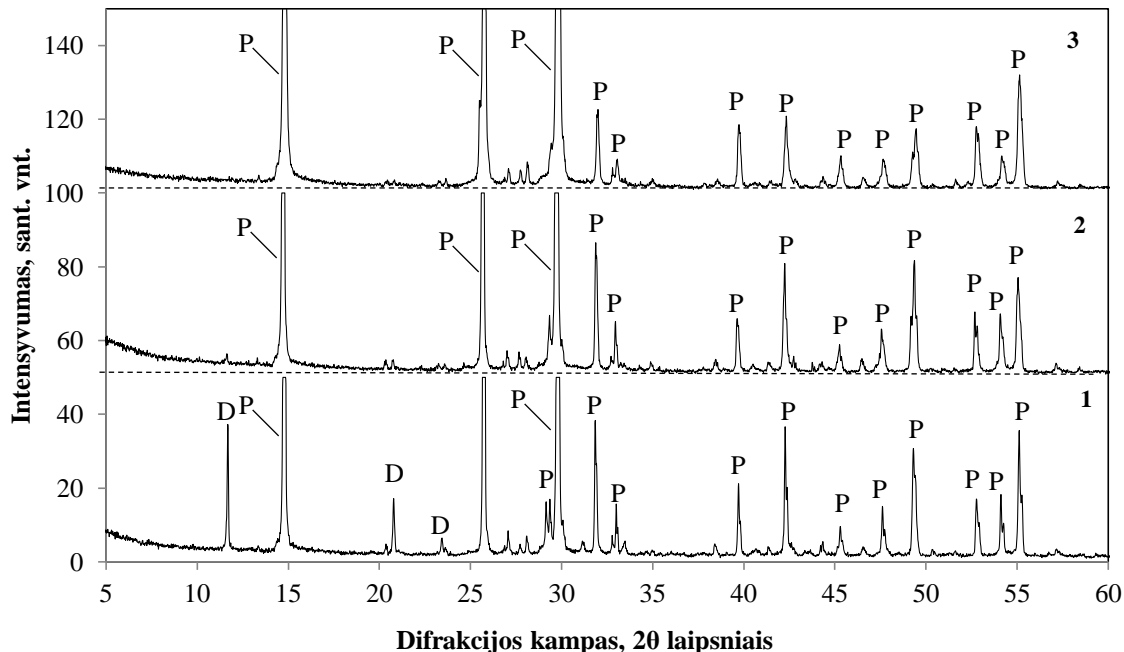
Hidroterminėmis sąlygomis dihidratų gipsą dehidratuojant iki pushidračio gipso, žemiausia tokio virsmo temperatūra yra 107 °C [11]. Realiai ji priklauso ir nuo kitų (pvz., tirpalo pH, maišymo, dispersiškumo) faktorių. Nuo temperatūros labai priklauso dehidratacijos greitis, todėl keičiant jas kinta ir visiškos dehidratacijos trukmė. Technolinių parametrų įtaka visiškai dehidratacijai buvo vertinama pagal gauto produkto kaitmenys (k.n.). Teoriškai, kai visas dihidratis gipsas paverčiamas į pushidratų gipsą, jo kaitmenys siekia 6,2 % [2].

Keičiant izoterminio išlaikymo trukmę ir temperatūrą, buvo nustatyti optimalūs režimai, prie kurių gautas produktas yra pushidratis gipsas.

Kaip matyti iš duomenų pateiktų 3.2.1 lentelėje, hidroterminėmis sąlygomis dehidratuojant apdorotą dihidratų fosfogipsą ir gaunant pushidračio gipso α modifikaciją, rekomenduotini režimai būtų 3 val. izoterminio išlaikymo esant 135 °C temperatūrai arba 4 val. izoterminio išlaikymo esant 125 °C temperatūrai visoms žaliavoms.

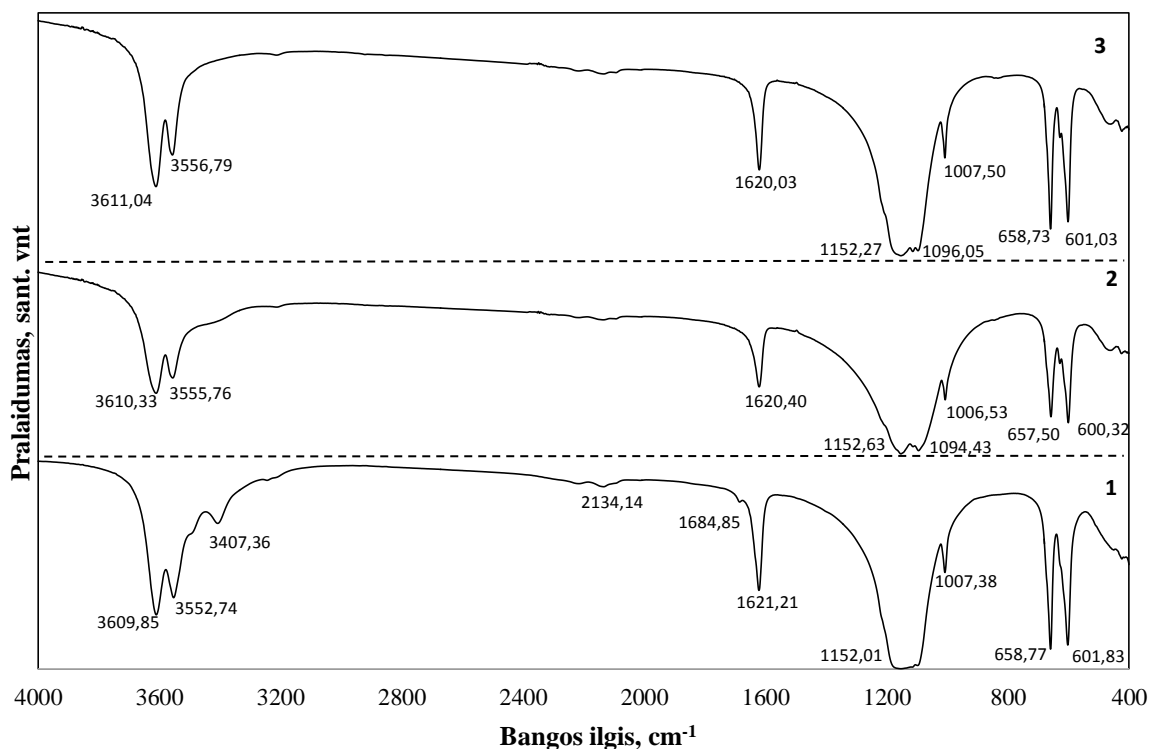
Gaminant β modifikacijos pushidratų gipsą (oro aplinkoje) patartina žaliavą apdoroti 2 val. 160 °C temperatūroje.

Gauti produktai vertinti rentgeno spinduliuotės difrakcinės, FT-IR spektrinės bei SEM analizės metodais.



3.2.1 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso, apdorojamo mikrobangomis, dehidratacijos produktų rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivės: 1 – po 2val. dehidratacijos, 135 °C temperatūroje; 2 – po 4 val. dehidratacijos, 125 °C temperatūroje; 3 – po 3 val. dehidratacijos, 135 °C temperatūroje. D – dihidratis gipsas; P – pushidratis gipsas.

Šiame paveiksle pateiktos rentgeno spinduliuotės difrakcinės kreivės patvirtina, kad norint gauti gryną pushidratį gipsą reikalinga konkreti ir apibrėžta dehidratacijos trukmė t.y. po 3 val. izoterminio išlaikymo, 135 °C temperatūroje.



3.2.2 pav. Apdoroto dihidračio fosfogipso, apdorojamo mikrobangomis, dehidratacijos produktų FT-IR spektrai: 1 – po 2 val. dehidratacijos, esant 135 °C temperatūrai; 2 – po 4 val. dehidratacijos, esant 125 °C temperatūrai 3 – po 3 val. dehidratacijos, esant 135 °C temperatūrai.

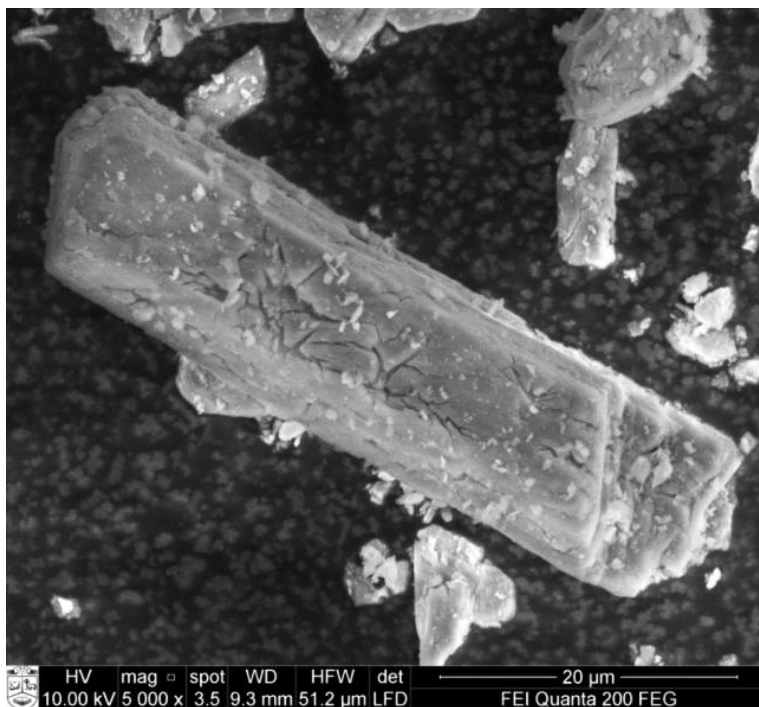
Analizuojant FT-IR spektrų kreives (3.2.2 pav.) matyti, kad vykstant dehidratacijos procesui, mažėja hidratacinio vandens kiekis, todėl skiriasi absorbcijos juostų (3600–3400 ir 1620–1680 cm⁻¹) pobūdis (padėtis, forma, intensyvumas). Absorbcijos juostų grupė 3600–3400 cm⁻¹ dažnių srityje yra būdinga valentiniams vandens molekulių O–H ryšio virpesiams.

Pushidračio gipso O–H virpesiai matomi 3610 ir 3550 cm⁻¹ srityje, o dihidračio gipso – pasislinkę į trumpesnių bangų pusę (3540 ir 3400 cm⁻¹). Deformaciniams H–O–H svyravimams priklauso 1620–1680 cm⁻¹ sritis. Pushidračiam gipsui būdinga viena absorbcijos juosta, kurios maksimumas yra 1620 cm⁻¹ dažnių srityje, o dihidračiam gipsui – dvi juostos (1680 ir 1620 cm⁻¹) [47]. Absorbcinės juostos 1107 cm⁻¹ dažnių srityje priklauso sulfatų grupės deguonies atomų valentiniams virpesiams [48].

Didinant temperatūrą ir išlaikymo trukmę, siaurėja ir pasislenka į ilgesnių bangų pusę absorbcijos juostos $3600\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ srityje, bei siaurėja ir išnyksta juosta 1680 cm^{-1} dažnių srityje. Tai patvirtina, kad susidariusio produkto struktūroje lieka mažesnis kiekis vandens, susidaręs produktas yra pushidratis fosfogipsas.

Įvairiais dehidratavimo būdais gautų pushidračio gipso, pushidračio fosfogipso produktų SEM nuotraukos pateiktos 3.2.2 – 3.2.7 lentelėse.

Produkto kristalinės struktūros įvertinimui, padaryta reagentinio pushidračio SEM nuotrauka (3.2.3 pav.)

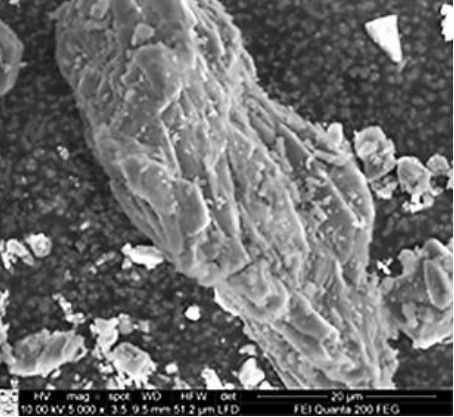
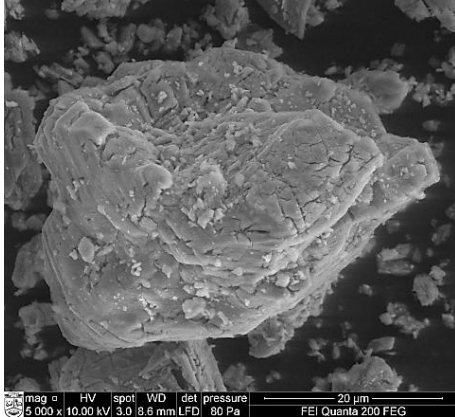
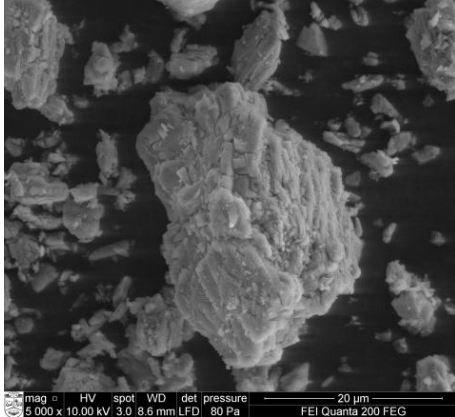
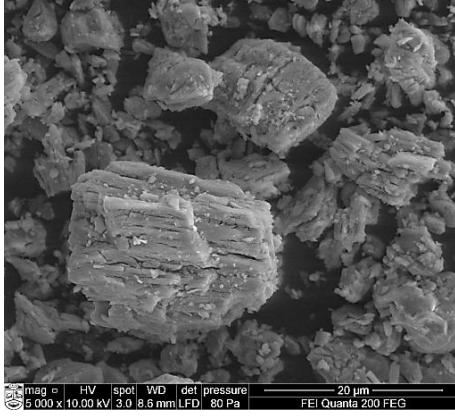


3.2.3 pav. Reagentinio pushidračio gipso SEM nuotrauka


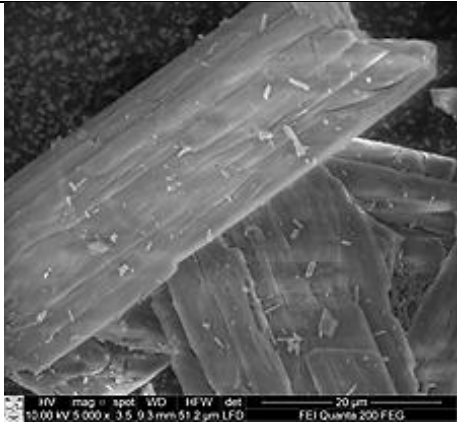
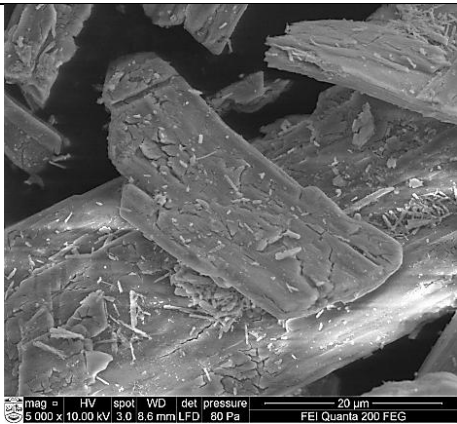
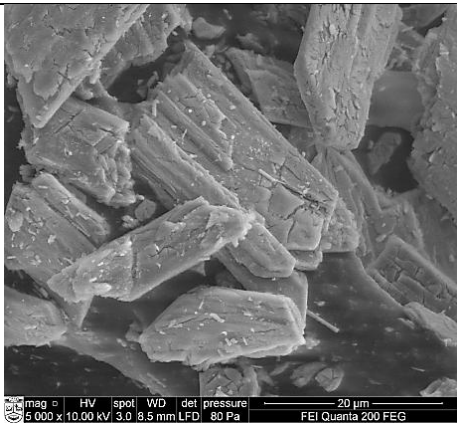
Kaip minėta anksčiau, reagentinio dihidračio gipso, fosfogipso ir apdoroto fosfogipso kristalinė struktūra yra skirtinga (3.1.7 pav.). Šias žaliavas dehidratavus susidaro ir skirtingos kristalinės struktūros pushidratis gipsas. Be to, pushidračio gipso kristalų struktūrai įtakos turi žaliavos dehidratavimo būdas (3.2.2 – 3.2.7 lentelės).

Dehidratuojant gipsinę žaliavą, aplinkos oro sąlygomis, gauto pushidračio gipso kristalų forma yra panaši į žaliavos kristalų (3.2.2 – 3.2.4 lentelės). Dehidratuojantis dihidračiui gipsui aplinkos oro sąlygomis, vanduo iš kristalinės struktūros pasišalina garų pavidalu. Taip pasišalindamas garas disperguoja kristalus ir susidarančio pushidračio gipso kristalai smulkėja [2].

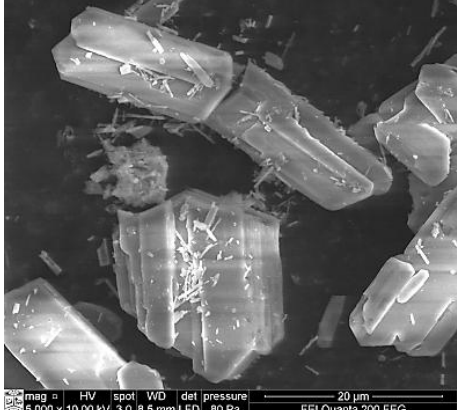
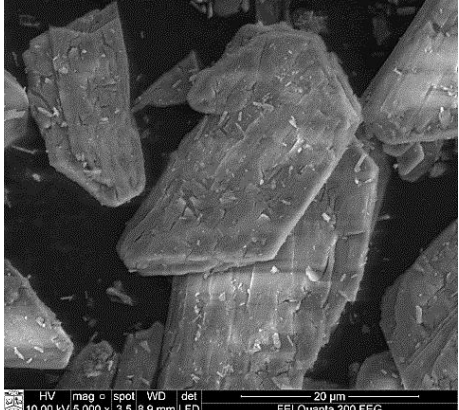
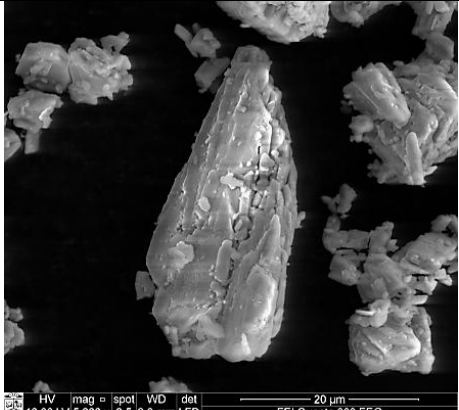
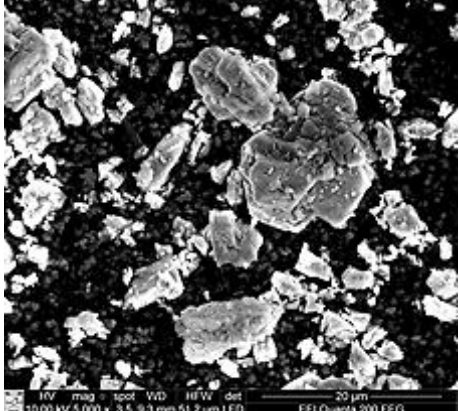
3.2.2 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto reagentinio gipso SEM nuotraukos

Žaliava	Produktas	Dehidracijos būdas
<p data-bbox="198 254 402 281">Reagentinis gipsas</p>  <p data-bbox="203 667 654 695">10.00 kV 5.000 x 3.5 9.5 mm 51.2 μm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	 <p data-bbox="711 653 1162 676">mag 5.000 x HV 10.00 kV spot 3.0 WD 8.6 mm det LFD 80 Pa pressure 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 254 1466 281">150 °C 3 val. džiovkloje</p>
	 <p data-bbox="711 1096 1162 1123">mag 5.000 x HV 10.00 kV spot 3.0 WD 8.6 mm det LFD 80 Pa pressure 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 709 1466 737">160 °C 1 val. džiovkloje</p>
	 <p data-bbox="711 1551 1162 1579">mag 5.000 x HV 10.00 kV spot 3.0 WD 8.6 mm det LFD 80 Pa pressure 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 1165 1466 1192">160 °C 2 val. džiovkloje</p>

3.2.3 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto fosfogipso SEM nuotraukos

Žaliava	Produktas	Dehidracijos būdas
<p data-bbox="198 254 329 279">Fosfogipsas</p>  <p data-bbox="201 667 654 695">HV mag = spot WD HFW det 30 μm 10.00 kV/3 000 x 3.5 9.3 mm 85.3 μm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	 <p data-bbox="711 640 1164 667">HV mag = spot WD HFW det 20 μm 15.00 kV/5 000 x 3.5 9.3 mm 51.2 μm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 254 1472 279">150 °C 3 val. džiovkloje</p>
	 <p data-bbox="711 1087 1164 1115">mag = HV spot WD det pressure 20 μm 5 000 x 10.00 kV/ 3.0 8.6 mm LFD 80 Pa FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 701 1472 726">160 °C 1 val. džiovkloje</p>
	 <p data-bbox="711 1535 1164 1562">mag = HV spot WD det pressure 20 μm 5 000 x 10.00 kV/ 3.0 8.5 mm LFD 80 Pa FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1193 1148 1359 1224">160 °C 1,5 val. džiovkloje</p>

3.2.4 lentelė. Oro aplinkoje dehidratuoto apdoroto fofsogipso SEM nuotraukos

Žaliava	Produktas	Dehidracijos būdas
<p data-bbox="198 254 440 281">Apdorotas fofsogipsas</p>  <p data-bbox="198 667 652 695">5 000 x 10.00 kV 3.0 8.5 mm LFD 80 Pa 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	 <p data-bbox="711 667 1166 695">10.00 kV 5 000 x 3.5 8.9 mm LFD 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	150 °C 3 val. džiovykloje
	 <p data-bbox="711 1081 1166 1108">10.00 kV 5 000 x 3.5 9.2 mm LFD 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	160 °C 1 val. džiovykloje
	 <p data-bbox="711 1533 1166 1560">10.00 kV 5 000 x 3.5 9.3 mm 51.2 μm LFD 20 μm FEI Quanta 200 FEG</p>	160 °C 2 val. džiovykloje

Dehidratuojant sočiųjų vandens garų aplinkoje gauti pushidračio gipso kristalai savo struktūra skiriasi nuo žaliavos kristalų struktūros (3.2.5 – 3.2.7 lentelės). Šiuo būdu gaminant gipsinę rišamąją medžiagą α -pushidratį gipsą, jo kristalų dydis ir forma priklauso ne tik nuo kristalizacijos centrų susidarymo ir jų augimo greičių santykio [2], bet ir kokiame įrenginyje ir kokioje terpėje buvo vykdoma dehidracija.

Mikrobangų reaktoriuje iš reagentinio gipso gauto pushidračio gipso kristalai yra labiau pavieniai. Ilginant izoterminio išlaikymo trukmę, kristalai gaunasi stambesni. Remiantis pateiktomis SEM nuotraukomis galima teigti, kad 3–4 val. izoterminio išlaikymo visiškai pakanka, kad pushidračio gipso kristalai būtų gana stambūs be pastebimo smulkiųjų dalelių kiekio.

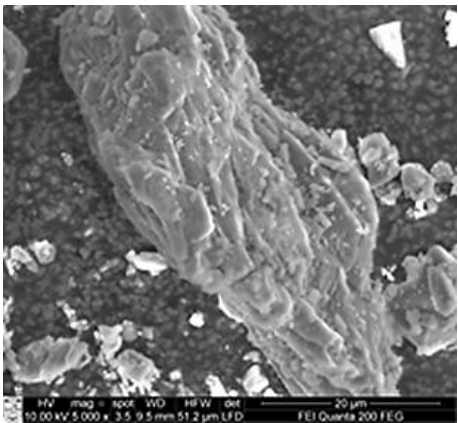
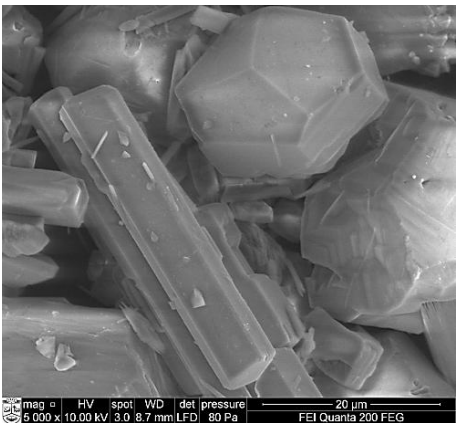
Apdorojant reagentinį dihidratą gipsą autoklave, gaunami adatėlės formos kristalai suaugę į aglomeratus.

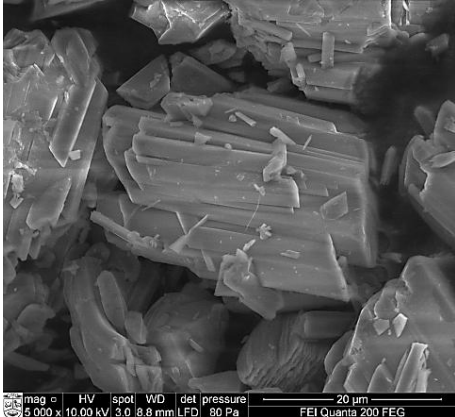
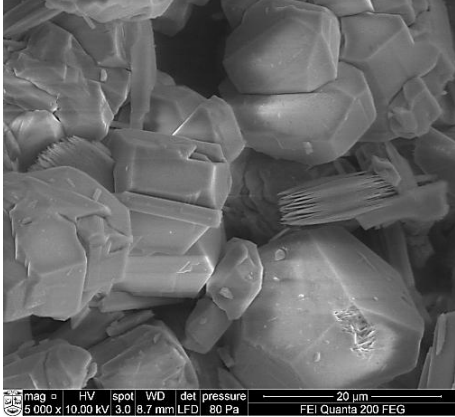

Mikrobangų reaktoriuje iš neapdoroto fosfogipso gauto pushidračio gipso kristalai yra daugiau pavieniai, vyrauja smulkių ir plokščių prizmių formos kristalai. Jau žymiai stambesni ir gal kiek aglomeruoti linkusios prizmių formos kristalėliai gaunami fosfogipsą apdorojus autoklave. Fosfogipsą apdorojant autoklave ir pridėjus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedą (pulpos pH padidinus nuo 3,7 iki 10,3), gaunami dar stambesni ir taisyklingesnės prizmių formos kristalai. Ir šiuo atveju, po 4 val. izoterminio išlaikymo trukmės smulkių kristalėlių neaptinkama.

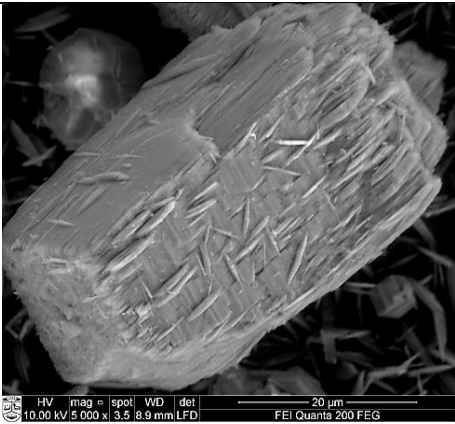
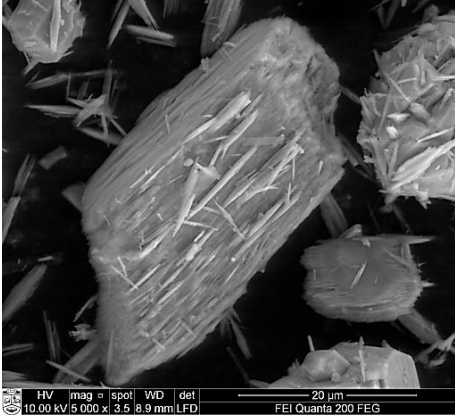
Taisyklingos kristalinės struktūros tik mažesnių ir pailgų prizmių formos kristalai gaunami mikrobangų reaktoriuje iš apdoroto fosfogipso. Tokių dihidratų fosfogipsą apdorojant autoklave, gaunami kiek stambesni, tačiau taisyklingos prizmės formos kristalai. Pridėjus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ priedą gaunami pushidračio gipso kristalai yra netaisyklingos formos.

Taigi, pateikti duomenys rodo, kad gipsinės rišamosios medžiagos kristalų struktūra ir forma priklauso ne tik nuo pradinės žaliavos, izoterminio išlaikymo trukmės ir temperatūros, bet ir nuo dehidratacijos būdo.

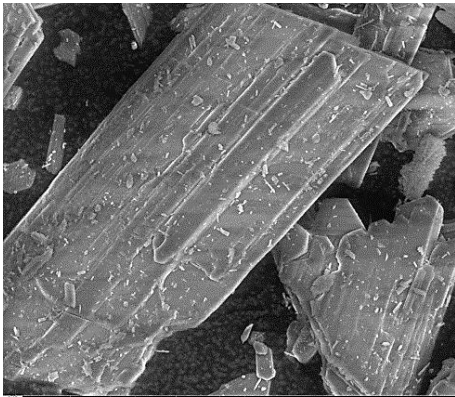
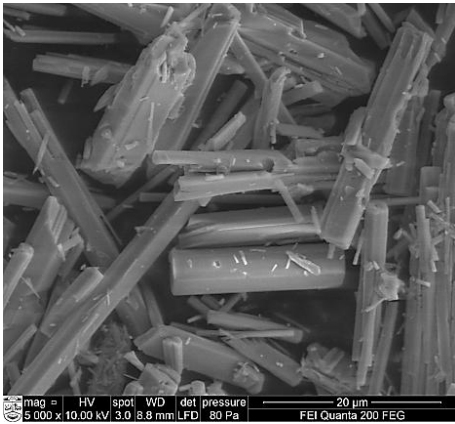
3.2.5 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto reagentinio gipso SEM nuotraukos.

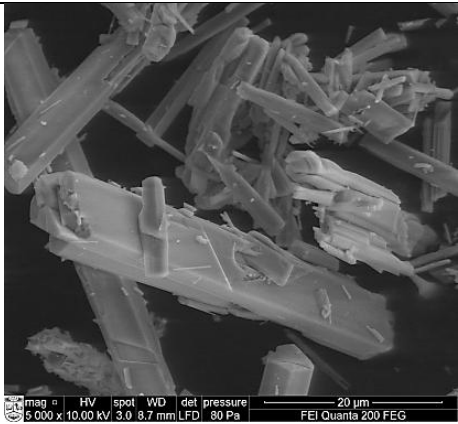

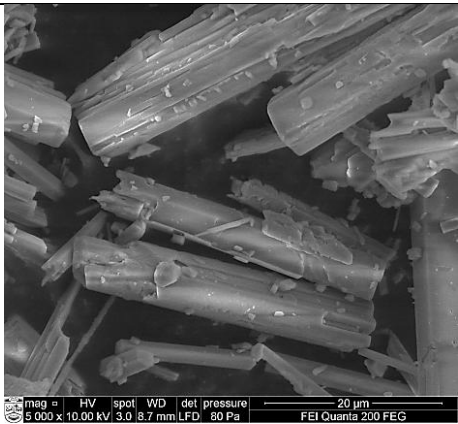
Žaliava	Produktas	Dehidratacijos būdas
Reagentinis 		125 °C 4 val. mikrobangų reaktoriuje

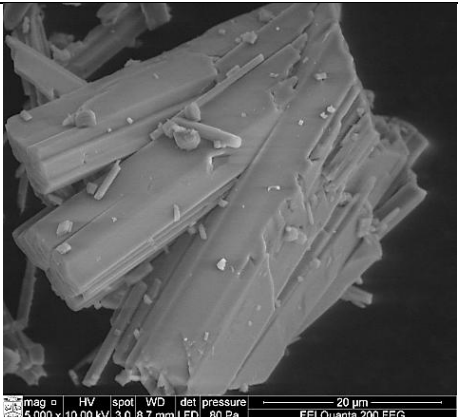
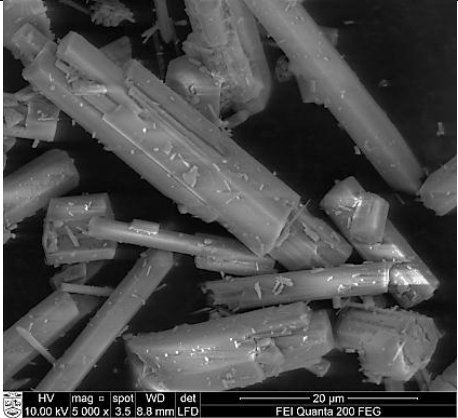
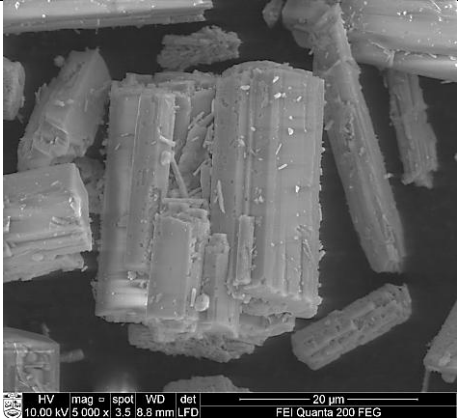
		<p>135° C 1 val. mikrobangų reaktoriuje</p>
		<p>135 °C 3 val. mikrobangų reaktoriuje</p>
		<p>125 °C 3 val. autoklave</p>

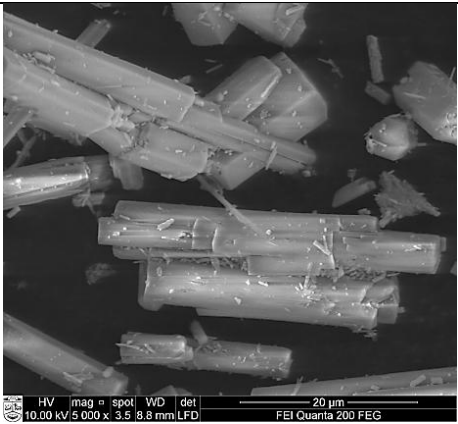
	 <p data-bbox="703 537 1154 569">HV mag spot WD det 20 μm 10.00 kV 5.000 x 3.5 8.9 mm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1203 153 1446 216">125 °C 4 val. autoklave</p>
	 <p data-bbox="703 1014 1154 1045">HV mag spot WD det 20 μm 10.00 kV 5.000 x 3.5 8.9 mm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1203 636 1446 699">135 °C 3 val. autoklave</p>

3.2.6 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto fosfogipso SEM nuotraukos

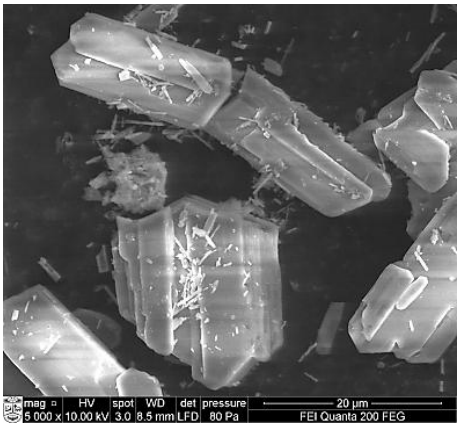
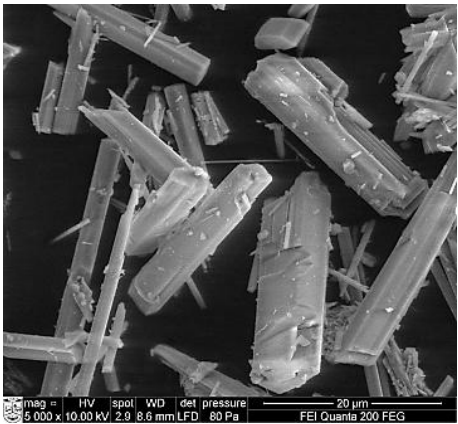
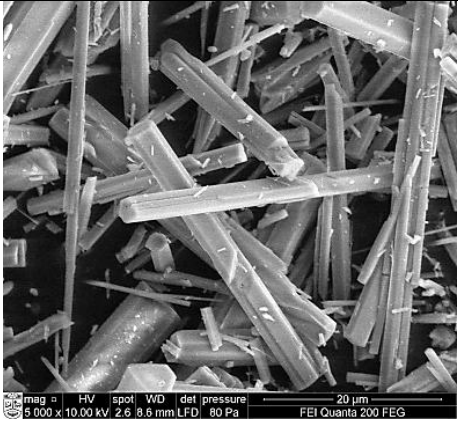
Žaliava	Produktas	Dehidracijos būdas
<p data-bbox="203 1251 349 1283">Fosfogipsas</p>  <p data-bbox="207 1686 659 1713">HV mag spot WD HFW det 30 μm 10.00 kV 3.000 x 3.5 9.3 mm 85.3 μm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	 <p data-bbox="716 1686 1167 1713">mag spot HV WD det pressure 20 μm 5.000 x 10.00 kV 3.0 8.8 mm LFD 80 Pa FEI Quanta 200 FEG</p>	<p data-bbox="1219 1251 1446 1356">125 °C 3 val. mikrobangų reaktoriuje</p>

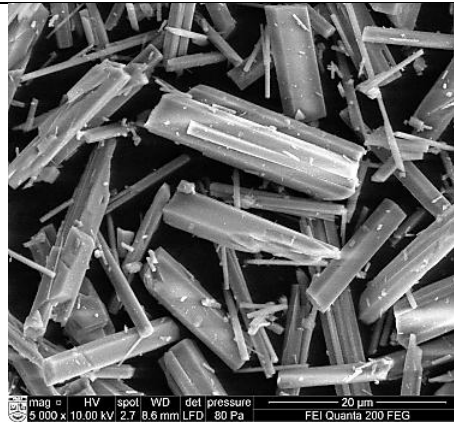
		<p>135 °C 3 val. mikrobangu reaktoriuje</p>
		<p>125 °C 2 val. autoklave</p>
		<p>125 °C 4 val. autoklave</p>

	 <p>mag HV spot WD det pressure 20 μm 5 000 x 10.00 kV 3.0 8.7 mm LFD 80 Pa FEI Quanta 200 FEG</p>	<p>135 °C 3 val. autoklave</p>
	 <p>HV mag spot WD det 20 μm 10.00 kV 5 000 x 3.5 8.9 mm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	<p>125 °C 3 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>
	 <p>HV mag spot WD det 20 μm 10.00 kV 5 000 x 3.5 8.9 mm LFD FEI Quanta 200 FEG</p>	<p>125 °C 4 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>

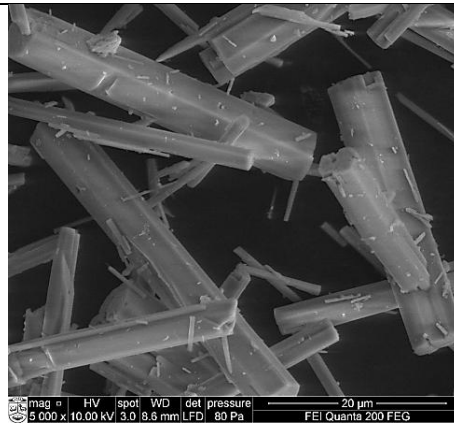
		<p>135 °C 3 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>
--	--	---

3.2.7 lentelė. Sočiųjų vandens garų aplinkoje dehidratuoto apdoroto fosfogipso SEM nuotraukos

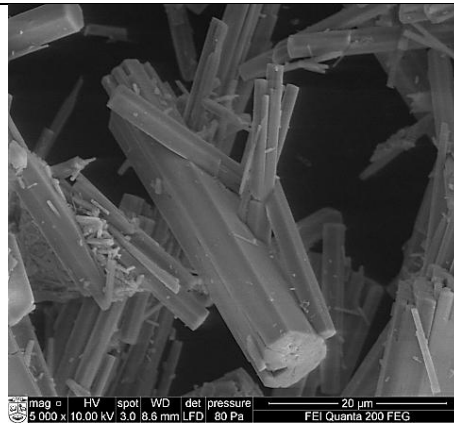
Žaliava	Produktas	Dehidracijos būdas
<p>Apdorotas fosfogipsas</p> 		<p>125 °C 4 val. mikrobangų reaktoriuje</p>
		<p>135 °C 2 val. mikrobangų reaktoriuje</p>



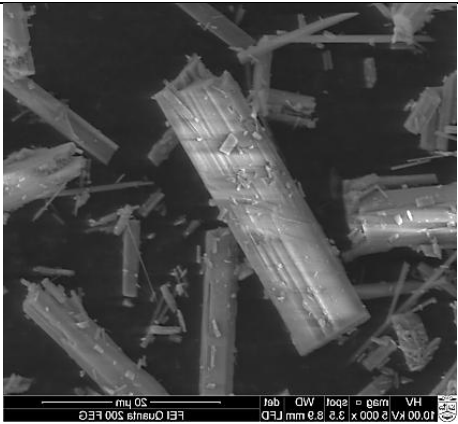
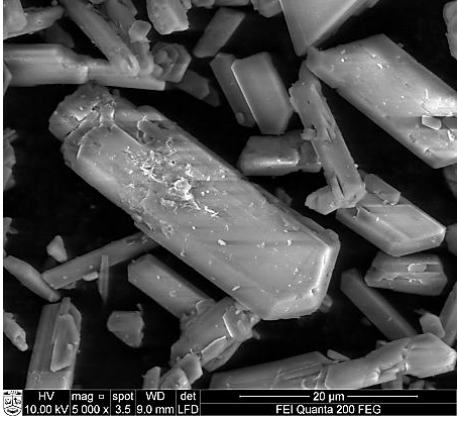
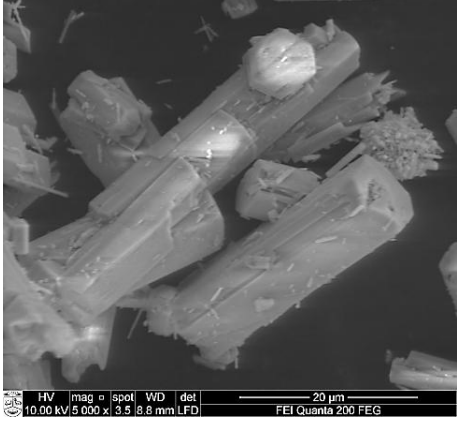
135 °C 3 val.
mikrobangu
reaktoriuje



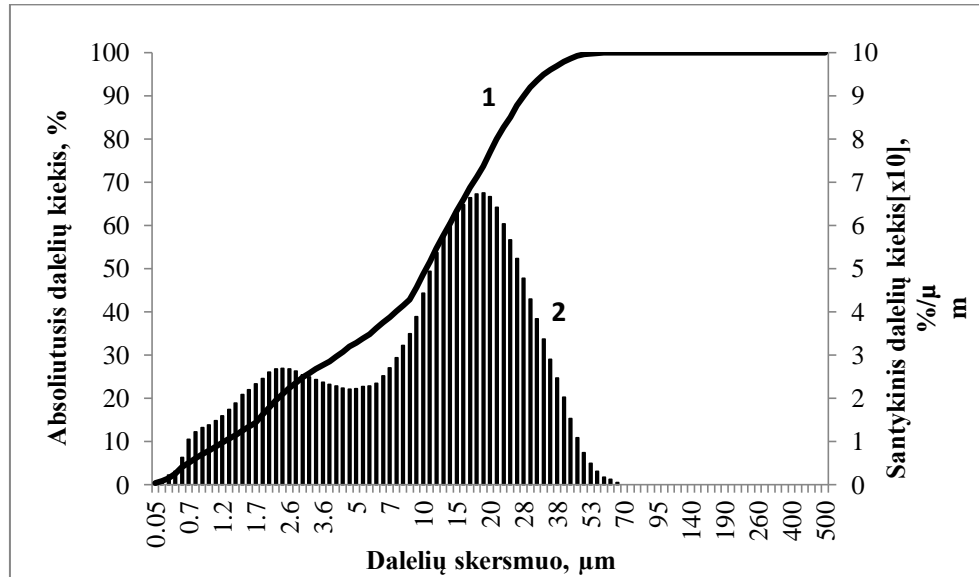
125 °C 4 val.
autoklave



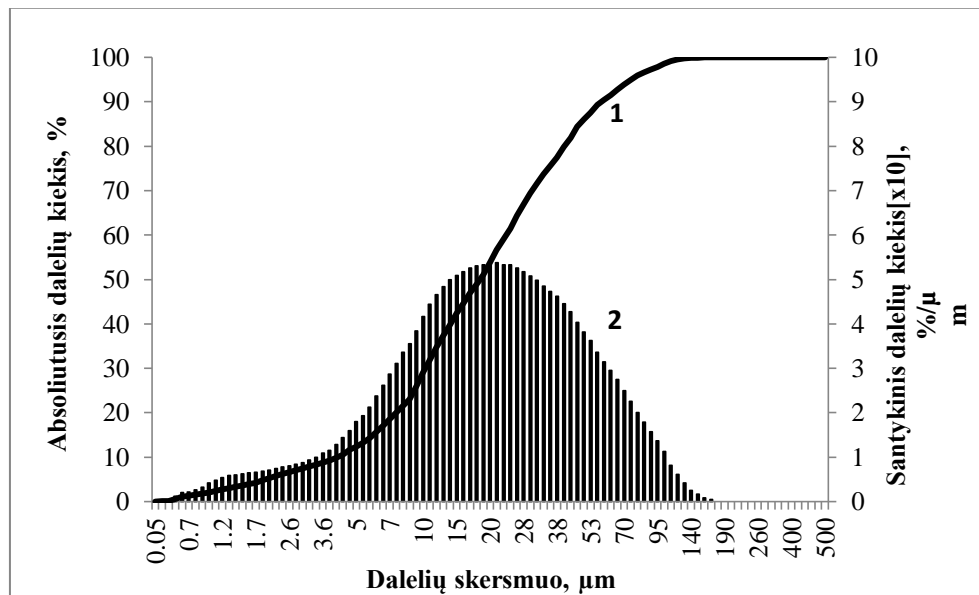
135 °C 3 val.
autoklave

		<p>125 °C 3 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>
		<p>125 °C 4 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>
		<p>135 °C 3 val. autoklave su Ca(OH)₂ priedu</p>

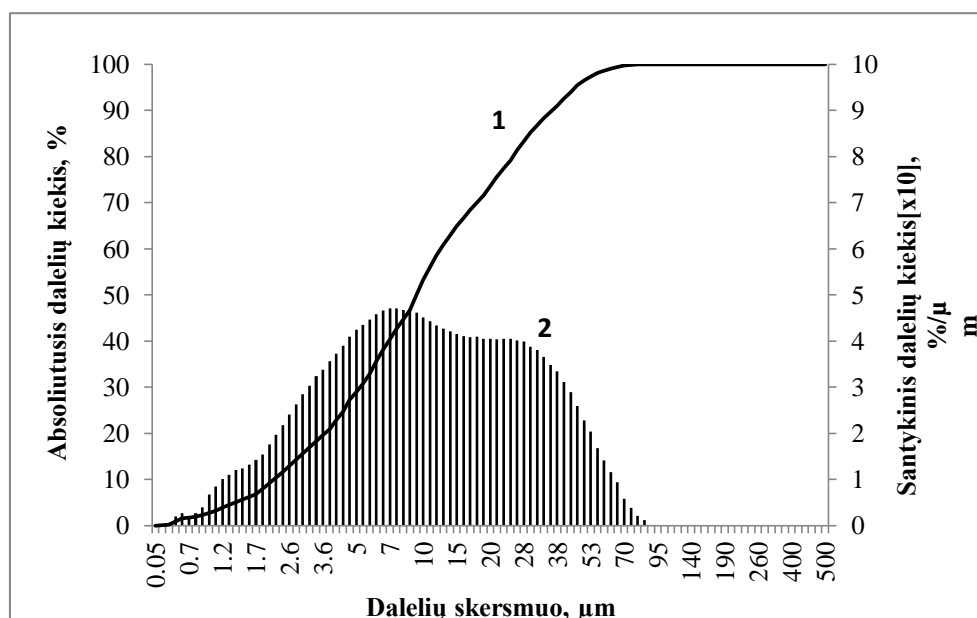
Siekiant įvertinti pushidračio gipso dalelių dydžius atlikti jų dydžio granulimetriniai tyrimai. Iš jų matyti, kad iš reagentinio gipso gautame pushidratiniame gipse (3.2.4 pav.) didžiausias kiekis yra dalelių, kurių dydis nuo 15 iki 25 μm. Pushidračio gipso kristalai yra didesni gauto iš fosfogipso. Čia vyrauja 10–40 μm dydžio dalelės (3.2.5 pav.). Iš apdoroto dihidračio fosfogipso gauto pushidračio fosfogipso dalelės yra smulkios, vyrauja 3–40 μm dydžio dalelės (3.2.6 pav.).



3.2.4 pav. Pushidračio gipso, gauto iš reagentinio gipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.



3.2.5 pav. Pushidračio fosfogipso, gauto iš neapdoroto rūgštaus fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.



3.2.6 pav. Pushidračio fosfogipso, gauto iš apdoroto (disperguoto) fosfogipso dalelių absoliutinis (1 kr.) ir santykinis (2 kr.) pasiskirstymas pagal jų skersmenis.

Gautus granulometrijos rezultatus patvirtina ir savitojo paviršiaus ploto nustatymo duomenys (3.2.8 lentelė)

3.2.8 lentelė. Hidroterminio apdoravimo metu gautų produktų savitasis paviršiaus plotas, m^2/kg .

Iš reagentinio gipso	Iš fosfogipso	Iš fosfogipso su $Ca(OH)_2$ priedu	Iš apdoroto fosfogipso
330–420	140–175	130–170	150–250

Siekiant įvairiais dehidratavimo būdais gautą pushidratį gipsą panaudoti kaip gipsinę rišamąją medžiagą, buvo nustatytos jo fizikinės–mechaninės savybės. Gauti duomenys pateikti 3.2.9 lentelėje.

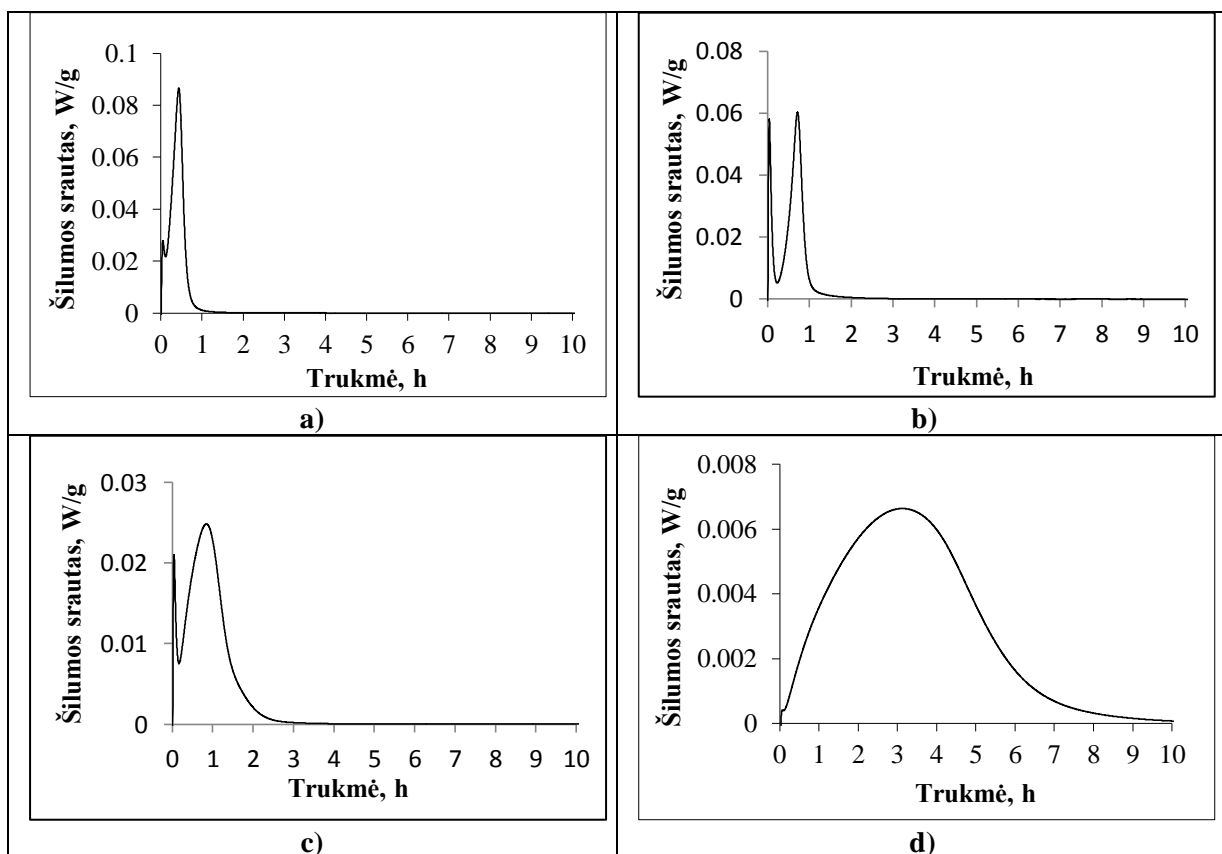
3.2.9. lentelė. Pushidračio gipso fizikinės–mechaninės savybės savybės

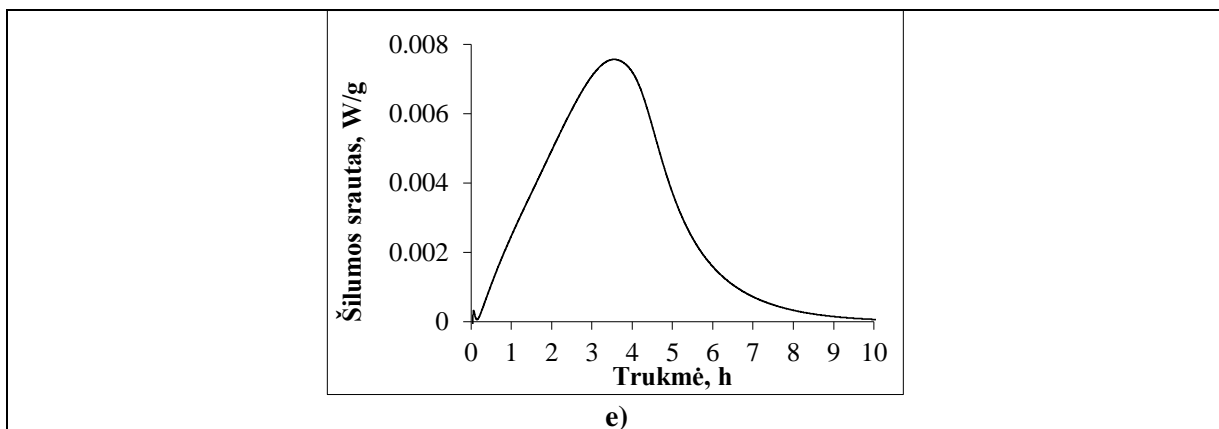
Žaliava, iš kurios gautas pushidratis gipsas	Dehidracijos režimas autoklave		V/K	Rišimosi pabaiga, min	Stipris gniuždant, MPa
	Temperatūra, °C	Trukmė, h			
Reagentinis gipsas	135	3	0,46	44	14,2
Fosfogipsas su $Ca(OH)_2$	135	3	0,58	55	13,4
Neapdorotas fosfogipsas	135	3	0,72	80	8,4
Apdorotas fosfogipsas	135	3	0,65	65	10,2

Rezultatų duomenys rodo, kad gauti produktai tikrai turi rišamųjų savybių. Jie pasižymi gana greitais rišimosi laikais būdingais gipsinėms rišamosioms medžiagoms. Vandens poreikis normalios tešlos konsistencijai gauti bei stipris gniuždant po dviejų valandų kietėjimo atitinka gipsinėms rišamosioms medžiagoms keliamus reikalavimus. Fizikinės mechaninės savybės galbūt būtų žymiai geresnės jei gautą produktą būtume sumalę. Efektas turėtų ypač pasijausti fosfogipso atveju, nes malimo metu sudaužomos fosfatų plėvelės ir produkto kietėjimas bei stiprumo savybės pagerėja. Tačiau tam reikalingi papildomi bandymai su žymiai didesniu pushidračio kiekiu.

Palyginus pushidratį gipsą gautą iš apdoroto fosfogipso su gautu iš neapdoroto fosfogipso, matoma teigiama, apdorojamo sukamuoju magnetiniu lauku, įtaka. Iš apdoroto fosfogipso gautas pushidratis gipsas baigia rištis 15 min anksčiau nei iš neapdoroto fosfogipso gauti pushidračio gipso bandiniai. Sausų bandinių, gautų iš apdoroto fosfogipso, stipris gniuždant padidėja 20 %, lyginat su gautų iš neapdoroto fosfogipso.

Apie gipsinių rišamųjų medžiagų rišamąsias savybes galime spręsti ir iš mikrokolorimetrinės analizės duomenų (3.2.7 pav.). Kuo greičiau rišasi medžiaga, tuo pradiniu momentu išsiskiria daugiau šilumos.





3.2.7 pav. Pushidračio gipso mikrokalorimetrinės kreivės: a) reagentinio pushidračio; b) pushidračio gauto iš reagentinio dihidračio gipso; c) pushidračio gauto iš dihidračio fosfogipso; d) pushidračio gauto iš dihidračio fosfogipso (su Ca(OH)_2 priedu); e) pushidračio gauto iš apdoroto dihidračio fosfogipso.

Iš 3.2.7 pav. pateiktų kreivių matome, kad intensyviausias šilumos išsiskyrimas, tuo pačiu ir greičiausias bandinių kietėjimas vyksta su reagentiniu pushidračiu ir pushidračiu gautu iš reagentinio dihidračio gipso. Pushidratis gipsas gautas iš dihidračio fosfogipso kietėja lėčiau, nei reagentinis pushidratis gipsas todėl jo mikrokalorimetrinė kreivė yra labiau ištempta laike.

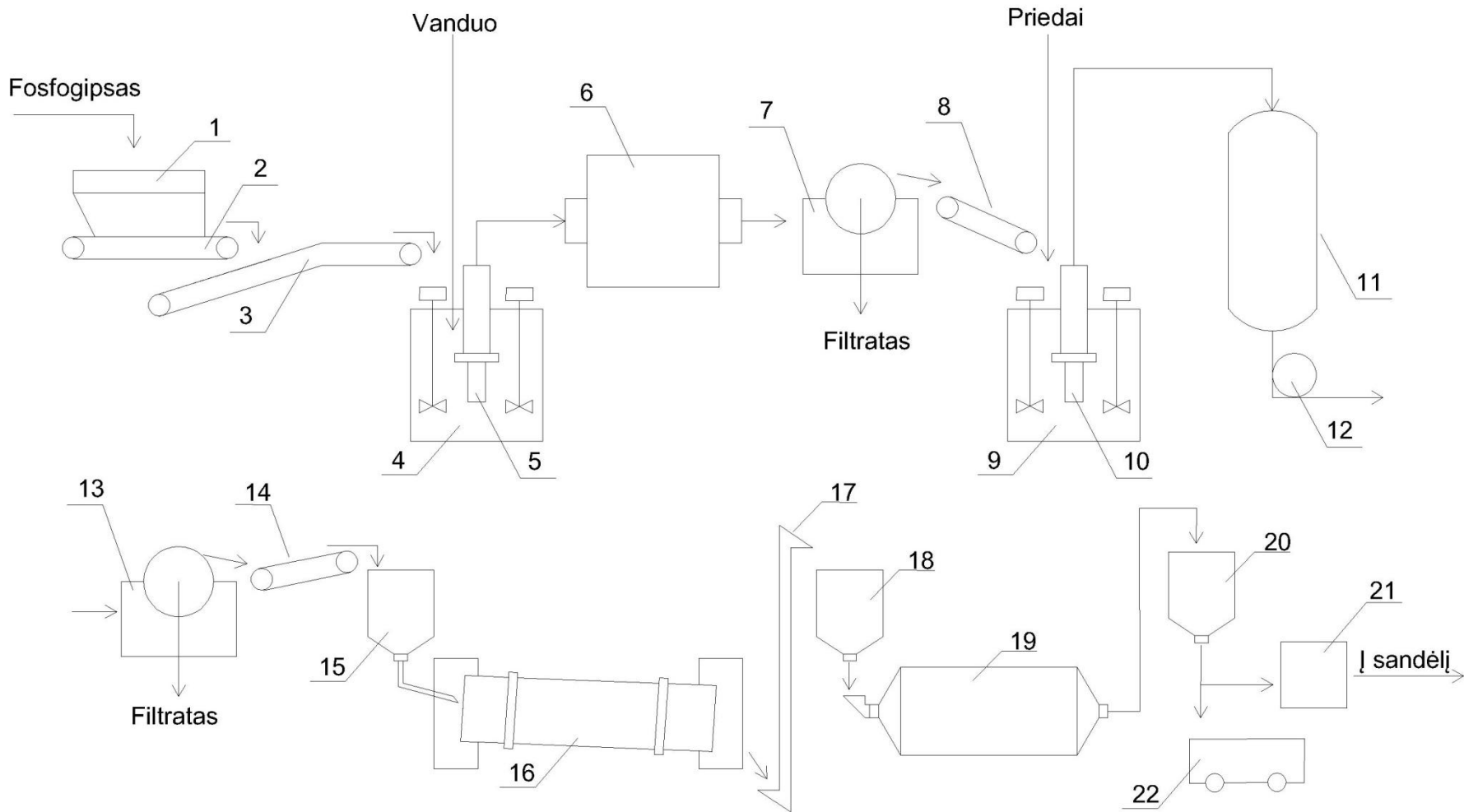
Pushidratis gipsas gautas iš apdoroto dihidračio fosfogipso turi geresnes hidratacines savybes nei pushidratis gipsas gautas iš fosfogipso.

4. REKOMENDACIJOS

Atsižvelgiant į ankščiau pateiktų tyrimų duomenis, buvo sudaryta principinė technologinė schema 4.1 pav., pagal kurią rekomenduojamą gipsines rišamąsias medžiagas gaminti iš apdoroto dihidračio fosfogipso.

Atsivežtas, išvalytas ir susmulkintas dihidratis fosfogipas iškraunamas į priėmimo bunkerį (1). Iš jo tiekuvu (2) tiekiamas ant juostinio transporterio (3) ir poto į maišyklę (4), kurioje paruošiama fosfogipso ir vandens suspensija santykiu 1:1. Tokia suspensija siurbliu (5) dozuojama į sukamojo magnetinio lauko įrenginį (6). Jame gauta pakankamai vienalytė masė filtruojama vakuuminiu filtru (7) ir kietos dalelės atskiriamos nuo skysčio. Filtratas grąžinamas į fosforo rūgšties gamybos liniją. Apdorotas ir nufiltruotas dihidratis fosfogipsas juostiniu transporteriu (8) tiekiamas į maišyklę (9), į ją taip pat paduodami priedai (maleino rūgšties anhidritas, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ir kt.) ir vanduo. Iš maišyklės siurbliu (10) tiekiamas į dehidratavimo įrenginį/autoklavą (11). Dehidratacija autoklave vykdoma esant suspensijos koncentracijai iki 500 kg fosfogipso 1 m³ vandens. Užsiduotu technologiniu režimu dehidratavus fosfogipso pulpą, ji nufiltruojama (13) ir džiovinama (16). Pastarųjų dviejų proceso stadijų metu medžiagos temperatūra turi būti išlaikoma apie 90 °C. Rekomenduotina ir pastarojo filtravimo filtratą grąžinti į fosforo rūgšties gamybos technologinę liniją.

Sausas pushidratis produktas gali būti malamas vamzdiniuose malūnuose (19) bei kaip ir nemaltas sandėliuojamas sausose patalpose, kad neprasidėtų pushidračio gipso dehidratacija. Todėl tikslinga po džiovyklos statyti fasavimo įrenginį (21), kuris pushidratį sudozuotų į sandarius 40 kg talpos maišus. Esant didesniems užsakymams, gipsinė rišamoji medžiaga iš talpos (20) gali būti kraunama ir į didelės talpos transportavimo įrenginį (22).



4.1 pav. Dihidračio fosfogipso dehidracijos principinė technologinė schema: 1 – priėmimo bunkeris, 2 – tiektuvas, 3, 8, 14 – juostinis transporteris, 4, 9 – maišytuvas, 5, 10, 12 – siurblys, 6 – sukamojo magnetinio lauko įrenginys, 7, 13 – vakuuminis filtras, 11 – autoklavas, 15, 18, 20 – surinkimo bunkeris, 16 – džiovykla, 17 – elevatorius, 19 – vamzdinis malūnas, 21 – fasavimo įrenginys, 22 – transportavimo įrenginys

IŠVADOS

1. Dihidratį fosfogipsą apdorojus sukamuoju magnetiniu lauku gaunamas daug švaresnis produktas: pH nuo 3,1 padidėja iki 5,76. Rūgštyje tirpiųjų fosfatų kiekis nuo 0,75 % sumažėjo iki 0,1 %, o tirpiųjų fluoridų visai neliko.
2. Apdoroto dihidračio fosfogipso visiška dehidratacija įvyksta:
 - gaminant pushidračio gipso α modifikaciją po 3 val. izoterminio išlaikymo esant 135 °C temperatūrai arba po 4 val. izoterminio išlaikymo esant 125 °C temperatūrai.
 - gaminant pushidračio gipso β modifikaciją rekomenduotinas režimas po 2val. izoterminio išlaikymo esant 160 °C temperatūrai.
3. Iš sukamuoju magnetiniu lauku apdoroto dihidračio gipso, jį dehidratuojant sočių garų aplinkoje, galima gauti rišamąją medžiagą, kurios rišimosi pabaiga yra 65min. o sausų bandinių stipris gniuždant siekia net 10,2 MPa.
4. SEM ir dalelių dydžio analizė rodo, kad iš apdoroto fosfogipso gauto pushidračio gipso dalelių dydis ir forma skiriasi nuo pushidračio fosfogipso gauto iš neapdoroto fosfogipso. Pushidračio gipso kristalai yra didesni gauto iš fosfogipso, vyrauja 10–40 μm dydžio dalelės. Iš apdoroto dihidračio fosfogipso gauto pushidračio fosfogipso dalelės yra smulkios, vyrauja 3–40 μm dydžio dalelės.
5. Gaunamo pushidračio fosfogipso kristalų dydžiui ir formai įtakos turi ir dehidratacijai naudojami įrenginiai. Mikrobangų reaktoriuje iš neapdoroto fosfogipso gauto pushidračio gipso kristalai yra daugiau pavieniai, vyrauja smulkių ir plokščių prizmių formos kristalai. Žymiai stambesni ir aglomeruoti linkusios prizmių formos kristalėliai gaunami fosfogipsą apdorojus autoklave.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. Kybartienė N. Pushidračio fosfogipso, kaip gipsinių rišamųjų medžiagų žaliavos, kokybei įtakos turintys veiksniai. Daktaro disertacija. Kaunas, 2008.
2. Martusevičius M., Kaminskas R., Mituizas J.. Rišamųjų medžiagų cheminė technologija. Kaunas, Technologija, 2002. P. 41-57.
3. Kasparaitė D., Lukošėkinaitė L., Valančius Z., Kybartienė N., Leškevičienė V. Mikrobangų panaudojimo gipso dehidratacijai galimybių tyrimas // Cheminė technologija, 2013, N.1 (63), P. 5-9.
4. Patricia A. UNGUR, Ioan MIHĂILĂ. The possibility of obtaining plaster through heating gypsum ore with energy. // Proceeding of ICNM – 2009. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites, Kottayam, India. 2009
5. 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, Kottayam, India. 2009.
6. Kaminskas A., Kaminskas R. Statybinės medžiagos iš technologinių žaliavų: mokslo monografija. Kaunas, 2010.
7. Kaminskas A. Energija tausojančių statybinių medžiagų technologijos. Vilnius: Technika. 2002. P. 257.
8. Deltuva J., Vaitkevičius V. Statybinių nerūdinių medžiagų gavyba, perdirbimas ir naudojimas, Kaunas, Technologija. 2006. P. 275.
9. EFMA – European Fertilizer Manufacturers' Association, Production of phosphoric acid. Booklet No. 4. Belgium, 2000. P. 42.
10. Martynowicz E.T.M.J., Liao L., Witkamp G., G.M Rosmalen. The influence of aluminium fluoride in hemi–dihydrate phosphoric acid processes //Hydrometallurgy. 1996. Vol. 41. Issue 2–3. P. 155–170.
11. Valančius Z. Alfa pushidračio gipso gamybos iš fosfogipso technologiniai pagrindai. Daktaro disertacija. Kaunas, 1992
12. Weterings K. Utilization of Phosphogypsum. Proc. N 208. The Fertilizer Soc. London. 1982. P. 43.
13. Wirsching E. Ulmans Encyklopadie der technischen Chemie. B. 12. Gypsum Weinheim (BRD). 1976. S 727.

14. Davister A. Phosphogypsum a waste (more or less harmful) or a resource. IFA Technical Conference, Marrakech, Morocco, 1998
15. Leškevičienė V., Nizevičienė D., Valančius Z. Pushidratinio fosfogipso rūgščių priemaišų neutralizavimas ir savybių tyrimai // Cheminė technologija. 2000. N. 1 (14). P. 10–16.
16. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. 1981. С.286
17. Kruger A., Flowes R. The effect of extraneous soluble ions in igneous rock phosphate on crystallography of gypsum dehydrate and thus phosphoric acid production. IFA Technical Conference. Marrakech, Morocco. 1998.
18. Halaseh K., Dukhagan H. Operating experience of processing low grade Jordan phosphates in the manufacture of WPA production. IFA Technological Conference. Marrakech, Morocco. 1998.
19. Becker P. Phosphates and phosphoric acid: Raw materials, Technology and Economics of the Wet Processes. Marcel Decker Inc., New York. 1989. P. 116–169.
20. Singh, M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster, Cement and Concrete Research 33(9). 2003. P. 1363–1369
21. Kybartienė, N., Leškevičienė, V., Valančius, Z. Al³⁺, Mg²⁺ ir F-įtaka pushidračio gipso kristalų morfologijai ir savybėms, Cheminė technologija 3-4 (49).2008. P. 29–34
22. Peng J.H., Peng Z.H., Zhang J.X., Wan T.Z. Study on the form and distribution of water-soluble P₂O₅ in phosphogypsum and effective mechanism of properties // Journal of the Chinese Ceramic Society. 2000. Vol. 28. N. 4. P. 309–313.
23. Singh M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster // Cement and Concrete Research 2003. N. 33. P. 1363–1369.
24. Rimkevičius M., Valužienė B., Misiūnas P., Smolianskienė G., Kerienė J. Mechaniskai aktyvuoto ekstrakcinio pushidratinio gipso rišamųjų medžiagų kompozicijos ir fluoro emisija į aplinką // Cheminė technologija. 2000. N. 4 (21). P. 10–17.
25. Tabikh A.A., Miller F.M. The nature of phosphogypsum impurities and their influence on cement hydration // Cement and Concrete Research. 1971. Vol. 1. P. 663-678
26. П.П.Шашкель. Развитие производительных сил и охрана окружающей среды. Минск : Наука и техника, 1981. С. 129-135
27. Chemical Gypsum Calcination Plant. The Dry Conversion Method. Salgitter Industriebau G.m.b.H. Salzgitter. 1986.P. 20
28. Nizevičienė D. Pushidratinio fosfogipso susidarymas, savybės ir panaudojimas. Daktaro disertacija. Kaunas, 2001.

29. www.knauf.de/wmv/?id=2064
30. Kaziliūnas A., Leškevičienė V., Vektaris B., Valančius Z. Fosfogipso priemaišų neutralizavimo tyrimai // *Cheminė technologija*. 1998. N. 3 (9). P. 38-46.
31. Potgieter J.H., Potgieter S.S., McCrindle R.I., Strydom C.A. An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South african phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement // *Cement and Concrete Research*. 2003. N.33. P. 1223-1227.
32. Taher M.A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland cement // *Resources, Conservation and Recycling*. 2007. P. 1-11
33. Shen W., Zhou M., Zhao Q. Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder// *Construction and Building Materials*.2007. N. 21 P. 1480-1485
34. Singh, M. 2002. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture, *Cement and Concrete Research* 32 (7). 2002.P. 1033–1038
35. Urbonas L., Heinz D. Recrystallized gypsum from phosphogypsum-optimization of wet adhesion of paper on gypsum core. 7th International Science and Technology Conference on Gypsum and Fly Ash. Toronto, Canada. 2002.
36. Jonker A., Potgieter J.H. An evolution of selected waste resources for utilization in ceramic materials applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. N. 25. P. 3145-3149
37. Brantut, N., Schubnel, A., David, E. C., Herpré, E., Gueguen, Y., and Dimanov, A.: Dehydration-induced damage and deformation in gypsum and implications for subduction zone processes, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2011JB008730, in press., 2012.
38. Hildyard, R. C., Llana-Funez, S., Wheeler, J., Faulkner, D. R., and Prior, D. J.: Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Analysis of Bassanite Transformation Textures and Crystal Structure Produced from Experimentally Deformed and Dehydrated Gypsum, *J. Petrol.*, 52, 5, 839–856, 2011.
39. Fridrichova M., Dvorak K., Gazdič D. Alpha plaster produced by pressureless method of dehydration in salt solution // *Ceramics – Silikáty* N. 58 (1). 2014. P. 21-27.
40. Singh N.B., Middendorf B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization // *Sciencedirect*. 2007. N. 53. P. 57 – 77.
41. Wei W., Wei Q., Keqing Y., Rui X. Microwave thermal pretreatment of sewage sludge // *Ceram. Trans.*, 1997. N. 80. P. 523–537.

42. Mingos, D. and Michael, P. Microwave syntheses of inorganic materials. // *Adv. Mater.*, 1993. N. 5. P. 857–859.
43. Vaidhyanathan, B. and Rao, K. J., Synthesis of Ti, Ga, and V nitrides: microwave assisted carbothermal reduction and nitridation. // *Chem. Mater.* 1997. N. 9. P. 1196–1200.
44. <http://www.anton-paar.com/in-en/products/details/microwave-synthesis-monowave-300/>
45. Ungur P.A., Mihăilă I. The possibility of obtaining plaster through heating with energy. // *Proceeding of ICNM – 2009. 1st International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposite.* Kottayam, India. 2009.
46. 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.* Kottayam, India. 2009.
47. Šiaučiūnas R., Baltakys K., Baltušnikas A. *Silikatinių medžiagų instrumentinė analizė.* Kaunas, 2007.
48. Aleiner A.B., Serbin V.P., Serbin T.V. Physico-chemical fundamentals of calcium sulphate hydration // *Ibousil* 15. 2003. P. 1-0769–1-0776.