



Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz
der DDR vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 04 B 11/26
C 01 F 11/46

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 04 B / 328 568 8
(31) P3816513.9
88120944.9

(22) 12.05.89
(32) 14.05.88
15.12.88

(44) 24.10.90
(33) DE
EP

(71) siehe (73)
(72) Koslowski, Thomas, Dr., DE
(73) Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG, Essen; SICOWA Verfahrenstechnik für Baustoffe GmbH & Co. KG, Aachen, DE
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zum Aufbereiten von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat und dessen Verwendung

(55) Verfahren; Verwendung;
Calciumsulfat-Alphahalbhydrat; Aufbereiten; hohes
Festigkeitsniveau; Spritzmörtel
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten
von im wesentlichen in Form von Primärkorn vorliegenden
Calciumsulfat-Alphahalbhydrat sowie dessen Verwendung.
Bei dem Aufbereitungsverfahren wird das
Calciumsulfat-Alphahalbhydrat auf eine Feinheit
entsprechend der beim vorgesehenen Verwendungszweck
benötigten Festigkeitsentwicklung gebracht und Feinstkorn
durch Sichten entfernt sowie als Verzögerer und
Verflüssiger wenigstens eine Fruchtsäure und/oder deren
Salz(e) beigemischt, um ein Produkt mit genügend
verzögertem Versteifungsbeginn, schneller
Festigkeitsentwicklung und hohem Festigkeitsniveau zu
erhalten, das insbesondere als Spritzmörtel verwendbar ist.
Fig. 1

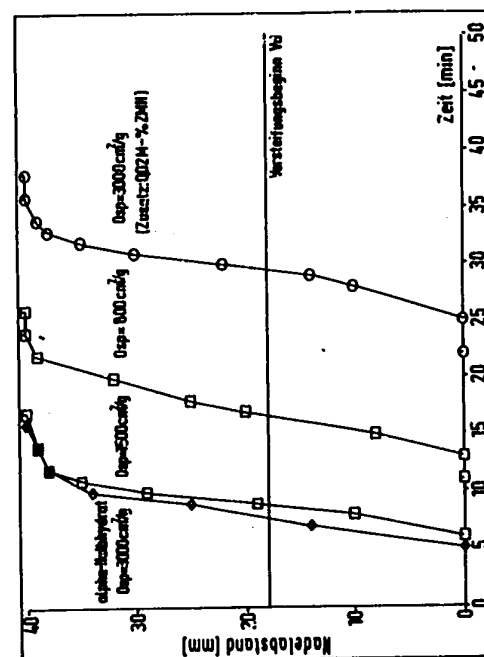


Fig. 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Aufbereiten von im wesentlichen in Form von Primärkorn vorliegendem Calciumsulfat-Alphahalbhydrat, dadurch gekennzeichnet, daß dieses auf eine Feinheit entsprechend der beim vorgesehenen Verwendungszweck benötigten Festigkeitsentwicklung gebracht und Feinstkorn durch Sichten entfernt sowie als Verzögerer und Verflüssiger wenigstens eine Fruchtsäure und/oder deren Salz(e) beigemischt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch das Sichten eine vorbestimmte Körnungslinie eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine spezifische Oberfläche zwischen etwa 1200 bis 4000 cm²/g, insbesondere 1500 bis 3500 cm²/g, aufgemahlen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Fruchtsäure bzw. deren Salz in einer Menge von 0,005 bis 0,05, insbesondere 0,02 Ma.-% zugemischt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Fruchtsäure Zitronensäuremonohydrat verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fruchtsäure und/oder deren Salz in feinteiliger Form beigemischt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Steuerung der Festigkeitsentwicklung auf unterschiedliche Mahlfineinheiten aufgemahlenes Calciumsulfat-Alphahalbhydrat in Kombination verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als im wesentlichen in Form von Primärkorn vorliegendes Calciumsulfat-Alphahalbhydrat eingesetzt wird, das unter Verwendung eines wachstumsbeeinflussenden Zusatzes in Form von fein gemahlener Braunkohle und/oder fein gemahlenem Torf und/oder fein gemahlenem Holz und/oder Humussäure und/oder wirkungsgleicher Holzinhaltsstoffe hergestellt wurde.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als im wesentlichen in Form von Primärkorn vorliegendes Calciumsulfat-Alphahalbhydrat solches verwendet wird, das zumindest unter teilweiser Verwendung von Calciumsulfat-Dihydrat, das aus einer Rauchgasentschwefelungsanlage einer mit Braunkohle befeuerten Kraftwerksanlage stammt, hergestellt wurde.
10. Verwendung von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat, das gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufbereitet ist, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung pneumatisch förderbarer Spritzmörtel, die beim Austrag mit Wasser benetzt werden, insbesondere von Dammbaustoffen für den untertägigen Bereich, benutzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird auf dem Gebiet der Baustoffindustrie angewandt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat sind verschiedene Verfahren bekannt, und zwar sogenannte Naßverfahren, bei denen Rohgips in Form einer Suspension kontinuierlich durch einen Autoklaven gefördert und in Calciumsulfat-Alphahalbhydrat umgesetzt wird sowie Autoklavierv Verfahren, bei denen der Rohgips stückig oder als Formkörper in einen Autoklaven eingebracht und umgesetzt wird. Beispielsweise bei der Herstellung von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat aus Rohgips, der aus Kraftwerksentschwefelungsanlagen stammt und zu Formkörpern verpreßt wurde, ist es möglich, nach dem Autoklavieren große und regelmäßige Kristalle (Primärkorn) aus Calciumsulfat-Alphahalbhydrat zu erhalten. Die aus Primärkorn bestehenden Formkörper werden in einer Brecheinrichtung verkleinert und so das Primärkorn zu einem grobkörnigen Produkt mit einer spezifischen Oberfläche von beispielsweise 800 cm²/g vereinzelt. Derartiges grobkörniges Calciumsulfat-Alphahalbhydrat stellt an sich ein hochwertiges Produkt aufgrund seines geringen Wasseranspruches bei seiner Verwendung zur Herstellung von Mörteln oder dergleichen dar. Jedoch führt das Grobkorn nicht zu einer schnellen Festigkeitsentwicklung, da der Umsatz pro Zeiteinheit des Grobkorns mit Wasser relativ gering bzw. unvollständig ist.

Um diesen Umsatz zu beschleunigen, können übliche Beschleuniger eingesetzt werden. Jedoch haben diese den Nachteil, daß sie zum sofortigen Einsetzen der Festigkeitsentwicklung führen. Zwar läßt sich dies durch zusätzliche Wasserzufuhr mildern, jedoch ist gerade zusätzliches Anmachwasser unerwünscht. Außerdem benötigt man normalerweise eine genügende Vorhaltezeit, um den Mörtel anzumachen und an den dafür vorgesehenen Ort auszutragen.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Aufbereitung von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat von hoher Qualität bereit, welches sich besonders zur Herstellung pneumatisch fördernder Spritzmörtel, zum Beispiel für sofort- oder frühtragende Dammbaustoffe für den untertägigen Bereich eignet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das die Herstellung eines Calciumsulfat-Alphahalbhydrats ermöglicht, das einen genügend verzögerten Versteifungsbeginn besitzt und trotzdem zu einer schnellen Festigkeitsentwicklung und auf ein hohes Festigkeitsniveau führt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das im wesentlichen in Form von Primärkorn vorliegende Calciumsulfat-Alphahalbhydrat auf eine Feinheit entsprechend der beim vorgesehenen Verwendungszweck benötigten Festigkeitsentwicklung gebracht und Feinstkorn durch Sichten entfernt sowie als Verzögerer und Verflüssiger wenigstens eine Fruchtsäure und/oder deren Salz(e) beigemischt wird.

Durch Mahlen des grobkörnigen Ausgangsprodukts werden insbesondere spezifische Oberflächen im Bereich von etwa 1 200 bis 4 000 cm²/g, insbesondere 1 500 bis 3 500 cm²/g eingestellt.

Durch das Sichten läßt sich eine bestimmte Körnungslinie einstellen, so daß sowohl Feinstkorn als auch gröberes Korn eliminiert sind. Feinstkorn ist sehr reaktiv und hat einen großen Wasserbedarf, so daß hierdurch die gewünschten Eigenschaften beeinträchtigt würden. Gröberes Korn hat zwar keinen großen Wasserbedarf, ist dafür aber auch nicht genügend reaktiv.

Die Fruchtsäuren, etwa Apfel- oder Weinsäure, insbesondere Zitronensäure, bzw. deren wasserlösliche Salze, die einzeln oder in Mischung eingesetzt werden können, verzögern den Versteifungsbeginn und dienen gleichzeitig als Verflüssiger, dessen Wirkung sofort einsetzt, wenn das Calciumsulfat-Alphahalbhydrat mit dem Anmachwasser in Berührung gelangt. Abgesehen davon wird hierdurch die Druckfestigkeit erheblich gesteigert.

Letzteres ist insofern überraschend, da Zitronensäure bisher als festigkeitserniedrigender verzögernder Zusatz galt, wenn sie in kleinen Mengen unter 0,1 Ma.-% eingesetzt wird, während sie in größeren Mengen eine Verfestigung sogar verhindert, vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 12, S. 307 sowie R. A. Kuntze, The Chemistry and Technology of Gypsum, ASTM Special Technical Publication 861, 1984, so daß Zitronensäure ebenso wie die verwandten anderen Fruchtsäuren bisher unerwünscht waren.

Die Fruchtsäure wird insbesondere in einer Menge von 0,005 bis 0,05 Ma.-%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,02 Ma.-% eingesetzt, etwa als Zitronensäuremonohydrat.

Ausführungsbeispiele

Ein erstes Ausführungsbeispiel ist in der Fig. 1 erläutert worden. Die Fig. 1 zeigt diagrammartig, wie die Versteifung von Calciumsulfat-Alphahalbhydratpasten in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit erfolgt. Auf der Ordinate ist der Nadelabstand in mm eines Vicat-Gerätes entsprechend DIN 1168 aufgetragen worden. Auf der Abszisse ist die Zeit in min aufgetragen worden. Man erkennt, daß mit wachsender spezifischer Oberfläche O_p der Versteifungsbeginn zu kürzeren Zeiten hin verschoben wird. Durch den Zusatz von 0,02 Ma.-% Zitronensäuremonohydrat wird der Versteifungsbeginn einer Paste aus Calciumsulfat-Alphahalbhydrat mit einer spezifischen Oberfläche von 3 000 cm²/g von etwa 7 min auf etwa 30 min verschoben, was sehr beachtlich ist.

Ein zweites Ausführungsbeispiel, welches das erste ergänzt, ergibt sich aus der Fig. 2. Hier erkennt man, daß die Mahlfeinheit die Festigkeitsentwicklung beeinflusst. In der Fig. 2 ist auf der Ordinate die Druckfestigkeit in N/mm² aufgetragen worden, auf der Abszisse die Zeit in h. Die verschiedenen Kurven A bis E stellen die Festigkeitsentwicklung für Pasten aus Calciumsulfat-Alphahalbhydrat mit den angegebenen spezifischen Oberflächen, jeweils bei einem Zusatz von 0,02 Ma.-% Zitronensäuremonohydrat, dar. Wie sich hieraus ergibt, führt Feinstkorn mit einer spezifischen Oberfläche von 4 700 cm²/g, Korngröße 99% unter 0,03 mm, zu einem Abfall der Druckfestigkeit gegenüber einer Bindemittelkörnung von 3 000 bis 3 500 cm²/g. Der Wasserbedarf, ausgedrückt durch das Verhältnis von Wasser/Gips, beträgt in diesen Fällen jeweils 0,28. In der Fig. 2 erkennt man außerdem, vergleichsweise, den Festigkeitsverlauf für eine Paste mit einer spezifischen Oberfläche von 700 bis 900 cm²/g, Verhältnis Wasser/Gips von 0,31, sowie mit einer spezifischen Oberfläche von 3 500 cm²/g bei einem Verhältnis Wasser/Gips von 0,35. Insofern wird auf die Fig. F und G verwiesen. Hier hat ein Fruchtsäurezusatz nicht stattgefunden. Die erzielten Festigkeiten liegen erkennbar beachtlich unter denen, die mit Fruchtsäurezusatz erreicht worden sind. Außerdem ist ersichtlich, daß ein Aufmahlen des grobkörnigen Materials den Festigkeitsverlauf bei fehlendem Fruchtsäurezusatz nachteilig beeinflusst. — Durch Verwendung von Calciumsulfat-Alphahalbhydrat mit unterschiedlichen Mahlfeinheiten läßt sich die Festigkeitsentwicklung entsprechend steuern.

Vorzugsweise wird die Fruchtsäure und/oder deren Salz dem gemahlenden und gesichteten Calciumsulfat-Alphahalbhydrat in feinteiliger Form beigemischt, es ist aber auch möglich, diese im Anmachwasser zu lösen und so die gewünschte Festigkeitsentwicklung und das erhöhte Festigkeitsniveau zu erreichen. Außerdem können Salze der Fruchtsäure bereits durch den vorgeschalteten Herstellungsprozeß in das Produkt eingebracht werden, indem die Fruchtsäure bzw. ihr Salz als wachstumsbeeinflussender Zusatz bei der Umkristallisation von Calciumsulfat-Dihydrat zu Alphahalbhydrat zugesetzt wird. Insbesondere eignet sich das Verfahren bei der Verwendung von Alphahalbhydrat, das durch Umkristallisation von Dihydrat im Autoklaven unter Verwendung eines wachstumsbeeinflussenden Zusatzes in Form von fein gemahlener Braunkohle und/oder Torf und/oder fein gemahlendem Holz und/oder Humussäure und/oder wirkungsgleiche Holzinhaltsstoffe, vorzugsweise mit einer Teilchengröße unter 100 µm, hergestellt wurde. Hierbei kann es sich um gemahlene Braunkohle in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Mr.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 0,7 Ma.-%, handeln. Man kann den gemahlenden Torf in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Ma.-%,

Humussäure kann in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Ma.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 7 Ma.-%, als Holzinhaltsstoff beigegeben werden. Sulfitablauge funktioniert in einer Menge von 0,1 bis 3,0 Ma.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Ma.-%, als wachstumsbeeinflussender Zusatz. Auch wirkungsgleiche Inhaltsstoffe aus Sulfitablauge oder sekundäre

- Umwandlungsprodukte des nativen Lignins, wie beispielsweise Lignin-Sulfonsäure, sind in einer Menge von 0,1 bis 1,5 Ma.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 Ma.-%, einsetzbar. Endlich kann es sich bei diesen Zusätzen um Lignin-Sulfonate in einer Menge von 0,1 bis 1,2 Ma.-%, vorzugsweise von 0,3 bis 0,8 Ma.-%, handeln. Eine weitere wachstumsbeeinflussende Maßnahme besteht darin, daß ein Teil des umzusetzenden Calciumsulfat-Dihydrats aus Rauchgasentschwefelungsgips einer mit Braunkohle befeuerten Kraftwerksanlage besteht, z. B. in einer Menge von mindestens 25 Ma.-%.

Das so aufbereitete Calciumsulfat-Alphahalbhydrat eignet sich insbesondere zur Herstellung pneumatisch förderbarer Spritzmörtel, die beim Austrag mit Wasser benetzt werden, etwa für sofort- oder frühtragende Dammbaustoffe für den untertägigen Bereich.

Fig.2

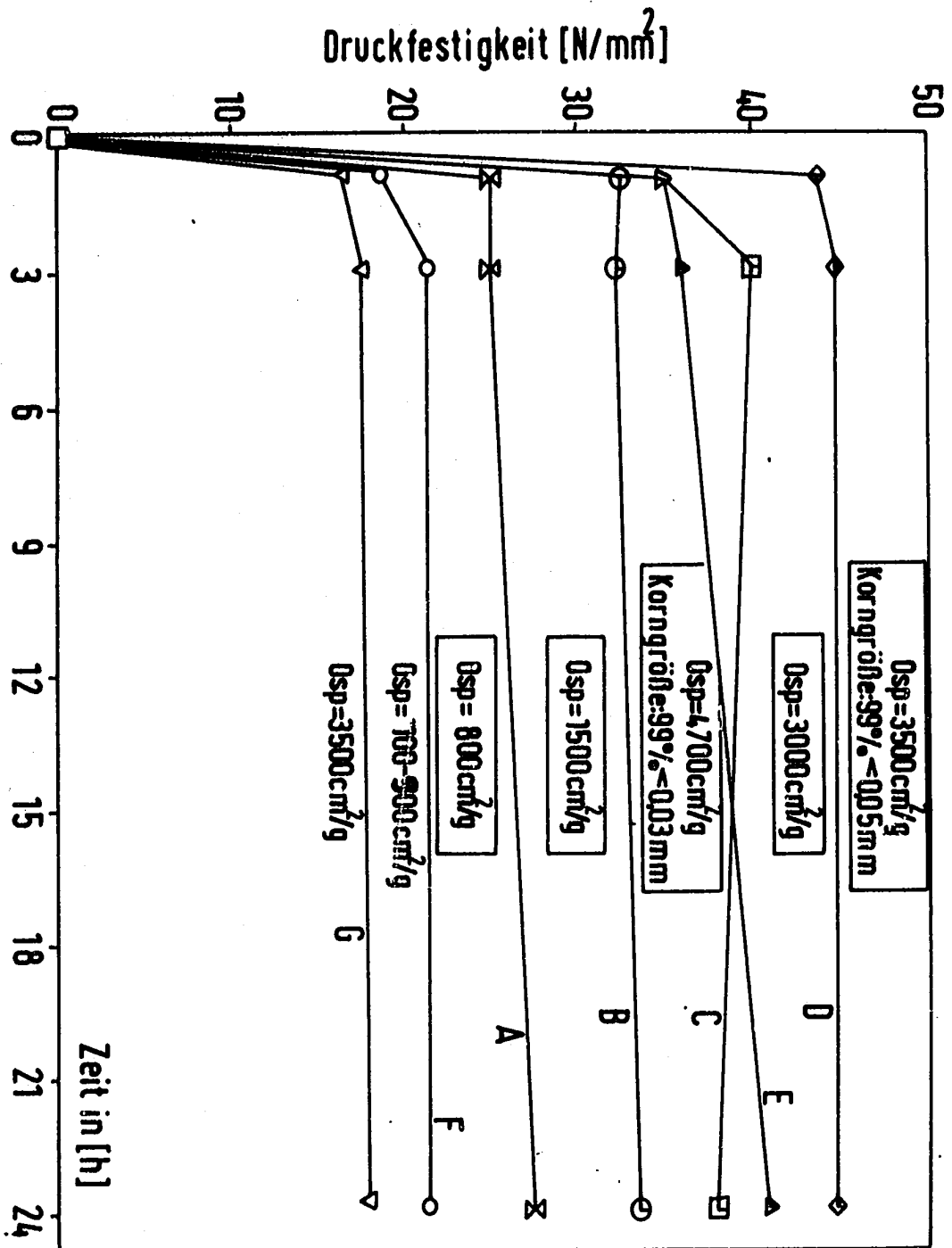


Fig.1

