



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.08.75 (P. 182667)

Pierwszeństwo: 09.08.74 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 14.02.77

Opis patentowy opublikowano: **31.01.1982**

CIĘŻELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.²

C04B 11/09

Twórca wynalazku: Hugo Willem Adriaan Houtsmuller

Uprawniony z patentu: Unie Van Kunstmestfabrieken B.V., Utrecht
(Holandia)

Sposób wytwarzania ukształtowanych przedmiotów z gipsu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ukształtowanych przedmiotów z gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) przez ściskanie mieszaniny dwuwodnego siarczanu wapnia z dodatkami.

Kształtowanie przedmiotów z gipsu przez ściskanie gipsu wraz z odpowiednimi dodatkami jest znane, ale we wszystkich znanych procesach jako wyjściowy produkt stosuje się gips odwodniony lub zawierający pewną ilość wody — $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, albo też w toku procesu odwadnia się masę gipsową, przeprowadzając co najmniej część dwuwodzianu wapnia w półwodzian, z którego następnie, w toku twardnienia, wytwarza się dwuwodzian.

Tak np. sposób znany z opisu patentowego Republiki Federalnej Niemiec nr 2240926 polega na tym, że mieszaninę anhydrytu z gipsem pochodzenia chemicznego zawierającym wodę poddaje się ściskaniu pod ciśnieniem 14,5 — 44 MPa i utwardza.

Z polskiego opisu patentowego nr 38693 znany jest sposób wytwarzania elementów budowlanych i podobnych przedmiotów z kamienia gipsowego, polegający na tym, że większą część gipsu dwuwodnego przeprowadza się w półwodzian, ale nie przez prażenie czy ogrzewanie w autoklawie, jak to ma miejsce w innych procesach znanych, lecz przez wibrowanie masy, korzystnie z równoczesnym jej odpowietrzaniem.

Znane sposoby kształtowania przedmiotów z gipsu mają jednak szereg wad. Mianowicie, odwadnia-

2

nie gipsu dwuwodnego, a tym bardziej zawierającego dodatkowo wilgoć, jak to ma miejsce w przypadku gipsu stanowiącego produkt odpadowy w wielu procesach chemicznych, jest procesem wymagającym stosowania dużych ilości energii cieplnej oraz odpowiednich urządzeń. W procesie znanym z powołanego wyżej opisu patentowego RFN głównym produktem wyjściowym jest gips bezwodny, a gips wilgotny stanowi tylko dodatek, toteż sposób ten nie umożliwia racjonalnego wykorzystania bardzo dużych ilości gipsu odpadowego z procesów chemicznych.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie ukształtowanych przedmiotów z wilgotnego gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dowolnego pochodzenia, zawierającego znaczne ilości nie związanej wody, przy czym przedmioty ukształtowane sposobem według wynalazku mają dobrą wytrzymałość mechaniczną.

Cechą sposobu według wynalazku jest to, że wilgotny, nie poddawany wyprażaniu dwuwodzian siarczanu wapnia miesza się z jednym lub z większą liczbą dodatków jak kwas fluorokrzemowy, siarczan amonowy, żywica mocznikowoformaldehydowa, cement i mielony żużel wielkopiecowy, w ilości do 10% wagowych w stosunku do ilości suchego gipsu, po czym mieszaninę tę poddaje się ściskaniu pod ciśnieniem 9,8 — 68,6 MPa i ukształtowane przedmioty suszy się w warunkach nie powodujących wytwarzania się półwodzianu siarczanu wapnia.

Korzystnie stosuje się dodatki w ilości do około 2% wagowych w stosunku do ilości suchego gipsu, jak również ciśnienie wynosi korzystnie co najmniej 19,6 MPa. Ciśnienie dobiera się tak, aby uzyskiwać ukształtowane przedmioty nadające się do manipulowania nimi jeszcze przed wysuszeniem.

Jeżeli jako produkt wyjściowy w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku stosuje się wilgotny gips wytworzony drogą chemiczną przez rozpuszczanie apatytu za pomocą kwasu siarkowego lub azotowego i następnie wytrącanie, to zawiera on około 30% wagowych nie związanej wody i jest zanieczyszczony substancjami organicznymi, rozpuszczalnymi fosforanami, fluorkami (lub siarczanem amonowym). Gips taki można po zmieszaniu ze znanymi dodatkami poddawać ścisaniu opisaną niżej metodą prasowania na mokro, otrzymując ukształtowane przedmioty. Podczas tego zabiegu część wody i zanieczyszczeń zostaje usunięta i jeżeli np. ciśnienie ścisania wynosi 29,4 MPa, wówczas ukształtowany przedmiot zawiera 12% wagowych wody.

Inny sposób ścisania, szybszy i dogodniejszy do stosowania w praktyce, stanowi tak zwane ścisanie na sucho. Polega ono na tym, że gipsową zawiesinę, zawierającą około 30% wagowych nie związanej wody, odwadnia się najpierw przez odsączenie, ewentualnie wspomaganie za pomocą hydrocyklonów, otrzymując mieszaninę zawierającą 10—20% wagowych nie związanej wody i do mieszaniny tej dodaje się następnie stały lub ciekły środek wiążący, po czym poddaje zabiegowi ścisania, podczas którego z gipsowej masy woda już prawie nie oddziela się.

Po ukształtowaniu przedmiotu jedną lub drugą metodą, resztę wody usuwa się przez ogrzewanie w temperaturze tak niskiej, aby nie powodować wytwarzania się półwodzianu siarczanu wapnia, np. w temperaturze 50°C, ale można też suszyć w temperaturze pokojowej, w atmosferze o dostatecznie małej wilgotności, w ciągu odpowiednio dłuższego okresu czasu.

Ostateczna wytrzymałość wysuszonych, ukształtowanych przedmiotów zależy od ciśnienia stosowanego podczas ścisania, jak to wykazano niżej w tablicach. W celu otrzymania ukształtowanych przedmiotów o wytrzymałości na rozrywanie umożliwiającej stosowanie tych przedmiotów w praktyce, głównie w budownictwie, korzystnie stosuje się ciśnienie ścisania wynoszące co najmniej 19,6 MPa. Konieczne jest, aby ciecz zawierająca taką ilość rozpuszczonych dodatków, że po usunięciu części tej cieczy wysuszony przedmiot ukształtowany nadal zawiera 1—2% wagowych tych dodatków w stosunku do masy suchego gipsu.

Jako dodatki szczególnie korzystnie stosuje się kwas fluorokrzemowy lub siarczan amonowy. Kwas fluorokrzemowy powstaje podczas rozpuszczania apatytu i przy stosowaniu sposobu według wynalazku nie trzeba go usuwać z masy gipsu. W zależności od sposobu rozpuszczania apatytu siarczan amonowy może być również obecny w małych ilościach w zawieszynie gipsu.

Sposób według wynalazku jest dokładniej zilustrowany w przykładzie.

Przykład. We wszystkich próbach wytwarza się małe kształtki o wymiarach 5 × 5 × 5 cm, stosując jako produkt wyjściowy gips otrzymany na drodze chemicznej, przez rozpuszczanie apatytu w kwasie siarkowym. W tablicach I i II podano wyniki prób prowadzonych przy użyciu siarczanu amonowego lub kwasu fluorokrzemowego, przy czym wartości są podawane w poszczególnych pozycjach w dwóch kolumnach, z których pierwsza odnosi się do siarczanu amonowego jako dodatku, a druga do kwasu fluorokrzemowego.

Tablica I
Ściskanie na mokro

Ciśnienie ścisania MPa	Wytrzymałość na rozrywanie MPa		Zawartość dodatku w % wagowych		Masa właściwa t/m ³	
9,8	14,2	9,8	1,65	1,39	150	1,46
19,6	15,7	17,6	1,58	1,0	1,61	1,57
29,4	23,3	21,0	1,15	0,76	1,70	1,68
39,2	28,9	21,0	1,22	0,56	1,77	1,71
49,0	30,1	25,4	1,12	0,51	1,80	1,76
58,8	31,8	25,4	1,17	0,51	1,81	1,77
68,6	32,3	26,4	—	—	—	—

Tablica II
Ściskanie na sucho

Ciśnienie ścisania MPa	Wytrzymałość na rozrywanie MPa		Zawartość dodatku w % wagowych		Masa właściwa t/m ³	
9,8	9,0	9,3	1,90	1,90	1,49	1,46
19,6	16,8	14,5	1,54	1,64	1,57	1,57
29,4	19,8	17,3	1,38	1,38	1,66	1,63
39,2	21,6	21,1	1,18	1,18	1,74	1,70
49,0	30,0	23,0	1,10	1,10	1,77	1,75
58,8	32,5	31,4	1,06	1,16	1,83	1,82
68,6	33,6	32,5	—	—	—	—

Kształtki wytworzone sposobem według wynalazku stanowią bardzo dobre elementy budowlane w miejscach, w których nie są wystawione bezpośrednio na działanie wilgoci. Ponieważ zaś w zanieczyszczonej zawieszynie gipsowej ani w dodatkach nie ma jonów gipsowych, przeto nie występuje tak zwane wykwitanie, powodowane obecnością jonów sodu.

Sposób według wynalazku daje znaczne korzyści, ponieważ umożliwia łatwe i stosunkowo niekosztowne wytwarzanie użytecznych produktów z uciążliwego produktu odpadowego, jakim jest gips otrzy-

mywany w procesach chemicznych, dający się do-
tychczas przerabiać na materiał budowlany jedynie
w dość skomplikowany sposób. W celu otrzymania
dostatecznie wytrzymałych przedmiotów ukształto-
wanych dodatki stosuje się w ilościach mniejszych
od tych, jakie są stosowane do wiązania substancji
innych niż gips, takich jak piasek, kreda lub mar-
giel. Żywicę mocznikowoformaldehydową stosuje
się w ilościach mniejszych niż 5%, a korzystne
wyniki uzyskuje się przy stosowaniu 1—4% wa-
gowego w stosunku do masy suchego gipsu.

Stosowanie nawet małych ilości żywicy mocni-
kowo-formaldehydowej daje tę korzyść, że znacznie
zwiększa odporność gotowego produktu na działa-
nie wilgoci w porównaniu z produktami zawierają-
cymi jako dodatki siarczan amonowy lub kwas
fluorokrzemowy. Elementy budowlane z gipsu za-
wierające jako dodatek kwas fluorokrzemowy, wy-
stawione w ciągu dłuższego czasu na działanie o-
toczenia o stosunkowo wysokiej wilgotności, stają
się mniej wytrzymałe na rozrywanie i wytrzyma-
łość ta maleje do wartości poniżej 4,9 MPa. To
ujemne zjawisko nie zachodzi, jeżeli jako dodatek
stosuje się żywicę mocznikowo-formaldehydową.
W takim przypadku przedmioty wytworzone z gip-
su sposobem według wynalazku mogą być stoso-
wane zamiast wapienia.

W tablicy III podano wyniki otrzymane przy
wytwarzaniu ukształtowanych produktów z gipsu
chemicznego drogą ściskania na sucho, przy użyciu
jako dodatku 1% wagowego żywicy mocznikowo-
formaldehydowej AKZO typ 6.

Tablica III

Ciśnienie ściskania MPa	Wytrzymałość na rozrywanie MPa		Zaadsor- bowana woda % wagowe	Osta- teczna masa właściwa t/m ³
	po wysu- szeniu w tem- peratu- rze 50°C	po wysusze- niu w ciągu 14 dni w atmosferze o względnej wilgotności 83 %		
9,8	5,9	5,9	0,035	1,48
19,6	10,3	11,3	0,044	1,60
29,4	15,2	14,4	0,065	1,67
39,2	17,0	19,1	0,083	1,73
49,0	19,9	19,1	0,063	1,70
58,8	27,4	19,8	0,051	1,72

Wyniki podane w tablicy III świadczą o tym, że
wystawienie ukształtowanych przedmiotów na dzia-
łanie powietrza o stosunkowo wysokiej wilgotności
nie powoduje niepożądanego zmniejszenia wytrzy-

małości, czego nie daje się uniknąć przy stosowa-
niu innych dodatków. Połączenie chemicznego gip-
su i żywicy mocznikowo-formaldehydowej jest
szczególnie korzystne, gdyż gips otrzymany na dro-
dze chemicznego procesu z udziałem kwasu ma
wartość pH około 5, co ma silny efekt katalityczny
na żywicę mocznikowo-formaldehydową.

Jeżeli jako dodatek stosuje się cement lub zmie-
lony żużel wielkopiecowy, to wystarcza mniej niż
10% wagowych tego dodatku, co jest ilością znacz-
nie mniejszą od tej, która jest konieczna do zwią-
zania nieorganicznych substancji nie będących gip-
sem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ukształtowanych przed-
miotów z gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) przez ściskanie mie-
szaniny dwuwodzianu siarczanu wapnia z dodatka-
mi, **znamienny tym**, że wilgotny, nie poddawany
wyprężaniu dwuwodzian siarczanu wapnia miesza
się z jednym lub większą liczbą dodatków, takich
jak kwas fluorokrzemowy, siarczan amonowy, ży-
wica mocznikowo-formaldehydowa, cement i mie-
lony żużel wielkopiecowy, w ilości do 10% wago-
wych w stosunku do ilości suchego gipsu, po czym
mieszaninę tę poddaje się ściskaniu pod ciśnieniem
9,8—68,6 MPa i ukształtowane przedmioty suszy
się w warunkach nie powodujących wytwarzania
się półwodzianu siarczanu wapnia.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako produkt wyjściowy stosuje się gips otrzyma-
ny na drodze chemicznej, zawierający rozpuszczalne
fosforany, fluorki i/lub siarczany amonowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się dodatki w ilości do około 2% wago-
wych w stosunku do ilości suchego gipsu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
proces ściskania prowadzi się korzystnie pod ciś-
nieniem wynoszącym co najmniej 19,6 MPa.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
wilgotny dwuwodzian siarczanu wapnia przed pod-
daniem procesowi ściskania odwadnia się tak, aby
zawartość nie związanej wody wynosiła 10—20%
wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako dodatek stosuje się żywicę mocznikowo-for-
maldehydową w ilości mniejszej niż 5%, korzyst-
nie 1—4%, a zwłaszcza około 1% w stosunku wa-
gowym do masy suchego gipsu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
stosuje się mieszaninę gipsu o odczynie kwaśnym,
otrzymanego na drodze chemicznej i żywicy moc-
nikowo-formaldehydowej.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że
jako dodatek stosuje się cement lub mielony żu-
żel wielkopiecowy w ilości 10% wagowych w sto-
sunku do masy suchego gipsu.