

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 145 772

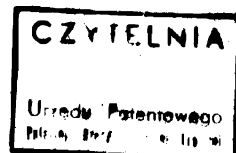
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 09 20 (P. 249 708)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 86 03 25

Opis patentowy opublikowano: 89.05.31



Int. Cl.⁴ C04B 11/02

Twórcy wynalazku: Jerzy Grzymek, Jerzy Łaś, Wojciech Roszozyniański,
Małgorzata Leśkiewicz, Bogusław Leśkiewicz, Łeazek Frankowski

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica,
Kraków (Polska)

SPOSÓB OTRZYMYWANIA GIPSU WYSOKOWYTRZYMAŁOŚCIOWEGO

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania gipsu wysokowytrzymałościowego na drodze autoklawizacji. Uzyskany na drodze autoklawizacji gips wysokowytrzymałościowy stanowi nieodzowny składnik przy produkcji gipsowych mieszanek ceramicznych oraz medycznych. Znane są dwa zasadnicze sposoby otrzymywania gipsu półwodnego odmiany α :

- obróbka gipsu dwuwodnego nasyconą parą wodną z zastosowaniem nadciśnienia (w autoklawach),
- otrzymywanie półhydratu drogą ogrzewania dwuhydratu w środowiskach ciekłych.

Produkcja wysokowytrzymałościowego gipsu półwodnego na skalę przemysłową odbywa się z reguły na drodze autoklawizacji kamienia gipsowego.

Znanych jest szereg metod dotyczących sposobu otrzymywania gipsu α poprzez autoklawizację gipsu dwuwodnego: metoda Pieriedierii, metoda Sadowskiego i Szklara, metoda Butyczewa, metoda Brodhera, metoda Jassena, metoda Eberla i Ingrama. I tak w metodach Pieriedierii, czy Sadowskiego i Szklara technologia otrzymywania gipsu wysokowytrzymałościowego polega na rozdrabnianiu surowca gipsowego, naparzaniu gipsu gipsowego a autoklawie przy ciśnieniu 0,52 - 0,67 MPa (125 - 165°C) przez 6 godzin. Po wyładowaniu półwodnego gipsu α z autoklawu następuje jego suszenie w temperaturach 110 - 125°C w czasie 6 - 9 godzin. W celu dokładnego ujednolicenia gotowego produktu stosuje się często dojrzewanie w czasie około 60 minut w temperaturze otoczenia. Następnie gips α miele się w młynach kulowych. Rozwiązania dotyczące technologii i otrzymywania gipsu α są też znane z licznych opisów patentowych. Rozwiązanie z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 1 957 144 przedstawia technologię otrzymywania gipsu półwodnego α , która zapewnia uzyskanie wysokiej jakości gipsu autoklawizowanego dzięki całkowitemu oddzieleniu od niego wody. W tym celu autoklawy umieszcza się w podgrzewanych komorach lub otacza się je odpowiednim płaszczem. Temperatura komory lub płaszcza podtrzymywana jest na drodze przepuszczania przez nie gazowych produktów spalania pochodzących z palenisk kotła, lub też poprzez przepuszczanie przez nie pary. Zbiornik do którego wyładowuje się mokry półhydrat z autoklawu i z którego podaje się go następnie do suszarni obrotowej otoczony jest również podgrzewaną komorą, której temperatura utrzymywana jest ciep-

łem gazów odlotowych z palenisk kotła. Szybkość podawania mokrego półwodnego gipsu z autoklawu do suszarki jest taka, że wyklucza możliwość nadmiernego ochładzania zautoklawizowanego gipsu nawet w przypadku gdyby przechodził on przez miejsca z przypadkowo obniżoną temperaturą. W suszarni obrotowej utrzymywana jest wyższa temperatura aniżeli w autoklawie i dlatego tworzenie się dwuhydratu w czasie suszenia zautoklawizowanego gipsu jest niemożliwe. Powstawaniu anhydrytu na skutek przegrzania α gipsu półwodnego w czasie suszenia zapobiega się poprzez niedopuszczanie gorących gazów do bezpośredniego kontaktu z suszonym gipsem; gazy te albo obmywają suszarnię z zewnątrz, albo też przechodzą przez bęben suszarki wewnątrz specjalnych rur. Wysuszony gips miele się do pozostałości na sicie 0,2 mm nie mniejszej niż 5% w młynie kulowym. Opisy patentowe Wielkiej Brytanii nr nr 563 019 i 582 749 dotyczą stosowania przy produkcji w autoklawie gipsu półwodnego α małych ilości różnych dodatków aktywnych ułatwiających uzyskanie korzystnego kształtu i wielkości kryształów, i w tym samym wpływających na znaczne podwyższenie wytrzymałości mechanicznej α półhydratu. Wśród proponowanych dodatków znajduje się kwas bursztynowy i maleinowy a także estry tych kwasów. Sposób znany z francuskiego opisu zgłoszeniowego nr 8 116 862 polega na autoklawizacji frakcji 50 - 150 mm gipsu surowego w ciągu 10 - 15 minut pod ciśnieniem 0,8 MPa. Następnie ciśnienie w autoklawie obniża się do 0,13 MPa i utrzymuje się na tym poziomie przez 15 - 20 minut. Po tym czasie w ciągu 3 - 5 minut obniża się panujące w autoklawie ciśnienie do ciśnienia atmosferycznego, po czym materiał przenosi się do suszarni gdzie przez 3-4 godzin suszy się go w temperaturze 150 - 180°C. Wyszuszony α -półhydrat miele się w młynie kulowym do 15%-owej pozostałości na sicie 0,2 mm. Japońskie opisy patentowe nr nr 54 158 416 i 5 612 961 dotyczą stosowania przy produkcji gipsu wysokowytrzymałościowego dodatków superplastifikatorów, w pierwszym przypadku "Mighty 150", w drugim zaś "Denka FT-500". Dodatki te bardzo wyraźnie obniżają właściwą ilość wody dla zarobów gipsowych, a tym samym poprawiają znacznie charakterystyki wytrzymałościowe spoiw gipsowych. Znane dotychczas metody produkcji półwodnego gipsu- α posiadają szereg wad, do których należą: wysoka energochłonność procesu, ścisłe wymagania dotyczące czystości i budowy krystalograficznej surowca gipsowego, nieuzyskiwanie w sposób ciągły produktu o wymaganych parametrach zwłaszcza w odniesieniu do jego jednorodności i wytrzymałości mechanicznych. Uzyskanie dobrej jakości gipsu wysokowytrzymałościowego wymagało zastosowania surowca gipsowego skrytokrystalicznego ewentualnie drobnokrystalicznego.

Celem wynalazku jest otrzymywanie gipsu wysokowytrzymałościowego odmiany α z surowców gipsowych o różnej budowie krystalograficznej w sposób gwarantujący wysoką jakość końcowego produktu.

Istota wynalazku polega na tym, że dojrzwianie zautoklawizowanego i wysuszonego półwodnego gipsu- α prowadzi się w temperaturze 60 - 80°C w ciągu 25 godzin. Korzystnie jest gdy proces ten następuje w autoklawie przy jego uchylonej dennicy. Następnie gips- α poddaje się dwustopniowemu rozdrabnianiu. W pierwszym etapie kruszy się go do ziarn o granulacji do 30 mm, natomiast w drugim etapie miele się go w cyklu zamkniętym do ziarn o granulacji mniejszej od 0,2 mm, tak aby ilość ziarn o granulacji poniżej 0,2 mm wynosiła co najmniej 99,5% wagowych. Rozdrobniony półwodny gips- α poddaje się homogenizacji. W zależności od potrzeb w trakcie homogenizacji wprowadza się ewentualnie dodatek cytrynianu potasu w ilości 0,01 - 0,05% wagowych lub też mieszaniny dodatków cytrynianu potasu w ilości 0,01-0,05% oraz rotaminy w ilości 0,02 - 0,05% wagowych. Dodatek cytrynianu potasu wpływa na opóźnienie czasu wiązania gipsu- α a także poprzez obniżenie wodozjadności gipsu- α na wzrost jego wytrzymałości. Dodatek rotaminy wpływa na obniżenie wodozjadności gipsu- α i wzrost jego wytrzymałości. Sposób według wynalazku pozwala na wykorzystanie do produkcji gipsu wysokowytrzymałościowego nie tylko odmian skrytokrystalicznych i drobnokrystalicznych surowca gipsowego występującego w Polsce w niewielkich ilościach na Dolnym Śląsku, ale również umożliwia uzyskanie dobrej jakości produktu przy zastosowaniu surowców grubo i wielkokrystalicznych, w których wielkość kryształów $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dochodzi do kilkudziesięciu cm, występujących w Polsce w bogatych złożach. Surowiec powinien zawierać co najmniej 42,5% SO_3 oraz posiadać granulację 80 - 120 μm . Uzyskany sposobem według wynalazku półwodny gips- α charakteryzuje się następującymi parametrami techniczno-użytkowymi:

Pozostałość na sicie 0,2 mm - 0-1% wagowych. Właściwa ilość wody do rozplywu 120 mm - 35-45% wagowych. Czasy wiązania: początek 8 - 20 minut, koniec 10 - 30 minut. Wytrzymałość po 2 godzinach: na zginanie 5 - 8 MPa, na ściskanie 12 - 20 MPa. Wytrzymałość po wysuszeniu do stałej masy: na zginanie 12 - 15 MPa, na ściskanie 32 - 40 MPa.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładowym wykonaniu, w którym do procesu otrzymywania gipsu wysokowytrzymałościowego użyto kolejno dwa rodzaje surowca gipsowego pochodzącego ze złoża Gacki - Leszcze w województwie kieleckim; w pierwszym przypadku gips drobnokrystaliczny o zawartości $\text{SO}_3 = 45\%$ wagowych i o wielkości kryształów rzędu kilkudziesięciu μm , a w drugim przypadku surowiec wielkokrystaliczny o zawartości $\text{SO}_3 = 46\%$ wagowych i o wielkości kryształów rzędu kilkanaście cm. Surowiec gipsowy w ilości 20x załadunku się do metalowych koszy ustawionych na wózkach szynowych. Po wypełnieniu koszy surowcem gipsowym wózki wtacza się do autoklawu. Autoklaw musi być wyposażony w wewnętrzne grzejniki umożliwiające suszenie i odpowiednie dojrzewanie zautoklawizowanego gipsu wewnątrz autoklawu. Po zamknięciu autoklawu doprowadza się do niego parę i po osiągnięciu temperatury 155°C wsad gipsowy poddaje się sześciogodzinnej autoklawizacji. Następnie parę z autoklawu kieruje się do umieszczonych w autoklawie grzejników i rozpoczyna się proces suszenia gipsu, który powinien trwać 8 godzin. Temperatura suszenia gipsu wewnątrz autoklawu nie może być niższa niż 110°C i wyższa niż 125°C . Zbyt niska temperatura suszenia powoduje wtórne uwadnianie się uzyskanego gipsu półwodnego odmiany α i tworzenie się gipsu dwuwodnego, zaś nadmierne wysoka temperatura suszenia powoduje dalsze odwodnienie się gipsu półwodnego odmiany α i powstanie anhydrytu III. Zarówno gips dwuwodny jak i anhydryt III są niepożądanymi składnikami gipsu wysokowytrzymałościowego powodującymi jego przyspieszone twardnienie i obniżenie wytrzymałości mechanicznych. Po ośmiogodzinnym suszeniu uchyla się demnicę autoklawu a zautoklawizowany i wysuszony gips- α poddaje się procesowi dojrzewania wewnątrz autoklawu. Proces ten trwa 25 godzin, a temperatura wewnątrz autoklawu wynosi 70°C . Celem procesu dojrzewania wewnątrz autoklawu jest przejście niewielkich ilości anhydrytu III w warunkach nasycenia parą wodną w gips półwodny, a także dosuszenie zautoklawizowanego gipsu czemu służy podwyższona temperatura i naturalna wymiana powietrza z otoczeniem. Po procesie dojrzewania wózki z gipsem zostają wypchnięte z wnętrza autoklawu. Zautoklawizowany gips poddaje się wstępnemu skruszeniu do granulacji do 5 mm, a następnie miele się w młynie młotkowym pracującym w układzie zamkniętym z separatorem. Tego rodzaju rozdrabnianie półwodnego gipsu α pozwala na uzyskanie właściwego stopnia jego rozdrobnienia poniżej 0,2 mm, a jednocześnie nie stwarza niebezpieczeństwa przejścia gipsu α w anhydryt III na skutek podwyższenia się temperatury mielonego materiału co ma miejsce w czasie jednostopniowego rozdrabniania przy przemiale gipsu α w młynach kulowych. Zmielony gips α w ilości 16 t umieszcza się w zbiorniku, z którego pobiera się próby do badań. Następnie partie gipsu α , każda w ilości 8 t przetransportowuje się w celu ich homogenizacji do bębna mieszającego. Do bębna dodaje się cytrynian potasu w ilości 0,02% wagowych. Po zakończeniu homogenizacji gips α poddaje się do mechanicznych pakowarek, które workują gotowy produkt. W przedstawionej poniżej tabeli zestawiono własności techniczno-użytkowe półwodnego gipsu α uzyskanego sposobem według wynalazku oraz własności gipsów wytrzymałościowych otrzymanych metodami opisanymi w rozwiązaniach przedstawionych w opisach patentowych.

T a b e l a

Rodzaj własności		Gips wysokowytrzymałościowy uzyskany sposobem według wynalazku		Gips wysokowytrzymałościowy otrzymany metodą Sadowskiego i Szklara	Gips wysokowytrzymałościowy otrzymany sposobem według francuskiego opisu patentowego nr 8 116 867
		z surowca drobno-kryształicznego	z surowca wielkokryształicznego	z surowca skrytokryształicznego	
Pozostałość na sioie	w % wagowych	0,71	0,95	7	15
Właściwa ilość wody do rozplwy 120 mm	w % wagowych	42	43	41	39
Czasy wiązania: - początek - koniec	w min.	8 14	13 20	11 28	15 30
Wytrzymałość po 2 godzinach: - na zginanie - ściskanie	w MPa	7,9 20,1	6,5 17,9	6,3 17,4	7,0 18,5
Wytrzymałość po wysuszeniu do stałej masy: - na zginanie - na ściskanie	w MPa	13,3 37,5	12,8 31,3	11,8 35,3	12,1 36,0

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób otrzymywania gipsu wysokowytrzymałościowego polegający na wstępnym rozdrabnianiu surowca gipsowego, jego autoklawizacji w temperaturze 125 - 155°C w ciągu 6 godzin, suszeniu otrzymanego półwodnego gipsu- α w temperaturze 110 - 125°C w czasie 6 - 9 godzin, dojrzewaniu oraz rozdrabnianiu, z n a m i e n n y t y m, że proces dojrzewania prowadzi się w temperaturze 60 - 80°C w ciągu 25 godzin, korzystnie w autoklawie przy uchylonej jego dennicy, a następnie półwodny gips- α poddaje się dwustopniowemu rozdrabnianiu, przy czym w pierwszym etapie kruszy się go do ziarn o granulacji do 30 mm, zaś w drugim etapie miele się go w cyklu zamkniętym do ziarn o granulacji mniejszej od 0,2 mm, tak aby ilość ziarn o granulacji poniżej 0,2 mm wynosiła co najmniej 99,5% wagowych, po czym rozdrobniony półwodny gips- α homogenizuje się.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że w trakcie homogenizacji wprowadza się dodatek cytrynianu potasowego w ilości 0,01 - 0,05% wagowych lub też mieszaniny dodatków cytrynianu potasowego w ilości 0,01 - 0,05% wagowych oraz rotaminy w ilości 0,02 - 0,05% wagowych.