



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen



F100093943B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

93943

C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 26 06 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 04B 11/00, 28/14, 11/024 // (C 04B 28/14, 24:06)

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 900126

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 10.01.90

(24) Alkupäivä - Löpdag 10.05.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 10.01.90

(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.03.95

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/EP89/00512

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

14.05.88 DE 3816513 P

15.12.88 EP 88120944 P

(71) Hakija - Sökande

1. Pro Mineral Gesellschaft zur Verwendung von Mineralstoffen mbH, Kruppstrasse 5, 4300 Essen 1, BRD, (DE)
2. SICOWA Verfahrenstechnik für Baustoffe GmbH & Co. KG, Handeweg 17, 5100 Aachen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Koslowski, Thomas, Buschmühle 1, 5100 Aachen, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av kalciumsulfat- α -hemihydrat

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 880365 (C 04B 28/14), DE A 2433554 (C 04B 11/00), US A 3666581 (B 32b 13/00),
Chem. Abstr. vol. 89 (1978) 203034z

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää olennaisilta osiltaan primaarirakeiden muodossa olevan kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin valmistamiseksi, jossa tämä saatetaan hienousasteeltaan ajatellun käyttötarkoituksen vaatimaa lujuuden kehittymistä vastaavaksi ja poistetaan hienojakoiset rakeet seulomalla ja sekoitetaan joukkoon hidastimeksi ja juoksevuutta parantavaksi aineeksi vähintään yhtä hedelmähappoa ja/tai sen yhtä tai useampaa suolaa, tuotteen saamiseksi, jonka kovettuminen alkaa riittävän viivytetysti, jonka lujuus kehittyy nopeasti, jonka lujuustaso on korkea ja joka on käyttökelpoinen erityisesti ruiskulaastina.

Uppfinningen avser ett förfarande för anrikning av väsentligen i form av primärkorn föreliggande kalciumsulfat- α -halvhydrat, varvid kornen bringas till en finhet som motsvarar den för det tilltänkta användningsändamålet behövliga fasthetsutvecklingen, varefter den finaste kornstorleken avlägsnas genom siktning och åtminstone en fruktsyra och/eller dess salt(-er) inblandas som decelerator och medel för överföring i flytande form för erhållande av en produkt, vilken har i tillräcklig grad fördröjd inledning av stelningen, snabbare fasthetsutveckling och högre hållfasthetsnivå och vilken speciellt kan användas som sprutmurbruk.

Menetelmä kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin valmistamiseksi.

5 Kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin valmistamiseksi tunnetaan erilaisia menetelmiä, erityisesti nk. märkämene-
telmiä, joissa raakakipsi johdetaan suspension muodossa
jatkuvasti autoklaavin läpi ja saatetaan reagoimaan kal-
siumsulfaatti- α -hemihydraatiksi, samoin kuin autoklavoin-
10 timenetelmiä, joissa raakakipsi lisätään paloina tai muo-
tokappaleina autoklaaviin ja saatetaan reagoimaan. Esimer-
kiksi valmistettaessa kalsiumsulfaatti- α -hemihydraattia
raakakipsistä, joka on peräisin voimalan rikinpoistolai-
toksesta ja on puristettu muotokappaleiksi, on mahdollista
15 saada autoklavoinnin jälkeen suuria ja säännöllisiä kal-
siumsulfaatti- α -hemihydraattikiteitä (primaarirakeita).
Primaarirakeista koostuvat muotokappaleet hienonnetaan
murskaimessa ja pienennetään siten primaariraetuote kar-
kearakeiseksi tuotteeksi, jonka ominaispinta-ala on esi-
20 merkiksi $800 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tällainen karkearakenteinen kalsiumsulfaatti- α -he-
mihydraatti on sinänsä arvokas tuote, koska sillä on pieni
vedentarve käytettäessä sitä laastien tms. valmistukseen.
Karkearakeinen tuote ei kuitenkaan johda nopeaan lujuuden
25 kehittymiseen, koska karkearakeisen tuotteen reagointi
veden kanssa aikayksikköä kohden on suhteellisen vähäistä
tai epätäydellistä. Tämän reagoinnin nopeuttamiseksi voi-
daan käyttää tavanomaisia nopeuttimia. Niiden haittapuole-
na on kuitenkin, että ne johtavat lujuuden kehittymisen
30 välittömään alkamiseen. Tätä voidaan tosin lieventää li-
säämällä enemmän vettä, mutta lisäsekoitusvesi on epätoi-
vottavaa. Lisäksi normaalisti tarvitaan riittävä ennako-
aika laastin sekoittamiseksi ja sen siirtämiseksi paikal-
leen.

Tämän keksinnön päämääränä on siksi saada aikaan mainitunlainen menetelmä, joka antaa mahdollisuuden valmistaa kalsiumsulfaatti- α -hemihydraattia, jonka kovettuminen alkaa riittävän viivytetysti ja joka siitä huolimatta johtaa nopeaan lujuuden kehittymiseen ja korkeaan lujuustasoon.

Tähän päämäärään päästään käyttämällä keksinnön mukaista menetelmää, jolla valmistetaan veteen sekoitettavissa oleva α -hemihydraattikipsiseos, jonka kovettuminen alkaa viivytetysti ja joka myöhemmin lujittuu nopeasti,

jolloin lähtömateriaalina käytettävä α -hemihydraatti jauhetaan ja jauhetusta tuotteesta poistetaan häiritsevät hienojakoisimmat rakeet seulomalla ja

jolloin jauhettuun tuotteeseen tämän jälkeen lisätään ainakin yhtä hienojakoista vaikuttavaa ainetta, joka viivyttää kovettumisen alkamista, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että lähtömateriaalina käytetään α -hemihydraattia, joka on primaarirae- α -hemihydraattia,

suurista säännöllisistä kiteistä muodostuvan primaarirae- α -hemihydraatin ominaispinta-ala säädetään jauhamalla ja seulomalla arvoon 1200 - 4000 cm²/g, ja

vaikuttavana aineena lisätään pelkästään vähintään yhtä hedelmähappoa ja/tai sen suolaa, jolloin vaikuttavaa ainetta lisätään 0,005 - 0,05 paino-% suhteessa jauhetun ja seulotun α -hemihydraatin painoon.

Jauhamalla karkearakeinen lähtötuote säädetään ominaispinta-ala alueelle 1 200 - 4 000 cm²·g⁻¹, erityisesti 1 500 - 3 500 cm²·g⁻¹. Seulomalla voidaan granulometrinen kokoomuskäyrä säätää määrätyksi, niin että eliminoidaan sekä hienojakoiset rakeet että karkeammat rakeet. Hienojakoiset rakeet ovat sangen reaktiivisia ja vaativat paljon vettä, mikä vaikuttaa haitallisesti haluttuihin ominaisuuksiin. Karkeahkojen rakeiden vedentarve ei ole suuri, mutta ne eivät myöskään ole kyllin reaktiivisia.

Hedelmähapot, esimerkiksi omena- tai viinihappo, erityisesti sitruunahappo, tai niiden vesiliukoiset suo-

lat, joita voidaan käyttää yksittäin tai seoksina, hidastavat kovettumisen alkamista ja toimivat samalla juoksevuutta parantavina aineina, joiden vaikutus alkaa heti, kun kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatti joutuu kosketukseen sekoitusveden kanssa. Puristuslujuus kasvaa siitä huolimatta huomattavasti.

Viimeksi mainittu on yllättävää, koska sitruunahappoa on tähän asti pidetty lujuutta heikentävänä hidastuslisäaineena, kun sitä käytetään pieniä määriä, alle 0,1 paino-%, samalla kun se suurempina määrinä jopa estää lujittumisen (ks. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. painos, osa 12, s. 307 ja R.A. Kuntze, The Chemistry and Technology of Gypsum, ASTM Special Technical Publication 861, 1984), niin että sitruunahappo samoin kuin mainitut muut hedelmähapot ovat olleet tähän asti epätoivottavia.

Hedelmähappoja käytetään 0,005 - 0,05 paino-%, edullisesti noin 0,02 paino-%, esimerkiksi sitruunahappomonohydraattina.

Kuviossa 1 esitetään käyrän muodossa kalsiumsulfaatti- α -hemihydraattitahnojen kovettumisen riippuvuus hienousasteesta, jolloin oordinaattana on standardin DIN 1168 mukaisen Vicat-laitteen neulojen etäisyys (mm) ja abskissana aika (min). On havaittavissa, että ominaispinta-alan O_{sp} kasvaessa kovettumisen alkamiseen kuluva aika lyhenee. Lisäämällä 0,02 paino-% sitruunahappomonohydraattia muutetaan kuitenkin kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatista, jonka ominaispinta-ala on $3\ 000\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, valmistetun tahnan kovettumisen alkamiseen kuluva aika noin 7 minuutista noin 30 minuuttiin.

Kuten kuvioista 2 käy ilmi, vaikuttaa hienousaste lujuuden kehittymiseen. Kuviossa 2 on oordinaattana puristuslujuus ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$) ja abskissana aika (h) ja erilaiset käyrät A - E esittävät kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatista, jolla on annettu ominaispinta-ala, valmistettujen tahnojen lujuuden kehittymistä; kussakin tapauksessa on lisätty

0,02 paino-% sitruunahappomonohydraattia. Kuten esitetystä käy ilmi, johtavat hienojakoiset rakeet (ominaispinta-ala $4\,700\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, hiukkaskoko 99-%:isesti alle $0,03\text{ mm}$) puristuluslujuuden alenemiseen verrattuna sideainerakeisiin, joiden ominaispinta-ala on $3\,000$ tai $3\,500\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Vedentarve, jonka ilmoittaa veden ja kipsin välinen suhde, on näissä tapauksissa kulloinkin $0,28$.

Kuviossa 2 esitetään lisäksi vertailua varten tahnan, jossa ominaispinta-ala on $700 - 900\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (vesi-kipsisuhde $0,31$) samoin kuin $3\,500\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (vesi-kipsisuhde $0,35$), lujittumiskäyttäytyminen (käyrät F ja G); hedelmähappoa ei ole lisätty. Saavutetut lujuudet ovat huomattavasti alempia kuin hedelmähappolisäyksen avulla saavutetut. Lisäksi on nähtävissä, että karkearakeisen materiaalin jauhaminen vaikuttaa haitallisesti lujittumiskäyttäytymiseen hedelmähappolisäaineen puuttuessa.

Käyttämällä hienousasteeltaan erilaista kalsiumsulfaatti- α -hemihydraattia voidaan lujuuden kehittymistä ohjata vastaavasti.

Hedelmähappo ja/tai sen suola sekoitetaan jauhetun ja seulotun kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatin joukkoon edullisesti hienojakoisessa muodossa, mutta on myös mahdollista liuottaa se sekoitusveteen ja saavuttaa siten haluttu lujuuden kehittyminen ja kohonnut lujuustaso. Hedelmähappojen suoloja voidaan lisäksi tuoda tuotteeseen jo edeltävässä valmistusprosessissa, jolloin hedelmähappo tai sen suola lisätään kiteiden kasvuun vaikuttavaksi lisäaineksi vaiheessa, jossa kalsiumsulfaattidihydraatti uudelleenkiteytetään α -hemihydraatiksi. Tämä menetelmä soveltuu erityisesti käytettäessä α -hemihydraattia, joka on valmistettu uudelleenkiteyttämällä dihydraatti autoklaavissa käyttämällä kiteiden kasvuun vaikuttavaa lisäainetta, joka on hienoksi jauhetun ruskohiilen ja/tai turpeen ja/tai hienoksi jauhetun puun ja/tai humushapon ja/tai vaikutukseltaan vastaavan puuaineosan, jonka hiukkaskoko on edullisesti alle $100\text{ }\mu\text{m}$, muodossa. Tässä yhteydessä voi olla

kyse jauhetusta ruskohiilestä, jota käytetään 0,1 - 1,0 paino-%, edullisesti 0,5 - 0,7 paino-%. Jauhettua turvetta voidaan käyttää 0,1 - 1,5 paino-%, edullisesti 0,5 - 1 paino-%. Vaikutukseltaan vastaavilla puuaineosilla tarkoitetaan myös jauhettua puuta, jota lisätään 0,3 - 2,0 paino-%, edullisesti 0,7 - 1,5 paino-%. Humushappoa voidaan lisätä 0,1 - 1,0 paino-%, edullisesti 0,3 - 7 paino-% puuaineosaksi. Sulfiittijäteliemi toimii kiteiden kasvuun vaikuttavana lisäaineena käytettynä pitoisuutena 0,1 - 3,0 paino-%, edullisesti 0,5 - 2,0 paino-%. Myös vaikutukseltaan vastaavia sulfiittijäteliemen aineosia tai luontaisen ligniinin sekundaarisia reaktiotuotteita, kuten esimerkiksi ligniinisulfonihappoa, voidaan käyttää pitoisuuksina 0,1 - 1,5 paino-%, edullisesti 0,3 - 1,2 paino-%. Lopuksi mainittakoon, että näinä lisäaineina tulevat kyseeseen myös ligniinisulfonaatit, joita käytetään 0,1 - 1,2 paino-%, edullisesti 0,3 - 0,8 paino-%. Eräs muu kiteiden kasvuun vaikuttava toimenpide on se, että osa muutettavasta kalsiumsulfaattidihydraatista koostuu rusko- hiiltä polttavan voimalan savukaasujen rikinpoistosta saatavasta kipsistä, jonka osuus on esimerkiksi vähintään 25 paino-%.

Siten valmistettu kalsiumsulfaatti- α -hemihydraatti soveltuu erityisesti pneumaattisesti kuljetettavissa olevien injektio-laastien valmistukseen, jotka laastit kostutetaan vedellä levittämisen yhteydessä, esimerkiksi maanalaisten patojen heti tai varhain kantavien rakennusaineiden valmistukseen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä veteen sekoitettavissa olevan α -hemihydraattikipsiseoksen valmistamiseksi, jonka kovettuminen
5 alkaa viivytetysti ja joka myöhemmin lujittuu nopeasti,

jolloin lähtömateriaalina käytettävä α -hemihydraatti jauhetaan ja jauhetusta tuotteesta poistetaan häiritsevät hienojakoisimmat rakeet seulomalla ja

10 jolloin jauhettuun tuotteeseen tämän jälkeen lisätään ainakin yhtä hienojakoista vaikuttavaa ainetta, joka viivyttää kovettumisen alkamista,

t u n n e t t u siitä, että lähtömateriaalina käytetään α -hemihydraattia, joka on primaarirae- α -hemihydraattia,

15 suurista säännöllisistä kiteistä muodostuvan primaarirae- α -hemihydraatin ominaispinta-ala säädetään jauhamalla ja seulomalla arvoon 1200 - 4000 cm²/g, ja

20 vaikuttavana aineena lisätään pelkästään vähintään yhtä hedelmähappoa ja/tai sen suolaa, jolloin vaikuttavaa ainetta lisätään 0,005 - 0,05 paino-% suhteessa jauhetun ja seulotun α -hemihydraatin painoon.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään primaarirae- α -hemihydraattia, jonka ominaispinta-ala on 1500 - 3500 cm²/g.

25 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hedelmähappoa ja/tai sen suolaa lisätään noin 0,02 paino-%.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hedelmähappona käytetään sitruunahappomonohydraattia.

30 5. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään primaarirae- α -hemihydraattia, joka on valmistettu käyttämällä kasvuun vaikuttavaa lisäainetta, joka on hienoksi jauhetun ruskohiilen ja/tai hienoksi jauhetun turpeen ja/tai hienoksi jauhetun puun ja/tai humushapon ja/tai vaikutukseltaan vastaavan puuaineosan muodossa.

35

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään primaari-
rae- α -hemihydraattia, joka on valmistettu käyttämällä ainakin osittain kalsiumsulfaattidihydraattia, joka on pe-
5 räisin ruskohiiltä polttavan voimalan savukaasujen rikinpoistolaitoksesta.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1 - 6 mukaisesti valmistetun kipsiseoksen käyttö pneumaattisesti kuljetet-
tavissa olevien injektointilaastien valmistukseen, erityi-
10 sesti käytettäväksi täyteaineina maanalaisissa toiminnoissa, edellyttäen, että kipsiseos kostutetaan vedellä, kun kipsiseos poistuu kuljetusputkesta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en med vatten
blandbar α -hemihydratgipsblandning, vars stelning inleds
5 fördröjt och som senare hårdnar snabbt,

varvid ett som utgångsmaterial använt α -hemihydrat
mals och från den malna produkten avlägsnas störande mest
finfördelade korn genom siktnings och

10 varvid sedan åtminstone ett finfördelat aktivt äm-
ne, som fördröjer början av stelningen, tillsätts i den
malna produkten,

k ä n n e t e c k n a t därav, att som utgångsmaterial
används α -hemihydrat som är ett primärkorn- α -hemihydrat,

15 den specifika ytan av det av stora regelbundna
kristaller bestående primärkorn- α -hemihydratet regleras
genom malning och siktnings till ett värde av 1200 -
4000 cm²/g, och

endast åtminstone en fruktsyra och/eller dess salt
tillsätts som aktivt ämne, varvid det tillsätts i en mängd
20 av 0,005 - 0,05 vikt-% i proportion till vikten av det
malna och siktade α -hemihydratet.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att man använder ett primärkorn- α -
hemihydrat, vars specifika yta är 1500 - 3500 cm²/g.

25 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att fruktsyran och/eller dess
salt tillsätts i en mängd av ca 0,02 vikt-%.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 3,
k ä n n e t e c k n a t därav, att som fruktsyra används
30 citronsyramonohydrat.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4,
k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett pri-
märkorn- α -hemihydrat, vilket framställts under användning
av ett tillväxtpåverkande tillsatsmedel i form av finmalet
35 brunkol och/eller finmalen torv och/eller finmalet trä

och/eller humussyra och/eller träsubstanser med liknande verkan.

5 6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att man använder ett primärkorn- α -hemihydrat, vilket framställts under åtminstone delvis användning av kalciumsulfatdihydrat, vilket härstammar från en avsvavlingsanläggning för rökgasen i ett med brunkol eldat kraftverk.

10 7. Användning av en gipsblandning, vilken framställts enligt något av patentkraven 1 - 6, för framställning av pneumatiskt transporterbara injekteringsbruk, särskilt för användning som fyllmedel i underjordiska operationer, under förutsättning att gipsblandningen fuktas med vatten när gipsblandningen avlägsnas från transportrör.

Fig.1

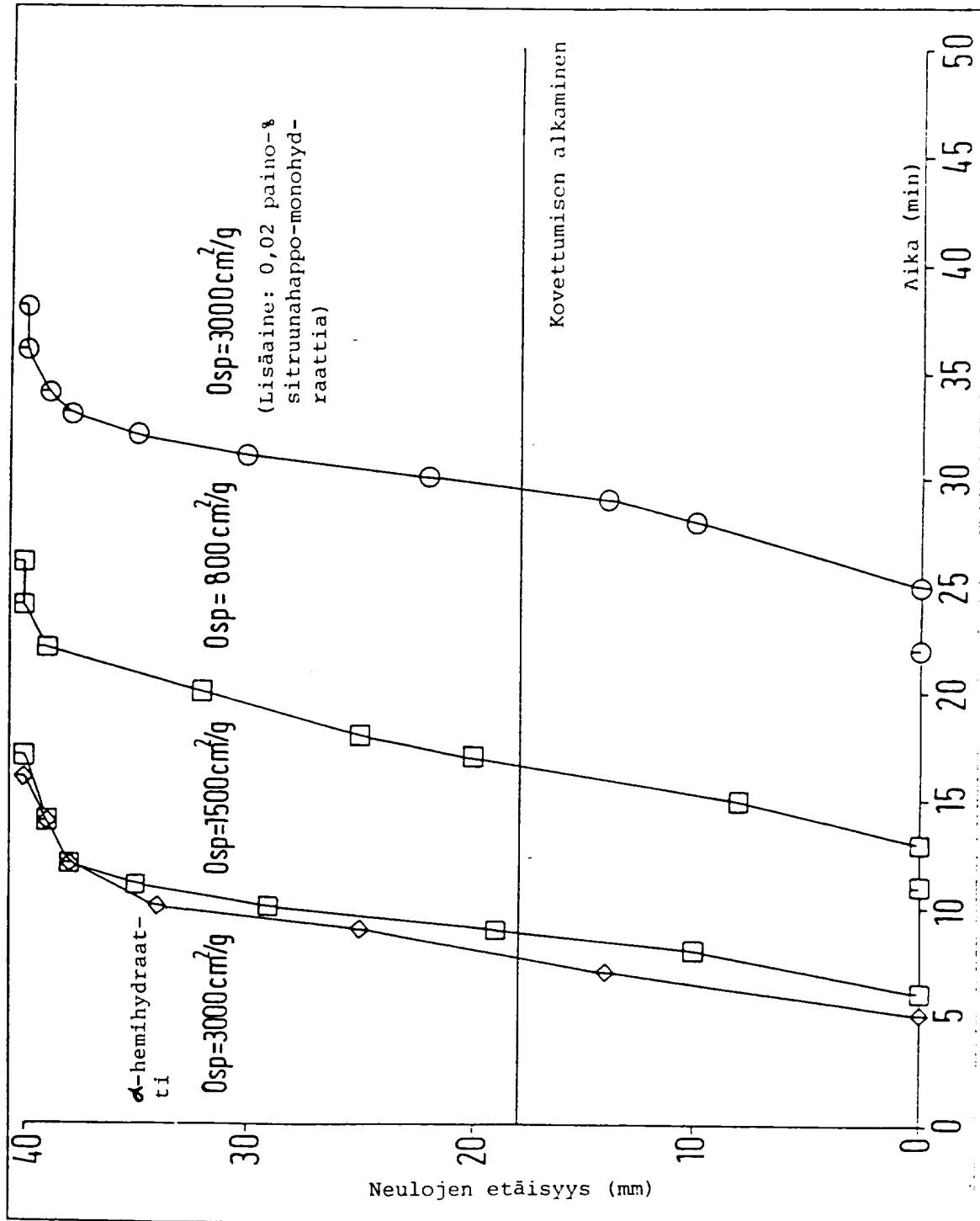


Fig.2

