

dr inż. Julita Rojek*

dr hab. inż. Irena Gołębiowska* prof. UTP

dr hab. inż. Aleksander Świtoński prof. UTP*

Marmury sztuczne z odpadów surowców mineralnych

Artificial marbles produced from the waste of mineral resources

Współczesne trendy w wystroju wnętrz i elewacji budynków stanowią ciągłą inspirację do opracowywania nowych technologii wytwarzania materiałów okładzinowych, nazywanych potocznie kamieniami. Powszechnie marmury sztuczne wytwarza się, wykorzystując jako spoiwo żywicę poliestrową lub żywicę epoksydową oraz odpowiednie domieszki i barwniki. Kruszywem jest głównie mączka dolomitowa, granit, kwarc lub rozdrobniony marmur. Kolor nadają pigmenty nieorganiczne odporne na działanie promieniowania UV. Wyroby wyprodukowane z tego rodzaju kamienia syntetycznego najczęściej stosuje się na parapety, blaty stołów, płyty okładzinowe itp. Istnieją również technologie, w których proces wytwarzania polega na wymieszaniu odpowiednio dobranego kruszywa skalnego ze spoiwem mineralnym oraz barwnikami. Wyroby wykonywane w ten sposób w dużym stopniu zachowują pierwotne właściwości skał naturalnych. Formuje się z nich bloki, które po stwardnieniu poddawane są cięciu, szlifowaniu oraz polerowaniu. Cechą ujemną tych wyrobów jest niejednorodność struktury wewnętrznej, która ma duży wpływ na obniżenie właściwości użytkowych wyrobu, dlatego też nadal prowadzone są szerokie badania minimalizujące tę wadę. Obecny kierunek badań to produkcja kamienia sztucznego z zastosowaniem spoiw mineralnych oraz kruszywa uzyskanego z ekologicznych odpadów przemysłowych. Najczęściej stosowanym spoiwem jest gips w postaci półwodnego siarczanu wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), z uwagi na jego małą energochłonność.

W artykule przedstawiono wyniki badań doświadczalnych mieszanek gipsowych z dodatkiem odpadów mineralnych. Opisano sposób formowania płyt, których wygląd i właściwości użytkowe zbliżone są do marmuru naturalnego.

Sposoby modyfikacji tworzywa gipsowego

Istnieje wiele opracowań podających sposoby modyfikacji kompozytowych materiałów budowlanych, produkowanych na bazie gipsu. W celu poprawienia ich właściwości termiczno-mechanicznych stosuje się różnego rodzaju włókna, m.in. szklane, węglowe, polipropylenowe, poliamidowe, poliestrowe. W pracy [1] autorzy wykorzystywali włókna celulozowe i granulowany korek, a uzyskany konglomerat testowali na elementach w postaci płyt. Dodatek włókien celulozowych do tworzywa gipsu z korkiem (2,5 – 5%) zwiększył wytrzymałość produktu na zginanie, poprawił kohezję i wygląd końcowy płyty. Evans i inni [2] przeprowadzili badania płyty gipsowej wzmocnionej włóknami szklanymi, o gęstości objętości-

wej 600 – 800 kg/m³. Uzyskana wytrzymałość na ściskanie takiego kompozytu była jednak bardzo mała. Wada ta stanowiła znaczne ograniczenie zastosowania takich wyrobów. W artykule [3] przedstawiono wyniki badań kompozytu gipsowego z dodatkiem kruszywa lekkiego, otrzymanego ze zmielenia szkła recyklingowego (kule średnicy 0,1 – 0,5 mm), w którym jako spoiwo wykorzystano półwodny siarczan wapnia. Wszystkie zastosowane materiały były optymalnie opakowane. Badania wykazywały, że nowy kompozyt w porównaniu z tradycyjną płytą gipsowo-kartonową miał o 30% lepsze właściwości termiczno-mechaniczne, przy tej samej gęstości obu badanych materiałów.

Badania podstawowych parametrów mechanicznych i podatności na zawilgocenie gipsu wyprażonego (w postaci β), produkowanego z recyklingu (FGD), modyfikowanego przez dodanie popiołu lotnego i mielonych wyrobów gipsowych, zostały przedstawione w pracy [4]. Obecność tych dwóch materiałów w tworzywie gipsowym miała znaczny wpływ na jego właściwości mechaniczne i wilgotnościowe. Zauważono znaczne zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie i zginanie w porównaniu z tworzywem gipsowym bez kruszywa. Analiza otrzymanych współczynników absorpcji wody i dyfuzji wilgoci wykazała, że najszybszą absorpcję wody wykazywało tworzywo z popiołem lotnym. Dyfuzja wilgoci w tworzywie z popiołem lotnym była o ok. 50% wyższa niż w pozostałych próbkach.

Propozycję zastosowania włókien celulozowych (otrzymanych ze zużytych worków po cementie) do produkcji kompozytu gipsowego przedstawiono w pracy [5]. Badano dwa różne rodzaje gipsu – naturalny i recyklingowy; oba z dodatkiem wapienia (10%). Naturalne włókna absorbowały dużą ilość wody, przyczyniając się do wzrostu współczynnika wodno-gipsowego. Wykazano przy tym dużą odporność mechaniczną badanego kompozytu. W pracy [6] przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych tworzywa złożonego z gipsu półwodnego w odmianach α i β , cementu portlandzkiego, dodatków modyfikujących i hydrofobowych oraz barwników. Wykazały one dobrą jakość uzyskanego tworzywa gipsowego, a w przypadku odmiany hydro – możliwość stosowania go na zewnątrz, przy jednoczesnym zapewnieniu osłony zabezpieczającej marmur sztuczny przed bezpośrednim długotrwałym oddziaływaniem wody.

Kompozyt, utworzony z gipsu półwodnego (54,5%), wzmocniony włóknami szklanymi (13%), modyfikowany przez specjalnie dobrany polimer (38,5%) został szeroko przebadany, a wyniki przedstawiono w pracy [7]. Rezultaty badań pokazały, że nowy materiał kompozytowy wykazuje dobre właściwości mechaniczne i może być stosowany w trudnych warunkach klimatycznych. W artykule [8] autorzy przedstawiają wyniki badań charakterystyk mechanicznych materiału kompozytowego, złożonego z trzech składników, pochodzących

* Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska

z przemysłu, a mianowicie z gipsu sztucznego (otrzymywanego w elektrowniach w procesie odsiarczania spalin), recyklingowego włókna tekstylnego i korka granulowanego. Wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania tego materiału kompozytowego do produkcji elementów niekonstrukcyjnych, głównie do wyrobu bloczków ściennych.

Jak widać z przeglądu literatury, kierunek aktualnie prowadzonych badań jest zgodny z wymaganiami budownictwa zrównoważonego. Respektowanie zasad zrównoważonego rozwoju zobowiązuje sektor produkcji materiałów budowlanych do minimalizacji zużycia energii i zasobów naturalnych, przy maksymalnie najmniejszym obciążeniu środowiska.

Badania płyt marmuropodobnych

W produkcji kamienia sztucznego metodą tradycyjną z gipsu, jako podstawowe komponenty stosowane są mieszanki kruszyw, grysików, kolorowych grysów kamiennych, mączki kamiennej i często również materiały włókniste, których zadaniem jest wzmocnienie tworzywa. Pomimo przeprowadzenia już wielu badań, dotychczas nie uzyskano jeszcze takich efektów poprawy właściwości użytkowych produkowanych wyrobów, które przybliżyłyby je, pod względem jakości, do produktów z kamienia naturalnego.

W proponowanej technologii do produkcji płyt quasi-marmurowych wykorzystano drobnoziarniste odpady powstające w procesie przecierania marmurów dewońskich, tzw. szlamów węglanowych [9], a mieszankę formowanych płyt zagęszczano pod ciśnieniem w specjalnie skonstruowanej formie [6]. Dobre właściwości eksploatacyjne i połysk powierzchni nowego wyrobu gipsowego uzyskano w wyniku optymalizacji składu i ciśnienia przy zagęszczaniu mieszanki formowanych elementów. W tworzywie gipsowym, zagęszczonym ciśnieniowo, występują dwa przeciwstawne procesy fizyczne – konstruktywny i destrukcyjny. Pierwszy proces przyczynia się do intensyfikacji przemian fazowych i wzrostu wytrzymałości, a drugi – destrukcyjny wywołuje stan naprężeń wewnętrznych w powstającym szkielecie oraz niszczenie powstałej struktury tworzywa gipsowego. Celem badań było sterowanie przebiegiem procesów fizycznych w taki sposób, aby proces destrukcyjny został sprowadzony do minimum.

Badania jednoczesnego wpływu składu mieszanki (a zwłaszcza dodatków eliminujących pęcznienie) i ciśnienia prasowania na fizyczne właściwości marmuru sztucznego przeprowadzone zostały z zastosowaniem techniki matematycznego planowania eksperymentu [10]. Jako spoiwo zastosowano gips budowlany o wodozadržności normowej $(w/g)_n = 0,5$, charakteryzujący się wytrzymałością na ściskanie w stanie suchym po siedmiu dniach twardnienia wynoszącą 21,1 MPa. Do badań użyto też szlamu węglanowego (jako dodatku przeciwpeczniejącego) w ilości 10 – 25%. Próbkę konglomeratu gipsowego w postaci beleczek 4 x 4 x 16 cm zagęszczano w specjalnie zaprojektowanej formie ciśnieniowej, systemu otwartego. Proces formowania składał się z następujących faz:

- napełnianie formy ciśnieniowej mieszanką zaczynu gipsowego;
- po odczekaniu 5 min wprowadzenie formy pod prasę i zagęszczenie mieszanki przy ciśnieniu obliczonym z planu badań w czasie 5 min;
- rozformowanie próbek i poddanie badaniom.

Wyniki pomiarów opracowano statystycznie, odrzucając wielkości obciążone dużym błędem, na podstawie zastosowanego kryterium Smirnowa – Grabbsa [9]. Współczynniki regresji badanych cech konglomeratu gipsowego w przyjętym modelu matematycznym wyznaczono na podstawie autorskiego programu komputerowego [9]. Uzyskane z badań wyniki stanowiły podstawę do przeprowadzenia analizy pozwalającej na jednoczesne określanie wpływu dodatku i ciśnienia prasowania na właściwości fizyczne badanego materiału.

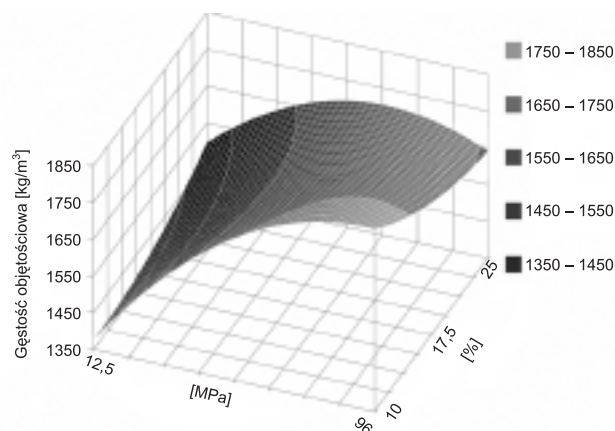
Wyniki badań

Na podstawie wpływu dodatku mineralnego oraz ciśnienia prasującego na zmianę gęstości wyznaczono równanie regresji [9]:

$$\rho_o = 1,68 + 0,153 \cdot X_1 - 0,021 \cdot X_2 - 0,125 \cdot X_1^2 + 0,035 \cdot X_2^2 - 0,08 \cdot X_1 X_2 \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

W wyrażeniu (1) zmienne X_1 i X_2 są wielkościami wyrażonymi w wartościach kodowanych i oscylują w przedziale od -1 do +1.

Przy małej wielkości ciśnienia prasowania mieszanki gipsowej dodatek mineralny nie ma zasadniczego wpływu na zmianę gęstości objętościowej formowanych elementów po wysuszeniu. Natomiast ze wzrostem ciśnienia prasowania tworzywa zwiększa się gęstość objętościowa formowanych wyrobów, a szczególnie jest to widoczne przy niższej zawartości dodatku. Na rysunku 1 przedstawiono zależność gęstości objętościowej prasowanego wyrobu gipsowego od ciśnienia w zakresie 12,5 – 96 MPa i od zawartości dodatku mineralnego w przedziale 10 – 25%. Przy ciśnieniu 12,5 MPa i wartości dodatku 10% uzyskano gęstość objętościową marmuru sztucznego 1400 kg/m³, natomiast przy ciśnieniu 96 MPa i wartości dodatku mineralnego 10% równą 1850 kg/m³.

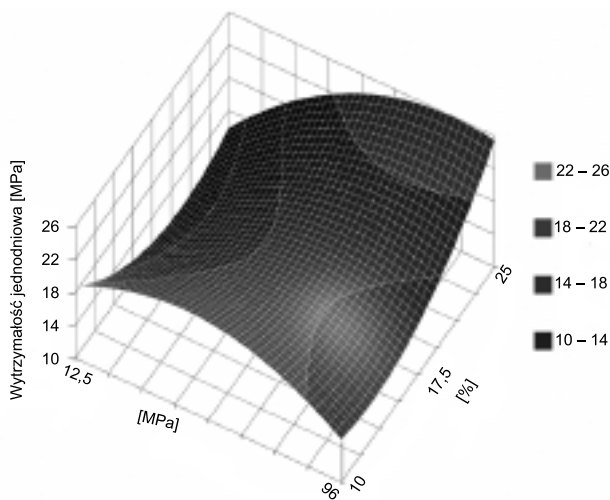


Rys. 1. Zależność gęstości objętościowej konglomeratu gipsowego od ciśnienia i zawartości dodatku mineralnego

Zależność jednodniowej wytrzymałości elementów prasowanych od jednoczesnego oddziaływania dodatku i ciśnienia prasowania wyznaczono z następującego równania regresji [9]:

$$f_c = 18,42 + 2,53 \cdot X_1 + 0,87 \cdot X_2 - 4,97 \cdot X_1^2 + 4,36 \cdot X_2^2 + 4,27 \cdot X_1 X_2 \quad (2)$$

Na rysunku 2 przedstawiono zależność jednodniowej wytrzymałości konglomeratu gipsowego od dwóch czynników: ciśnienia prasowania i procentowej zawartości dodatku mine-



Rys. 2. Zależność jednodniowej wytrzymałości konglomeratu gipsowego od ciśnienia i zawartości dodatku mineralnego

ralnego. Zwiększenie ciśnienia prasowania mieszanki wpływa na wzrost wytrzymałości tworzywa gipsowego, ale przy małej wielkości ciśnienia zwiększenie zawartości dodatku powoduje obniżenie wytrzymałości tworzywa. Przy większej wartości dodatku konglomerat gipsowy powinien być zagęszczany pod wyższym ciśnieniem prasowania. Przy ciśnieniu 12,5 MPa i zawartości dodatku 25% otrzymano wyrób o jednodniowej wytrzymałości na ściskanie 12 MPa, natomiast maksymalną jednodniową wytrzymałość konglomeratu, wynoszącą 21 MPa, uzyskano przy ciśnieniu prasowania 96 MPa i zawartości dodatku mineralnego ok. 25%. Taka wytrzymałość materiału pozwala na transport, przycinanie mechaniczne i wbudowywanie elementów. Przy tym sposobie formowania elementów proces przyrostu wytrzymałości tworzywa gipsowego jest bardziej wydłużony w czasie, niż w tradycyjnych gipsobetonach. Po siedmiu dniach dojrzewania konglomerat zawierający 10% dodatku mineralnego i zagęszczony pod ciśnieniem 96 MPa uzyskał wytrzymałość 45 MPa. Nieco mniejszą wytrzymałość (ok. 35 MPa) uzyskuje się przy tym samym ciśnieniu zagęszczania mieszanki i większej zawartości drobnoziarnistych odpadów mineralnych (25%).

Wnioski

Przeprowadzone badania, zweryfikowane w skali półtechnicznej, wykazały, iż zagęszczanie ciśnieniowe mieszanki gipsowej umożliwia uzyskanie produktu o lepszej jakości użytkowej (estetyczny wygląd, gładkość powierzchni i dobre właściwości mechaniczne) od analogicznych wyrobów formowanych sposobem tradycyjnym.

Opracowany nowy materiał kompozytowy, zastosowany do produkcji płyt, wyróżnia się następującymi cechami:

- pozwala uzyskać estetyczną, gładką, a nawet lśniącą powierzchnię, wytworzoną w jednym cyklu produkcyjnym, bez konieczności stosowania procesu szlifowania i polerowania;
- charakteryzuje się szybkim przyrostem wytrzymałości i nie wymaga żadnych zabiegów pielęgnacyjnych w okresie dojrzewania;
- pod względem właściwości fizycznych i mechanicznych wykonane z niego wyroby zbliżone są do produktów z marmurów naturalnych (duża wytrzymałość na ściskanie do 45 MPa i duża odporność ogniowa);

- jest materiałem ekologicznym i ekonomicznym (do jego wyrobu można stosować odpady przemysłowe w postaci pyłów lotnych i wszelkiego rodzaju szlamów mineralnych, stanowiących trudne do zagospodarowania odpady);

- jest materiałem estetycznym (można go dowolnie barwić, uzyskując wygląd zbliżony do marmuru naturalnego).

Proponowany marmuropodobny kompozyt gipsowy może być zastosowany do produkcji płyt, przeznaczonych na okładziny ścian wewnętrznych w budynkach mieszkalnych, użyteczności publicznej i innych pomieszczeniach.

Literatura

[1] Eires R., Camões A., Saíd J.: New Eco-Friendly Gypsum Materials for Civil Construction. *Materials Science Forum Vols. 587 – 588* (2008) pp. 908 – 912.
 [2] Evans T., Majumdar A. J., Ryder J. F.: A semi-dry method for the production of lightweight glass-fibre-reinforced gypsum. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete* 1981 vol. 3 (1); 41 – 44.
 [3] Urban J.: Sztuczne marmury wytwarzane na bazie gipsu. *Materiały Budowlane* 10/2008. s. 42 + 54.
 [4] Kumagai S., Ohama T.: Improvement in water resistance of gypsum composites by use of mineral and polymeric admixtures. *JCA Proceedings of Cement & Concrete* (Japan Cement Association) No. 56; (2002) (182 – 187).
 [5] Carvalho M. A., Calil Junior C., Savestano Junior H., Tubino R., Carvalho M. T.: Microstructure and mechanical properties of gypsum composites reinforced with recycled cellulose pulp. *Materials Research Vol. 11 No. 4.* 2008. (391 – 397).
 [6] Świtoński A.: Forma ciśnieniowa do produkcji płyt betonowych. Patent PRL 1496909, Urząd Patentowy PRL, Warszawa, 1990.
 [7] Bijen J. Polymer-modified glass fibre reinforced gypsum. *Materials and Structures*, 25, 1992, s. 107 – 114.
 [8] Terásek P., Mňahončáková E., Jerman M., Černý R.: Mechanical and hygric properties of FGD gypsum modified by secondary raw materials. *CESB 07 Prague Conference 2007* (752 – 757).
 [9] Gliński J., Świtoński A.: Drobnoziarniste odpady mineralne w produkcji płyt okładzinowych. *Górnictwo Odkrywkowe* 4/1990. s. 70 – 80.
 [10] Adler J., Markova E. B., Granowskij J. B.: *Planирование эксперимента при поиске оптимальных условий*. Moskwa, Nauka 1976.

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań doświadczalnych mieszanek gipsowych z dodatkiem odpadów mineralnych. Opisano sposób formowania płyt, których wygląd i właściwości użytkowe zbliżone są do marmuru naturalnego. Przeprowadzone badania, zweryfikowane w skali półtechnicznej, wykazały, że proponowany kompozyt gipsowy charakteryzuje się estetycznym wyglądem, gładką powierzchnią i dobrymi właściwościami mechanicznymi. Produkt ten zdecydowanie przewyższa jakością analogiczne wyroby formowane sposobem tradycyjnym.

Słowa kluczowe: materiały okładzinowe, kamienie sztuczne, marmury sztuczne, konglomeraty gipsowe.

Abstract

In this article, the results of the experimental research of the gypsum minerals with addition of mineral waste have been outlined. The way of forming the plates which appearance and characteristics of usage are similar to natural marble has been described. The undertaken research, verified in semi-technical scale, have showed, that proposed gypsum composite is characterised by estetic, smooth surface, good mechanical properties and is much better quality than gypsum materials produced by traditional techniques.