

Powstawanie włóknistych kryształów gipsu Formation of gypsum fibres

1. Wstęp

Troska o środowisko naturalne jest obowiązkiem każdego człowieka. Odpady poprodukcyjne w dzisiejszej gospodarce są dużym problemem i stanowią zagrożenie dla środowiska naturalnego. Jednym z odpadów, którego ilość wzrasta z roku na rok, jest gips powstający w procesach produkcji kwasu fosforowego metodą ekstrakcyjną (fosfogips) oraz gips, który powstaje podczas odsiarczania spalin metodą mokrą w elektrowniach.

Odpady te z powodzeniem mogą stać się surowcem do produkcji włókien gipsowych. Włókna te mogą być wykorzystane do wytwarzania materiałów stanowiących izolację cieplną i akustyczną. Jest to tym bardziej interesujące, że dużemu rozwojowi budownictwa towarzyszy obecnie znaczna poprawa jego poziomu. Równocześnie niektóre stosowane do tej pory materiały, na przykład azbest, okazały się szkodliwe dla zdrowia człowieka. Jak wiadomo gips jest materiałem obojętnym dla zdrowia człowieka, a więc włókna gipsowe mogą być alternatywą dla włókien azbestowych.

Do tej pory przeprowadzono nieliczne badania, zmierzające do otrzymywania włókien gipsowych (1-6). W dotychczasowych doświadczeniach próbowano zastosować metodę strącaniową. Wykorzystywano małą rozpuszczalność gipsu w porównaniu ze związkami, które stanowiły źródło jonów Ca^{2+} i $[\text{SO}_4]^{2-}$, jako jego składników. Metoda ta okazała się jednak mało skuteczna; oprócz włókien powstawały kryształy gipsu o innym pokroju, a włókna otrzymane w tych warunkach były krótkie.

Wiele opublikowanych prac dotyczy krystalizacji anhydrytu w postaci włóknistej. Materiał ten ma zastosowanie jako wypełniacz do tworzyw polimerowych. Jeden z amerykańskich patentów opisuje produkcję włókien anhydrytowych o określonych rozmiarach. Proces polega na autoklawizowaniu zawiesiny wodnej gipsu w temperaturze od 140 do 200°C, przez trzy godziny. W tych warunkach tworzą się włókna anhydrytowe (7). Inny patent opisuje tworzenie włókien anhydrytowych na matrycy, którymi są żywice polimerowe (8). Włókna z α -półhydratu znalazły zastosowanie między innymi do produkcji kasetonów. Włókna z α -półhydratu po-

1. Introduction

The care of common welfare, which is the environment, is the duty of every person. At present waste products create a serious problem. Good example is gypsum, which is formed during sulphur removal from exhaust gases as well as phosphogypsum resulting from manufacturing of phosphoric acid by the wet process.

The waste can be successfully used as a raw material for production of gypsum fibres. These fibres can be used as thermal and acoustic insulation materials. It is very important because nowadays the development of construction industry is very rapid and some materials which have been used so far, for example asbestos, turned out to be highly hazardous to people. It is commonly known that gypsum is not harmful to people, thus gypsum fibres can be alternative materials.

So far a lot of research has been carried out to produce gypsum fibres (1-6). They usually were obtained by means of the precipitation method. Low solubility of gypsum in relation to compounds, which supplied Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions, was used. Nevertheless, this method did not turn out to be effective enough and apart from fibres, gypsum was formed. In addition, fibres obtained under these conditions were short.

A lot of papers concerning the crystallization of fibrous soluble anhydrite and its application as the filler of polymeric resins were published. One of them (US patent) describes the formation of fibrous soluble calcium sulphate anhydrite that has specified dimensions. The process consists of the formation of an aqueous suspension of gypsum and then its conversion to the fibrous soluble anhydrite by the reaction in the presence of saturated steam at 140°C to 200°C for up to 3 hours (7). The following patent also describes the preparation of fibrous soluble calcium sulphate anhydrite for the production of the reinforced plastic in which the plastic matrix is an organic polymeric resin and the reinforcing fibre is fibrous soluble calcium sulphate anhydrite (8). Fibrous α -hemihydrate has been applied in manufacturing panels, etc. Fibrous α -hemihydrate is produced in the autoclave, either from

wstają w wyniku autoklawizowania gipsu, bądź też w procesie utleniania siarczków w powietrzu (9).

Proces dehydratacji gipsu jest dobrze poznany. Według V. Satava (10) proces dehydratacji można opisać równaniem:

$$a = kx(t - t_0),$$

gdzie:

a – oznacza masę półhydratu powstałego w czasie t ,

t_0 – czas początku reakcji,

k – stałą szybkości.

Szybkość wzrostu kryształów określana za pomocą pomiarów mikroskopowych w zakresie temperatur 120–140°C może być wyrażona równaniem:

$$V = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-30000/RT) \text{ cm/sec}$$

Dwa europejskie patenty (11, 12) opisują metodę otrzymywania igielkowatych kryształów siarczanu wapnia w fazie gipsu lub anhydrytu. W patencie (11) opisany jest wpływ jonów glinu na powstawanie włóknistych kryształów gipsu.

Istnieje wiele przykładów zastosowania włókien gipsowych do wzmacniania organicznych polimerów. J.E. Theberg w swojej pracy (13) opisuje specjalne włókna zwane włóknami Franklina, które wzmacniają kompozyty termoplastyczne.

2. Część doświadczalna

W pracy opracowano metodę otrzymywania syntetycznych włókien gipsowych, powstających w wyniku rekrystalizacji gipsu. Metoda ta wykorzystuje znaczne różnice w rozpuszczalności gipsu w kwasie solnym w zależności od stężenia kwasu i temperatury. Zbadano wpływ stężenia kwasu solnego oraz jego temperatury, a także różnych domieszek na proces krystalizacji gipsu w postaci włóknistej.

Krystalizacja następuje w wyniku wytrącenia się gipsu z roztworu HCl po zmianie warunków panujących w układzie, która powoduje brak trwałości roztworu macierzystego (14). Podstawowym czynnikiem braku trwałości roztworu jest jego przesylenie ΔC w stosunku do stężenia równowagowego:

$$\Delta C = C - C_{eq}$$

Szybkość krystalizacji gipsu jest zależna od szybkości zarodkowania w roztworze przesyconym. Zależność okresu indukcji od przesylenia pokazano na rysunku 1.

Istnieje również zależność pomiędzy logarytmem okresu indukcji a stężeniem początkowym roztworu przesyconego, którą można opisać następującym wzorem:

$$\lg \tau = \frac{a}{x} + b$$

Przedłużona prosta odcina na osi x ($\lg \tau = 0$), odcinek pozwalający na wyznaczenie wartości stężenia roztworu przesyconego, przy

gypsum or from calcium sulphite with the injection of air (9).

The kinetics of the dehydration of gypsum has been worked out. According to V. Satava (10), the kinetics of the dehydration of gypsum can be described by the equation:

$$a = kx(t - t_0),$$

where: a – denotes the quantity of dehydrate which is converted in the time t , while t_0 is the incubation period and k is the velocity constant, dependent upon the temperature and the size of the dihydrate crystals. The growth rate determined from a direct microscopic measurement, for the temperature interval 120–140°C, can be expressed by the equation:

$$V = 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-30000/RT} \text{ cm/sec}$$

Two European Patents (11, 12) present the method of production of acicular calcium sulphate crystal comprising calcium sulphate anhydrite and calcium sulphate dihydrate and the production of calcium sulphate crystals in an anhydrite form. In both cases at least 35% sulphuric acid was used. In patent (12), aluminium ions were present in the system, since they are good catalysts of fibre growth.

A few examples of the application of gypsum fibres for reinforcement of organic polymers were reported. J.E. Theberg presented the specifics of Franklin fibres in which gypsum plays the part of the reinforcement of the thermoplastic composite (13).

2. Experimental part

The aim of the work was to work out the method of obtaining synthetic inorganic fibres by means of re-crystallization of gypsum. It is commonly known that there are considerable differences in solubility of gypsum in the hydrochloric acid solution depending on temperature. The influence of some parameters, such as concentration of hydrochloric acid, temperature of the process and other additives, was studied.

The crystallization consists in the precipitating of solid phase from the solution in the form of crystals that are characterised by specific physical-chemistry properties and fibrous habit of gypsum or derivative phases. The crystallization is stabilised by thermodynamic instability of the mother liquor (14). The effect of the instability is a specified driving force that is determined as absolute supersaturating DC;

$$\Delta C = C - C_{eq}$$

The rate of crystallization of calcium sulphate (fig. 1) depends on the initial quantity of supersaturating. There is a relationship between the logarithm of induction time and the initial concentration of the supersaturated solution and it can be expressed as:

$$\lg \tau = \frac{a}{x} + b$$

where:

a, b – constants,

x – the initial concentration of the supersaturated solution [m/m CaO]

Tablica 1

OKRESY INDUKCJI SIARCZANU WAPNIA I POCZĄTKOWE PRZESY-
CENIA CaSO_4 W TEMP. 33°C .

Stężenie przesyconego roztworu x% CaSO_4	1/x	Czas indukcji min	lg τ
2,24	0,446	20	1,30
2,22	0,450	60	1,78
2,20	0,455	180	2,25
2,18	0,459	290	2,46

którym roztwór staje się labilny. Różnica pomiędzy stężeniem przesycaenia a stężeniem nasycenia określa szerokość obszaru metastabilnego. W tych warunkach wynosi ona 0,204% CaSO_4 .

Rekrystalizację gipsu z utworzeniem włóknistych kryształów przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych stosując roztwory kwasu solnego. Surowcem był odpadowy gips z Elektrowni Bełchatów. W procesie roztwarzania gipsu użyto roztwory kwasu solnego o stężeniach: 6, 8 i 10%. Zależność rozpuszczalności $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w kwasie solnym o stężeniu 6, 8 i 10% HCl od temperatury pokazano na rysunku 2.

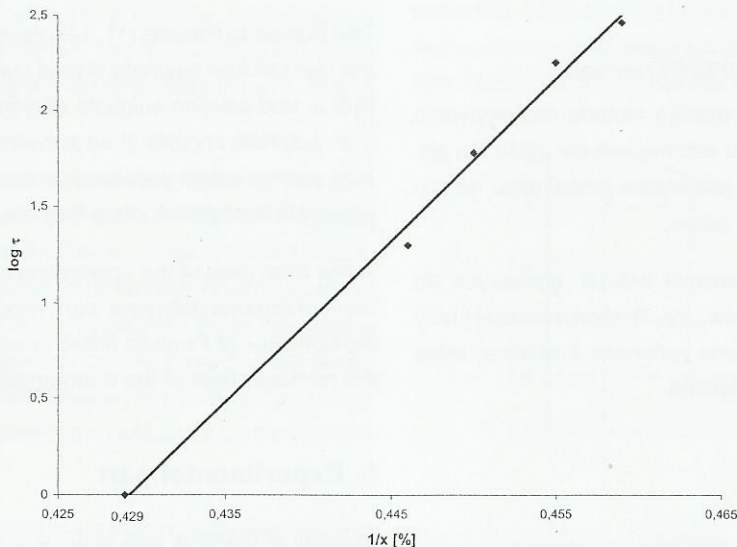
Mieszanie podgrzewano do temperatury wrzenia intensywnie mieszając. Nasycony roztwór oddzielono od fazy stałej i poddano powolnemu ochłodzeniu z szybkością około $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Po ochłodzeniu zawiesiny do temperatury pokojowej mieszanie przesączono, oddzielając kryształy od roztworu. Przesącz zawrócono do pojemnika reakcyjnego, natomiast włókniste kryształy przemyto mlekiem wapiennym dla usunięcia pozostałości HCl. Wysuszony osad składał się z włóknistych kryształów gipsu o długości dochodzącej do 4 mm.

The induction period is the time in which the concentration of supersaturated solution has decreased by 0.01% of CaSO_4 . Experimental results are shown in table 1 and in figure 1.

Table 1

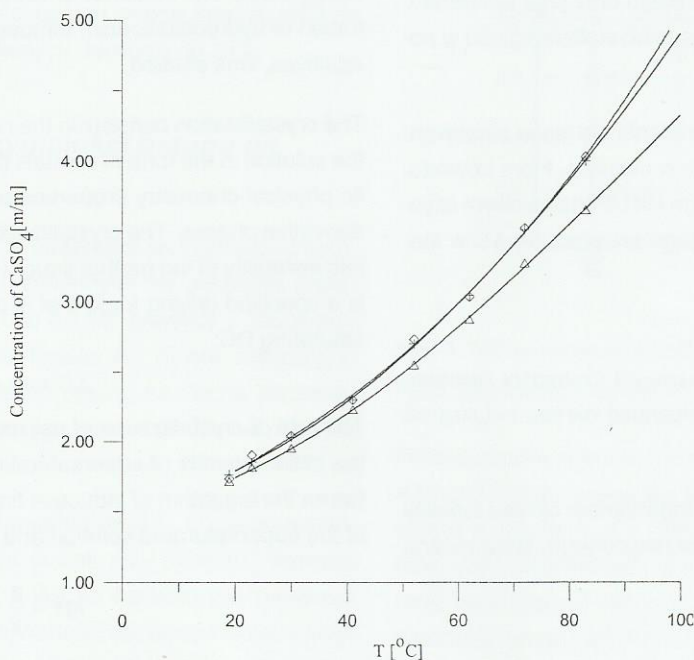
RELATIONSHIP BETWEEN THE INDUCTION PERIOD OF CRYSTALLIZATION OF CaSO_4 AND ITS SUPERSATURATING DC (AT 33°C).

Concentration of supersaturated solution x [m/m CaSO_4]	1/x	The induction time [min]	Log τ
2.24	0.446	20	1.30
2.22	0.450	60	1.78
2.20	0.455	180	2.25
2.18	0.459	290	2.46



Rys.1. Zależność między czasem indukcji krystalizacji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a wielkością przesycaenia w temp. 33°C

Fig. 1. Dependence of the induction time on the solution supersaturation, ΔC (at 33°C)



Rys. 2. Rozpuszczalność $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w roztworze kwasu solnego o stężeniu: o - 6%, + - 8%, Δ - 10%, w zależności od temperatury

Fig. 2. Solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in hydrochloric acid solution as a function of temperature for the following HCl concentrations: 'o' - 6%, '+' - 8% and ' Δ ' - 10%.

When extending a straight line to X-axis ($\log \tau = 0$), one can obtain the value of the concentration of supersaturated solution in which the supersaturating of the solution is labile. The difference between these supersaturating concentrations is presented by the width of an unstable region of the solution supersaturating and is 0.204 per cent of CaSO_4 with respect to $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Re-crystallization of gypsum from hydrochloric acid solution was used to obtain gypsum fibres on a laboratory scale. Solid waste (gypsum) coming from the Bełchatów power plant was the raw material. A considerable supersaturating of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is necessary to create nuclei of crystallization; therefore $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was digested with 6, 8 and 10 per cent hydrochloric acid solutions. The mixture was stirred intensively and heated up to the boiling point. Then the saturated solution was extracted from the solid phase and slowly chilled at the speed of about $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ until room temperature. Afterwards the mixture was filtered to separate fibres from the solution. The filtrate was recycled and fibres were washed by milk of lime

Schemat ideowy procesu otrzymywania włókien gipsowych przedstawia rysunek 3.

Na wydajność rozpatrywanego procesu ma wpływ przesylenie roztworu. Jego wzrost przyspiesza szybkość krystalizacji włókien gipsowych. Na wymiary włókien można wpływać wprowadzając do roztworu pewne ilości soli nieorganicznych, jak również niektórych związków organicznych.

3. Wpływ niektórych dodatków na długość włókien

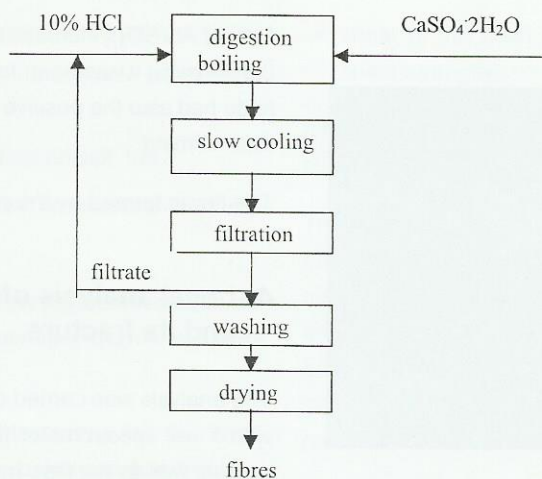
Podczas badań zauważono, że duży wpływ na długość włókien ma zastosowany gips. Porównując długości włókien otrzymanych z gipsu odpadowego i czystego odczynnikowego dwuwodnego siarczanu wapnia stwierdzono, że włókna otrzymywane z gipsu odpadowego są dłuższe. Dlatego też zwrócono uwagę na różnice w składzie chemicznym gipsu odpadowego w stosunku do odczynnikowego. Stwierdzono, że w skład gipsu odpadowego używanego do doświadczeń wchodzi między innymi związki glinu i żelaza.

Zbadano wpływ jonów glinu i żelaza na długość włókien. Doświadczenie przeprowadzono stosując gips odczynnikowy o czystości cz.d.a. Do roztworów dodawano jony żelazowe w postaci $Fe_2(SO_4)_3$ oraz jony glinowe w postaci $Al_2(SO_4)_3$ w ilości ok. 1% masowych. Stwierdzono, że dodatek jonów glinu i żelaza ma korzystny wpływ na długość powstających włókien. Prawdopodobnie wpływ na to ma zwiększenie rozpuszczalności gipsu w obecności tych jonów, a tym samym rośnie jego stężenie w roztworze. Przykładowo, niektórzy autorzy [15] podają, że dodatek 0,2% Al^{3+} w postaci $Al_2(SO_4)_3$ powoduje zwiększenie rozpuszczalności gipsu z 0,21% do 0,35% masowych.

Stwierdzono również korzystny wpływ aldehydu 4-dimetyloamino-benzoesowego na długość powstających włókien. Długość włókien otrzymanych podczas krystalizacji z roztworu z tym dodatkiem dochodziła do 6 mm. Tak otrzymane włókna pokazano na rys. 4.

4. Analiza punktowa powierzchni oraz przełamu włókna gipsowego

Badanie to wykonano na mikroskopie elektronowym z przystawką EDS. Wyniki badań pokazano na rysunkach 5, 5a, 5b. Rysunek 5 przedstawia zdjęcie złamanego włókna gipsowego otrzymanego w 10% roztworze kwasu solnego z dodatkiem jonów glinu oraz żelaza w ilości 1% w stosunku do masy gipsu. Rysunki 5a i 5b przedstawiają wyniki analiz, z których wynika, że zarówno na powierzchni jak i we wnętrzu w kryształach gipsu jony żelaza występują w niewielkich ilościach. Nieco większa jest zawartość glinu.



Rys. 3. Schemat procesu otrzymywania włókien gipsowych

Fig. 3. Scheme of the process used for preparation of gypsum fibres

to remove the residue of HCl. Dried fibres were 4 mm long. The relationship of the digestion of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ in 6, 8 and 10 per cent HCl solutions to temperature is shown in figure 2.

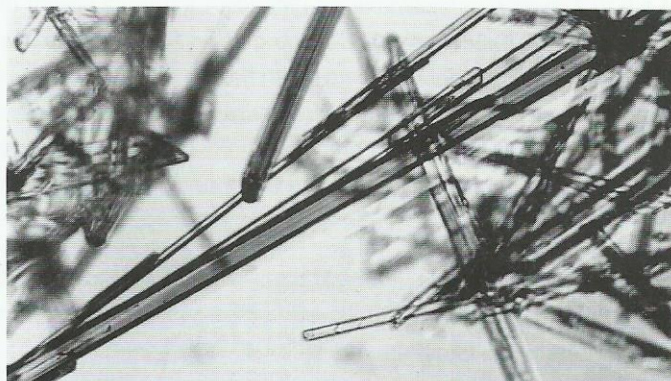
The schematic diagram of obtaining gypsum fibres is shown in figure 3.

The rate of the above process depends on the supersaturating of solution. Its increase speeds up rapidly of the crystallization of sulphate fibres. Adding some inorganic salts as well as organic ones can increase dimensions of fibres.

3. Influence of some additives on fibres length

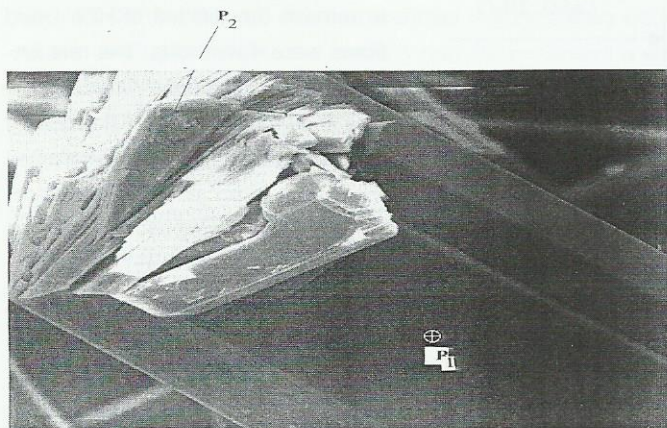
The research showed that a raw material had a large impact on the quality of fibres. Comparing the fibres length obtained from gypsum waste to analytically pure gypsum it turned out that under the same conditions fibres produced from the former are longer than formed from the latter. The difference lies in the fact that some aluminium and iron compounds were included in gypsum waste.

The impact of aluminium and iron ions on lengthening fibres was studied. The experiment was carried out using analytically pure gypsum. Fe^{3+} ions in the form of $Fe_2(SO_4)_3$, and Al^{3+} ions in the form of $Al_2(SO_4)_3$ in quantity of 1% were added to solutions. It was found that the addition of aluminium and iron ions had a positive influence on the length of fibres. The length of fibres obtained is 6–8 mm and 3–5 mm with and without the above ions. It is probably connected with the fact that solubility of gypsum and its concentration in the solution increases in the presence of ions. According to some scientists [15], the addition of 0,2 per cent of Al in the



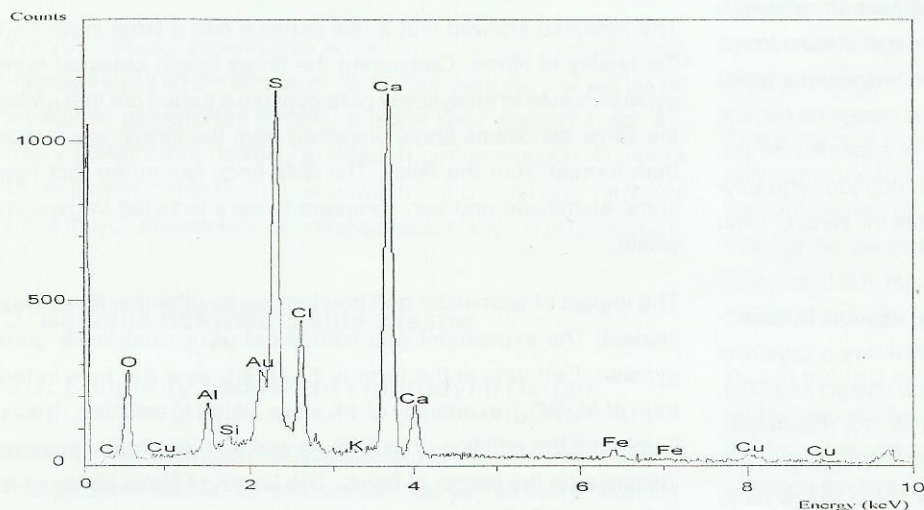
Rys. 4. Włókna gipsowe otrzymane z gipsu odpadowego przez rekrytalizację w 10% roztworze kwasu solnego z dodatkiem aldehydu 4-dimetyloaminobenzoesowego

Fig. 4. The gypsum fibres obtained from gypsum waste by recrystallisation from 10% HCl with addition of 4-(dimethylamino)benzaldehyde, (magnification: 30x)



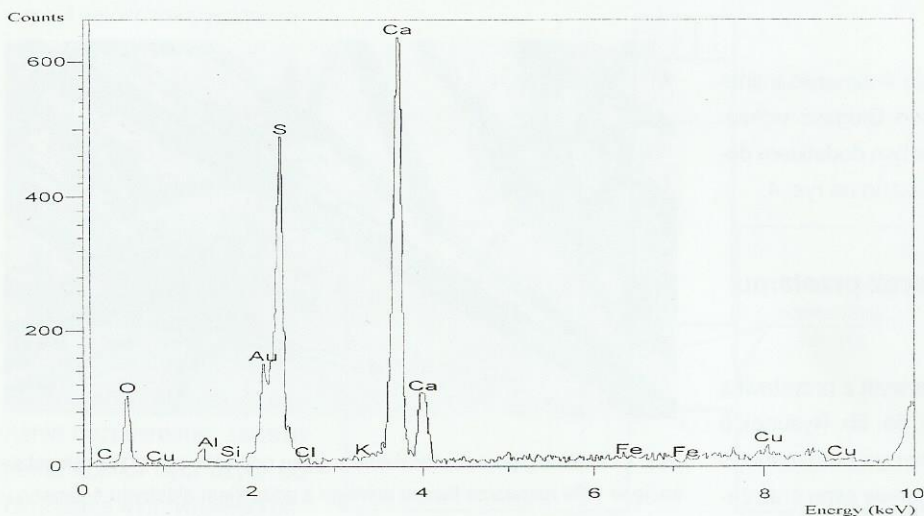
Rys. 5. Przelamane włókno gipsowe otrzymane z roztworu HCl z dodatkiem 1% żelaza w stosunku do gipsu, zdjęcie SEM, pow. 750x

Fig. 5. The broken gypsum fibres obtained by recrystallisation from 10% HCl with addition of 1% of aluminium and iron ions (by weight), relative to the mass of gypsum (SEM coupled with EDS, magnification: 750x)



Rys. 5a. Analiza składu powierzchni włókna w punkcie p₁

Fig. 5a. Analysis of the composition of fiber surface at the point p₁



Rys. 5b. Analiza składu wnętrza włókna w punkcie p₂

Fig. 5b. Analysis of the composition of fibre interior at the point p₂

form of $Al_2(SO_4)_3$ increases the solubility of gypsum from 0,21% to 0,35% m/m. It has been found that 4-(dimethyloamino)benzaldehyde had also the positive influence on the length of fibres during their forming.

The fibres formed by the process are shown in fig. 4.

4. Local analysis of fibre surface composition and its fracture

The analysis was carried out by the electron microscope coupled with X-ray spectrometer (EDS). The results of the surface research as well as the fibre interior are shown in fig. 5, 5a, 5b. Figure 5 shows the broken gypsum fibre obtained from 10% hydrochloric acid solution with the addition of aluminium and iron ions in the quantity of 1% m/m in relation to the mass of gypsum.

The points present a local analysis. As you can see, point p1 is on the fibre surface and point p2 presents the composition of its interior. Figures 5a and 5b show the results of analysis of the surface and gypsum interior, respectively. The concentration of other ions on the surface of fibre is higher than in its fracture. It is probably caused by the presence of aluminium and iron alike, however further research must be carried out to study the issue in detail.

5. Research of thermal conductivity of gypsum fibres and composite based on it

Studies were carried out to determine the thermal conductivity of gypsum fibres in order to examine their usefulness as an insulating material.

The composite was prepared in the mould the dimensions of which were 20x20x3 cm. The form was filled with fibres and sprinkled with the polyvinyl alcohol solution. When the solvent evaporated, plate-shaped fibres appeared at the bottom of the mould. Then the thermal conductivity of the material was measured with Laser Comp apparatus. The temperature of the measurement was approximately 23°C. The average thermal conductivity of the material was 0.079 W/mK.

The measurement of thermal conductivity of the fibres was done according to standard (16) using Rapid K apparatus at 20°C. It averaged out at 0.082 W/mK.

5. Badanie współczynnika przewodzenia ciepła włókien gipsowych

Badanie mające na celu określenie współczynnika przewodzenia ciepła włókien gipsowych przeprowadzono dwoma metodami: stosując płytkę ze zlepionych włókien oraz według normy PN-82/B-0463.

Wykonanie kompozytu polegało na przygotowaniu płytki z kryształów gipsowych. W tym celu formę o wymiarach 20x20x3 cm wypełniano włóknami, poczym zwilżano je wodnym roztworem alkoholu poliwinylowego.

Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano płytkę ze zlepionych włókien. Zmierzono współczynnik przewodzenia ciepła tego materiału. Pomiar wykonano za pomocą aparatu firmy Laser Comp, w średniej temperaturze 20°C. Średni współczynnik przewodzenia ciepła dla tego materiału wyniósł 0,079 W/mK.

Pomiar współczynnika przewodzenia ciepła samych włókien przeprowadzono zgodnie z normą (16) za pomocą aparatu Rapid K w temperaturze 20°C. Średni współczynnik przewodnictwa ciepła wynosi 0,082 W/mK.

Można porównać otrzymane wartości ze współczynnikiem przewodzenia ciepła cegły ceramicznej, który wynosi od 0,787 do 0,958 W/mK, czy drewna 0,181 W/mK (17). Możemy stwierdzić, że materiał ten mógłby być zastosowany jako materiał izolacyjny (18).

6. Wnioski

Na podstawie literatury oraz przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Zbadano i potwierdzono możliwość uzyskiwania włókien gipsowych z roztworu kwasu solnego.
2. Przy produkcji włókien gipsowych optymalne stężenie kwasu solnego wynosi 10%.
3. Korzystny wpływ na długość włókien mają różne dodatki między innymi 4-dimetyloaminobenzoaldehyd.
4. Włókna gipsowe mogą znaleźć zastosowanie jako wypełniacze do polimerów, również jako włókna Franklina

Literatura / References

1. K.J Hünger, O. Henning, Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wäßrigen Lösungen, Silikattechnik, 39 (1), 21-24 (1988)
2. A. Yasuo, The chemistry of gypsum, Kagaku Kogyo, 42 (9) 685-689 (1991)
3. S. Żelazny, Crystallization of gypsum in a form of fibres, Ph.D.Thesis, Cracow University of Technology, Cracow, 1999
4. Cz. Ostrowski, S. Żelazny, Synteza nowych włókien nieorganicznych, Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego nr 3T 09B 07809, Politechnika Krakowska, 1997
5. Pat. polski, 185209 (2003)
6. Cz. Ostrowski, Study of crystal structure of α -CaSO₄·0,5H₂O, Cem. Concr. Res., 25, 5, 945-947 (1995)
7. US Patent 3 825 219 (1974)
8. US Patent 3 915 927 (1975)
9. German Patent 28 23 550 (1978)

Comparing the above results with thermal conductivity of brick (0.768–0.922 W/mK) and wood (0.181 W/mK) (17), it appears that the material could be used as an insulating material (18).

6. Conclusions

On the basis of the literature data and the experiments conducted the following conclusions can be drawn:

1. The following technological factors should be applied in order to obtain CaSO₄·2H₂O, CaSO₄ and α , β -CaSO₄ III: 10% hydrochloric acid (optimal concentration) or at least 35% sulphuric acid. It has also been found that 4-(dimethyloamino) benzaldehyd has the positive influence on the length of fibres. $\Delta C = C - C_{eq}$ increases along with temperature and is the driving force of the crystallization.
2. The fibres are often used as fillers of polymers and also as Franklin fibres.
3. The research on obtaining gypsum fibres has been carried out for over 35 years. However, most papers concerning the production of calcium sulphate were based on the reactions between Ca²⁺ and SO₄²⁻ ions. Our method depends on the use of the difference of solubility of CaSO₄·2H₂O in 10 per cent hydrochloric acid solutions at different temperatures (the higher temperature the higher gypsum solubility).

10. V.Satava, Zement Kalk Gips, nr 6 (1971)
11. European Patent 125225 (1984)
12. European Patent 125224 (1984)
13. J.E.Theberg, Recent Product Advances in Thermoplastic Composites. Polym-Plast. Technol. Eng., 16,1 (1981)
14. Cz.Ostrowski, S.Żelazny, Kinetika kristalizacji gipsa is wodnych roztworov niekatorych solej, Izv. WUZow. Chim. i Chim. Tech., 43, 2, 8-9 (2000)
15. W. I. Gaszkowa, E. I. Sawinkowa, W. N. Diesiatnikow, Wlijanie solej alumina na proces pieriehoda poługididrata sulfata kalca w digidrat, ŻPCh., 62 (9) 2040-2043 (1989)
16. Norma PN-82/B-04631
17. Praca zbiorowa, Przewodnictwo ciepła, PWN, Warszawa, 1984
18. Cz. Ostrowski, S. Żelazny, M. Iwaniec, Zastosowanie włókien gipsowych jako materiału do izolacji akustycznej, (Ed.), Polish Acoustical Society, Dep. Cracow, 2000