

Lindner GFT GmbH und F.A. Finger Institut für Baustoffkunde
der Bauhaus-Universität Weimar

**Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Her-
stellung von Gipsfaserplatten (Phase 2)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter
dem Az: 27776/02

von

Dr.-Ing. Winfried Aschern

und

Manuela Hartmann (Kapitel 7.1, 7.3 und 7.4)

Dettelbach, August 2011

1 Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **227776/02**Referat **21/2**

Fördersumme

34.000,00 €

Antragstitel Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Herstellung von Gipsfaserplatten (Phase 2)

Stichworte

Laufzeit

5 Monate

Projektbeginn

13.12.2010

Projektende

13.05.2011

Projektphase(n)

Abschluss

Zwischenberichte

0

Bewilligungsempfänger Lindner GFT GmbH
Lange Länge 5
97337 Dettelbach

Tel 09324/3095702

Fax 09324/3095705

Projektleitung

Dr. Winfried Aschern

Bearbeiter

Dr. Winfried Aschern

Kooperationspartner Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Coudraystraße 11
99421 Weimar

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Rahmen der ersten Phase dieses DBU Projektes wurde die Umwandlung der unterschiedlichen Gips- und Gipsfaserabfallprodukte der Lindner GFT mit dem Suspensions- und Sattdampfverfahren zu α -HH untersucht. Das für die Einarbeitung in die Produktion hochwertigste α -HH ergab sich beim Suspensionsverfahren mit Mischungen aus diesen Abfallstoffen und REA-Gipsen. Solche Suspensionen lassen sich mit vergleichsweise geringem Energieaufwand als alleiniger Gipsrohstoff für die Gipsfaserplattenproduktion einsetzen, daraus lassen sich hochwertige Platten erzeugen. Mit dem Sattdampfverfahren aus reinen Staubpresslingen hergestelltes α -HH war hochwertiger, als das mit dem Suspensionsverfahren hergestellte α -HH aus reinem Staub. Bei der Zerkleinerung wurde jedoch zu viel Feinkorn erzeugt. Gelingt die Vermeidung der Feianteile bei der Herstellung und Zerkleinerung, hätte das Sattdampfverfahren den Vorteil, dass der Gipsfaserstaub zu 100% als Rohstoff eingesetzt werden kann und dass gleichzeitig ein lagerstabiles Produkt erzeugt wird. Damit wäre nicht nur die Einarbeitung aller jetzigen Produktionsabfälle möglich, sondern auch ohne Ergänzung von REA-Gips ein späteres Recycling der Platten nach Nutzungsende oder die Verwendung von sonstigen Gips- und Gipsfaserabfallstoffen von Baustellen. In der 2. Phase des DBU-Projektes soll mit ergänzenden Untersuchungen geprüft werden, ob das Suspensionsverfahren oder das Sattdampfverfahren vorteilhafter eingesetzt werden kann.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für das Suspensionsverfahren wird das Verhalten der Staubsuspension und der Staub REA-Suspension die Stabilität der zu α -HH umgewandelten Suspension und die mit dem Brauch- und Frischwasser versetzte nicht umgewandelte Staubsuspension abhängig von Temperatur und Haltezeit vor und nach Umwandlung ermittelt. Weiterhin werden der Einfluss von Brauchwasser auf die Kristallisation im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser und die für eine gewünschte Kristallausbildung erforderlichen Additive und deren Einfluss auf die Festigkeit und Filtrationseigenschaften der daraus hergestellten Gipsfaser Mischung untersucht. Abschließend soll unter realistischen Bedingungen der Abfallmix entsprechend den anfallenden Abfällen zu α -HH umgewandelt und in die Mischung eingearbeitet werden. Beim Sattdampfverfahren wird eine schonende Zerkleinerung der zu α -HH umgewandelten Gipsfaserstaubpresslinge mit verschiedenen Mühlen im Labormaßstab geprüft. In einem 200 Liter Sattdampfreaktor wird untersucht, ob die Umwandlung einer losen Staubschüttung und pelletierter Stäube mit Sattdampf und deren Verwendung ohne Mahlung möglich ist. Die Proben werden mit REM, RBA, DSC, BET und Kalorimetrie in Weimar charakterisiert. Die Prüfung der Produktivität und Produkteigenschaften erfolgt in Dettelbach.

Ergebnisse und Diskussion

Mit unterschiedlichen Mühlen und Mahlparametern wurde versucht, die mit dem Sattdampfverfahren zu α -HH umgewandelten Schleifstaubpresslinge für die Verwendung im nassen Gipsfaserverfahren optimiert zu mahlen. Die Festigkeiten der mit den gemahlten Proben im Labor hergestellten Gipsfaserproben waren umso besser, je höher die Mahlfeinheit ist. Die Entwicklung der Reaktivität läuft ebenso, die Entwicklung der Entwässerungsgeschwindigkeit gegenläufig. Die besten Ergebnisse wurden bei $x_{50} \leq 10\mu\text{m}$ und größer $8000\text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine erzielt, bei x_{50} von $\geq 50\mu\text{m}$ und $< 6000\text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine ergaben sich deutlich schlechtere Festigkeiten, aber eine schnellere Entwässerbarkeit. Mit dem Staub ist eine echte Umkristallisation nur möglich, wenn ausreichend Feuchte mit dem Produkt eingetragen wird, was im Fall der Granulierung durch den Wassereintrag zur Bildung stabiler Granulate gegeben ist. Die mit Dampf injektion umgewandelten trockenen Staubschüttungen sind nicht zur Rückführung in den Produktionsprozess geeignet. Mit den im Labormaßstab aus den umgewandelten Granulaten hergestellten Gipsfaserproben konnte gezeigt werden, dass auch bei 50% und 100% Anteil in der Trockenmischung ein gutes Verhältnis der Biegefestigkeit zur Dichte wie mit den am feinsten gemahlten Presslingen gegeben ist. Unter Produktionsbedingungen brachte der 20%ige Anteil an Granulat im Vergleich zur Referenzmischung ohne Recyclingzusatz eine geringe Verlangsamung der Entwässerungszeit, was bei 35% signifikant ausgeprägt war. Die Minderung der Dichte und Festigkeit ist bei 20% und 35% Anteil nur geringfügig. Im Vergleich zur Rückführung der Proben aus reinem Staub, die im Suspensionsverfahren hergestellt wurden, fallen die Ergebnisse deutlich schlechter aus. Für die stabile Lagerung einer zu α -HH umgewandelten Suspension sind Temperaturen zwischen 85 und 95°C vorzusehen, wobei eine 3-tägige Lagerung ohne DH-Bildung und Ansteifen der Suspension funktioniert. Bei geringeren Temperaturen steift die Suspension an. Die Suspension übersteht damit in heizbaren Vorratsbehältern auch längere Stillstände. Störungsbedingte Produktionsstillstände sollten damit bei entsprechender Prozessführung sicher zu überbrücken sein. Kommt der Schleifstaub mit dem Suspensionswasser in Berührung, so stellt sich ein spontaner Kornzerfall ein. Mit zunehmender Lagerungsdauer in der Suspension baut sich die BET-Oberfläche ab, auch noch bis zur längsten geprüften Lagerungsdauer von 2 Stunden. Die Verwendung von Frisch- oder Brauchwasser und die Wassertemperatur zwischen 20°C und 80°C wirken sich nicht signifikant aus.

Die Verwendung des Brauchwassers aus dem Wasserkreislauf der Gipsfaserplatten zur Herstellung der Suspensionen wirkt sich im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser grundsätzlich so aus, dass das L/D der α -HH Kristalle deutlich reduziert wird. Abhängig von dem für die GFP-Produktion verwendeten Altpapier wurden deutliche Unterschiede in der Reduzierung des L/D festgestellt. Für die Optimierung der Eigenschaften sollte zusätzlich ein L/D reduzierendes Additiv wie BS zugegeben werden. Von den sulfatischen Zusätzen hat sich das KS bei 0,3% Zusatz in Kombination mit BS am positivsten ausgewirkt. Von den geprüften Temperaturen von 115°C bis 135°C wirkt sich die niedrigste Temperatur am positivsten auf die Kristallisation aus, bewirkt aber die längsten Umwandlungszeiten. Der beste Kompromiss aus schneller Umwandlung zu α -HH und geringer spezifischer Oberfläche ist eine Umwandlungstemperatur von 125°C. Der bei der Produktion der Gipsfaserplatten anfallende Abfallmix wurde entsprechend den anfallenden Abfällen (55% Schleifstaub, 25% Sedimentationsschlamm und 20% gemahlene Gipsfaserplattenabfälle) im Reaktor zu α -HH umgewandelt. Im Vergleich zu den Untersuchungen der 1. Phase des Projektes, bei denen der Schleifstaub ohne Zusatz von REA-Gips als nicht verwendbar eingestuft wurde, kann der Abfallmix durch optimierte Prozessbedingungen entsprechend den anfallenden Relationen und entsprechend den anfallenden Mengen ohne Produktivitätseinbußen in Mischung eingearbeitet werden. Die Suspensionen sind mit 40% Feststoffanteil produzierbar. Ein Verschnitt mit REA-Gips bringt eine deutlich gesteigerte Produktivität, so dass auch mindestens 50% Gipsfaserabfallstoffe eingesetzt werden können. Bei gemeinsamer thermischer Behandlung von Pulpe und Abfallstoffen zu α -HH ergibt sich im Vergleich zu vorhergehenden Untersuchungen ohne Verwendung der Pulpe beim Autoklavieren eine deutliche Einbuße der Festigkeiten der damit erzeugten Gipsfaserplatten, wobei immer noch die Eigenschaften der aktuellen Produktionsplatten erreicht werden.

Auf Basis der Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass mit dem in Dettelbach bestehenden Verfahren die Einarbeitung der mit dem Suspensionsverfahren umgewandelten Gipsfaserabfälle vorteilhafter ist.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Ausgewählte Ergebnisse wurden als Vortrag auf Weimarer Gipstagung am 30.3./ 31.3.2011 präsentiert .

Fazit

Unter Laborbedingungen kann der im Sattdampfverfahren zu α -HH umgewandelte Staub als feingemahlener Pressling oder als Granulat zu einem hohen Anteil als Rohstoff zur Herstellung von Gipsfaserplatten eingesetzt werden. Der Abfallmix kann mit dem Suspensionsverfahren entsprechend den anfallenden Relationen und entsprechend den anfallenden Mengen ohne Produktivitätseinbußen in die Produktion eingearbeitet werden. Der Zusatz von REA-Gips macht es möglich, dass mindestens 50% Gipsfaserabfallstoffe in die Mischung eingesetzt werden können.

Unter den in Dettelbach vorhandenen Produktionsbedingungen ist das Suspensionsverfahren besser zur Umwandlung der Abfallstoffe und deren Rückführung einsetzbar als das Sattdampfverfahren. Das Verfahren wird mit der geplanten Variante der direkten Rückführung der Suspension als umsetzbar eingestuft.

Inhaltsverzeichnis

1	Projektkennblatt.....	2
2	Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Fotos	5
3	Verzeichnis der Abkürzungen mit Erläuterungen	9
4	Zusammenfassung.....	11
5	Einleitung.....	12
6	Durchführung.....	15
7	Ergebnisse.....	26
7.1	Arbeitspaket 1: Schonende Aufmahlung der im Sattedampfverfahren hergestellten Presslinge	26
7.1.1	Herstellung der Presslinge und Umwandlung zu α -HH.....	26
7.1.2	Verwendete Mühlen und Brecher.....	26
7.1.3	Ergebnisse spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung	28
7.1.4	Reaktivität der unterschiedlich gemahlene Proben	31
7.1.5	Entwässerbarkeit der aus den unterschiedlichen Mahlungen hergestellten Gipse mit dem Laborprüfverfahren.....	33
7.1.6	Festigkeit der aus den unterschiedlichen Mahlungen hergestellten Gipsfaserproben	35
7.2	Arbeitspaket 2: Lose Staubschüttungen und Granulate	38
7.2.1	Versuche zur Einarbeitung in die Produktionsmischung	46
7.3	Arbeitspaket 3: Lagerstabilität der α -HH Suspensionen.....	50
7.4	Arbeitspaket 4: Vorlagerung der Staubsuspensionen in Wasser	53
7.5	Arbeitspaket 5: Einfluss von Brauchwasser	57
7.5.1	Brauchwassersuspensionen ohne Zusatz	57
7.5.2	Variation des Bernsteinsäurezusatzes der Brauchwassersuspensionen.....	59
7.5.3	Einfluss der Umwandlungstemperatur bei Zusatz von 0,1% BS	61
7.5.4	Zusatz sulfatischer Salze zu Brauchwassersuspensionen mit 0,03% Bernsteinsäure	63
7.5.5	Verwendung von Gipsfaser-Brauchwasser basierend auf unterschiedlicher Papierqualität.....	66
7.6	Arbeitspaket 6: Umwandlung des Abfallmixes entsprechend den anfallenden Relationen.....	70
7.7	Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Vergleich zum Stand der Technik.....	78
7.8	Darlegung zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	83
8	Fazit.....	83
9	Literatur	89

2 Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Fotos

Abbildungen:

Abb. 1-1: Partikelgrößenverteilungslinien der unterschiedlich gemahlene Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH

Abb. 1-2: Durchgangskennlinien der unterschiedlich gemahlene Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH

Abb. 1-3: Wärmeraten (oben) und Wärmengen (unten) der unterschiedlich gemahlene Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH

Abb. 1-4: Entwässerungsgeschwindigkeit der unterschiedlich auf der Schlagnasenmühle gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH und Stuckgips

Abb. 1-5: Entwässerungsgeschwindigkeit der auf der Hammer- und auf der Scheibenschwingmühle gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH

Abb. 1-6: Blaine-Wert und Entwässerungsgeschwindigkeit der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH

Abb. 1-7: Biegezugfestigkeiten und Dichten der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge der ersten Serie bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel

Abb. 1-8: Biegezugfestigkeiten und Dichten der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge der 2. Serie bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel

Abb. 2-1: Lasergranulometrische Analyse: Durchgangskennlinien der Proben V1, V5 und V6

Abb. 2-2: Lasergranulometrische Analyse: Partikelgrößenverteilung der Proben V1, V5 und V6

Abb. 2-3: Wärmeraten der Proben V1, V5 und V6

Abb. 2-4: Biegezugfestigkeiten des im Reaktor zu α -HH umgewandelte Staubschüttungen (V6) und Granulate (V5) bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel

Abb. 3-1 Verlauf der Wärmeentwicklungsrate der getrockneten Suspensionen nach Lagerung bei 95 °C und verschiedenen Haltezeiten (1g Pulver, 2g Wasser)

Abb. 5-1: Verlauf der Wärmeraten der Proben aus 50% REA-Gips und 50% SST in Brauchwassersuspensionen. Kombination 0,03% BS und sulfatische Beschleuniger

Abb. 6-1: Verlauf der Wärmeraten der zu α -HH umgewandelte Abfallmischungen, alleine und in Mischung mit 50% und 75% REA-Gips

Abb. 7-1: Energieverbrauch für Aufheizung und Umwandlung der Suspension abhängig vom Feststoffanteil für 2 unterschiedliche Temperaturdifferenzen

Tabellen:

Tab. 1-1: BET-Oberfläche und spezifische Oberfläche nach Blaine der mit Sattedampf zu α -HH umgewandelten Staubpresslinge nach unterschiedlicher Mahlbehandlung

Tab. 2-1: Herstellparameter und Aufheizzeiten der im Reaktor behandelten Staubschüttungen und Granulate

Tab. 2-2: Kristallwasser und Blaine-Werte der im Reaktor behandelten Staubschüttungen und Granulate

Tab. 2-3: Herstellung und Eigenschaften der im Taktpressverfahren zu Gipsfaserplatten verarbeiteten Mischungen mit Zusatz des Probenmaterials V1, V5 und V6

Tab. 3-1 Glühverluste der getrockneten Suspensionen nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten

Tab. 4-1: Phasenzusammensetzung der getrockneten Suspensionen in Abhängigkeit von Temperatur und Vorlagerungsdauer sowie der Wasserqualität (RBA)

Tab. 4-2: BET-Oberflächen [m^2/g] der getrockneten Suspensionen in Abhängigkeit von Temperatur und Vorlagerungsdauer sowie der Wasserqualität

Tab. 5-1: α -HH aus Suspensionen aus 50% Staub und 50% Stk-REA-Gips Proben mit FW /Dbu11/ und mit BW ohne Zusatzstoffe: Verlauf des Kristallwassers nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C. Spezifische Oberfläche nach Blaine und Kristallisation nach vollständiger Umwandlung

Tab. 5-2: α -HH aus Suspensionen aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips mit BW und variierenden BS-Zugaben: Verlauf des Kristallwassers nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C. Spezifische Oberfläche nach Blaine und Kristallisation nach vollständiger Umwandlung

Tab. 5-3: α -HH hergestellt in einer BW-Suspensionen aus 50% SST und 50% REA-Gips mit 0,1% BS-Zusatz. Behandlung bei 115°C, 125°C und 135°C

Tab. 5-4: Verlauf des Kristallwassers der Brauchwassersuspensionen aus 50% Staub und 50% REA-Gips mit 0,03% BS-Zusatz und 0,3 bzw. 1% sulfatischen Zusatz nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C und REM sowie spez. Oberfläche nach Blaine nach vollständiger Umwandlung

Tab. 5-5: α -HH hergestellt in BW-Suspensionen aus 50% SST und 50% REA-Gips ohne Zusatz bei 125°C. BW-Suspensionen auf Basis kraftpapier- und wellpappehaltigen Brauchwassers aus der Gipsfaserplattenherstellung

Tab. 5-6: Ergebnisse der Gipsfaserplattenherstellung aus α -HH Suspensionen, bestehend aus 50% REA, 50% SST mit unterschiedlichem BW im Vergleich zu α -HH aus einer FW-Suspension mit Zusatz von 0,1% BS

Tab. 6-1: Ergebnisse der Versuche mit den Abfällen gemäß den anfallenden Relationen ohne Zusatz von REA-Gips

Tab. 6-2: Ergebnisse der Versuche mit den Abfällen gemäß den anfallenden Relationen mit Zusatz von 50% und 75% REA-Gips

Tab. 7-1: Energetische Einsparungen durch eigene Wiederverwertung zu α -HH: Gesamte Massebilanz, Einsparung thermischer und elektrische Energie und darauf basierende CO₂ Einsparung

Fotos:

Foto 0-1: Versuchsreaktor mit Steuereinheit

Foto 0-2: Laborautoklav zur Umwandlung der Presslinge mit Sattedampf

Foto 0-3: Vorrichtung zur Stabilisierung der Suspension im temperierten Wasserbad unter stetigem Homogenisieren mittels Magnetrührer und Vorrichtung zum Filtrieren der Suspension

Foto 1-1: Schweibenschwingmühle Typ RETSCH RS1

Foto 1-2: Laborbackenbrecher RETSCH BB 200

Foto 1-3: Schlagnasenmühle - Feinprallmühle NOSSEN

Foto 1-4: Hammermühle - VEB Maschinen- und Apparatebau Halle

Foto 2-1: REM Abbildungen V1 – 1000- und 2000-fache Vergrößerung

Foto 2-2: REM Abbildung V1 – 4000-fache Vergrößerung

Foto 2-3: REM Abbildungen V5 – 1000- und 2000-fache Vergrößerung

Foto 2-4: REM Abbildung V5 – 4000-fache Vergrößerung

Foto 2-5: Prismen mit 20%, 50% und 100% Zusatz des zu α -HH umgewandelten Granulates aus V5

Foto 5-1: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Frischwassersuspension ohne Zusatz nach 60 minütiger Behandlungszeit bei 125°C

Foto 5-2: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Gipsfaser-Brauchwassersuspension ohne Zusatz nach 60 minütiger Behandlungszeit bei 125°C

Foto 5-3: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Frischwassersuspension mit 0,1% BS nach 10 minütiger Behandlungszeit bei 125°C

Foto 5-4: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Brauchwassersuspension mit 0,1% BS nach 40 minütiger Behandlungszeit bei 125°C

Foto 5-5: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 10 Min bei 135°C (links) und nach 240 Minuten bei 115°C (rechts): REM 500 x

Foto 5-6: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 10 Min bei 135°C (links) und nach 240 Minuten bei 115°C (rechts): REM 4000 x

Foto 5-7: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,03% BS und 0,3% AS (links) sowie 0,03% BS und 1% AS (rechts) n. 10 Min b. 125°C

Foto 5-8: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,03% BS und 0,3% KS (links) sowie 0,03% BS und 1% KS (rechts) n. 10 Min b. 125°C

Foto 5-9: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension ohne Zusatz n. 10 Min b. 125°C. BW basierend auf GFP-Mischungen die Kraftpapier (links) und Wellpappe (rechts) als Faserrohstoff enthalten. 500x

Foto 5-10: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension ohne Zusatz n. 10 Min b. 125°C. BW basierend auf GFP-Mischungen die Kraftpapier (links) und Wellpappe (rechts) als Faserrohstoff enthalten. 2000x

Foto 6-1: α -HH aus 55% SST, 25% SED und 20% mit Hammermühle zerkleinerter GFP in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x (links) 1000x (rechts)

Foto 6-2: α -HH aus 55% SST, 25% SED und 20% mit Hammermühle zerkleinerter GFP in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 2000x

Foto 6-3: α -HH aus 75% SST, 25% SED in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x (links) 1000x (rechts)

Foto 6-4: aus 75% SST, 25% SED in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 2000x

Foto 6-3: α -HH aus 75% REA-Gips und 25% Abfallmix (oben), aus 50% REA-Gips und 50% Abfallmix (unten) in einer Pulpe mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x, 2000x

3 Verzeichnis der Abkürzungen mit Erläuterungen

Abkürzung	Volltext
Alls	Calciumsulfat Anhydrit II, schwerlöslich
Alll	Calciumsulfat Anhydrit III
aeF	auf eingewogene Feststoffe bezogen
α -HH	Calciumsulfat-Alpha Halbhydrat
β -HH	Calciumsulfat-Beta Halbhydrat
AP	Arbeitspaket
AS	Aluminumsulfattetradecahydrat
Brk	Braunkohlen (REA-Gips)
BS	Bernsteinsäureanhydrit
D	Durchmesser der Kristalle
db	dry base = auf Trockenmasse bezogen
DCA	Differentialkalorimetrie
DH	Calciumsulfat-Dihydrat
GST	Schleifstaub mit sehr hohem HH-Gehalt
FGH	Fasergehalt
FM	Fließmaß
FS	Eisensulfatheptahydrat
FST	Fräs- und Sägestaub
HH	Calciumsulfat-Halbhydrat
KS	Kaliumsulfat
KGV	Korngrößenverteilung
KW	Kristallwasser
L	Länge der Kristalle (lange Seite)
L/D	Länge zu Durchmesser
LGHHS	Bezeichnung für eine Stuckgipsqualität
LP	Lastpunkt (bei der Punktbelastungsprüfung von Doppelbodenelementen)
OS	Oxalsäureanhydrit
REA-Gips	Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen Gips
REM	Rasterelektronenmikroskop
RB	Reaktionsbeginn
RBA	Röntgenbeugungsanalyse

SD	Stoffdichte (=Mengenanteil Fasern im Papierfaserbrei)
SDT	Simultane Differential Thermoanalyse
SST	Standard-Schleifstaub (für den größten Teil der Untersuchungen verwendet)
SS	Schleifstaub
Stk	Steinkohlen (REA-Gips)
wb	wet base = auf Einwaage bezogen
W/G	Wasser zu Gips Verhältnis
X_{10}	Korngröße bei 10 Volumen% Durchgang
X_{50}	Korngröße bei 50 Volumen% Durchgang
X_{90}	Korngröße bei 90 Volumen% Durchgang

4 Zusammenfassung

Die Umwandlung der Abfallprodukte zu α -HH wurde im Suspensions- und Sattdampfverfahren unter dem Gesichtspunkt des maximal in die Gipsfasermischung einzuarbeitenden Recyclinganteils und der Integrierbarkeit in das Plattenherstellverfahren untersucht.

Die zu α -HH mit dem Sattdampfverfahren umgewandelten Schleifstaubpresslinge brachten bei Einarbeitung in die GFP-Mischung mit zunehmender Mahlfeinheit ($x_{50} \leq 10\mu\text{m}$) bessere Festigkeiten. Mit dem Sattdampfverfahren ergab sich nur eine echte Umkristallisation, wenn ausreichend Feuchte im Produkt vorhanden war (Presslinge, Granulate).

Im Labormaßstab ist die Herstellung von GFP mit 100% Recyclingmaterial aus optimiert gemahlten Presslingen oder aus umgewandeltem Granulat machbar. Unter Produktionsbedingungen fallen die Ergebnisse der mit einem Anteil von 20-35% α -HH mit dem Sattdampfverfahren umgewandelten Granulate im Vergleich zur Rückführung der Proben aus reinem Staub die im Suspensionsverfahren hergestellt wurden, schlechter aus.

Der Abfallmix kann mit dem Suspensionsverfahren entsprechend den anfallenden Relationen und entsprechend den anfallenden Mengen ohne Produktivitätseinbußen in Mischung mit den anderen Bindemittelkomponenten und der Pulpe als Nassmischung in die Produktion eingearbeitet werden. Der Zusatz von REA-Gips macht es möglich, dass mindestens 50% Gipsfaserabfallstoffe in die Mischung eingesetzt werden können, wodurch zusätzliche Abfallstoffe, z. B. Gips aus Gipskartonabfällen, eingearbeitet werden können. Die Verwendung des Brauchwassers aus dem Wasserkreislauf der Gipsfaserplatten zur Herstellung der Suspensionen bewirkt eine vorteilhafte Reduzierung des L/D der α -HH Kristalle, ein L/D reduzierendes Additiv wie BS sollte zusätzlich zugegeben werden. Dadurch ist die Herstellung von α -HH mit höherem Feststoffanteil möglich. Durch sulfatische Zusätze kann die Umwandlung beschleunigt werden. Bei Temperaturen zwischen 85 und 95°C ist eine Lagerstabilität der zu α -HH umgewandelten Suspension für mindestens 3 Tage gegeben. Eine möglichst lange Vorlagerung der Staubsuspension vor Umwandlung zu α -HH erzeugt bei Temperaturen von 20 bis 80°C sowohl mit Frisch- als auch mit Brauchwasser eine Reduzierung der BET-Oberfläche. Unter Produktionsbedingungen ist das Suspensionsverfahren besser zur Behandlung der Abfallstoffe einsetzbar als das Sattdampfverfahren. Für eine Umsetzung in die bestehende Produktionsanlage sind verschiedene Varianten des Suspensionsverfahrens vor dem Hintergrund der effektiven Prozesswärmenutzung zu untersuchen. Dazu sind R&I Fließbilder zu erstellen und wärmetechnische Berechnungen durchzuführen.

Das Projekt wurde gefördert unter dem Az: 27776/02. Kooperationspartner ist das F.A. Finger Institut der Bauhaus Universität Weimar.

5 Einleitung

Am Produktionsstandort der Lindner GFT GmbH in Dettelbach fallen große Mengen an Gips- und Gipsfaserabfallstoffen, die größtenteils staubförmig und sehr feinkörnig sind, an. Die untersuchten Abfallstoffe sind nicht verwertbar und müssen entsorgt werden.

Im Rahmen des DBU Projektes 27776-22 wurde die Umwandlung der unterschiedlichen Gipsfaserstäube und wässriger Gipsschlämme, die als Abfallprodukte bei der Herstellung von Gipsfaserplatten anfallen, zu Calciumsulfat α -Halbhydrat (α -HH) untersucht.

Abweichend vom ursprünglichen Projektplan konnten nur durch die Abmischung von REA-Gips und Gipsfaserstaub mit dem Suspensionsverfahren reproduzierbar qualitativ hochwertige α -HH Kristalle erzeugt werden. Entsprechend dem Vorhaben wurde die aus den Abfallstoffen erzeugte heiße α -HH Suspension in die Gipsfasermischung eingearbeitet und zu Gipsfaserplatten gepresst, so dass die aufwändigen Verfahrensschritte Filtration, Trocknung und Mahlen der Suspension, die für die normale Herstellung von α -HH im Suspensionsverfahren erforderlich sind, eingespart werden. Mit dieser α -HH Suspension hergestellte Gipsfaserplatten wiesen gegenüber dem jetzigen Stand der Produktion erhebliche Verbesserungen bei der Produktivität und bei den Produkteigenschaften auf.

Mit dem Sattdampfverfahren aus reinen Staubpresslingen hergestelltes α -HH konnte nach Laborfiltrationsprüfungen vergleichbar gut zu kommerziellem α -HH filtriert werden, wenn eine schonende Zerkleinerung im Mörser stattfand. Dies ließ sich jedoch nicht mit einer Zerkleinerung auf einer Laborscheibenschwingmühle realisieren. Das damit erzeugte Material war zu fein. Das Sattdampfverfahren hat damit den Vorteil, dass der Gipsfaserstaub zu 100% eingesetzt werden kann, wenn eine schonende Zerkleinerung gelingt, oder aber eine Umwandlung von staubförmigen oder geeignet agglomerierten Körnern gelingt, die nicht gemahlen werden müssen. Damit wäre ein lagerstabiler hochwertiger Rohstoff erzeugbar. Die wesentlichen umweltrelevanten Ziele sind:

1. Einsparung von Rohmaterial und dadurch Schonung von Ressourcen.
2. Einsparung von Frachten, d.h. Reduzierung von Abgasen, insbesondere CO₂-Ausstoß, Feinstaub, Entlastung der Straßen.
3. Entlastung von Deponien.
4. Geringerer Energieverbrauch im Vergleich zum getrocknetem kommerziell erhältlichen α -HH durch Einsparung der Verfahrensschritte Filtration, Trocknung, Mahlen.
5. Geringerer Energieverbrauch im Vergleich zu [Ish78], [Mir91] und [Mil04] durch deutlich reduzierten Wasseranteil im Reaktor.

Mit ergänzenden Labor- und Technikumsversuchen soll geprüft werden, ob das Suspensionsverfahren oder das Sattdampfverfahren vorteilhafter für die vollständige Verwertung der Gips- und Gipsfaserabfälle eingesetzt werden kann.

Die analytischen Untersuchungen erfolgen beim FIB in Weimar, die praktischen Untersuchungen bei Lindner GFT in Dettelbach und im Technikum eines Anlagenlieferanten.

Sattdampfverfahren:

Nach den bisherigen Erkenntnissen ist der feinkörnige Schleifstaub als alleiniger Rohstoff für die α -HH Herstellung das schwierigste Material.

Zu α -HH mit dem Sattdampfverfahren umgewandelte Schleifstaubpresslinge, die per Hand im Mörser schonend auf einen Blaine-Wert von ca. 6000 cm²/g zerkleinert wurden, wiesen ein Filtrationsverhalten vergleichbar zu kommerziell verfügbarem α -HH mit einem Blaine-Wert von 3500 cm²/g auf [Dbu11], was darauf hindeutet, dass dieses Material zu 100% als Rohstoff für die Gipsfaserplattenherstellung verwendet werden könnte.

Wenn mit großtechnisch verfügbaren Zerkleinerungsmaschinen eine schonende Zerkleinerung der im Sattdampfverfahren erzeugten Presslinge analog zur Handzerkleinerung im Mörser gelingt, hat das Sattdampfverfahren den Vorteil, dass der Gipsfaserstaub zu 100% ohne Zusatz von REA-Gips eingesetzt werden kann.

Beim Sattdampfverfahren wird eine schonende Zerkleinerung der zu α -HH umgewandelten Gipsfaserstaubpresslinge mit einer Hammermühle, einer Feinprallmühle und vergleichend einer Labor Scheibenschwingmühle bei unterschiedlichen Parametern geprüft.

Das Material wird auf der Laborpresse in Gipsfasermischungen zu Anteilen von 20, 50 und 100% eingearbeitet.

Bei einem Anlagenhersteller von Reaktoren soll im Technikumsmaßstab mit dem Sattdampfverfahren in einem 200 Liter Reaktions-, Misch- und Trocknungsreaktor untersucht werden, ob die Umwandlung einer losen Staubschüttung und fein pelletierter Stäube möglich ist.

Die Umwandlung der losen Staubschüttung wird mit 2 Temperaturen (120 und 140°C) unter Sattdampf vorgenommen.

Weiterhin soll aus dem Schleifstaub mit einem Ringschichtmischer ein Granulat erzeugt werden. Die Agglomerate sollen Abmessungen ca. 1 bis 3 mm aufweisen. Das Granulat soll analog zur losen Staubschüttung bei 2 unterschiedlichen Temperaturen umgewandelt werden.

Das erzeugte Versuchsmaterial wird anschließend mit REM, Lasergranulometrie und DCA in Weimar charakterisiert, in Dettelbach erfolgt die Prüfung der spezifischen Oberfläche nach Blaine und der Kristallwassergehalt.

Suspensionsverfahren:

Auf Basis der im Projekt erarbeiteten Ergebnisse ist nachgewiesen worden, dass mit dem Suspensionsverfahren die feinen Staubabfälle zu α -HH umgewandelt und in die Gipsfaserplattenmischung rückgeführt werden können, wenn eine Mischung aus mindestens 50% REA-Gips und 50% Schleifstaub erzeugt wurde. Die Einarbeitung einer zu α -HH umgewandelten Mischung aus 25% REA-Gips und 75% Schleifstaub ergab dagegen unwirtschaftlich lange Filtrationszeiten, aber trotzdem sehr gute Festigkeiten der damit erzeugten Platten /3/.

Orientierende Untersuchungen haben ergeben, dass eine Verbesserung der Eigenschaften der Suspension erzielt werden kann, wenn durch eine Vorlagerung der Suspension vor der thermischen Behandlung die BET Oberfläche verkleinert und der im Staub immer enthaltene Halbhydratanteil reduziert werden kann.

Eine so behandelte und zu α -HH umgewandelte Mischung aus 50% REA-Gips und 50% Schleifstaub ergab ähnlich schnelle Filtrationseigenschaften wie eine Mischung aus 75% REA-Gips und 25% Schleifstaub /2,3/. Daher ist davon auszugehen, dass der Anteil an feinkörnigem Schleifstaub durch Vorlagerung der Suspension deutlich erhöht werden kann. Der Vorgang des Abbaus der BET Oberfläche und die Umwandlung des im Staub enthaltenen Halbhydrats zum Dihydrat muss daher für Staubsuspensionen für mögliche Prozessvariablen untersucht werden.

Für die Umsetzung der vereinfachten Verfahrensvariante ist die Verhinderung der Umwandlung des erzeugten α -HH zu Dihydrat vor der Weiterverarbeitung von entscheidender Bedeutung. Das erzeugte α -HH wird aus dem Reaktor in einen Lager- und Verbrauchsbehälter gefördert, der beheizbar sein muss. Da der Abzug aus diesem Behälter abhängig von Produktivität und Verfügbarkeit der Anlage zeitlich sehr unterschiedlich sein kann, ist die Kenntnis der zeitlichen Stabilität der α -HH Suspension abhängig von der Lagerungstemperatur für die Auslegung der Anlage von entscheidender Bedeutung. Dazu muss geklärt werden, bei welcher Temperatur die Suspension gelagert werden muss, damit keine Umwandlung stattfindet. Dafür wird in Dettelbach im Suspensionsverfahren eine ausgewählte Mischung aus 50% REA und 50% Staub mit 0,1% Bernsteinsäure zu α -HH umgewandelt. Die heiße Suspension wird nach der Umwandlung mehrfach mit Spiritus und abschließend mit Aceton filtriert und anschließend getrocknet, um eine Umwandlung zu Dihydrat zu vermeiden. Das so erzeugte Material wird für die Untersuchungen der Lagerstabilität nach Weimar geschickt, in Weimar mit vorgeheiztem Wasser versetzt und nach unterschiedlichen Haltedauern heiß mit Spiritus filtriert und anschließend getrocknet. Mit der Ermittlung des Glühverlustes und DCA-Messungen wird untersucht, ob sich eine Än-

derung im Phasenbestand vollzogen hat und ob dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die Untersuchung wird für Temperaturen zwischen 65 und 95°C bei Haltezeiten zwischen 10 bis 600 Minuten durchgeführt.

Die Kristallisation hängt wesentlich von den Additiven und den Inhaltsstoffen des verwendeten Wassers ab. Da bei Umsetzung des Verfahrens aus energetischen und ökologischen Gründen mit Brauchwasser gearbeitet werden muss, sind Untersuchungen zur Wechselwirkung mit den planmäßig zuzusetzenden Additiven und dem Einfluss auf die Entwässerbarkeit der daraus hergestellten Nassmischung und die Festigkeit der daraus hergestellten Platten erforderlich. Dafür wird eine Suspension bestehend aus 50% Staub und 50% REA-Gips mit unterschiedlicher Additivierung und bei unterschiedlichen Temperaturen im Reaktor behandelt und zu α -HH umgewandelt. Abhängig von dem Ergebnis der Kristallisation wird die Zusatzmenge von Bernsteinsäure zur Suspension festgelegt. Die Suspension wird bei Temperaturen von 115°C, 125°C und 135°C behandelt.

Weiterhin wird den Suspensionen ein sulfatischer Zusatz zur Beschleunigung der Reaktion und zur Beeinflussung des Kristallhabitus zugesetzt. Hier werden Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat jeweils in 2 unterschiedlichen Dosierungen verwendet. Mit der α -HH Suspension aus 6 ausgewählten Mischungen / Additivierungen werden Gipsfaserplatten im Technikumsmaßstab erzeugt.

Im Projekt wurde bisher nur die Einarbeitung der Mischungen aus REA-Gips und Gipsfaserstaub, sowie REA-Gips und Sedimentationsabfall untersucht. Als Abfallstoffe fallen aber neben den Gipsfaserstäuben (Schleifstaub, Frässtaub und Sägestaub) und dem Sedimentationsschlamm auch stückige Gipsfaserabfälle an. Der gezielte Verschnitt der Materialien entsprechend den anfallenden Mengen soll alleine, als auch in Mischung mit REA-Gips untersucht werden. Für das Suspensionsverfahren wird das Verhalten der Staubsuspension und der Staub REA-Suspension vor und nach Umwandlung ermittelt (die Stabilität der zu α -HH umgewandelten Suspension und die mit dem Brauch- und Frischwasser versetzte nicht umgewandelte Staubsuspension abhängig von Temperatur und Haltezeit). Weiterhin ist der Einfluss von Brauchwasser auf die Kristallisation im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser und die für eine gewünschte Kristallausbildung erforderlichen Additive und deren Einfluss auf die Festigkeit und Filtrationseigenschaften der daraus hergestellten Gipsfasermischung untersucht. Abschließend soll unter realistischen Bedingungen der Abfallmix entsprechend den anfallenden Abfällen zu α -HH umgewandelt und in die Mischung eingearbeitet werden.

6 Durchführung

Für die Herstellung und thermischen Behandlung der Suspensionen wird ein doppelwandiger Spitzboden Rührbehälter verwendet. Der Behälter hat ein Volumen von 160 Liter, die Suspensionen werden mit einer Gesamtmasse von 100 kg angesetzt. Das Mantelvolumen zur Beheizung beträgt 16 Liter. Der Reaktor wird mit Sattdampf von maximal 8 bar beheizt. Der maximal zulässige Druck im Mantel beträgt 16 bar, der maximal zulässige Druck im Reaktorraum 6 bar.

Der Reaktor wird mit einem Ankerrührwerk betrieben, dessen Drehzahl mit einem Verstellgetriebe im Bereich 11 bis 55 U/min variabel einstellbar ist. Für die Versuche wurde der Reaktor mit ca. 40 U/min betrieben. Die Antriebsleistung beträgt 750 Watt. Im Konus des Behälters wird die Temperatur gemessen, im oberen, nicht produktberührten Bereich des Reaktionsraumes wird der Druck gemessen. Zusätzlich wird der Druck in der Zuleitung des Dampfes zum Mantel gemessen.

Foto 0-1: Versuchsreaktor mit Steuereinheit



Der Reaktor wurde vor Start des Projektes isoliert, um möglichst praxisnahe wärmetechnische Bedingungen vorliegen zu haben, Foto 0-1 zeigt den nicht isolierten Behälter mit Installationen.

Zuerst wird das Wasser dosiert, dann wird das abgewogene pulverförmige Material (inklusive Additiv) bei laufendem Rührwerk eingefüllt, anschließend wird die Materialeinfüllöffnung geschlossen und die Beheizung gestartet.

Die Suspensionen werden mit unterschiedlichen W/G-Werten einer thermischen Behandlung unterzogen. Die Suspensionen werden jeweils so angesetzt, dass der Behälter aufgrund der sich einstellenden Viskosität sicher entleerbar ist.

Wahlweise werden die Additive mit vorher festgelegten Gewichtsanteilen bezogen auf den Gips zugesetzt.

Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wird die heiße Suspension nach unterschiedlichen Haltezeiten abgelassen. Ab dem Erreichen der Zieltemperatur (Zeit = 0 Minuten) im Produktraum wird die Haltezeit berechnet.

Anfangs wurde der Behälter so betrieben, dass bei Erreichen eines festgelegten Maximaldruckes im Behälter der Druck auf einen Wert entsprechend der Temperatur im Produktraum gemäß der Sattdampfkurve abgelassen wurde. Dabei stellte sich heraus, dass undefinierte Mengen an Sattdampf abdampften, wodurch die Suspension teilweise erheblich eindickte. Noch problematischer war die Tatsache, dass bei schlagartigem Ablassen des Druckes ein Teil der Suspension mit dem Dampf über das Rohr für die Brüden Ableitung verloren ging. Dadurch musste die Mischung mit einem sehr geringen W/G-Wert verarbeitet werden. Dies trifft auf die Untersuchungen im Arbeitspaket 1 zu.

Bei den übrigen Arbeitspaketen wurde der Behälter so betrieben, dass das Ventil für die Mantelbeheizung ab einer empirisch ermittelten Temperatur im Produktraum per Hand geschlossen wurde. Beispielsweise wurde das Ventil bei 80°C im Produktraum geschlossen, wenn eine Zieltemperatur von 120°C erreicht werden sollte. Wenn die Temperatur unter den Sollwert abfällt, wurde die Mantelbeheizung für eine sehr kurze Zeit wieder zugeschaltet. Über den gesamten Behandlungszeitraum musste bei dieser Vorgehensweise kein Druck aus dem Behälter abgelassen werden, die Temperatur konnte im Allgemeinen bis auf +/- 1 bis 2°C um den angestrebten Wert eingehalten werden.

Der erforderliche Zeitraum für die Beheizung ab einer Starttemperatur von ca. 20 bis 30°C für die Suspension auf 100°C betrug ca. 10 bis 15 Minuten, bis zum Erreichen von 115°C ca. 15 bis 20 Minuten und bis zum Erreichen von 125°C ca. 20 bis 25 Minuten.

Als indirektes Maß für die Viskosität der Suspension wurde das FM ermittelt. Anfangs wurde dafür ein Hägermann Trichter verwendet. Im Laufe des Projekts wurde die Mes-

sung auf einen Ring aus Messing mit der Höhe 5 cm und dem Durchmesser 6 cm umgestellt. Alle hier aufgeführten Messgrößen wurden mit dem Messing Ring ermittelt.

Damit keine Umwandlung des erzeugten α -HH zum DH erfolgt, wird die heiße Suspension sofort filtriert, bis die Oberfläche des Filterkuchens trocken erscheint. Anschließend wird der Filterkuchen zweimal mit Spiritus und abschließend mit Aceton gespült. Dann erfolgt die Trocknung des Filterkuchens bei 40°C. Der so erzeugte Filterkuchen wird für die analytischen Untersuchungen verwendet.

Die Nutsche hat einen Durchmesser von 200 mm. Der Filter hat einen Durchmesser von 185 mm mit Rückhaltung 5 bis 13 μm (Qualitativer Filter 413, European Kategorie No. 516-0818). Als Suspensionsmenge wird immer soviel Material auf das Filter aufgegeben, dass ein Filterkuchen mit einer Dicke von ca. 2 bis 3 mm, maximal 6 mm erzeugt wird.

Sattdampfverfahren: der verwendete Autoklav war ursprünglich ein Laboratoriums-Hochdruck-Autoklav zur Prüfung der Raumbeständigkeit von Mörtelprismen:

Inhalt 8 Liter

Betriebsüberdruck 25 bar, max. 250°C

Firma: TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH

Mantelbeheizt, Innenwandung ist allseitig mit 60 mm starken Isolierung versehen

Im oberen Bereich befindet sich der Druckbehälter mit der Heizanlage, im unteren Bereich ist der Lüfter zum Abkühlen des aufgeheizten Druckbehälters

Steuerung über Druck, Messsonde im Innenraum zeichnet Temperaturkurve auf

Herstellung Presslinge:

Belastung: $10 \text{ N/mm}^2 = 78,5 \text{ kN}$ bei 100mm Durchmesser

Belastungsgeschwindigkeit: 500 N/s

Haltezeit Last: 2 min 30 s

Gewicht Pressling: 250 g

Einwaage für 6 Presslinge: 1600g Schleifstaub + 160g Wasser

Foto 0-2: Laborautoklav zur Umwandlung der Presslinge mit Satttdampf



Haltezeit: 90 min

Trocknen: Trockenschrank: 2 h bei 110 °C anschließend

Trockenschrank: 16 h bei 90°C anschließend

Trockenschrank: 24 h bei 40°C bis Massekonstanz

Lagerung in verschlossenen Plastiktüten, danach mahlen 45s/700 U/min

Mahlen der sattdampfbehandelten Proben: siehe Details im AP 1 (Kapitel 7.1).

Korngrößenverteilung: Coulter Counter der Firma Coulter Electronics. Das Gerät erfasst die Korngrößenverteilung in einem Bereich zwischen 0,04 und 2000 µm.

Phasenbestand mit RBA: Diffraktometer vom Typ D 5000 der Firma Siemens in der Theta-2-Theta-Betriebsweise, Cu-K_α-Strahlung, Wellenlänge etwa 0,154 nm

Material wurde nicht zusätzlich aufgemahlen (da fein genug)

Der Phasenbestand wurde quantifiziert mit Rietveld-Verfeinerung

Korngrößenanalyse: Laser-Partikelgrößenanalysator Coulter Counter LS230 der Firma Coulter Electronics. mit 2-Propanol

Oberfläche: mit Blaine-Methode

Oberfläche: mit BET-Methode: Gerät SA 3100 der Firma COULTER Electronics

Berechnet aus N₂-Adsorptions-Isotherme nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller

REM: konventionelles Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskop vom Typ S 2700 LB der Firma Hitachi

vor der Untersuchung wurden Proben mit einer dünnen Kohlenstoffschicht (10-30nm) bedampft

ESEM: Environmental Scanning Electron Microscope vom Typ XL-30 ESEM-FEG der Firma Philips

Reaktivität mit DCA: ZIAC-Differential-Kalorimeter DC-I(3) der Firma Baurationalisierung Halle

Die Hydratation von Calciumsulfat Bindemitteln ist ein exothermer Prozess, der in seiner Intensität stark von der Reaktivität des Bindemittels abhängt. Mit Hilfe der Kalorimetrie kann bis zum Abschluss der Hydratation der abgeführte Wärmestrom (dQ/dt) gemessen werden. Hierfür kam ein Wärmeflusskalorimeter in Differenzschaltung zur Anwendung. Das ZIAC-Differential-Kalorimeter-System DC-I(3) der Firma „Baurationalisierung Halle“ arbeitet statisch nach isoperiboler Betriebsart, d.h. bei unterschiedlicher Temperatur des Messsystems soll die Umgebungstemperatur des Gerätes konstant bleiben. Für die kalorimetrische Messung wurde in ein Reagenzglas 2,0 g deionisiertes Wasser eingewogen, mit einem Stöpsel verschlossen und im Messzylinder vortemperiert, während sich in einem zweiten Messzylinder in der selben Messzelle eine aushydratisierte Referenzprobe befand. Nachdem sich das Wasser entsprechend der Gerätetemperatur erwärmt hatte, wurden rasch 1,0 g des Probematerials eingewogen, die Messung im Programm gestartet und das Reagenzglas gefüllt. Im Anschluss folgte unverzüglich der Verschluss von Glas, Messzelle sowie Kalorimeter. Das Einfüllen des gebrannten Materials erfolgte mit Hilfe von Trichter und Pinsel im 15 Sekunden Takt, d. h. innerhalb von 15 Sekunden Einfüllen, 15 Sekunden Sumpfen und 15 Sekunden intensivem Rühren.

Für alle Proben sowie zur Herstellung der Totprobe wurde ein Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2,0 verwendet (da das feine Material sonst nicht ausreichend benetzt werden kann)

und das Probenvolumen konstant gehalten.

In vorangegangenen Untersuchungen zeigte sich, dass dieses hohe Wasser/Feststoff-Verhältnis notwendig ist, da der Zellulose Anteil und die niedrige Dichte der aus Schleifstaub hergestellten Proben den Wasseranspruch des Materials erhöht.

DSC: Simultane Thermoanalyseapparatur STA 409 mit Tieftemperaturofen für DTA-/DSC-Messungen der Firma Netzsch. Einwaage etwa 20,0 g. Aufheizgeschwindigkeit: 7 K/min

TOC: Elementaranalysator Multi EA 4000 der Firma Analytic Jena

Der Reaktionsfortschritt der Suspensionen erfolgte mit Hilfe gravimetrischer Kristallwasserbestimmung der vorher getrockneten Proben. Das Kristallwasser wurde abweichend von der üblichen Bestimmung bei 200°C ermittelt (zur Vermeidung der thermischen Faserzersetzung). Die Durchführung erfolgte mit den Trocknungswaagen Sartorius MA 100 und MA 150. Die Einwaage lag bei 1 bis 2 g je Probe, als Kriterium für das Ende der thermischen Behandlung wurde eine Gewichtsänderung von < 1 mg / 120 Sekunden festgelegt. Im Allgemeinen wurde der Mittelwert einer Doppelbestimmung herangezogen.

Prüfung der Filtrationsgeschwindigkeit: Ein Gips-Wasser-Gemisch (50 g des zu untersuchenden Gipses mit 500 g Wasser „mild“ gemischt) wird in einen Filtrationsbehälter gefüllt und mit Unterstützung von Druckluft über eine Kombination aus 2 Filtern mit definiertem Filtermittelwiderstand, der geringer ist als der Filterwiderstand der Mischung, nach unten entwässert.

Das Filtrat wird in einer Saugflasche aufgefangen. Die Saugflasche steht auf einer Waage. Mit Hilfe eines Messdaten Erfassungssystems wird der zeitliche Verlauf der Filtratmenge aufgezeichnet. Für die Darstellung und Auswertung der Werte wird die Filtratmenge gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen. Die Steigung der Geraden ergibt eine Aussage über die Filtrierbarkeit des Bindemittels, die sich aber deutlich von der des Gipsfasergemisches unterscheiden kann.

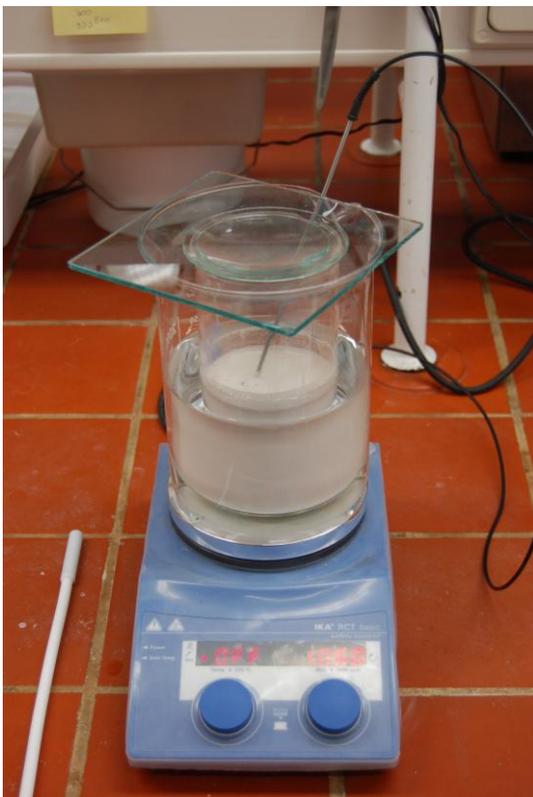
Herstellung der Suspensionen zur Überprüfung der Lagerstabilität (AP3):

Das erzeugte pulverförmige α -HH wurde im F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde in Weimar entsprechend der folgenden Versuchsbeschreibung bei verschiedenen Temperaturen vorgelagert und zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen.

Die Versuche zur Lagerstabilität der zu Alpha-HH umgewandelten Suspensionen (Arbeitspaket 3) sowie der Vorlagerung der Staubsuspensionen in Wasser (Arbeitspaket 4) erfolgten mittels der in Foto 0-3 dargestellten Versuchsaufbauten.

Hierfür wurden, entsprechend der Zieltemperatur, sowohl das Pulver als auch das deionisierte Wasser rasch vortemperiert und anschließend mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2,0 (300 g Wasser, 150 g Pulver) unter stetigem Rühren vermischt. Dabei befand sich das mit der Suspension gefüllte Glasgefäß in einem mit Wasser befüllten, größeren Glasgefäß (2000 ml). Die Homogenisierung erfolgte mittels Magnetstäbchen und dem Magnetrührer IKA RCT basic – safety control bei 1060 U/min. Die Temperierung wurde durch den geräteeigenen, externen Messfühler gesteuert, welcher sich direkt in der Suspension befand und so je nach Suspensionstemperatur zuheizt oder die Beheizung abschaltet. Nach Ablauf der festgelegten Haltedauer wurden 25 ml der Suspension mittels Kelle entnommen und umgehend in einem 50 ml ROBU Glasfilter Porosität 4 (Nennweite 10-16 μm) gefiltert und abgestoppt.

Foto 0-3: Vorrichtung zur Stabilisierung der Suspension im temperierten Wasserbad unter stetigem Homogenisieren mittels Magnetrührer (links) und Vorrichtung zum Filtrieren der Suspension (rechts)



Das Vorgehen zur Abstopfung der Reaktion entspricht im Wesentlichen dem vorher beschriebenen Verfahren zur Abstopfung und Filtrierung des α -HH aus der im Reaktor erzeugten heißen Suspension.

Der abgestoppte Filterkuchen mit einer Höhe von maximal 5 mm wurde anschließend im Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und mittels Glühverlust und Differentialkalorimetrie charakterisiert.

Herstellung der Gipsfaserprismen im Labor:

Das erzeugte α -HH Pulver wurde mit dem restlichen Bindemittel, der Papierfaserpulpe aus der Produktion und Additiven zu einer Gipsfasermischung verarbeitet.

Auf der Labordruckfilterpresse wurde das Produkt bei 10 MPa mit einer Druckhaltezeit von 60s entwässert (ober- und unterseitige Filtration über Siebgewebe) und verdichtet.

Die Pressform zur Herstellung der Prismen weist eine Grundfläche 40x160 mm auf.

Das bei der Pressung anfallende Filtrat wird in einer auf einer Waage stehenden Nutsche aufgefangen, der Zeit-Filtrat Verlauf wird aufgezeichnet. Dieser Verlauf gibt über die Steigung der Geraden eine orientierende Aussage über die Filtrationsgeschwindigkeit der Nassmischung, ist aber nicht vollständig auf die Entwässerungsgeschwindigkeit der Produktionsanlagen übertragbar, da andere Druckaufbaugeschwindigkeiten und Pressdrücke vorliegen.

Die erzeugten Versuchskörper werden auf eine einheitliche Dicke kalibriert und anschließend in Anlehnung an die EN13279-2, jedoch mit reduzierter Dicke (ca. 30 statt 40 mm), auf Biegezugfestigkeit geprüft.

Herstellung der Gipsfaserplatten im Produktionsmaßstab:

Die erzeugte α -HH Suspension wurde direkt nach dem Entspannen des Reaktors heiß abgelassen und mit restlichem Bindemittel, mit der Papierfaserpulpe (selbst im Technikumpulper angesetzt oder der Produktion entnommen) und Additiven in einem Technikumschargenmischer zu einer Gipsfasermischung verarbeitet.

Die Mischung wurde in einer Chargenpresse zu Platten der Kantenlänge von ca. 600 mm entwässert und verdichtet. Dabei werden unter echten Praxisbedingungen folgende Daten aufgezeichnet:

-Entwässerungsgeschwindigkeit

-Gewichte und Abmessungen nach dem Pressen, nach dem Abbinden, nach dem Trocknen (wie viel Wasser wird gebunden und ausgetrocknet, Quellverhalten)

-Rohdichte und Punktbelastbarkeit im Lastpunkt 2 (Biegezugbeanspruchung) und Lastpunkt 3 (Scherbeanspruchung) nach EN 12825 nach Schleifen und Akklimatisierung, abweichend von der EN12825 auf starren Auflagern und nicht Stützen

Verwendete Additive:

Bernsteinsäure als Bernsteinsäureanhydrid $C_4H_6O_4$, Reagent Plus >99% von Sigma Aldrich

Oxalsäure als Oxalsäureanhydrid $C_2H_2O_4$, puriss. p.a. von Sigma Aldrich

Aluminiumsulfat der Bezeichnung Aluminiumsulfat 17/18% technisch der Firma Oker Chemie als Aluminiumsulfattetradecahydrat: $Al_2(SO_4)_3 \times 14 H_2O$ mit mindestens 17% Aluminium

Eisensulfat als Eisensulfatheptahydrat: $Fe(II)SO_4 \times 7 H_2O$ (>99,5% Ph.Eur.) von Merck
Anteil Eisen: 20,1%

Kaliumsulfat: K_2SO_4 : >93%ig von Kali und Salz

Abbindeverzögerer: Produktbezeichnung: Aminoplus 90 L
Flüssigkeit auf Basis von Aminosäuren/Peptiden mit 42-44% Feststoffanteil

Verwendete Gipsrohstoffe:

Standard Schleifstaub (SST) aus der Schleifanlage zur Erzeugung von Gipsfaserplatten:

17% HH- und 4% Anhydritanteil nach RBA,

14% HH und 7% Alls nach nassgravimetrischer Phasenanalyse.

TOC: 2,96%. Unter Annahme, dass der TOC aus der Zellulose (ca. 42% Kohlenstoffanteil) stammt, beträgt der Anteil an Zellulose im Schleifstaub ca. 7,1%.

BET: ca. $6,5 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Messung ein Jahr nach Lieferung aus einem verschlossenen Behälter, Erstmessung brachte $9,0 \text{ m}^2/\text{g}$, passt aber im Bezug auf die HH-Anteile nicht zu den anderen Stäuben, daher ist die Messung mit $9,0 \text{ m}^2/\text{g}$ anzuzweifeln!

Blaine-Wert: $10600 \text{ cm}^2/\text{g}$

Korngrößenanalyse: x_{50} : $22,6 \mu\text{m}$, x_{10} : $2,8 \mu\text{m}$, x_{90} : $150 \mu\text{m}$.

Im Vergleich zu den anderen Staubrohstoffen liegt der niedrigste Blaine-Wert und der größte x_{50} -Wert vor. Daher ist die höchste BET Oberfläche aller Rohstoffe nicht erklärbar!

Solange nichts anderes im Text erwähnt wird, beziehen sich alle Untersuchungen auf den Staub SST.

Fräs- und Sägestaub aus dem Bearbeiten der Gipsfaserplatten (FST):

9% HH und 4% Alls nach nassgravimetrischer Phasenanalyse.

BET: 3,4 m²/g. Blaine-Wert: 12760 cm²/g.

Korngrößenanalyse: x₅₀: 8,5 µm, x₁₀: 1,9 µm, x₉₀: 108,9 µm. 28,5% < 4 µm

Mit diesem Bindemittel soll untersucht werden, wie sich ein geringer HH-Anteil im Staub auswirkt.

Schleifstaub von durch Trocknung im oberflächennahen Bereich stark ankalzinierten Platten aus dem Bearbeiten der Gipsfaserplatten (GST): 72% HH und 5% Alls nach nassgravimetrischer Phasenanalyse.

BET: 6,9 m²/g. Blaine-Wert: 18600 cm²/g.

Korngrößenanalyse: x₅₀: 10,7 µm, x₁₀: 1,6 µm, x₉₀: 115,4 µm. 29,6% < 4 µm

Mit diesem Rohstoff soll untersucht werden, wie sich ein ungewöhnlich hoher HH-Anteil im Bindemittel auswirkt.

Gipssedimentationsschlamm: siehe Ergebnisse Arbeitspaket 5

REA-Gips: Abfallprodukt aus der Steinkohleverstromung (REA-SAP):

DH-Anteil: 98%. Feuchte: ca. 8%

BET: 0,75 m²/g.

Korngrößenanalyse: x₅₀: 45,4 µm, x₁₀: 16,9 µm, x₉₀: 96,5 µm. 4,4% < 4 µm

REA-Gips: Abfallprodukt aus der Braunkohleverstromung (REA-SOK):

DH-Anteil: 98%. Feuchte: ca. 8%

Korngrößenanalyse: x₅₀: 42,7 µm, x₁₀: 20,2 µm, x₉₀: 61,3 µm. 5% < 4 µm.

Der Braunkohlen REA-Gips SOK hat damit eine engere Korngrößenverteilung als der Steinkohlen-REA (80% zwischen 20 bis 61 µm, im Vergleich zu 80% zwischen 17 bis 97 µm bei REA-SAP).

Die Korngrößenverteilung ist typisch für REA-Gipse, bei denen immer eine sehr enge Korngrößenverteilung mit einem x₅₀ von typischerweise 30 bis 70 µm vorliegt.

Kommerzielles α-HH, Typ AGLF von Knauf:

BET: 0,76 m²/g. Blaine-Wert: 3500 cm²/g.

Korngrößenanalyse: x₅₀: 18,9 µm, x₁₀: 2,1 µm, x₉₀: 46,5 µm. 16,6% < 4 µm

7 Ergebnisse

7.1 Arbeitspaket 1: Schonende Aufmahlung der im Sattdampfverfahren hergestellten Presslinge

7.1.1 Herstellung der Presslinge und Umwandlung zu α -HH

Die Herstellung der Proben erfolgte wie in Kapitel 6, Durchführung beschrieben. Im Resultat entstanden Presslinge mit 100 mm Durchmesser und ca. 20 mm Dicke. Diese Presslinge wurden am darauffolgenden Tag im Sattdampfverfahren zu Alphahalbhydrat dehydriert.

Dafür wurden maximal 4 Presslinge mit Abstandhaltern in dem auf 120°C vorgeheizten Autoklaven aufgestapelt, nach Ablauf von 90 Minuten entnommen und nach festgelegtem Trocknungsregime getrocknet. Die Zerkleinerung der Presslinge erfolgte entsprechend den Ergebnissen aus vorangegangenen Projektabschnitten möglichst schonend.

7.1.2 Verwendete Mühlen und Brecher

Ausgangspunkt für die ausgewählten Mahlregime war der in Vorversuchen verwendete Mahlvorgang. Dieser fand in einer Scheibenschwingmühle bei 700 U/min und einer Mahldauer von 45 Sekunden statt. Da sich das erhaltene Material, mit einer spezifische Oberfläche von 3,65 m²/g (BET), in Praxistests als zu feinteilig erwies, galt es geringere Feinheiten zu erzeugen.

Foto 1-1: Scheibenschwingmühle Typ RETSCH RS1



Zu diesem Zweck wurden jeweils 2,2 kg der Presslinge sowohl in der Scheibenschwingmühle als auch im Technikumsmaßstab mittels Schlagnasenmühle und Hammermühle gemahlen. Das Mahlen mit der Scheibenschwingmühle des Typs RETSCH RS 1 erfolgte unter Verwendung einer Zirkonoxid-Mahlgarnitur. Die Zerkleinerung findet hierbei durch Druck, Stoß und Reibung statt, wobei sowohl die Anzahl der Umdrehungen pro Minute und die Mahldauer als auch die Mahlgutmasse (50 g) und der Mahlkörperfüllungsgrad konstant blieben.

Foto 1-2: Laborbackenbrecher RETSCH BB 200

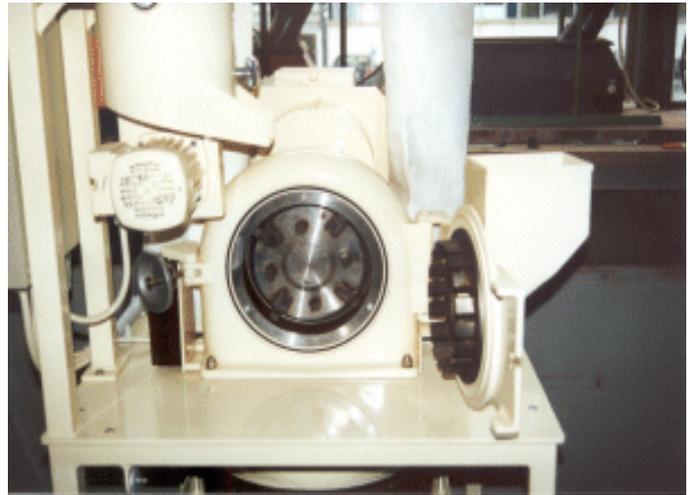


Im nächsten Schritt wurden die Presslinge unter Verwendung der Feinprallmühle NOSSEN (Schlagscheibendurchmesser: 240 mm) gemahlen. Hierfür mussten die Presslinge zunächst im Laborbackenbrecher RETSCH BB 200 vorzerkleinert werden.

Die eigentliche Zerkleinerung des Mahlgutes erfolgte in zwei Stufen, zwischen dem feststehenden Mahlring und den Schlagnasen des Rotors sowie zwischen den Schlagleisten der Rosträumers und der Mahlbahn des Siebrostes. Dabei wird die Endfeinheit durch das jeweils eingesetzte Siebblech bestimmt, Abbildung 4.

Unter der Annahme, dass die Schlagnasenmühle im Vergleich zur Scheibenschwingmühle weniger Mahlenergie auf das Mahlgut aufbringt, wurde die Siebweite zunächst auf 0,75 mm gewählt. Entsprechend den folgend erläuterten Ergebnissen wurde die Siebweite im weiteren Verlauf zunächst auf 2,0 mm und später auf 4,0 mm erhöht.

Foto 1-3: Schlagnasenmühle - Feinprallmühle NOSSEN



Eine vierte Variante der Mahlung beruht auf der Wirkungsweise eines Hammerbrechers. Der Unterschied zwischen einem Hammerbrecher und der verwendeten Mühle vom VEB Maschinen- und Apparatebau Halle (Foto 1-4) liegt in der axialen Aufgabe des Materials. Das Material wird von den nur in einer Flucht angebrachten vier Schlaghämmern erfasst und zerkleinert. Der Austrag erfolgt über ein 2,0 mm Sieb.

Foto 1-4: Hammermühle - VEB Maschinen- und Apparatebau Halle



7.1.3 Ergebnisse spezifische Oberfläche und Partikelgrößenverteilung

Die Methode von Brunauer, Emmett und Teller basiert auf der Adsorption von Molekülen eines inerten Messgases (z.B. Stickstoff) an den äußeren und den zugänglichen inneren Oberflächen der Partikel. Die Messung erfolgte mit dem Gerät „SA 3100“ der Firma „Coulter Electronics“.

Tabelle 1-1 zeigt, dass die Schlagnasenmühle einen höheren Energieeintrag bewirkt als zunächst erwartet. Unter Verwendung eines 0,75 mm Siebs wird eine höhere BET-Oberfläche erzeugt als bei der Referenzmahlung in der Scheibenschwingmühle (45 Sek.

700 U/min). Die Erhöhung des Siebdurchmessers auf 2,0 mm führt zu einer spezifischen Oberfläche die mit der Referenzmahlung vergleichbar ist. Mit Hilfe des 4,0 mm Siebeinsatzes kann die BET-Oberfläche um 1,0 m²/g verringert werden.

Die Zerkleinerung in der Hammermühle mit 2,0 mm Sieb führt zu einem Material mit geringfügig erhöhter Oberfläche im Vergleich zu dem in der Schlagnasenmühle mit 4,0 mm Sieb erzeugtem Material. Die spezifische Oberfläche ist vergleichbar mit einer Ergänzungsprobe, welche in der Scheibenschwingmühle bei 700 U/min 15 Sekunden gemahlen wurde. Diese Mahldauer von 15 Minuten stellt die Mindestmahldauer in der Scheibenschwingmühle dar, da eine niedrigere Mahldauer zur unvollständigen Zerkleinerung führt, d.h. „Klumpen“ im Mahlgut verbleiben.

Tab. 1-1: BET-Oberfläche und spezifische Oberfläche nach Blaine der mit Sattedampf zu α -HH umgewandelten Staubpresslinge nach unterschiedlicher Mahlbehandlung

Sattedampfverfahren 120°C 90 Min (100% Schleifstaub)	BET-Oberfläche [m²/g]	Spez. Oberfläche nach Blaine [cm²/g]
Scheibenschwingmühle 45 Sek. 700 U/min	3,65	9370
Schlagnasenmühle 0,75 mm	4,16	8610
Schlagnasenmühle 2 mm	3,68	6510
Schlagnasenmühle 4 mm	2,66	5370
Hammermühle 2 mm	2,94	5270
Scheibenschwingmühle 15 Sek. 700 U/min	2,96	–
α - HH 'AGLF' (100% Halbhydrat)	0,76	3500

Der Vergleich der Recyclingproben mit einem kommerziellen Alphahalbhydrat, welches aus nahezu 100 % reinem Dihydrat produziert wurde, zeigt eine deutlich höhere spezifische Oberfläche der aus Schleifstaub hergestellten Proben.

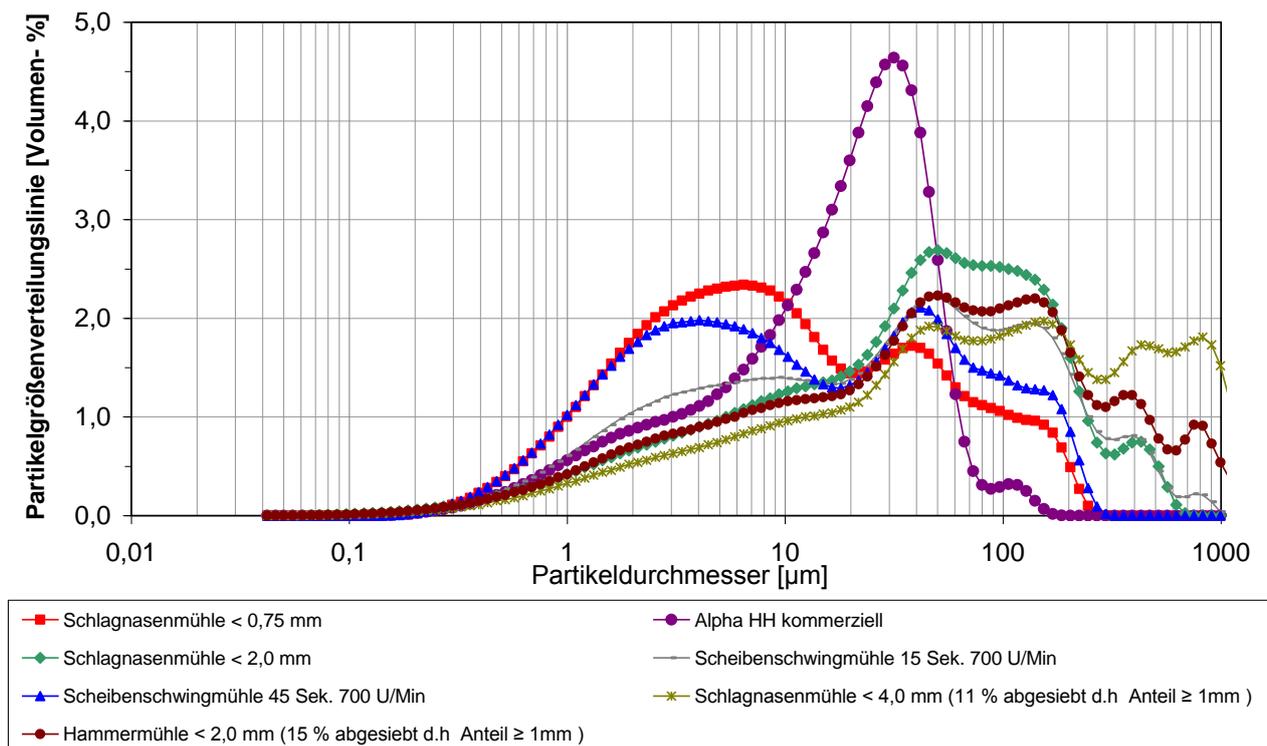
Alle Ergebnisse, vor allem das Beispiel Scheibenschwingmühle 15 Sek. 700 U/min, lassen die Schlussfolgerung zu, dass aus den zu α -HH umgewandelten Schleifstaubpresslingen nicht ein Pulver mit vergleichbar geringer BET-Oberfläche hergestellt werden kann, wie das mit dem aus REA-Gips nach gleichem Verfahren (Sattedampf) hergestellten kommerziellen Alphahalbhydrat der Fall ist, ohne dabei gleichzeitig sehr grobe Partikel zu erhalten.

Das heißt zu dem Zeitpunkt an dem soviel Mahlergie eingebracht wurde, dass keine groben oder schlecht zerkleinerten Anteile mehr im Pulver zu finden sind, weist das Recyclingmaterial bereits eine spezifische Oberfläche auf, die deutlich über der von kommerziellem Alphahalbhydrat liegt.

Die Unterschiede in der spezischen Oberfläche nach Blaine fallen dabei deutlich geringer aus.

Um genauere Aussagen zur Partikelgrößenverteilung machen zu können, wurden die Proben mittels Lasergranulometrie untersucht. Das verwendete Gerät „Coulter Counter“ der Firma „Coulter Electronics“ erfasst die Korngrößenverteilung in einem Bereich zwischen 0,04 und 2000 µm. Die Verteilung wird jedoch aus Gründen der statistischen Sicherheit nur bis 1000 µm angegeben, d.h. die gröberen Proben wurden mit einem 1mm Sieb zunächst vom Grobgut getrennt.

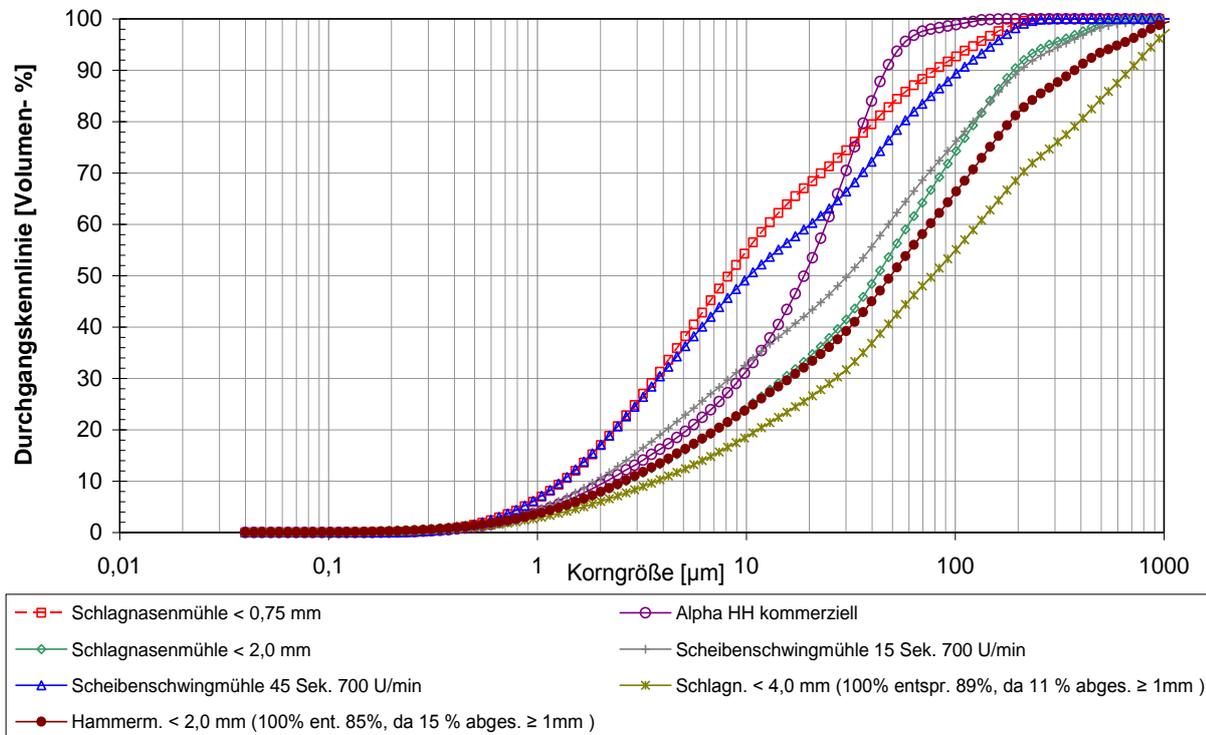
Abb. 1-1: Partikelgrößenverteilungslinien der unterschiedlich gemahlene Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH



Anhand der Partikelgrößenverteilung in Abbildung 1-1 lässt sich zunächst feststellen, dass alle aus Schleifstaubpresslingen hergestellten Proben ein signifikant breiteres Kornband aufweisen als ein kommerzielles Alphahalbhydrat. Alle Recyclingproben weisen im Bereich über 100 µm einen signifikant erhöhten Anteil an groben Partikeln auf, im Vergleich zu kommerziellem Alphahalbhydrat. Die Gründe wurden bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert. Die mittels Schlagnasenmühle mit 0,75 mm Sieb und Scheibenschwing-

mühle 45 Sekunden 700 U/min zerkleinerten Proben zeigen einen deutlich höheren Feinanteil, im Bereich bis 10 μm .

Abb. 1-2: Durchgangskennlinien der unterschiedlich gemahlten Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH



Die Durchgangskennlinien in Abbildung 1-2 veranschaulichen, in welchem Partikelgrößenbereich die meisten Körner zu finden sind. Die Auftragung verdeutlicht anhand der Medianwerte (d_{50}) der Proben Schlagnasenmühle 0,75 mm und Scheibenschwingmühle 45 Sekunden den deutlich erhöhten Feinanteil. Die Durchgangskennlinie des kommerziellen Bindemittels verläuft in der logarithmischen Auftragung in etwa als Sigmoidfunktion, während die Recyclingproben ab einer Korngröße von 1 μm nahezu linear verlaufen. Dies beschreibt ebenfalls die Unstetigkeit im Korngrößenverlauf des kommerziellen Halbhydrats sowie den höheren Anteil an Grobgut der Schleifstaubproben.

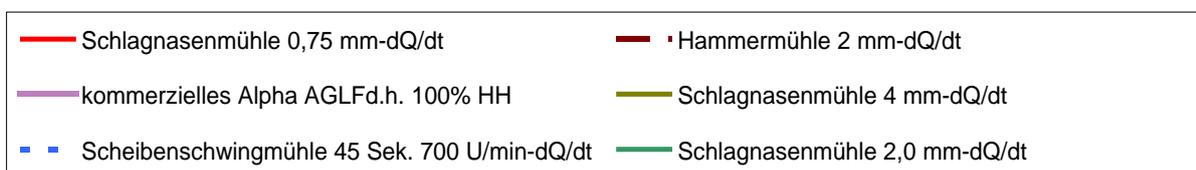
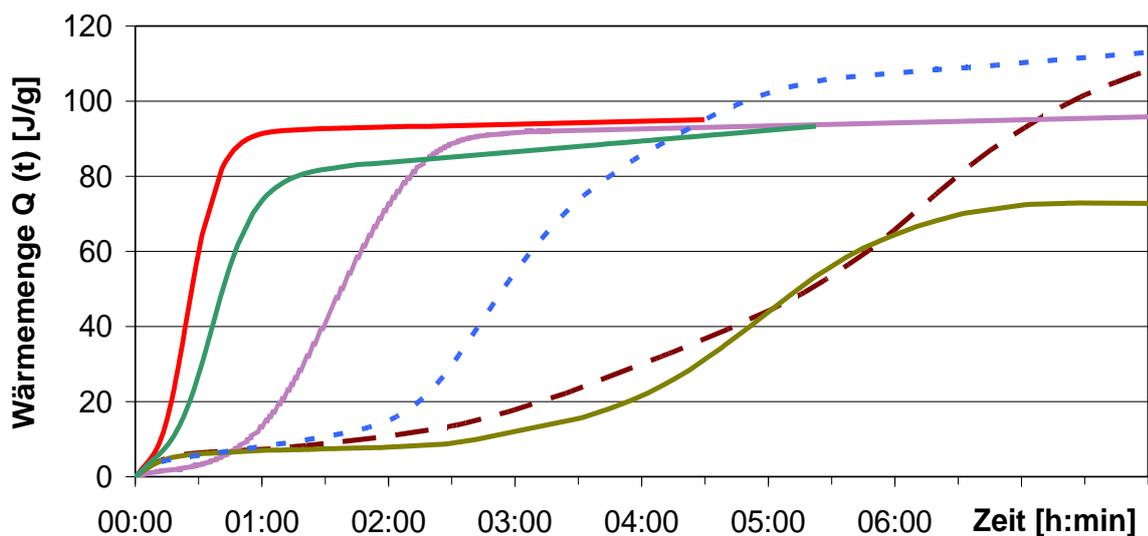
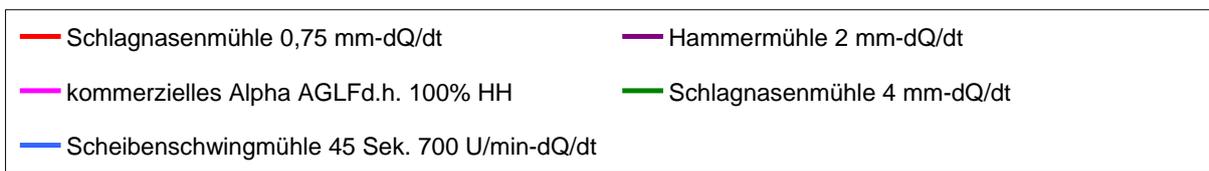
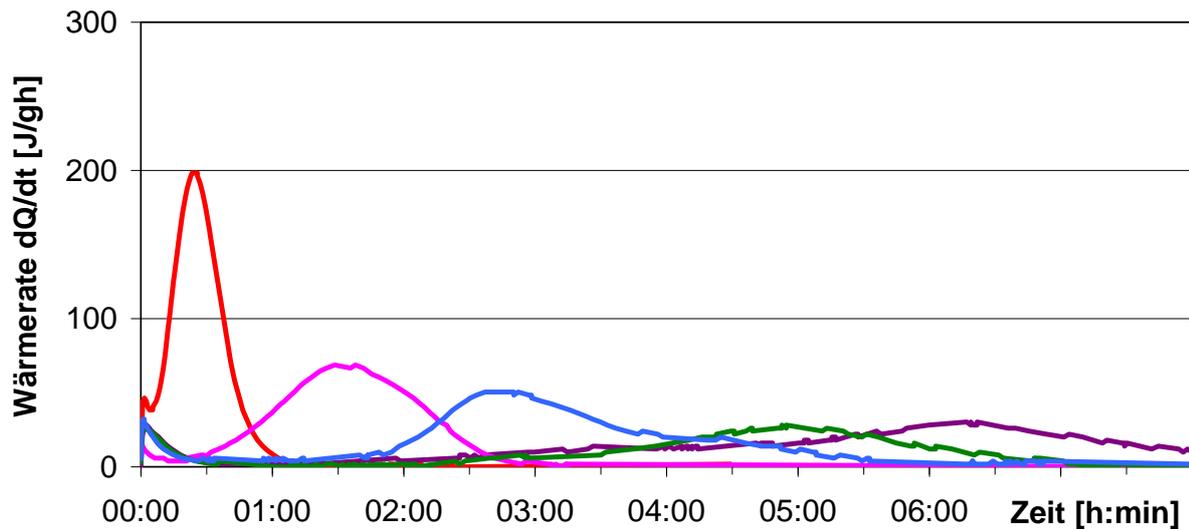
7.1.4 Reaktivität der unterschiedlich gemahlten Proben

Die Hydratation von Calciumsulfatbindemitteln ist bekanntlich ein exothermer Prozess, der in seiner Intensität stark von der Reaktivität des Bindemittels abhängt.

Abbildung 1-3 zeigt den Reaktionsverlauf der mit Wasser vermischten Probe als Wärmeentwicklungsrate dQ/dt in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t . Die daraus resultierenden Kurven stellen den zeitlichen Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung dar. Dabei stellt das feinste Material, Schlagnasenmühle 0,75 mm, erwartungsgemäß die reaktivste Probe dar. Durch seinen geringen Anteil an grobem Material stellt das kommerzielle Al-

phahalbhydrat die zweitschnellste Probe dar. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dieses Material aus Gründen der Vergleichbarkeit ebenfalls mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2,0 verarbeitet wurde. Das heißt der Wasseranteil liegt sehr weit über dem eigentlichen Wasseranspruch, bei Anpassung des Wasseranspruches der Materialien würde sich vermutlich für das kommerzielle Halbhydrat die höchste Reaktivität einstellen.

Abb. 1-3: Wärmeraten (oben) und Wärmengen (unten) der unterschiedlich gemahlene Proben im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH



Die drei anderen Proben zeigen aufgrund ihres hohen Anteils an groben Partikeln ebenfalls eine sehr träge Reaktion. Aufgrund der niedrigen Reaktivität und des von der Feinheit abhängenden Wasseranspruchs kann hier keine zweifelsfreie Einschätzung gegeben werden.

Die Ergebnisdarstellung führt zu der Vermutung, dass die optimale Feinheit des recycelten Halbhydratbindemittels nach unten begrenzt wird durch die Filtrierbarkeit des Materials im Produktionsprozess. Eine Begrenzung der Feinheit nach oben ergibt sich infolge des Verlustes an Reaktivität und durch Verlust der Biegefestigkeit durch die groben Partikel.

7.1.5 Entwässerbarkeit der unterschiedlich gemahlene Gipse mit dem Laborprüfverfahren

Auf dem Laborprüfstand filtrieren die größten durch die Mahlung zerkleinerten α -HH Proben (Schlagnasenmühle 4 mm, Hammermühle 2 mm) aus den Staubpresslingen in etwa genauso schnell wie das kommerziell erhältliche α -HH, binden dabei aber deutlich mehr Wasser im Filterkuchen.

Beide Proben weisen auch sehr ähnliche Blaine-Werte und Durchgangskennlinien auf. Etwas langsamer entwässert das nächst feinere α -HH (Schlagnasenmühle 2 mm) aus den Staubpresslingen.

Abb. 1-4: Entwässerungsgeschwindigkeit der unterschiedlich auf der Schlagnasenmühle gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH und Stuckgips

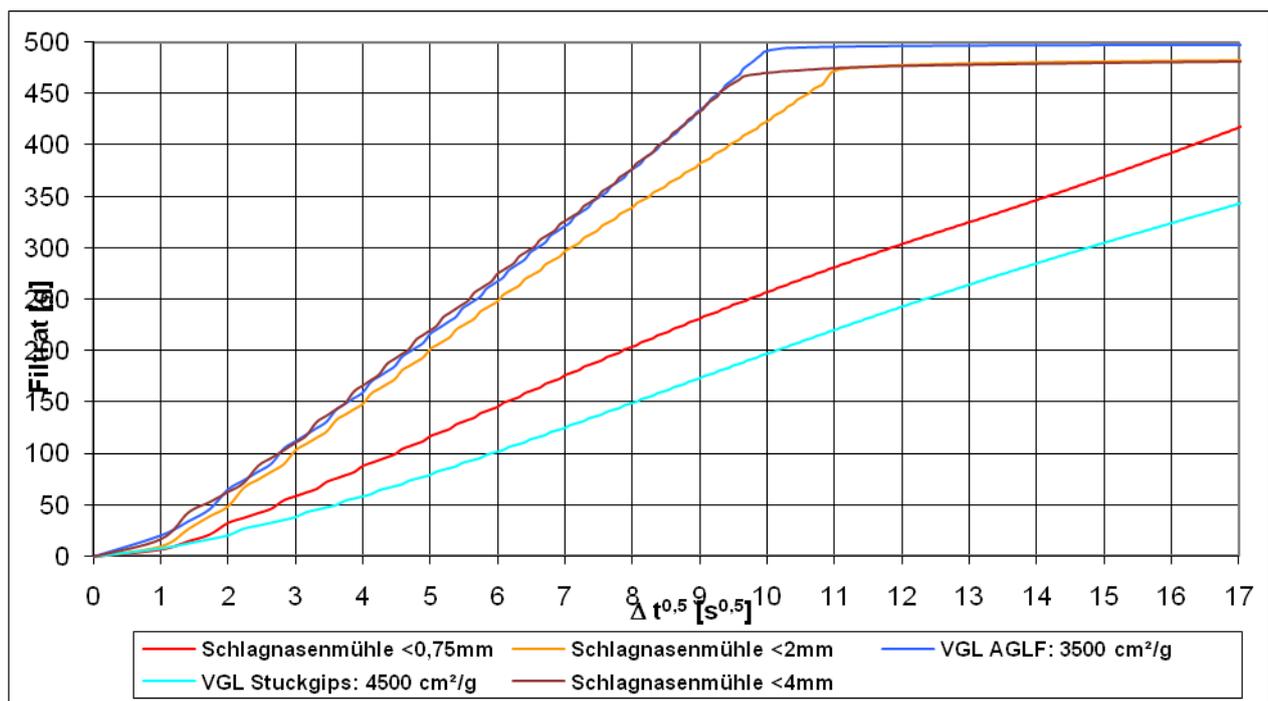
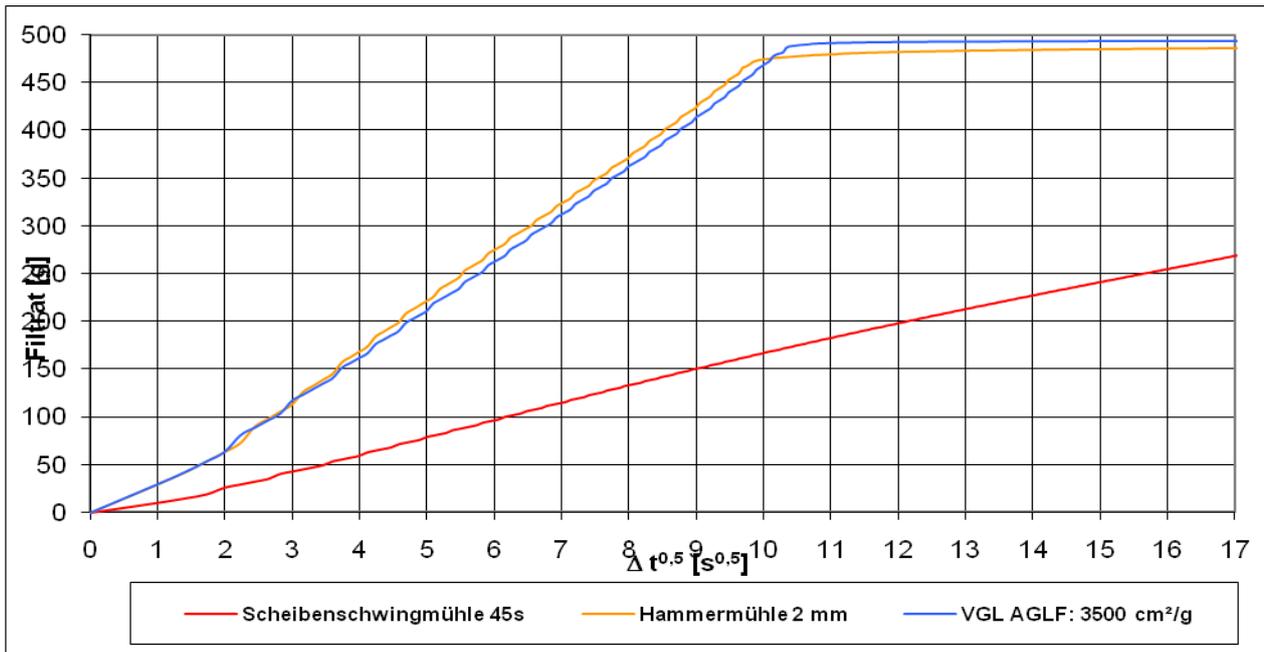
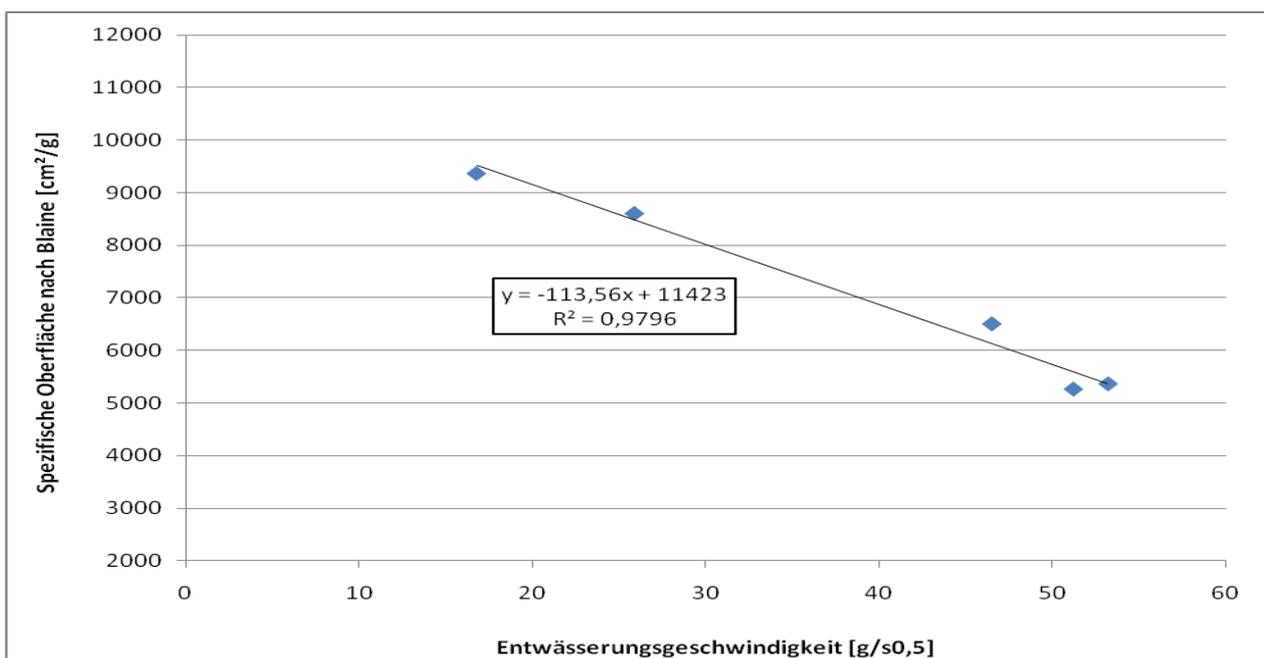


Abb. 1-5: Entwässerungsgeschwindigkeit der auf der Hammer- und auf der Scheibenschwingmühle gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH



Signifikant wird der Unterschied erst bei dem mit ca. 8600 cm²/g nach Blaine deutlich feineren mit der Schlagnasenmühle (0,75 mm) erzeugten Material, welches in etwa so langsam entwässert wie ein kommerziell erhältlicher REA-Stuckgips, der auf etwa 4500 cm²/g nach Blaine gemahlen wurde. Die langsamste Entwässerungsgeschwindigkeit stellt sich bei dem feinsten Material (ca. 9400 cm²/g) ein, welches auf der Scheibenschwingmühle für 45 s gemahlen wurde. Hier ist die Entwässerung noch langsamer als bei dem REA-Stuck mit 4500 cm²/g.

Abb. 1-6: Blaine-Wert und Entwässerungsgeschwindigkeit der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge im Vergleich zu einem kommerziellen α -HH



Die Entwässerungsgeschwindigkeit (als Steigung der Geraden der Filtrat-Zeit Diagramme Abb. 1-4 und 1-5) der gemahlene Presslinge auf dem Filtrationsprüfstand ist direkt proportional zu den gemessenen Blaine-Werten. Dies trifft nicht auf die BET Oberfläche zu.

Sollen vergleichbare Entwässerungsgeschwindigkeiten erreicht werden wie bei dem auf 3500 cm²/g gemahlene kommerziellen α -HH, so ist das Mahlen auf Blaine-Werte von etwa 5000 bis 6000 cm²/g erforderlich!

7.1.6 Festigkeit der aus unterschiedlichen Mahlvorgängen hergestellten Gipsfaserproben

Die gemahlene Proben lagen zu unterschiedlichen Zeitpunkten vor. Dementsprechend wurden die Biegezugprüfkörper zu unterschiedlichen Zeiträumen hergestellt.

Unterschiede bei der Dichte und Biegezugfestigkeit der Probekörper ohne Zusatz (0% Anteil gemahlene α -HH in den Abb. 1-7 und 1-8) und mit Zusatz sind bedingt durch Schwankungen im Bindemittel, in der Faserqualität und Stoffdichte der verwendeten Pulpe.

Unabhängig von diesen Unterschieden ergeben sich die folgenden Erkenntnisse:

Die besten Festigkeitsergebnisse liegen bei Zusatz der am feinsten gemahlene und am langsamsten entwässerbar Proben vor:

Scheibenschwingmühle 45s und Schlagnasenmühle 0,75 mm.

Bei einem Zusatz der so gemahlene Presslinge ergeben sich sowohl bei 20% als auch bei 50% Zusatz höhere Festigkeiten als bei Nullprobe, obwohl die Rohdichte signifikant abfällt!

Bei einem Anteil von 100% entspricht die Festigkeit in etwa derjenigen der Nullprobe, obwohl die Rohdichte gegenüber der Nullprobe um etwa 200 kg/m³ abfällt!

Im Bezug auf die Dichte sind damit bei diesen Proben hohe Festigkeiten vorhanden!

Am schlechtesten fallen die Ergebnisse der am größten gemahlene Proben mit den höchsten Blaine-Werten aus: Hammermühle 2 mm und Schlagnasenmühle 4 mm.

Bei 20% Anteil ergeben sich auch mit diesen Proben noch festigkeitsneutrale Proben, bei 50% Zusatz fallen die Festigkeiten um ca. 15 bis 30% ab, bei 100% Anteil liegen nur noch ca. 55 bis 60% der Festigkeiten der Nullprobe vor.

Die schlechteren Biegefestigkeiten waren zu erwarten, überraschend ist aber die im Vergleich zur Scheibenschwingmühle deutlich reduzierte Dichte.

Abb. 1-7: Biegezugfestigkeiten und Dichten der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge der ersten Serie bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel

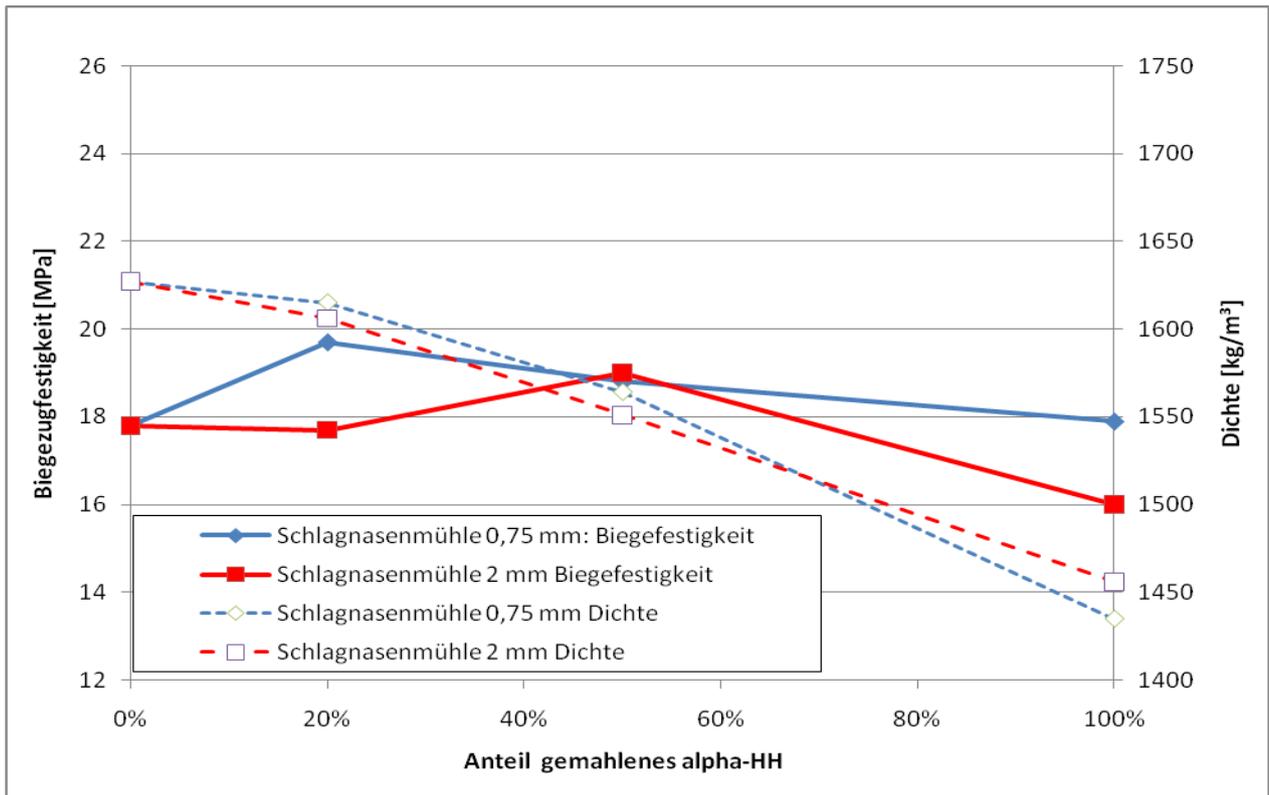
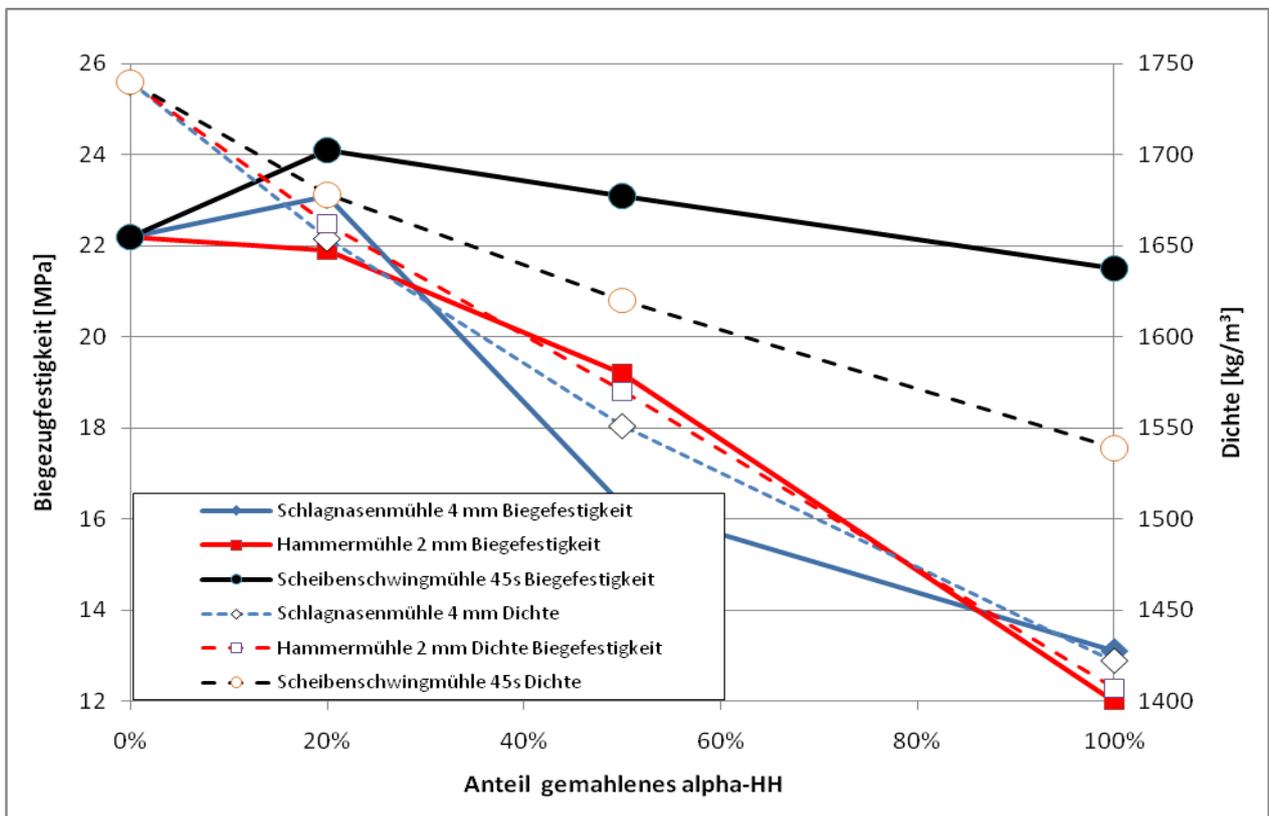


Abb. 1-8: Biegezugfestigkeiten und Dichten der unterschiedlich gemahlene α -HH Presslinge der 2. Serie bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel



Die dazwischen liegende, auf dem Laborprüfstand noch gut entwässerbare Probe (Schlagnasenmühle 2 mm) liegt bezüglich Festigkeiten und dem Festigkeit zu Dichte-Verhältnis im mittleren Bereich. Bei Anteilen von 20% und 50% liegen die Festigkeiten immer noch über bzw. im Bereich der Nullprobe, bei 100% Anteil erreicht die Probe noch etwa 90% der Festigkeiten der Nullprobe.

Damit zeigt sich, dass die Festigkeiten umso besser sind, je höher die Mahlfeinheit ist. Die Entwicklung der Reaktivität läuft vergleichend, die Entwicklung der Entwässerungsgeschwindigkeit entgegengesetzt.

Die Entwässerungsgeschwindigkeiten der schonend im Mörser gemahlten Proben aus [DBU 11] lassen sich bei geeigneter Mühlenauswahl und bei geeigneten Mahlparametern auch im Technikumsmaßstab einstellen.

Daher ist davon auszugehen, dass der zu α -HH umgewandelte Pressling auch im Produktionsmaßstab ausreichend schonend gemahlen werden kann, so dass auch die Einarbeitung hoher Anteile in Gipsfaserplatten, die im nassen Verfahren hergestellt werden, denkbar ist.

Die einzuarbeitenden Anteile und die Produkteigenschaften sind auch bei optimierter Mahlung vom Verfahren der Gipsfaserplattenherstellung und den Parametern abhängig (Verdichtungsdruck, zur Verfügung stehende Zeit, Takt- oder kontinuierliches Verfahren). Um genauere Aussagen zur möglichen Zugabemenge mit dem jeweiligen Produktionsverfahren zu erhalten, sind Versuche unter Produktionsbedingungen erforderlich.

7.2 Arbeitspaket 2: Lose Staubschüttungen und Granulate

Im Technikum wurde mit dem Sattdampfverfahren in einem 200 Liter Reaktions-, Misch- und Trocknungsreaktor untersucht, ob die Umwandlung einer losen Staubschüttung und fein pelletierter Stäube möglich ist.

Dieser Reaktor ist speziell für die Umwandlung von pulverförmigen Materialien ausgelegt und weist beheizte Wandungen und Rührwerke auf und kann im Reaktionsraum zusätzlich mit Sattdampf beaufschlagt werden. Der Sattdampf wurde je nach Versuch zu unterschiedlichen Zeiten zugeschaltet. Die Beheizung erfolgte mit Thermoöl.

Der Reaktor ist mit einem Wendelrührwerk und zusätzlich einem Wirbler als Mischwerkzeug ausgerüstet. Das Wendelrührwerkzeug wurde konstant mit 12 U/min betrieben.

Der Wirbler konnte optional zugeschaltet werden, war i. A. aber ausgeschaltet.

Mit einem Datenlogger wird die Temperatur kontinuierlich gemessen, so dass endotherme oder exotherme Reaktionen erfasst werden. Nach der Umwandlung wurde die Beheizung des Reaktors abgeschaltet, langsam das Dampfablassventil geöffnet und nach dem Entspannen auf atmosphärischen Druck der Druckdeckel des Reaktors geöffnet und die Vakuumtrocknungsanlage zugeschaltet.

Die Zeitdauer ab Start Entspannung bis zum Start der Trocknung der umgewandelten pulverförmigen oder granulierten Produkte beträgt etwa 30 Minuten.

Getrocknet wurde bei einem Vakuum bis zu ca. 20 mbar.

An insgesamt 4 Versuchstagen wurde die Behandlung der losen Staubschüttungen und einer granulierten Schüttung untersucht. Vergleichend dazu wurde die Umwandlung einer Staubsuspension mit 50% Feststoffanteil untersucht.

Die Granulierung wurde in einem Ringschichtmischer durchgeführt. Ein stabiles Granulat stellte sich bei einer Drehzahl von 530 U/min und einer Dosiermenge von 3,3 kg Staub/min und 0,8 l Wasser / min ein, was etwa 19,5 Gew.% wb. entspricht. Bei geringerer Wassermenge stellte sich nur eine Mischung aus Granulat und Staub ein, ein Teil des Staubes wurde also nicht agglomeriert.

Bei den optimierten Einstellungen ergab sich ein Granulat mit rundlichen Körnern von ca. 1-4 mm Größe. Am Mischwerkzeug und an der Wandung des Mixers bildeten sich Anhaftungen von Staubagglomeraten, die sich nach kurzer Zeit wieder lösten, wodurch immer wieder gröbere, unregelmäßige Agglomerate im Granulat vorlagen.

Das Granulat war nach leichter Abtrocknung sehr stabil. Die gemessene Feuchte betrug 16,6 Gew.% wb.. Die geringere Feuchte im Vergleich zum eingewogenen Wasser resul-

tiert aus der Umsetzung des im Staub enthaltenen HH zu DH. Das so herstellungsfeucht angefallene Granulat wurde für die Umwandlung im Reaktor verwendet.

Das Granulat hatte herstellungsfeucht eine Schüttdichte von 880 kg/m³, die Staubschüttung hatte eine Schüttdichte von 506 kg/m³ (jeweils Mittel aus 2 Messungen).

Tab. 2-1: Herstellparameter und Aufheizeiten der im Reaktor behandelten Staubschüttungen und Granulate

		Temperatur Thermoöl: Start u. Ende Heizen	Zeit Produkt auf 60/90/110°C	Dampfinjek./ Dampfmen- ge/ Kondensat	Tmax/Zeit Pmax	Trocknungsdauer Wasser / Menge getrocknet
V1	Pulver – 82 kg	35°C / 121°C	25 / 37 / 45 Min	93-120°C/ 6kg ? Kondensat	135°C /115 3,3 bar	95 Min/ 8,34 kg Wasser 69,6 kg Pulver
V2	Pulver – 122 kg	83°C / 121°C	? / 27 / 35 Min	83-120°C/ 6,2 kg Dampf 6 kg Kond.	137°C /114 3,1 bar	30 Min/ 11,34kg Wasser 106,3 kg Pulver
V3	Pulver – 120,6 kg	81°C / 113°C	20 / 32 / 43 Min	95-111°C/ 2,5 kg Dampf 3,7 kg Kond.	127°C /130 2,8 bar	26 Min/ 10,9 kg Wasser 104,7 kg Pulver
V4	Pulver – 121,9 kg	79°C / 113°C	15 / 33 / 67 Min	91-110°C/ 3,4 kg Dampf 3,8 kg Kond.	127°C /93 2,9 bar	24 Min/ 12,1 kg Wasser 106,3 kg Pulver
V5	Granulat 150,3 kg	79°C / 113°C	15 / 20 / 72 Min	0 kg Dampf/ 6,4 kg Kond.	136°C /107 3,7 bar	24 Min/ 31,2 kg Wasser ?kg Gran.+Pulver
V6	Pulver 120,5, 0,12 kg BS, 1,2 kg AS	86°C / 111°C	6 / 24 / 93 Min	91-110°C/ 3,4 kg 4,4 kg Kond.	123°C /93 2,9 bar	24 Min/ 11,3 kg Wasser 106,2 kg Pulver

Temperatur Thermoöl: hier wird die Vorlaufemperatur aufgeführt. Die Vorlaufemperatur war meistens 1-3°C höher als die Rücklaufemperatur.

Kondensat: nach Ende der thermischen Behandlung wird das Ventil geöffnet, das dabei anfallende Kondensat wurde in einer Dampffalle aufgefangen und gewogen.

Bei den Staubschüttungen wurden etwa 10 bis 12% db ausgetrocknet, beim Granulat ca. 26% db, bedingt durch die mit dem Granulat eingebrachte höhere Feuchte.

Alleine für die Verdunstung des bei der Trocknung anfallenden Wassers ist damit ein thermischer Energiebedarf von etwa 600 kJ/kg getrocknetes α -HH erforderlich.

Das zusätzlich beim Entspannen des Reaktors anfallende Kondensat beträgt etwa 4 bis 6% db.

Die maximale Temperatur im Reaktor war grundsätzlich höher als die maximale Temperatur des zur Beheizung verwendeten Thermoöls. Nachdem sich die Temperatur im Produktraum bei den ersten beiden Versuchen etwa 15°C über den maximalen Temperaturen des Thermoöls eingestellt hatte, wurde die Thermoöl Temperatur nachfolgend auf maximal 113°C reduziert. Bei der Beheizung war die Temperatur im Produktraum bis zu einer Thermoöl Temperatur von etwa 110°C grundsätzlich deutlich unter derjenigen des Thermoöls.

Ab einer Temperatur von etwa 110-113°C im Produktraum baute sich langsam ein Dampfdruck auf, der aus der Entwässerung des DH im Staub resultiert. Zu Beginn der Entwässerung erhöhte sich der Druck um 30 bis 50 mbar je 5 Minuten, bei maximaler Umwandlungsgeschwindigkeit um ca. 100 bis 160 mbar je 5 Minuten, gegen Ende der Umwandlung um ca. 10 bis 40 mbar je 5 Minuten.

Parallel zur Druckerhöhung erhöhte sich die Temperatur im Produktraum entsprechend dem Sättigungsdampfdruck (bzw. entsprechend der Zunahme des im Produktraum sich aufbauenden Dampfdruckes). Die maximale Druckerhöhung lag etwa in einem Zeitraum zwischen 15 und 40 Minuten nach Start der Entwässerungsreaktion vor.

Die Umwandlung zu HH war abgeschlossen, wenn sich zeitabhängig nur geringe Erhöhungen des Druckes im Produktraum ergaben.

Bei Versuch 4 wurde als Abschaltkriterium eine Änderung von weniger als 50 mbar je 5 Minuten herangezogen. Der gesamte Vorgang ab erstmaliger Druckerhöhung durch beginnende Entwässerung bis zum Ende der Entwässerung dauerte etwa 50 Minuten. Das Produkt war vollständig zu HH umgewandelt. Dies entspricht den Erfahrungen mit den Presslingen aus Phase 1 des Projektes, bei denen die Umwandlung innerhalb von 40 bis 60 Minuten nach Erreichen der Umwandlungstemperatur erreicht war.

Bei den Versuchen 1 und 2 ergab sich bei der höheren maximalen Temperatur des Thermoöls von ca. 119°C eine etwas kürzere Umwandlungsdauer von etwa 40 bis 45 Minuten statt 50 Minuten bei 113°C Vorlauftemperatur des Thermoöls.

Das granuliert Produkt benötigte eine höhere Vorlauftemperatur des Thermoöls. Bei ca. 111°C stellte erhöhte sich kurz der Druck um ca. 50 mbar und es stellte sich eine Produkttemperatur von ca. 114 bis 115°C ein, die ca. 10 Minuten konstant blieb. Danach sank der Druck im Produktraum um ca. 200 mbar, die Temperatur auf ca. 113°C. Nach einer Erhöhung der Öltemperatur auf 120°C startete die Umwandlungsreaktion bei ca. 120°C im Produktraum sehr schnell (erkennbar durch den sprunghaften Anstieg des Druckes im Produktraum) und war innerhalb von 35 Minuten abgeschlossen.

Beobachtungen im Reaktor nach Umwandlung: Die Staubschüttungen waren nach erfolgter Umwandlung und Trocknung pulverig, mit geringen Agglomerat Anteilen > 1 mm. Am Mischer hafteten feste, aber trockene Umwandlungsprodukte (am Produktauslass, an den Wandungen, an der Mischerwelle und vor allem am Wirbler). Von dem im Ringschichtmischer erzeugten Granulat war nach Abschluss der Umwandlung und Trocknung im Reaktor etwa 2/3 zu Pulver zerfallen, etwa 1/3 war noch als Granulat erhalten. Im nicht getrockneten Zustand direkt nach Umwandlung war das Produkt deutlich klumpiger als die umgewandelten, nicht getrockneten Staubschüttungen. Dies liegt am höheren Feuchtegehalt vor der Trocknung durch das mit dem Granulierungsprozess eingebrachte Wasser.

Tab. 2-2: Kristallwasser und Blaine-Werte der im Reaktor behandelten Staubschüttungen und Granulate

	V1	V2	V3	V4	V5	V6
KW [%wb]	5,1	5,2	5,5	5,5	5,5	5,5
Blaine-Wert [cm ² /g]	9740	10230	10310	11220	8740 9530 (<1mm)	10010

Die KW Werte der ersten Proben sind vermutlich durch die längere Behandlungsdauer (teilweise Entwässerung zu AII oder AIII) etwas geringer als bei den Proben V3 bis V6, bei denen das DH quasi vollständig zum HH umgewandelt wurde.

Die Blaine-Werte unterscheiden sich nur geringfügig. V4 fällt etwas heraus und weist die höchste spezifische Oberfläche auf, V5 die geringste Oberfläche, wobei der Unterschied mit der auf < 1 mm gesiebten Probe V5 geringer ausfällt.

Die spezifische Oberfläche aller Proben mit der Ausnahme der Probe 4 ist etwa 1000 cm²/g unter derjenigen, die sich mit den im nassen Verfahren erzeugten Proben ergibt. Im Vergleich zu den schonend gemahlten Presslingen (Tab. 1-1) ergeben sich hier jedoch deutlich höhere Blaine-Werte.

Ausgewählte Proben (V1, V5 und V6) wurden einer lasergranulometrischen Analyse, REM- und DCA-Untersuchungen unterzogen. Diese Proben wurde auch für Einarbeitungsversuche in die Produktionsmischung verwendet.

Das Granulat (V5) musste auf < 1 mm gesiebt werden, da sich darin noch Agglomerate befanden, welche mittels geräteinternem Ultraschall nicht dispergiert werden konnten. Die Durchgangskennlinie für V5 bezieht sich folglich auf den Teil der Probe der durch das 1mm Sieb durchging.

Die Kennlinien von V1 und V6 unterschieden sich nicht signifikant. V5 weist ein x₅₀ von ca. 15 µm auf, V1 und V6 von ca. 20 µm. Der Anteil < 1 µm ist für alle Proben sehr ähnlich

und immer < 10 Vol.%. V6 weist ein erstes großes Maximum bei etwa 5 µm auf, das nächste bei 40 bis 50 µm, dann bei etwa 180 µm und ca. 450 µm auf (Abb. 2-2). Die Hauptmaxima bei V1 und V6 liegen bei ca. 10 µm und 40 µm, die kleineren Maxima liegen bei ca. 150 µm und 400 µm.

Abb. 2-1: Lasergranulometrische Analyse: Durchgangskennlinien der Proben V1, V5 und V6

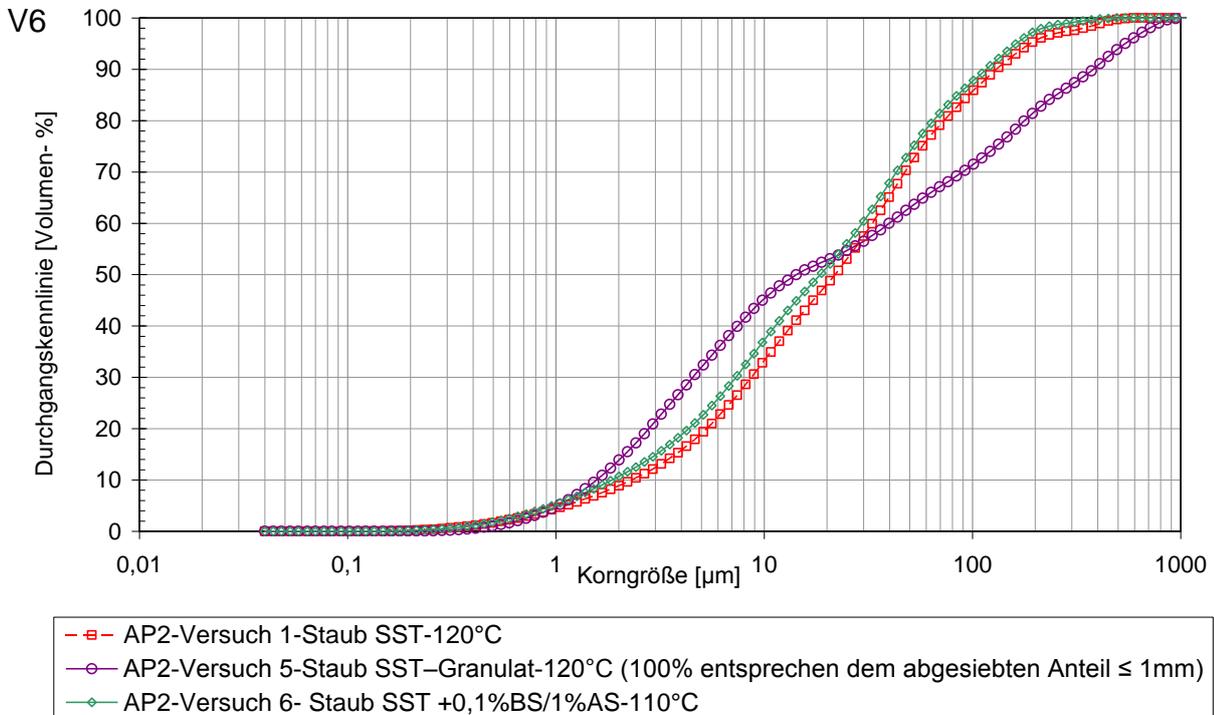


Abb. 2-2: Lasergranulometrische Analyse: Partikelgrößenverteilung der Proben V1, V5 und V6

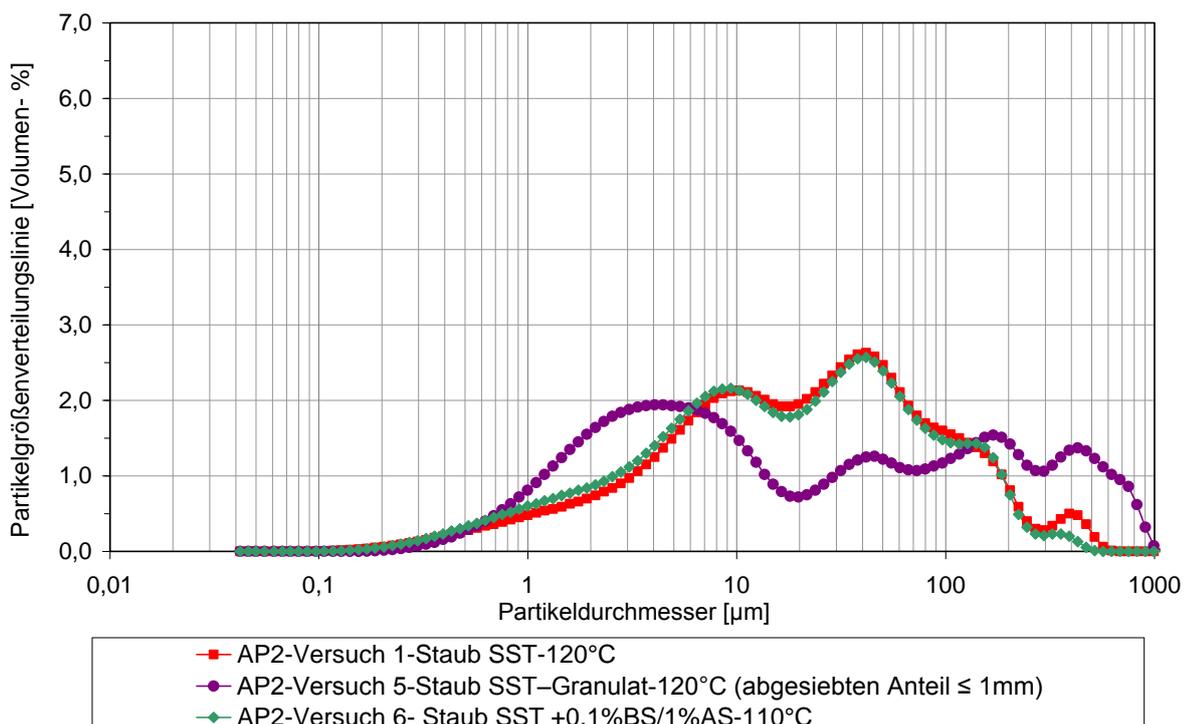
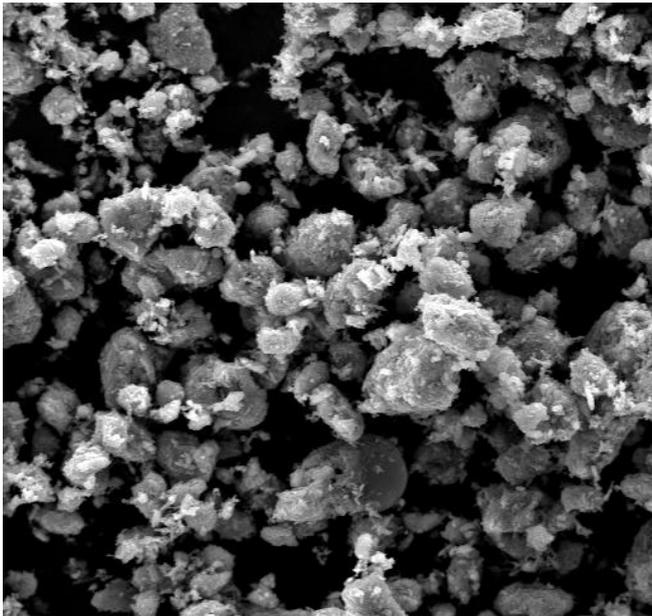
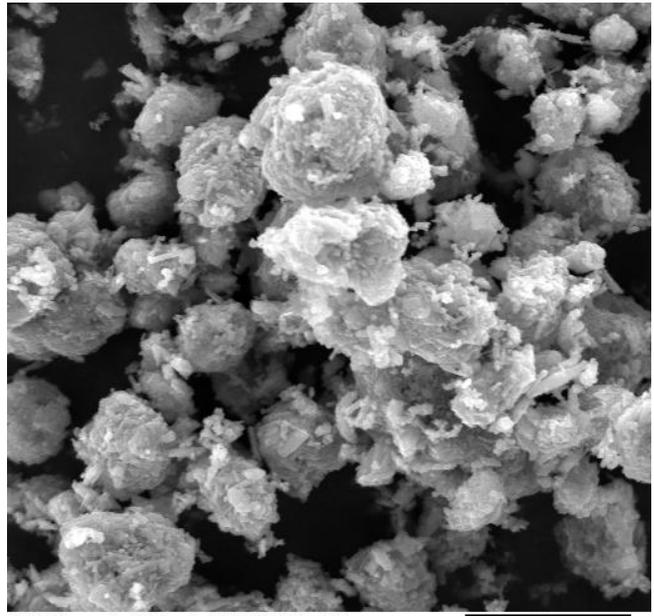


Foto 2-1: REM Abbildungen V1 – 1000- und 2000-fache Vergrößerung



APZ-Versuch 1-Staub SST-120°C (1k)

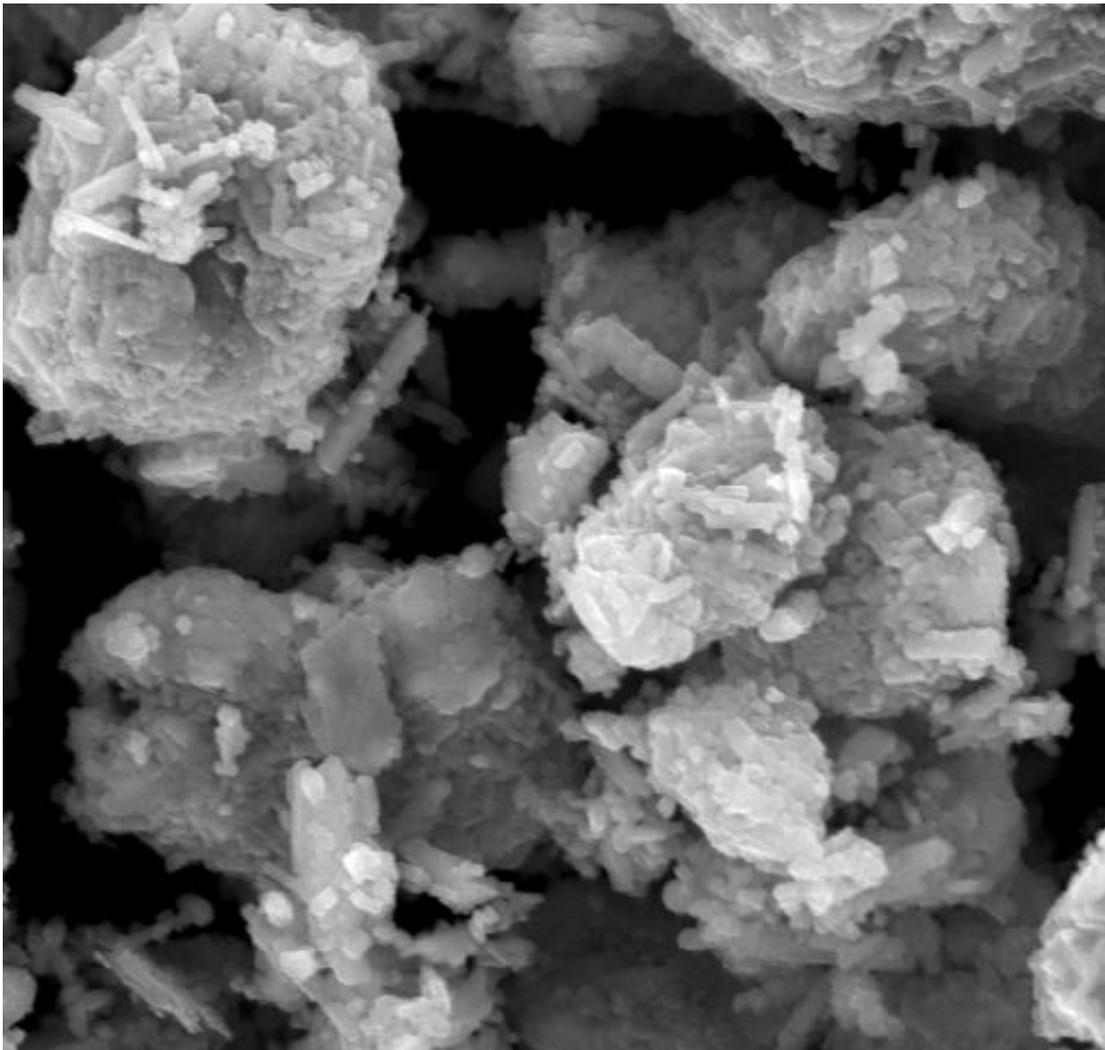
30µm



APZ-Versuch 1-Staub SST-120°C (2k)

10µm

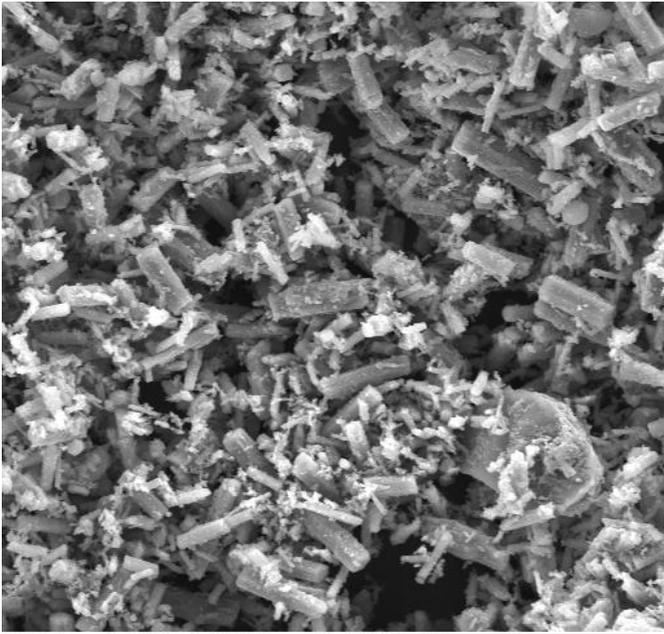
Foto 2-2: REM Abbildung V1 – 4000-fache Vergrößerung



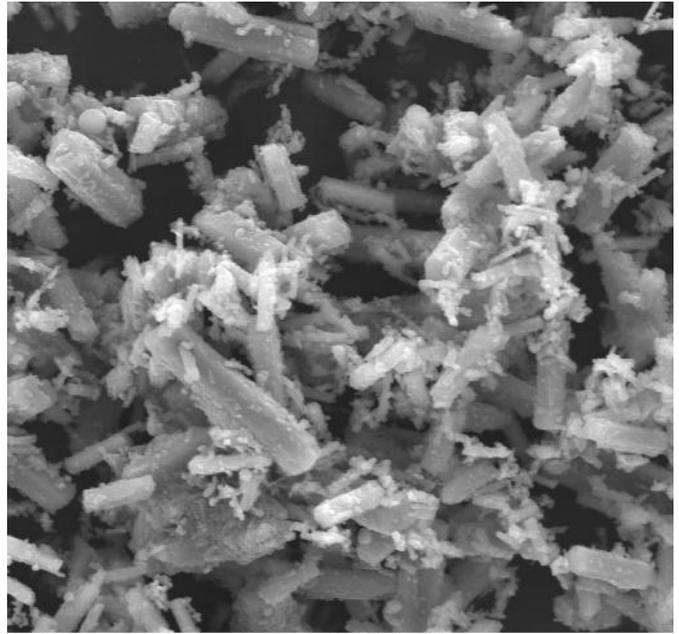
APZ-Versuch 1-Staub SST-120°C (4k)

3µm

Foto 2-3: REM Abbildungen V5 – 1000- und 2000-fache Vergrößerung

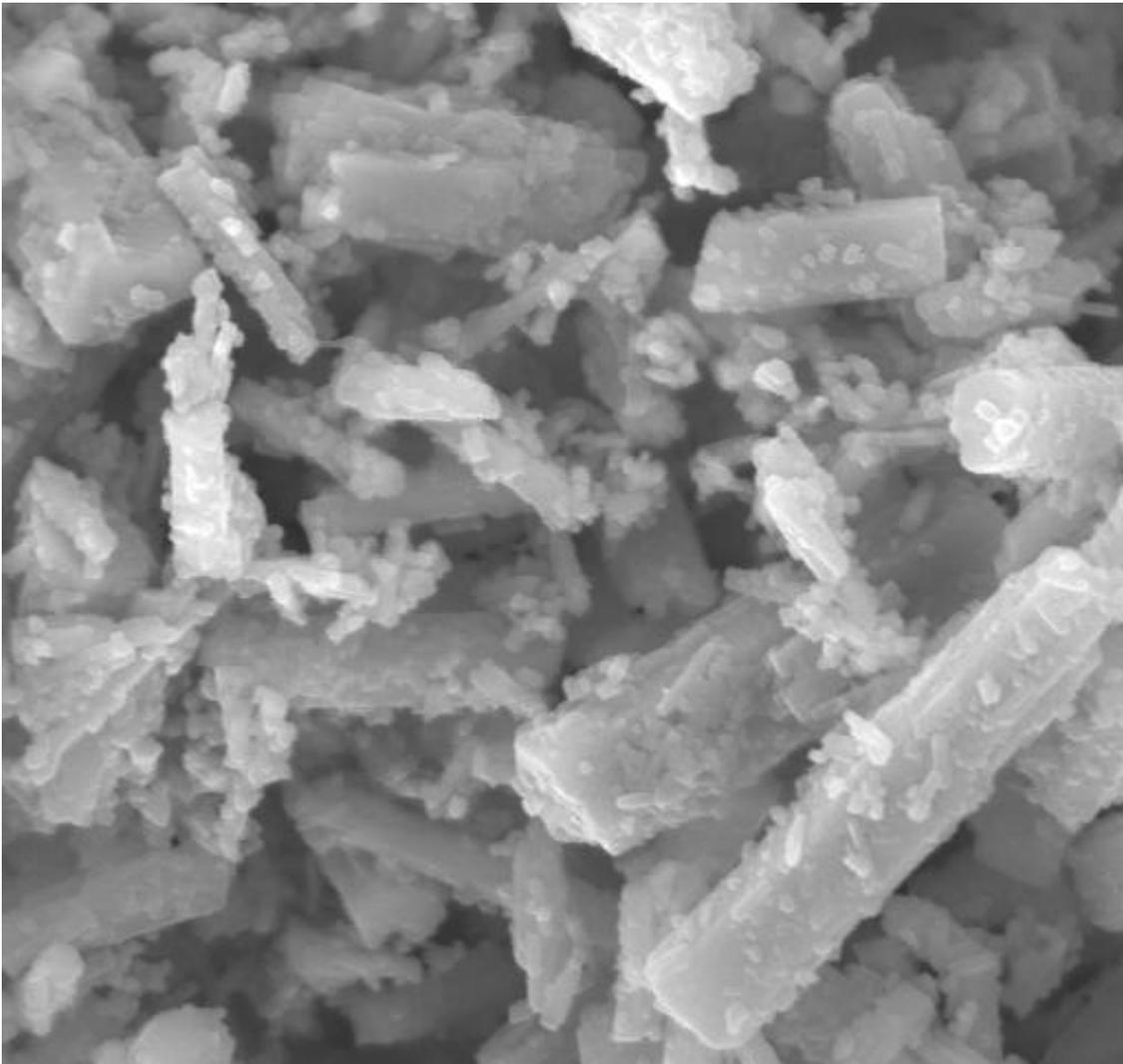


AP2-Versuch 5-Staub SST-Granulat-120°C (1k) 30µm



AP2-Versuch 5-Staub SST-Granulat-120°C (2k) 10µm

Foto 2-4: REM Abbildung V5 – 4000-fache Vergrößerung



AP2-Versuch 5-Staub SST-Granulat-120°C (4k)

3µm

Die REM-Abbildungen bestätigen die Partikelgrößenverteilungslinien von V1 und V6. Bei V1 sind sehr viele rundliche Körner mit Abmessungen zwischen 3 bis 10 μm und 20 bis 50 μm vorhanden.

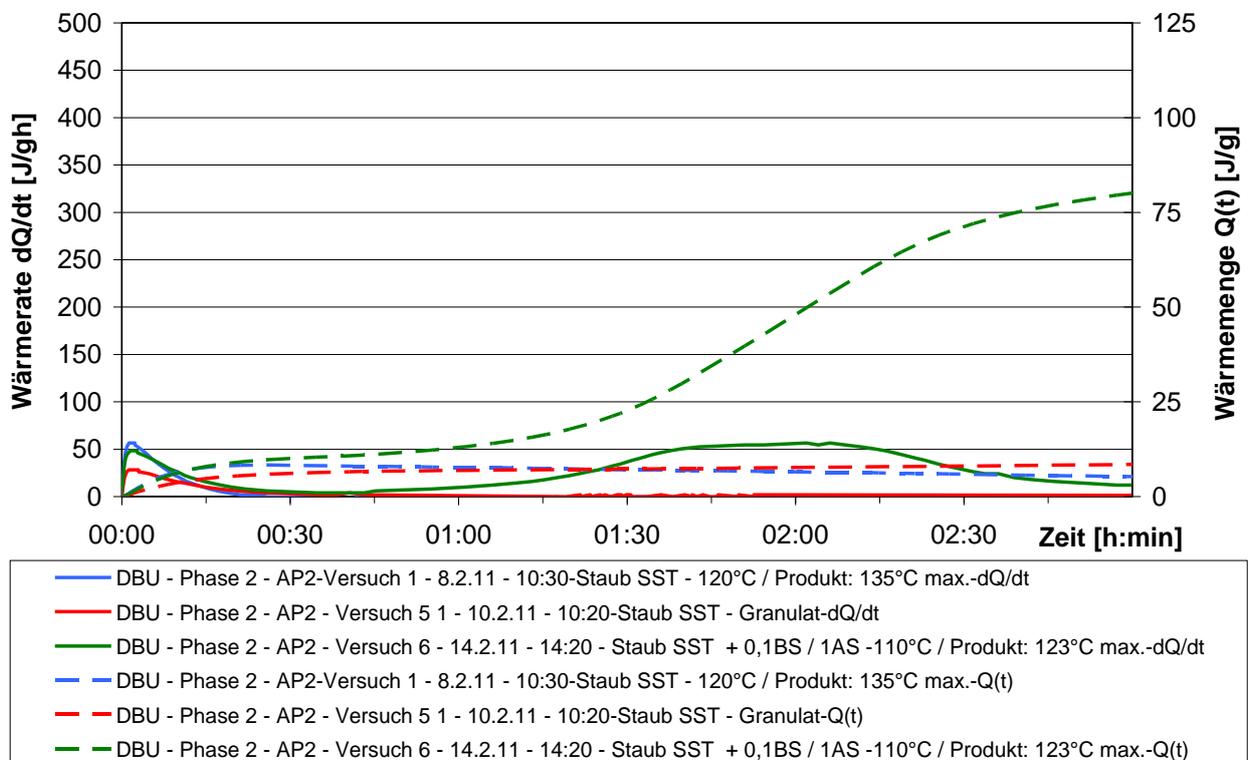
Bei 4000-facher Vergrößerung zeigt sich, dass diese rundlichen Körner aus dichten Agglomerationen stäbchenförmiger Kristalle von weniger als 1 μm bis zu 3 μm bestehen. Zwischen den V 1 und V6 ist kein nennenswerter Unterschied erkennbar.

Wesentlich größere und idiomorphe Einzelkristalle sind bei V5 zu erkennen. Hier liegen prismatische Kristalle mit l/d von typischerweise ca. 3 bis 5 und mit einer Länge von ca. 1 bis 15 μm vor.

Die Kristallisationsprodukte entsprechen in etwa denjenigen, die sich bei Sattdampfbehandlung mit den Presslingen ergeben, wobei der Anteil der nadelförmigen Kristalle reduziert ist. Die Maxima der Partikelgrößenverteilung bei 40 μm und höheren Korngrößen sind auch bei V5 durch Agglomerate der prismatischen Kristalle bedingt.

Die Untersuchungen der Staubschüttungen und Granulate zeigen, dass wohl nur bei Anwesenheit von ausreichend Feuchte eine echte Umkristallisation zu idiomorphen α -HH Kristallen möglich ist. Diese Bedingung ist bei den losen Schüttungen trotz Direktampfinjektion mit ca. 2,5 bis 5% Wasserdampf bezogen auf die Staubmenge nicht gegeben.

Abb. 2-3: Wärmeraten der Proben V1, V5 und V6



Die Rehydratationsgeschwindigkeit der Proben ist sehr gering. Die Proben V1 und V5 zeigen innerhalb des Messzeitraums von 3 Stunden keine nennenswerte Wärmerate, die gesamte Wärmemenge innerhalb dieser Zeit übersteigt nicht 10 J/g.

Nur V6 weist wohl aufgrund des beschleunigenden Zusatzes von Aluminumsulfat eine Wärmemenge von etwa 80 J/g nach 3 Stunden auf, wobei die maximale Wärmerate (Reaktionsmaximum) innerhalb von etwa 110 Minuten einsetzt.

Damit liegt eine ähnliche geringe Reaktivität vor, wie bei den gering gemahlten Satt-dampfproben (Abb. 1-3, AP1: Schlagnasenmühle 4 mm, Hammermühle 2 mm).

7.2.1 Versuche zur Einarbeitung in die Produktionsmischung

Das im Reaktor erzeugte Material wurde unter Produktionsbedingungen mit Anteilen 20%, 35% und 50% bezogen auf die Trockenstoffe in die Produktionsmischung eingearbeitet. Daraus wurden im Taktpressverfahren Platten mit einer Dicke von ca. 42 mm nach dem Pressen hergestellt, die nach Trocknung auf eine Dicke von 36 mm geschliffen wurden.

Tab. 2-3: Herstellung und Eigenschaften der im Taktpressverfahren zu Gipsfaserplatten verarbeiteten Mischungen mit Zusatz des Probenmaterials V1, V5 und V6

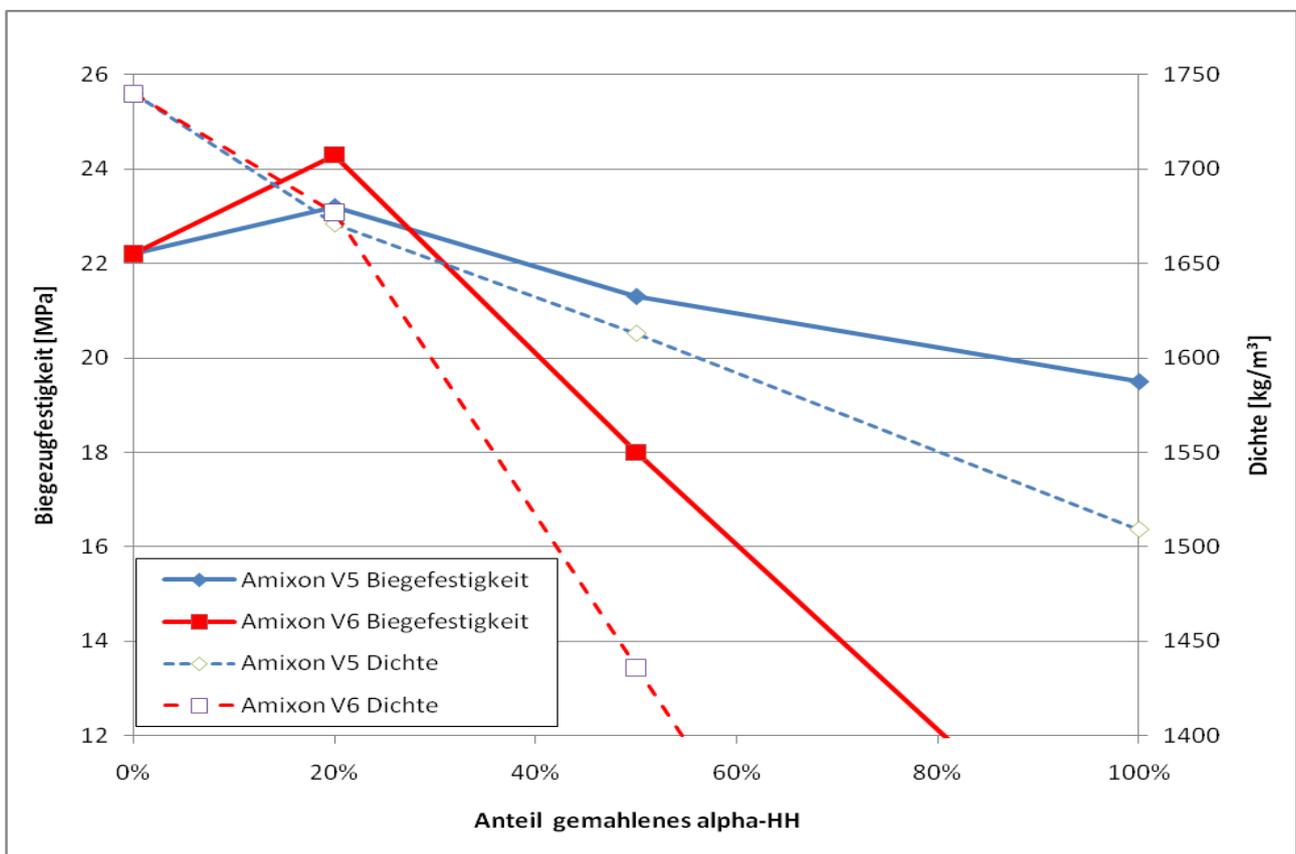
	Ez [s]	RB Mi- schung [min]	Ausgetr. Wasser [kg/ Gew.% db.]	Dichte [kg/m ³]	Kraft b. 2mm Biegung [N]	Bruchlast [N]
Referenz	100%	70	-	1465	-	100%
V1-20%	103%	87	4,35 / 19,8%	1394 =95%	4765	85%
V1-35%	167%	93	4,79 / 22,4%	1339 =91%	4232	84%
V1-50%	276%	102	6,70 / 30,3%	1231 =84%	3304	67%
V5-20%	119%	94	4,03 / 18,2%	1429 =98%	5021	94%
V5-35%	185%	88	4,32 / 20,2%	1387 =95%	4766	95%
V6-20%	140%	77	4,60 / 20,8%	1379 =94%	4698	93%
V6-35%	225%	82	5,43 / 25,4%	1294 =88%	3895	77%

Das in V5 erzeugte α -HH weist bei gleichen Anteilen in der Trockenmischung deutlich bessere Eigenschaften auf, wie die pulverförmigen Produkte aus V1 und V6. Dies betrifft die Dichte, die Bruchlast, die Biegesteifigkeit und die Menge des gebundenen Wassers. Nur bei V1 sind bei der Entwässerungszeit überraschenderweise schnellere Werte erzielt worden.

Die besseren Werte bei V5 sind auf Basis der analytischen Ergebnisse und der besseren Kristallisationsergebnisse zu erwarten gewesen.

Auffällig ist bei V5, dass das noch vorhandene grobe Granulat auch durch den Mischvorgang nicht weiter zerfällt und in der Platte sichtbar vorhanden ist. In den später hergestellten Laborprismen mit Anteilen von 20%, 50% und 100% ist dies gut erkennbar (Foto 2-5). Die Entwässerungsgeschwindigkeit ist bei 20% Anteil an V5 etwas langsamer als die der Referenzmischung, bei 35% signifikant langsamer. Die Minderung der Dichte und Festigkeit ist bei 20% und 35% noch im akzeptablen Bereich und durch andere Maßnahmen kompensierbar. Damit ist eine Einarbeitung von bis zu 35% in die Mischung aus Sicht der Produkteigenschaften machbar, aus Sicht der Produktivität jedoch unwirtschaftlich. Je nach Produkt, Dicke und Herstellverfahren ist auch durchaus die Einarbeitung größerer Mengen denkbar. Allerdings fallen die Werte im Vergleich zur Rückführung der Proben aus reinem Staub, die im Suspensionsverfahren hergestellt wurden, schlechter aus. Bei der Verarbeitung auf der Laborpresse ergeben sich durch die veränderten Herstellparameter im Vergleich zu den Produktionsbedingungen auf der Taktpresse differenzierte Ergebnisse. Auf der Laborpresse wurden das in den Versuchen 5 und 6 erzeugte Material zu 20%, 50% und 100% in die Trockenmischung eingearbeitet und zu Gipsfaserplatten der Dicke von ca. 32 bis 35 mm gepresst und auf ca. 30 mm nach dem Trocknen geschliffen.

Abb. 2-4: Biegezugfestigkeiten: Prismen aus den umgewandelten α -HH Staubschüttungen (V6) und Granulate (V5) bei Anteilen von 20%, 50% und 100% vom Bindemittel



Mit Zusatz des pulverförmigen Materials aus V6 ließ sich bei gleicher Einwaage wie bei den anderen Mischungen kein Pressling mit ca. 32-35 mm herstellen. Das bei diesen Einwaagen hergestellte Material war im oberen und unteren Bereich entwässert, in der Mitte matschig weich, und hatte stattdessen eine Dicke von ca. 48 mm. Dadurch stellte sich nach dem Schleifen eine Rohdichte von nur ca. 1040 kg/m³ bei nur 8,2 N/mm² ein. Das Produkt ist bei dieser Dicke selbst bei sehr langsamen Druckanstieg und langen Filtrationszeiten als nicht entwässerbar einzustufen.

Erst bei deutlich reduzierter Einwaage und Dicke lassen sich bei ausreichender Entwässerungszeit gute Festigkeiten einstellen.

Auch bei der Mischung mit 50% Zusatz von V6 sind durch Reduzierung der Dicke auf ca. 20 bis 25 mm deutliche Verbesserungen im monolithischen Pressverfahren zu erzielen.

Die Probe mit dem Zusatz des Materials aus V5 ist für alle Anteile vergleichbar bis nur geringfügig schlechter als die schonend, aber fein gemahlene Proben aus AP1 (Schlagnasenmühle 0,75 und 2 mm, bzw. Scheibenschwingmühle 700 U/min für 45s).

Foto 2-5: Prismen mit 20%, 50% und 100% Zusatz des zu α -HH umgewandelten Granulates aus V5



An den Ergebnissen zeigt sich, dass die Umkristallisation wichtig für die Einsetzbarkeit in den GFP Herstellprozess ist. Mit dem Staub ist dies nur möglich, wenn bei Schüttungen oder Presslingen ausreichend Feuchte im Produkt vorhanden ist. Die losen Schüttungen sind unter den in diesem AP gewählten Bedingungen dafür nicht geeignet.

Nur wenn durch den Granulierprozess ausreichend Feuchte in das Produkt eingebracht wurde, findet die gewünschte Umwandlung statt.

Abhängig von der zur Verfügung stehenden Entwässerungszeit und dem gewählten Produktionsverfahren können Gipsfaserplatten aus 100% recycelten Rohstoff (Schleifstaub) mit brauchbaren technischen Eigenschaften hergestellt werden. Im monolithischen Pressverfahren ist der Anteil der mit diesem Recyclingrohstoff einzuarbeitenden Menge abhängig von den Herstellbedingungen. Im Produktionsprozess in Dettelbach ist der Anteil wegen der ansonsten zu hohen Produktivitätseinbuße auf 20% begrenzt. .

7.3 Arbeitspaket 3: Lagerstabilität der α -HH Suspensionen

Die Untersuchungen zur Lagerstabilität der bereits umgewandelten Suspension soll zeigen wie lange die Halbhydratsuspension zu Lagerungszwecken oder im Fall einer Anlagenstörung im Reaktor oder nachfolgenden Behältern verbleiben kann ohne abzubinden. Das Ausgangsmaterial dieses Versuches wurde im Reaktor in Dettelbach hergestellt. Dafür wurde eine brauchwasserhaltige Suspension mit einer Mischung aus 50 % Staub SST und 50 % REA-SAP mit Zusatz von 0,1 % Bernsteinsäure bei 125°C für 30 Minuten zu α -HH umgewandelt.

Aus der so erzeugten heißen α -HH Suspension wurde insgesamt etwa 4 kg trockenes α -HH erzeugt (übliches Vorgehen wie in der Durchführung beschrieben: mit Spiritus und abschließend mit Aceton filtriert und anschließend getrocknet).

Das erzeugte pulverförmige α -HH wurde im F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde in Weimar entsprechend der im Kapitel Durchführung beschriebenen Versuchsbeschreibung bei verschiedenen Temperaturen vorgelagert und zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommen.

Dabei lagen die Suspensionstemperaturen zwischen 65 °C und 95°C, die Haltezeiten zwischen 2 Minuten und 900 Minuten.

Die Glühverluste der getrockneten Suspensionen nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten sind in Tab. 3-1 aufgeführt.

Dabei ist ersichtlich, dass die Suspensionen aus Wasser und α -HH bei Temperaturen von 85°C bis 95°C mindestens 15 Stunden gelagert werden kann, ohne dass es zum Abbinden der Suspension kommt.

Der Glühverlust dieser Proben bleibt im Verlauf der Lagerung konstant.

Eine Nachprüfung bei 85°C ergab, dass die Suspension sogar 3 Tage gelagert werden kann, ohne dass eine Umwandlung oder ein Ansteifen der Suspension erfolgt.

Diese Probe wies jedoch mit 9,7% als einzige Probe einen Glühverlust von weniger als 10% auf, was jedoch möglicherweise auf Bildung von Anhydrit hindeutet.

Bei 80°C ist die Stabilität nur bis zu 5 Stunden gesichert, bei 75°C ist noch eine sichere Lagerung bis zu 90 Minuten möglich, nach 240 Minuten ist die Suspension jedoch bereits angesteift.

Unter Verwendung einer Suspensionstemperatur von 65°C ist das Wasser - α -HH Gemisch schon vor Ablauf von 90 Minuten fest.

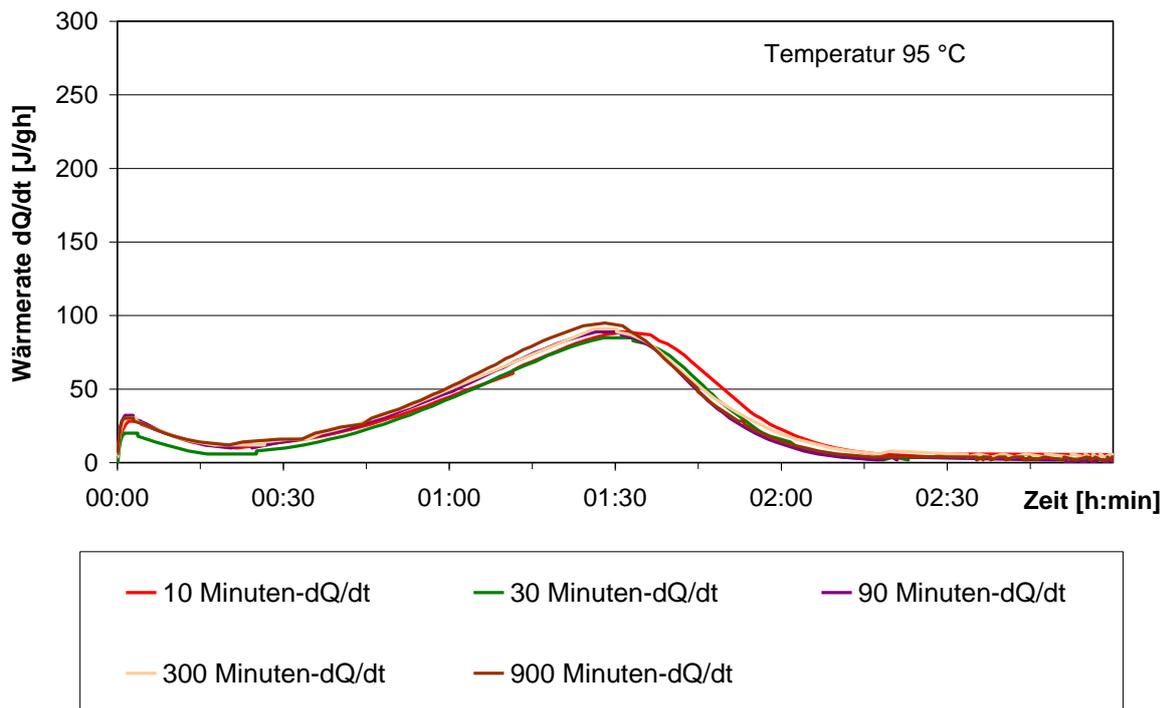
Tab. 3-2 Glühverluste der getrockneten Suspensionen nach Lagerung bei verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten

	Tara	Tara+Probe	Tara+Pr. 350°C	Glühverlust [%]
Referenz	15,38	16,90	16,75	10,1
95 °C				
10 min	15,38	16,49	16,37	10,3
30 min	16,26	17,27	17,17	10,0
90 min	14,03	15,02	14,92	10,1
300 min	15,04	16,05	15,95	10,2
900 min	15,44	16,62	16,50	10,0
85 °C				
10 min	15,04	16,02	15,92	10,0
30 min	15,44	16,28	16,20	10,0
90 min	16,26	17,25	17,15	10,0
900 min	14,03	14,83	14,75	10,0
4320 min	15,37	16,65	16,52	9,7
80 °C				
60 min	15,48	16,53	16,43	10,0
120 min	14,03	15,08	14,97	10,0
300 min	16,31	17,59	17,46	10,2
600 min	16,98	18,00	17,80	18,6
75 °C				
10 min	15,38	16,47	16,35	10,2
30 min	15,44	16,72	16,59	10,2
90 min	16,58	17,77	17,65	10,1
>240 min fest	14,03	15,07	14,85	21,5
65 °C				
10 min	17,21	18,20	18,10	10,4
30 min	16,26	17,26	17,16	10,3
90 min (fest)	15,04	16,19	15,94	21,7

Ergänzend erfolgte eine DCA-Untersuchung der bei 95 °C gelagerten Proben. Dabei bestätigt sich die anhand des Glühverlustes erläuterte Stabilität der Suspension bei 95 °C und 10 bis 900 Minuten Haltedauer, Abb. 3-1.

Demnach beeinflusst eine Lagerungsdauer zwischen 10 und 900 Minuten bei 95°C nicht die Reaktivität der Probe.

Abb. 3-1 Verlauf der Wärmeentwicklungsrate der getrockneten Suspensionen nach Lagerung bei 95 °C und verschiedenen Haltezeiten (1g Pulver, 2g Wasser)



Damit ist die Lagerung der zu α -HH umgewandelten Suspensionen bei 85 bis 95°C über mindestens 15 Stunden als unkritisch anzusehen. Aus Sicht der Lagerstabilität ist sogar eine 3-tägige Lagerung bei 85°C als unkritisch anzusehen.

Die Suspension übersteht damit in heizbaren Vorratsbehältern auch längere Stillstände. Störungsbedingte Produktionsstillstände sollten damit bei entsprechender Prozessführung sicher zu überbrücken sein.

7.4 Arbeitspaket 4: Vorlagerung der Staubsuspensionen in Wasser

Die Vorlagerung von unbehandeltem Schleifstaub in Wasser soll zeigen, ob sich eine Umwandlung des HH in DH einstellt und in wie weit sich die spezifische Oberfläche der Partikel verringern lässt, zu Ungunsten des Prozesses der Keimbildung bzw. der Keimbildungshäufigkeit.

Dieses Anliegen resultiert aus der sehr geringen Kristallgröße, welche sich unter Verwendung von reinem Schleifstaub einstellt und Probleme in der Filtrierbarkeit verursacht.

Die vorangegangenen Untersuchungen in der Phase 1 des Projektes zeigten einen positiven Einfluss der Vorlagerung auf die Eigenschaften der Suspension.

Aus diesem Grund wurde im Arbeitspaket 4 die Änderung der BET-Oberfläche und des Phasenbestandes des Schleifstaubes in Abhängigkeit von Temperatur und Haltedauer für Frischwasser und Brauchwasser untersucht.

Dabei wurden, entsprechend den in der Praxis durch Haltezeit und Mischverhältnis von Staub und REA-Gips entstehenden Bedingungen, Temperaturen zwischen 20 °C und 80 °C sowie Haltezeiten von 2 Minuten bis 120 Minuten gewählt.

Der Versuchsablauf erfolgte analog zu dem im AP 3 beschriebenen Vorgehen.

Tab. 4-1 zeigt, dass der Phasenbestand kaum durch die Vorlagerungsdauer bestimmt wird. Der im Staub enthaltene Halbhydratgehalt von ca. 17% setzt sich innerhalb der ersten 2 Minuten zu Dihydrat um.

Im weiteren Verlauf nimmt der geringe Anteil an Anhydrit noch leicht ab, der Restgehalt an Halbhydrat bleibt konstant. Letztes lässt vermuten, dass dieser Anteil im Bereich der Ungenauigkeit der Methode liegt, da es sich hier nicht um reines Bindemittel handelt, sondern um mechanisch stark beanspruchten und mit Faserrückständen verunreinigten Staub.

Der Einfluss des Brauchwassers ist im Vergleich zum Frischwasser ebenfalls gering.

Tab. 4-1: Phasenzusammensetzung der getrockneten Suspensionen in Abhängigkeit von Temperatur und Vorlagerungsdauer sowie der Wasserqualität (RBA)

20°C	2 min	10 min	30 min	120 min
Gips [M.-%]	93,9	94,1	94,6	96,1
Bassanit [M.-%]	1,3	1,4	1,4	1,4
Anhydrit [M.-%]	4,8	4,5	4,1	2,4
50°C	2 min	10 min	30 min	120 min
Gips [M.-%]	92,9	93,2	93,2	93,4
Bassanit [M.-%]	1,8	1,8	1,8	1,7
Anhydrit [M.-%]	5,3	5,0	5,0	4,9
80°C	2 min	10 min	30 min	120 min
Gips [M.-%]	92,8	92,8	92,7	92,9
Bassanit [M.-%]	1,8	1,8	1,8	1,8
Anhydrit [M.-%]	5,3	5,4	5,4	5,3
20°C Brauchwasser	2 min	10 min		
Gips	94,7	94,2		
Bassanit	1,3	1,6		
Anhydrit	4,0	4,3		
50°C Brauchwasser		10 min	30 min	
Gips		93,3	94,1	
Bassanit		1,6	1,7	
Anhydrit		4,6	4,8	
80°C Brauchwasser		10 min	30 min	
Gips		93,4	93,2	
Bassanit		1,7	1,7	
Anhydrit		4,9	5,1	

Die BET-Werte in Tabelle 4-2 zeigen die Änderung der spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit der Vorlagerungsbedingungen. Die BET-Oberfläche lässt sich durch ein kurzes Durchfeuchten des Schleifstaubes (Probe mit Bezeichnung vorgehässt) und anschließendes Abstoppen und Trocknen signifikant verringern.

Wird der Schleifstaub jedoch mit einer deutlich höheren Menge an Wasser vermischt, so dass eine Suspension entsteht, erhöht sich die BET-Oberfläche zunächst deutlich, baut sich dann mit zunehmender Vorlagerungszeit in der Suspension weiter ab, erreicht aber auch nach 120 Minuten Lagerungszeit in der Suspension noch nicht ganz die Werte die der nur vorgehästeten Staubprobe.

Der Einfluss der Wassertemperatur zwischen 20°C und 80°C wirkt sich nicht signifikant auf die Oberfläche aus.

Ein Unterschied zwischen der Lagerung in Frisch- und Brauchwasser ist bei 20°C nicht vorhanden, wohingegen eine Lagerung im Brauchwasser bei 50°C und 80°C eine Reduzierung der BET-Oberfläche zu bewirken scheint.

Tab. 4-2: BET-Oberflächen [m²/g] der getrockneten Suspensionen in Abhängigkeit von Temperatur und Vorlagerungsdauer sowie der Wasserqualität

	Trocken	vorgehässt				
Referenz Frischwasser	5,6	4,4				
Referenz Brauchwasser	5,6	4,2				
20°C			2 min	10 min	30 min	120 min
Frischwasser			7,3	-	6,9	5,0
Brauchwasser				7,1	7,0	
50°C						
Frischwasser			7,5	7,3	6,9	6,3
Brauchwasser				6,5	6,2	
80°C						
Frischwasser			7,6	6,7	7,0	5,9
Brauchwasser				6,3	6,0	

Der Anstieg der BET-Oberfläche gegenüber der trockenen Staubprobe stellt sich unter allen untersuchten Bedingungen in der Suspension ein und hat seine Ursache vermutlich in einer Zerfallsreaktion der Partikel.

Solch eine hygro-mechanische Instabilität ist bisher nur von Betahalbhydratpartikel bekannt [Abd03], [Sta01]. Bei der Herstellung von Stuckgips kommt es während des Brennprozesses zur Phasenumwandlung von Dihydrat zu Halbhydrat, welche mit einer Struktur- und Dichteänderung sowie der Freisetzung von Wasserdampf verbunden ist. Diese Wasserdampffreisetzung erfolgt teilweise explosionsartig und führt zu mechanischen Defekten wie Rissen und Kratern im Korn. Stuckgipspartikel mit derartig bedingten Spannungen zerfallen mehr oder minder leicht beim Kontakt mit Wasser [Sta01]. Die mechanische Bearbeitung der Gipsfaserplatten und die Temperaturbeanspruchung im Trockner können ebenfalls zu mechanischen Defekten der Staubpartikel führen, weiterhin liegt ein Anteil von > 17% an HH im Staub vor. Eine hygro-mechanische Instabilität des Schleifstaubes als Erklärung dieser plötzlichen Vergrößerung der Oberfläche ist daher wahrscheinlich.

Im weiteren Verlauf verringert sich die spezifische Oberfläche mit zunehmender Vorlagezeitdauer. Dieser Abfall der BET-Oberfläche wird mit dem Abbau der Oberflächenspannungen in Verbindung gebracht und führt zu den in vorrangegangenen Untersuchungen beobachteten positiven Effekten, wie Reduzierung der Oberfläche des entstehenden α -HH und beschleunigter Filtrierbarkeit im Herstellungsprozess der Gipsfaserplatte.

Alternativ ist der Einsatz von höheren Mengen an Recyclingmaterial möglich, da weniger REA-Gips zugesetzt werden muss.

7.5 Arbeitspaket 5: Einfluss von Brauchwasser

In diesem Arbeitspaket wird der Einfluss von Brauchwasser im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser auf die Kristallisation und die für eine gewünschte Kristallausbildung erforderlichen Additive und deren Einfluss auf die Festigkeit und Filtrationseigenschaften der daraus hergestellten Gipsfasermischung untersucht werden.

Dafür wird eine Suspension bestehend aus 50% Staub und 50% REA-Gips mit unterschiedlicher Additivierung und bei unterschiedlichen Temperaturen im Reaktor behandelt und zu α -HH umgewandelt. Soweit im Text nichts anderes erwähnt wurde, beträgt die Vorlagerungszeit in den Brauchwassersuspensionen immer 30 Minuten.

7.5.1 Brauchwassersuspensionen ohne Zusatz

Tabelle 5-1 und die Fotos 5-1 und 5-2 zeigen den deutlichen Unterschied der in Frisch- und Brauchwasser bei 125°C ohne Zusatzstoffe hergestellten Suspensionen

Tab. 5-1: α -HH aus Suspensionen aus 50% Staub und 50% Stk-REA-Gips Proben mit FW /Dbu11/ und mit BW ohne Zusatzstoffe: Verlauf des Kristallwassers nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C. Spez. Oberfläche n. Blaine und Kristallisation nach vollständiger Umwandlung

	Probe mit Frischwasser	Probe mit Brauchwasser
KW [%wb] n. 0 Minuten	10,9	10,5
KW [%wb] n. 10 Minuten	6,4	8,5
KW [%wb] n. 20 Minuten	6,3	6,4
KW [%wb] n. 30 Minuten	6,1	6,1
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	19920	9520
Kristallisation	Nadelförmig	Prismen und Nadeln
Kristalle L/D	Nadeln: 15 (10 bis 40)	Viel Prismen 6 (3 bis 8) Wenig Nadeln 15
Kristalllängen typisch	10 μ m (3 bis 30)	Prismen: 14 μ m (9 bis 18) Nadeln: 6 μ m (1 bis 10)

Die Umwandlungsgeschwindigkeit zu α -HH ist ohne Zusatzstoffe mit Frisch- und Brauchwasser sehr ähnlich, die spezifische Oberfläche nach Blaine ist bei Verwendung von Brauchwasser in etwa halbiert.

Foto 5-1: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Frischwassersuspension ohne Zusatz nach 60 minütiger Behandlungszeit bei 125°C

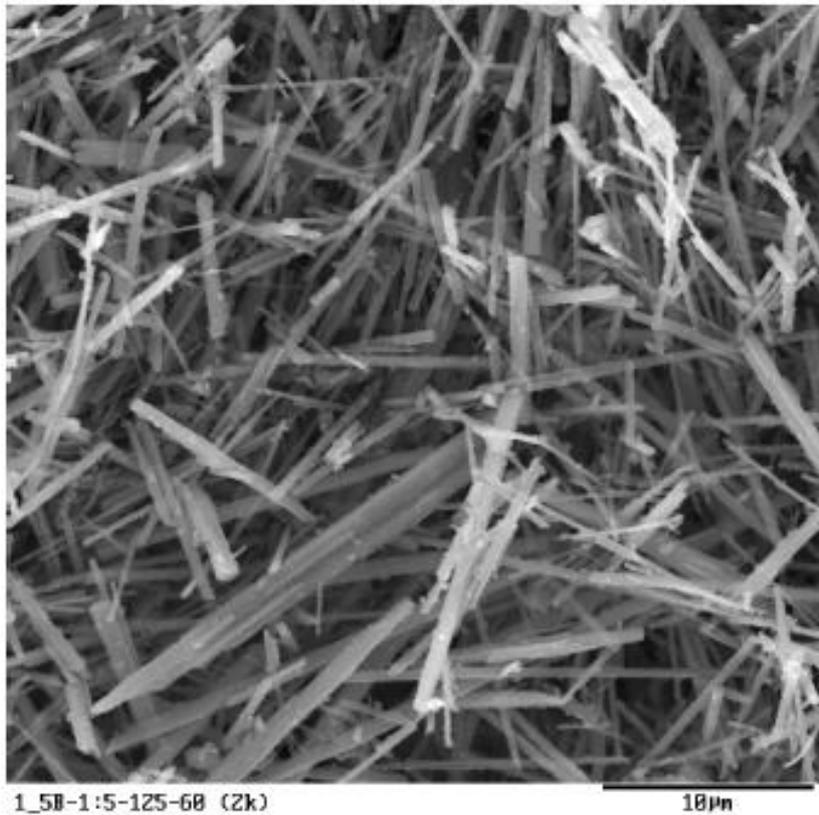
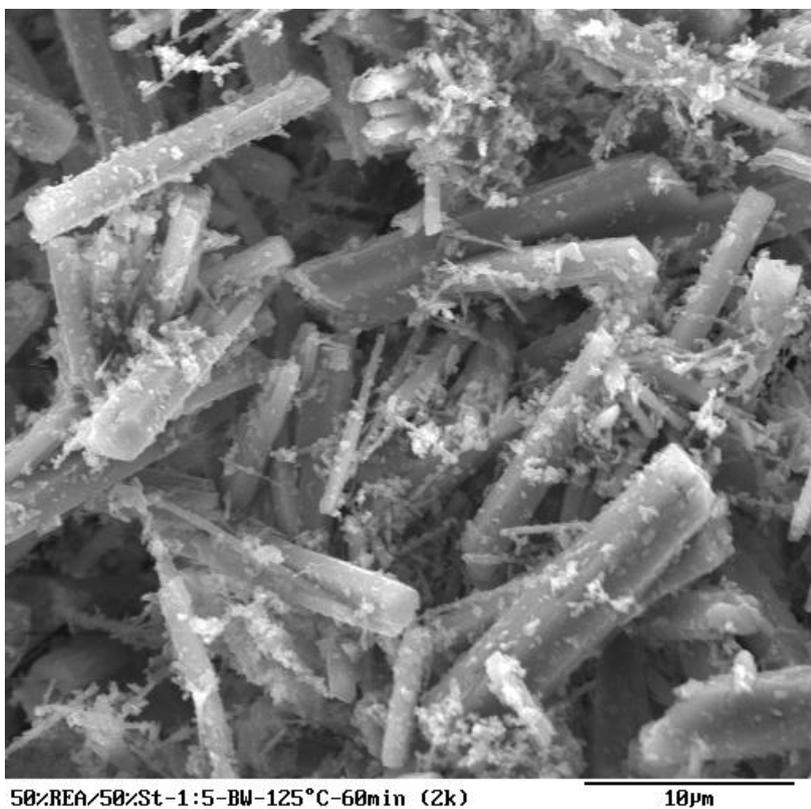


Foto 5-2: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Gipsfaser-Brauchwassersuspension ohne Zusatz nach 60 minütiger Behandlungszeit bei 125°C



Die Produkte kristallisieren jedoch sehr unterschiedlich. Mit Frischwasser entstehen nur nadelförmige Produkte, mit Brauchwasser entstehen vor allem prismatische Kristalle mit deutlich reduzierten L/D (siehe Foto 5-1 und 5-2). Das Produkt mit Brauchwasser weist eine ähnliche Kristallisation wie ein α -HH aus den gleichen Rohstoffen, aber mit 0,03% BS in einer Frischwassersuspension auf [Dbu11].

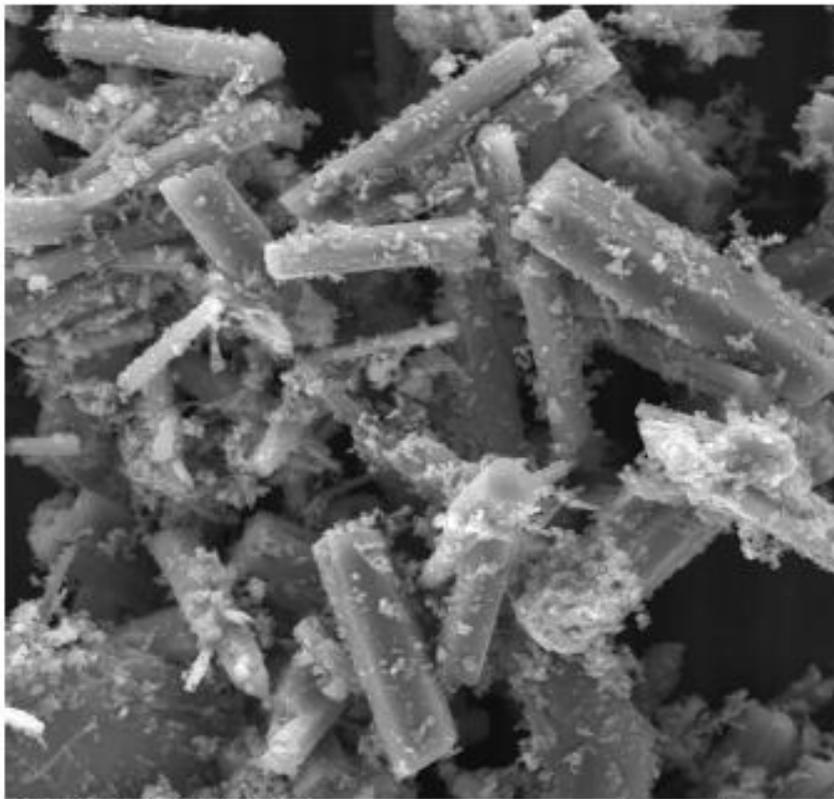
7.5.2 Variation des Bernsteinsäurezusatzes der Brauchwassersuspensionen

Tab. 5-2: α -HH aus Suspensionen aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips mit BW und variierenden BS-Zugaben: Verlauf des Kristallwassers nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C. Spez. Oberfläche n. Blaine und Kristallisation nach vollständiger Umwandlung

	0% BS	0,03% BS	0,065% BS	0,1% BS
KW [%wb] n. 0 Minuten	10,5	9,3	8,8	10,0
KW [%wb] n. 10 Minuten	8,5	7,7	6,3	-
KW [%wb] n. 20 Minuten	6,4	6,3	6,3	6,7
KW [%wb] n. 30 Minuten	6,1	6,2	5,9	-
KW [%wb] n. 40 Minuten	6,0	6,3	6,0	5,9
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	9520	8470	8790	5990
Kristallisation	Viel Prismen wenig Nadeln	Prismen und weniger Nadeln als b. 0% BS	Prismen weniger Nadeln u. mehr Feinanteil als b.0,03% BS	Prismen, keine Nadeln
Kristalle L/D	Prismen 6 (3 bis 8)	Prismen 5 (3 bis 7)	Prismen 4 (3 bis 5)	Prismen 2 (1 bis 4)
Kristalllängen typisch	Prismen: 14 μ m (9 bis 18)	Prismen: 12 μ m (7 bis 18)	Prismen: 12 μ m (6 bis 15)	Prismen: 8 μ m (4 bis 18)

Die Umwandlungsgeschwindigkeit aller Proben zu α -HH ist sehr ähnlich. Nach 20 Minuten ist die Umwandlung bei allen Proben weit fortgeschritten, nach etwa 30 Minuten ist die Umwandlung abgeschlossen.

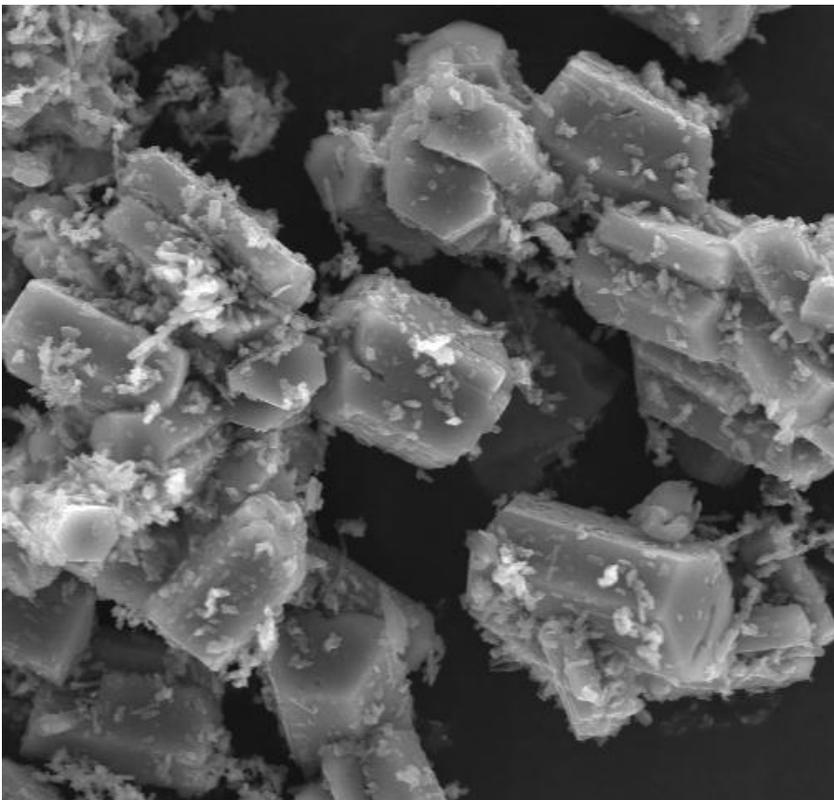
Foto 5-3: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Frischwassersuspension mit 0,1% BS nach 10 minütiger Behandlungszeit bei 125°C



1_5F-0,1%BS-125-10 (2k)

10µm

Foto 5-4: α -HH aus 50% SST und 50% Stk-REA-Gips in einer Brauchwassersuspension mit 0,1% BS nach 40 minütiger Behandlungszeit bei 125°C



50%REA/50%St-1:1-0,1BS-BW-125°C-40min (2k)

10µm

Mit zunehmendem BS-Zusatz reduziert sich das L/D, die Änderung zwischen 0,065% BS und 0,1% BS ist am signifikantesten. Dies betrifft auch die Änderung der spezifischen Oberfläche. Die Probe mit 0,1% BS wurde etwa 4 Wochen früher hergestellt, die Proben mit 0 bis 0,065% BS innerhalb von 3 Tagen. Ob hier ein kritischer Bernsteinsäurezusatz entscheidend ist, oder ob eventuell Schwankungen der Brauchwasserinhaltsstoffe vorgelegen haben, ist unklar. Die Probe mit 0,065% BS und Brauchwasser entspricht visuell etwa derjenigen einer Probe mit 0,1% BS und Frischwasser.

In den Fotos 5-3 und 5-4 ist noch einmal der signifikante Unterschied des L/D zwischen Proben mit Frisch- und Brauchwasser zu sehen, hier bei Zusatz von 0,1% BS.

7.5.3 Einfluss der Umwandlungstemperatur bei Zusatz von 0,1% BS

Die Umwandlung der Mischung aus 50% REA-Gips und 50% SST mit Zusatz von 0,1% BS in einer BW-Suspension wurde bei 3 verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Tab. 5-3: α -HH hergestellt in einer BW-Suspensionen aus 50% SST und 50% REA-Gips mit 0,1% BS-Zusatz. Behandlung bei 115°C, 125°C und 135°C

	0,1% BS -115°C	0,1% BS -125°C	0,1% BS -135°C
Umwandlung abgeschlossen nach	240 Minuten	30 Minuten	10 Minuten
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	5500	5990	8520
Kristalle L/D	Prismen 2 (1 bis 3)	Prismen 2 (1 bis 4)	Prismen 2 (1 bis 4)
Kristalllängen typisch	11 µm (4 bis 18)	8 µm (4 bis 18)	7 µm (4 bis 12)

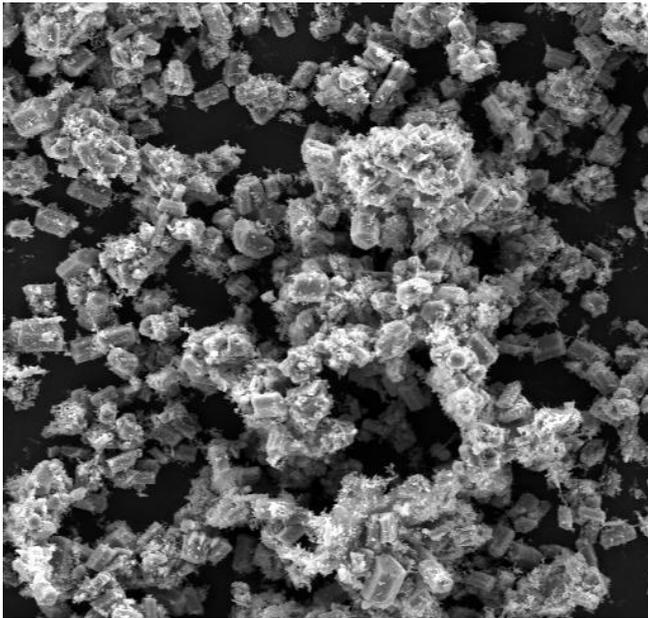
Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist erheblich von der Temperatur abhängig.

Der Unterschied der Blaine-Werte ist deutlich, je langsamer die Umwandlung erfolgt, desto niedriger ist die spezifische Oberfläche.

Der Unterschied des L/D der prismatischen Kristalle fällt dagegen gering aus.

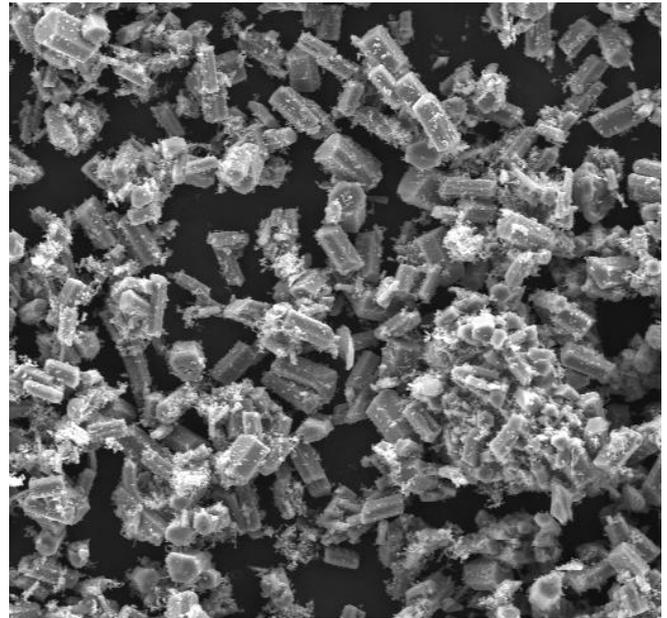
Bei gleichem L/D ist die typische Länge der prismatischen Kristalle mit abnehmender Umwandlungsgeschwindigkeit etwas größer (Foto 5-5). Der Anteil des schlecht kristallisierten Feinanteils, der die prismatischen Kristalle häufig behaftet, ist bei den Proben mit geringerer Temperatur im Vergleich zur höchsten Temperatur reduziert, die Kopfflächen der Kristalle besser ausgebildet (Foto 5-6). Dies zusammen ist vermutlich auch die Ursache für die Unterschiede in der spezifischen Oberfläche.

Foto 5-5: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 10 Min bei 135°C (links) und nach 240 Minuten bei 115°C (rechts): REM



50%REA/50%St-1:1-0,1BS-BW-135°C-30min (0,5k)

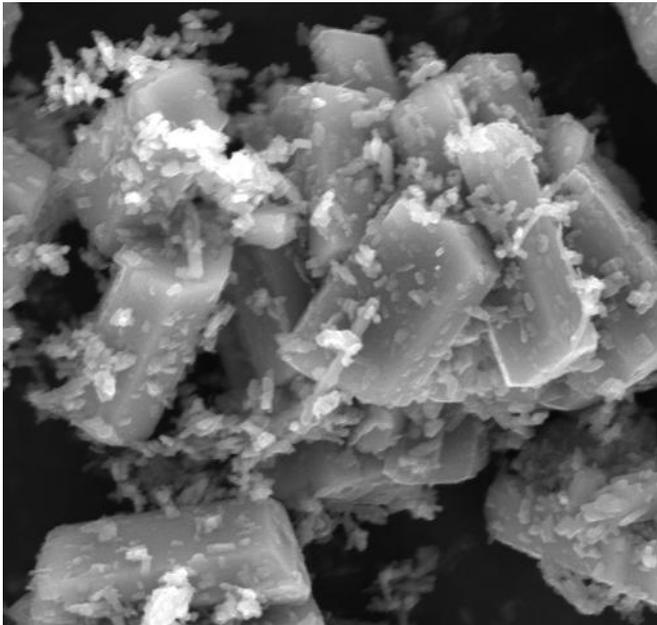
30µm



50%REA/50%St-1:1-0,1BS-BW-115°C-4h (0,5k)

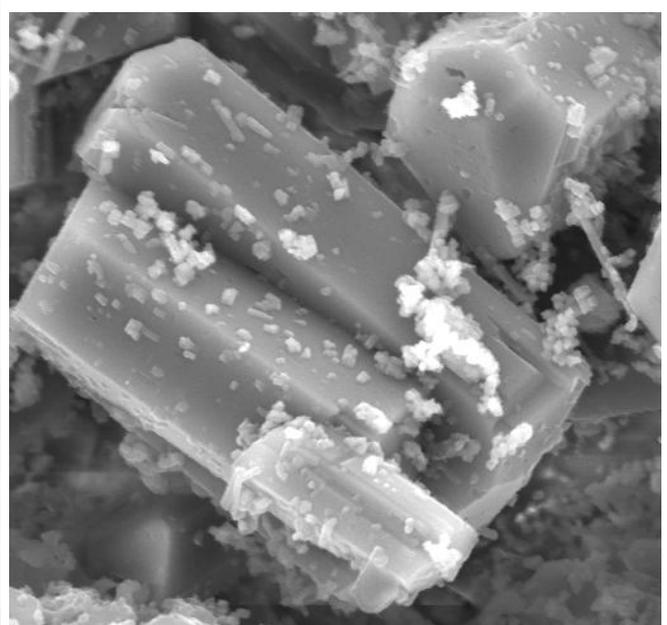
30µm

Foto 5-6: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 10 Min bei 135°C (links) und nach 240 Minuten bei 115°C (rechts): REM 4000 x



50%REA/50%St-1:1-0,1BS-BW-135°C-30min (4k)

3µm



50%REA/50%St-1:1-0,1BS-BW-115°C-4h (4k)

3µm

Alle Untersuchungen im Arbeitspaket 5 bis hier wurden mit Steinkohlen-REA Gips durchgeführt. Für die weiteren Untersuchungen wurde auf den Braunkohlen-REA Gips umgestellt, der auch als Ersatz REA-Gips in vorhergehenden Untersuchungen verwendet wurde und mit dem Staub sehr vergleichbare Kristallisationsergebnisse gebracht hat wie der Steinkohlen REA-Gips.

7.5.4 Zusatz sulfatischer Salze zu Brauchwassersuspensionen mit 0,03% Bernsteinsäure

In weiteren Untersuchungen wurde der Suspension aus 50% Staub und 50% REA-Gips bei Zusatz von 0,03% BS ein sulfatischer Zusatz zur Beschleunigung der Reaktion und zur Beeinflussung des Kristallhabitus zugesetzt. Hier wurden Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat jeweils in 2 unterschiedlichen Dosierungen verwendet.

Tab. 5-4: Verlauf des Kristallwassers der Brauchwassersuspensionen aus 50% Staub und 50% REA-Gips mit 0,03% BS-Zusatz und 0,3 bzw. 1% sulfatischen Zusatz nach unterschiedlicher Haltezeit bei 125°C und REM sowie spez. Oberfläche nach Blaine nach vollständiger Umwandlung

	0,03% BS 0,3% AS	0,03% BS 1% AS	0,03% BS 0,3% KS	0,03% BS 1% KS
KW [%wb] n. 0 Minuten	7,5	5,9	7,5	7,7
KW [%wb] n. 10 Minuten	6,2	6,0	5,8	5,7
KW [%wb] n. 20 Minuten	6,1	6,0	5,8	5,7
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	8370	8320	7030	8040
Kristalle L/D	Prismen 5 (3 bis 7)	Prismen 6 (5 bis 7)	Prismen 3 (2 bis 4)	Prismen 4 (3 bis 5)
Kristalllängen typisch	Prismen: 13 µm (8 bis 20)	Prismen: 15 µm (6 bis 20)	10 µm (7 bis 14)	12 µm (8 bis 16)

Bei allen Proben mit den sulfatischen Zusätzen ist die Umwandlung nach etwa 10 Minuten abgeschlossen, was eine etwa 10 minütige Verkürzung gegenüber der Probe ohne sulfatischen Zusatz bedeutet (Tab. 5-2). Bei der Probe mit Zusatz von 1% AS ist die Umwandlung sogar unmittelbar nach Erreichen der Zieltemperatur von 125°C abgeschlossen.

Foto 5-7: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,03% BS und 0,3% AS (links) sowie 0,03% BS und 1% AS (rechts) n. 10 Min b. 125°C

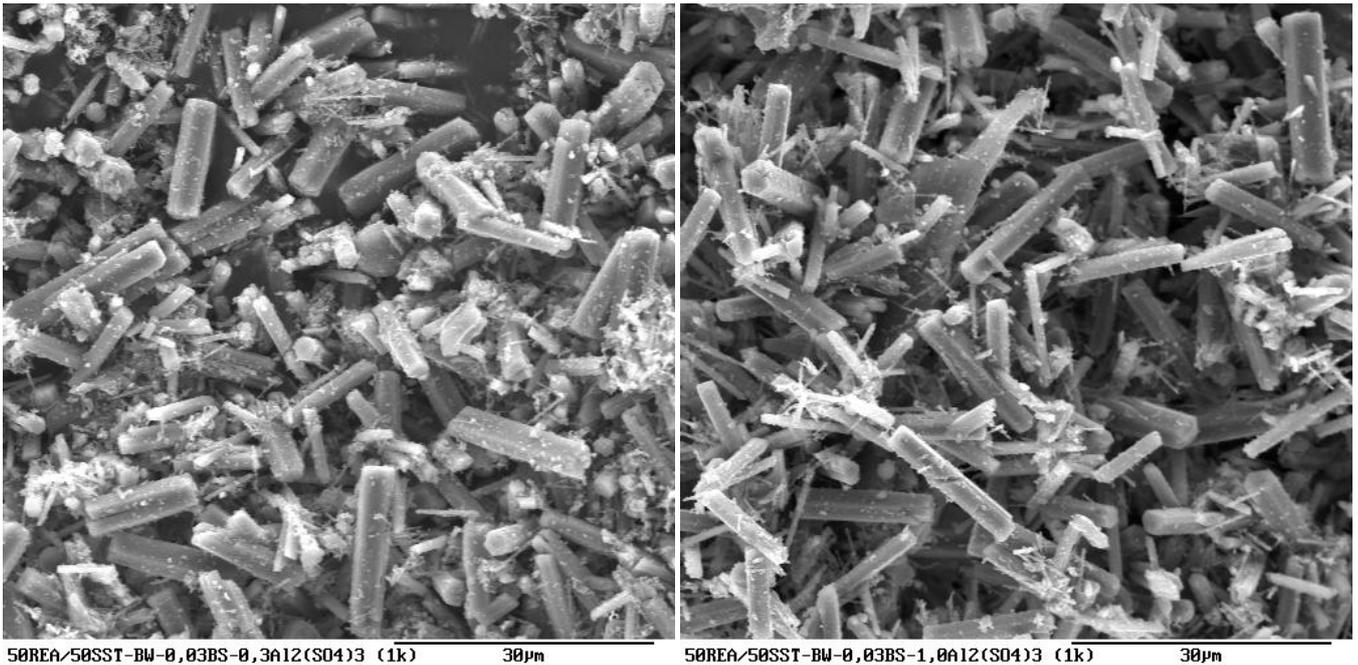
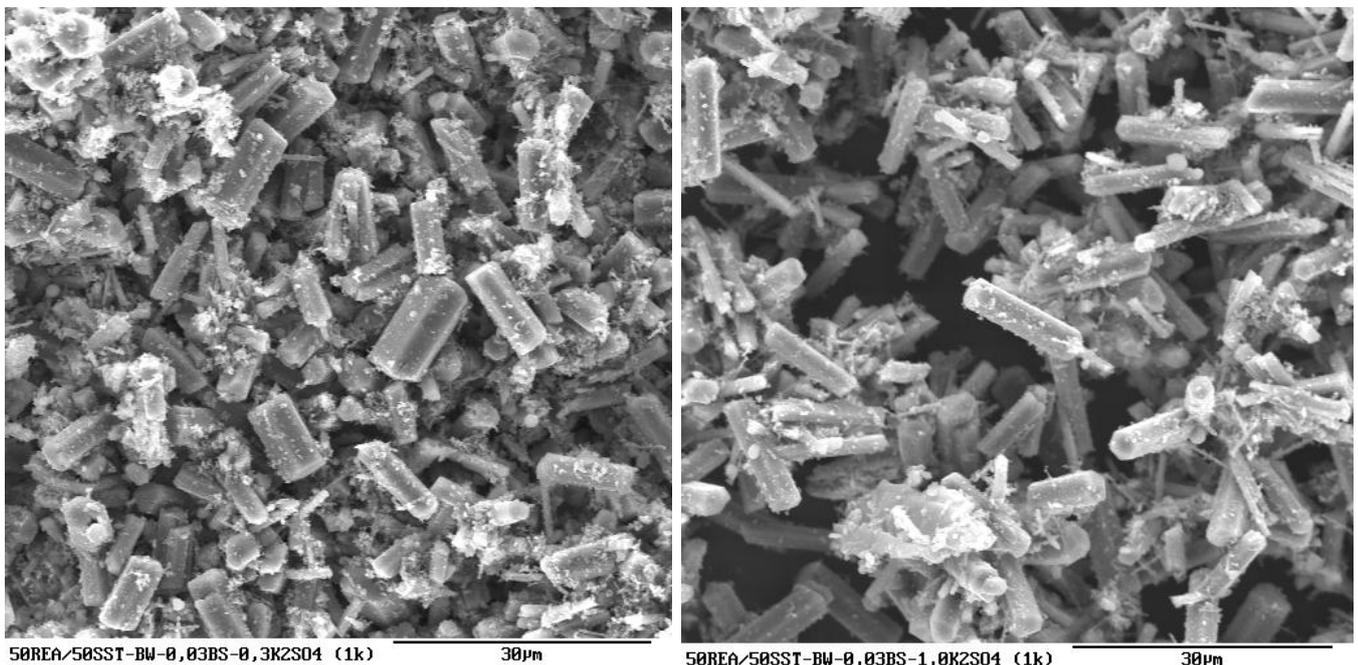


Foto 5-8: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension mit 0,03% BS und 0,3% KS (links) sowie 0,03% BS und 1% KS (rechts) n. 10 Min b. 125°C

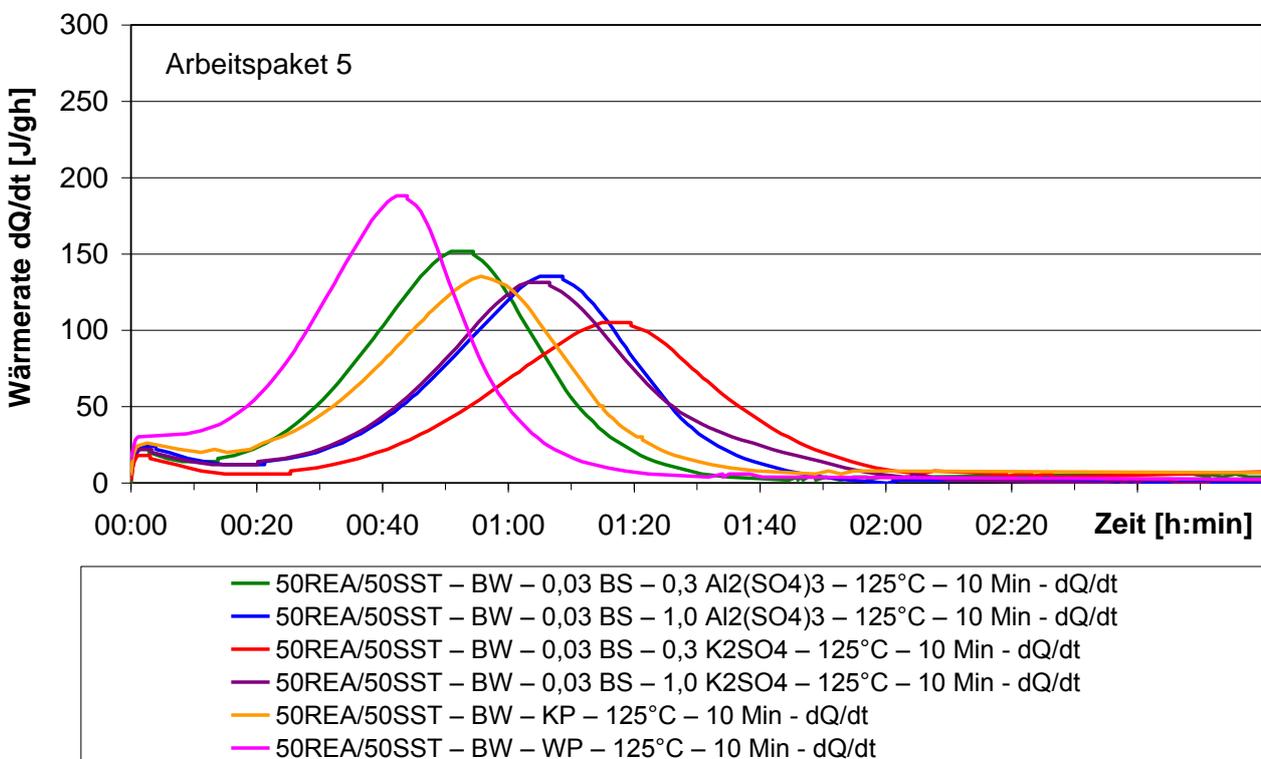


Die spezifische Oberfläche der Proben mit den sulfatischen Zusätzen ändert sich mit einer Ausnahme gegenüber der Probe ohne diesen Zusatz (Tab. 5-2) nur unwesentlich. Nur bei der Probe mit 0,3% KS ist die spezifische Oberfläche signifikant reduziert. Das bestätigt sich auch bei den REM-Aufnahmen. Die Probe mit 0,3% KS hat das geringste L/D und die geringste Länge der prismatischen Kristalle.

Die Proben mit AS-Zusatz weisen tendenziell ein höheres L/D und eine größere Kristalllänge auf als die Proben mit KS Zusatz. Die Kristallisationsprodukte der Probe mit 0,3% AS und 0,03% BS entsprechen in etwa denjenigen der Probe mit 0,03% BS in Tab.5-2, bei Zusatz von 1% AS erhöht sich die Umwandlungsgeschwindigkeit, das L/D und die Länge der prismatischen Kristalle. Dies entspricht den Erkenntnissen aus den Untersuchungen mit dem reinen REA-Gips [Dbu11].

Die positive Auswirkung geringer KS Zusätze auf das L/D, die Reduzierung der Oberfläche und die beschleunigte Umwandlung zu α -HH sollte durch weitere Untersuchungen bestätigt werden.

Abb. 5-1: Verlauf der Wärmeraten der Proben aus 50% REA-Gips und 50% SST in Brauchwassersuspensionen. Kombination 0,03% BS und sulfatische Beschleuniger



Die Unterschiede in der Reaktivität zwischen der erzeugten α -HH Produkte abhängig von den Zusätzen sind gering. Die Probe mit der geringsten spezifischen Oberfläche (0,03% BS, 0,3% KS) weist mit einem Maximum der Wärmerate bei etwa 80 Minuten die geringste Reaktivität auf, die Probe mit der höchsten Oberfläche weist mit einem Maximum bei 45 Minuten die höchste Reaktivität auf (BW-WP). Die anderen Proben liegen mit einem Maximum der Wärmerate zwischen 55 bis 70 Minuten eng zusammen. Die zugesetzten Salze AS und KS wirken nicht signifikant beschleunigend. Möglicherweise kommt es hier durch die Probenaufbereitung nach der Herstellung im Reaktor (Filtration, Auswaschen mit Spiritus) auch zum Abspülen von überschüssigem, gelöst vorliegendem AS oder KS, so dass dessen übliche Beschleunigungswirkung nicht festgestellt wird.

7.5.5 Verwendung von Gipsfaser-Brauchwasser basierend auf unterschiedlicher Papierqualität

Abweichend vom ursprünglichen Projektplan wurde zusätzlich der Einfluss des Brauchwassers abhängig von der verwendeten Papierqualität untersucht, die für die Herstellung der Pulpe zur Produktion der Gipsfaserplatten eingesetzt wurde.

Eingesetzt wurde Kraftpapier und vor allem aus Wellpappe bestehendes Kaufhausaltpapier. Die Wellpappe enthält Leime, die für die Verklebung von Welle und Decke verwendet werden. Diese Kleber enthalten meistens Stärke oder modifizierte Stärke und teilweise anorganische Zusätze wie Borax.

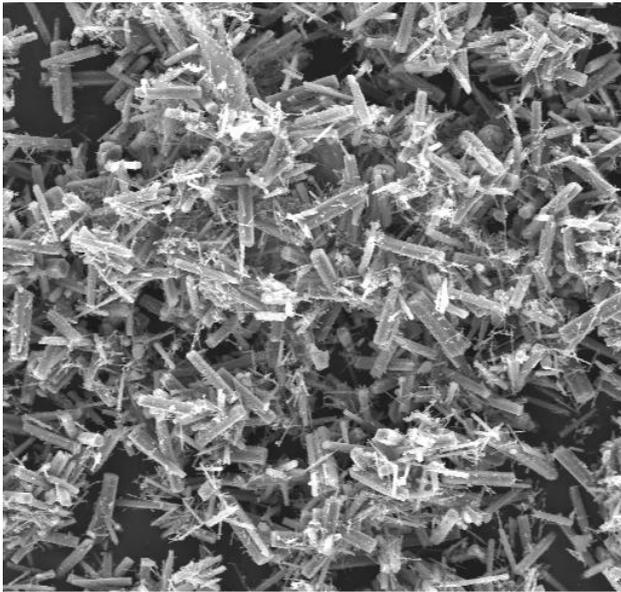
Das jeweilige Brauchwasser wurde erst dann für die Versuche verwendet, wenn der Wasserkreislauf mehrfach umgewälzt wurde. Dadurch ist sichergestellt, dass die Faserinhaltsstoffe quasi sortenrein enthalten sind.

Tab. 5-5: α -HH hergestellt in BW-Suspensionen aus 50% SST und 50% REA-Gips ohne Zusatz bei 125°C. BW-Suspensionen auf Basis kraftpapier- und wellpappehaltigen Brauchwassers aus der Gipsfaserplattenherstellung

	kraftpapierhaltiges Wasser	wellpappehaltiges Wasser
Umwandlung abgeschlossen nach	10 Minuten	10 Minuten
Spezifische Oberfläche nach Blaine [cm ² /g]	9680	12720
Kristalle L/D	Prismen: 5 (4 bis 6) und viele Nadeln	Prismen 8 (5 bis 12) und viele Nadeln
Kristalllängen typisch	16 μ m (12 bis 20)	18 μ m (14 bis 22)

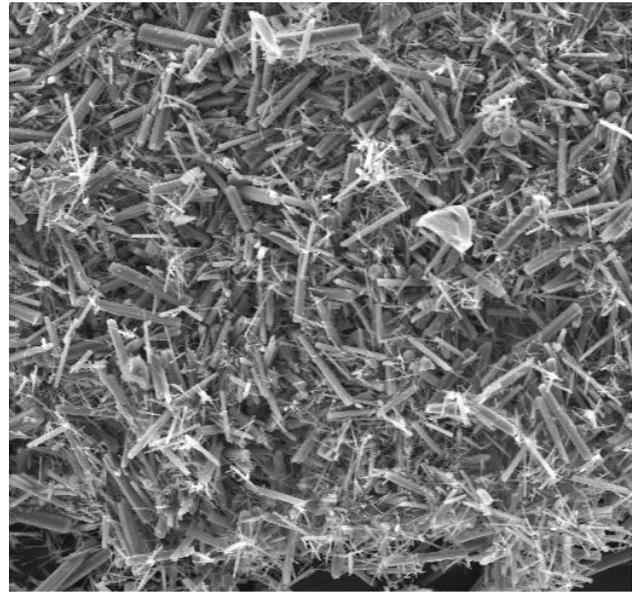
Das L/D der α -HH Kristalle, die mit einer Suspension auf wellpappehaltiger Pulpe basierenden Brauchwasser hergestellt wurden ist gegenüber der Verwendung der kraftpapierhaltigen Pulpe signifikant erhöht, gleichzeitig ist der Anteil an nadelförmigen Kristallen signifikant erhöht Fotos (5-9 und 5-10). Daraus resultiert der erhöhte Blaine-Wert.

Foto 5-9: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension ohne Zusatz n. 10 Min b. 125°C. BW basierend auf GFP-Mischungen die Kraftpapier (links) und Wellpappe (rechts) als Faserrohstoff enthalten. 500x



50REA/50SST-BW-KP-125°C-10min (0,5k)

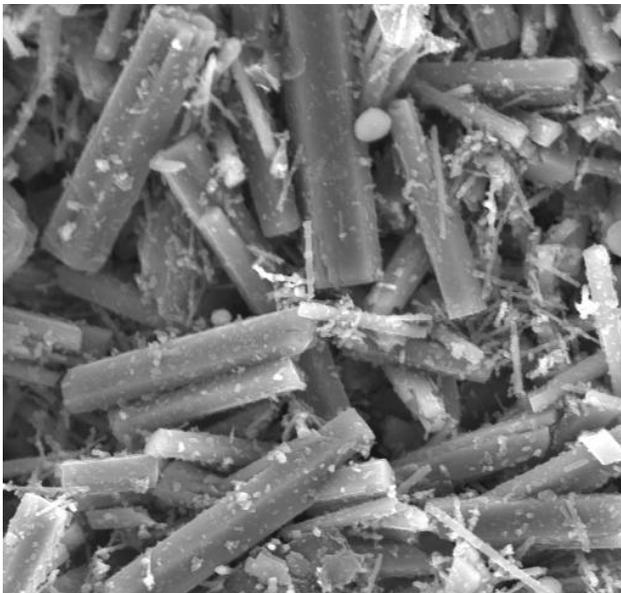
30 μ m



50REA/50SST-BW-WP-125-10min (0,5k)

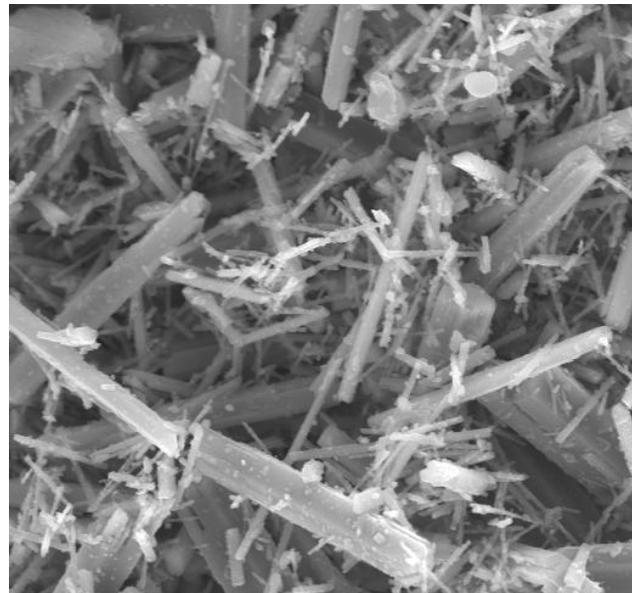
30 μ m

Foto 5-10: α -HH aus 50% SST und 50% BRK- REA-Gips in einer BW-Suspension ohne Zusatz n. 10 Min b. 125°C. BW basierend auf GFP-Mischungen die Kraftpapier (links) und Wellpappe (rechts) als Faserrohstoff enthalten. 2000x



50REA/50SST-BW-KP-125°C-10min (2k)

10 μ m



50REA/50SST-BW-WP-125-10min (2k)

10 μ m

7.5.5.1 Verarbeitung der α -HH Suspensionen zu Gipsfaserplatten

Die erzeugten α -HH Suspensionen basierend auf GFP-Mischungen die kraftpapierhaltige und wellpappehaltige Pulpe als Faserrohstoff enthalten, wurden als alleiniger Gipsrohstoff mit Pulpe und Zusatzstoffen vermischt und im Taktpressverfahren zu Gipsfaserplatten

verarbeitet. Eingearbeitet wurde jeweils eine Pulpe basierend auf Kraftpapierabfällen. Ein FGH von 8,5% wurde eingestellt.

Die Ergebnisse zeigt Tab. 5-6 im Vergleich zu einer vergleichbar eingearbeiteten α -HH Suspension aus vorhergehenden Untersuchungen [Dbu11] basierend auf 50% Stk-REA und 50% SST, jedoch in einer Frischwassersuspension und Zusatz 0,1% BS hergestellt.

Tab. 5-6: Ergebnisse der Gipsfaserplattenherstellung aus α -HH Suspensionen, bestehend aus 50% REA, 50% SST mit unterschiedlichem BW im Vergleich zu α -HH aus einer FW-Suspension mit Zusatz von 0,1% BS [Dbu11]

Mischungskennzeichnung	Frischwasser mit 0,1% BS /DbU11/	Brauchwasser aus Kraftpapierpulpe	Brauchwasser aus Wellpapierpulpe
Feststoff vor Umwandlung	40,0%	40,0%	40,0%
Wasser	60,00 kg	60,00 kg	60,00 kg
Gipsrohstoff (50% REA / 50% SST)	40,00 kg	40,00 kg	40,00 kg
Temperatur	125 °C	125 °C	125 °C
Haltezeit	30 Min	60 Min	60 Min
FM der Suspension	37	22	10
Pulpe SD - Ist Wert	8,3%	8,2%	8,2%
Ist- Fasergehalt	8,8%	8,7%	8,8%
Zusatzfasern aus α -HH Suspension (Staub)	4,1%	4,1%	4,1%
Gesamtfasergehalt	12,9%	12,8%	12,8%
Ausgetrocknetes Wasser	16,6%	18,8%	20,6%
Dicke	28,1 mm	30,2 mm	30,0 mm
Rohdichte	1440 kg/m³	1415 kg/m³	1395 kg/m³
Kraft bei 2 mm	2791 N	3263 N	3045 N
Bruchenergie bei Fmax	33 Nm	21 Nm	?
Auf 36 mm Dicke und Standardplatten normierte Bruchlast im LP 2	135%	125%	110%

Bei gleichem Feststoffanteil in der Suspension stellen sich sehr unterschiedliche Fließmaße ein. Das erhöhte L/D der Kristalle bei den α -HH Suspensionen ohne BS Zusatz führt zum erhöhten Wasseranspruch.

Bei den Suspensionen ohne BS-Zusatz zeigt sich die veränderte Kristallisation auch in der Verarbeitung der Gipsfasermischungen und in den Eigenschaften der Platten.

Bei gleichem FGH sinkt die Dichte, steigt die Menge des zu trocknenden Wassers und reduziert sich die Bruchlast der Platten mit zunehmendem L/D des α -HH.

Die aus dem α -HH mit einem L/D von ca. 5 hergestellten Platten, die zudem einen signifikanten Anteil nadeliger Kristalle enthielten, weisen bezüglich der Bruchlast noch deutlich

überdurchschnittliche Werte auf, aber schon eine signifikant schlechtere Entwässerbarkeit und einen nur durchschnittlichen Restwassergehalt.

Die aus dem α -HH mit einem L/D von ca. 8 hergestellten Platten, die von den 3 Proben den höchsten Anteil nadeliger Kristalle enthielten, weisen bei der Festigkeit normale Eigenschaften auf, bei den sonstigen Eigenschaften nur unterdurchschnittliche Werte auf. Das bestätigt wieder, dass ein α -HH mit möglichst geringem L/D ohne nadelige Fraktion verwendet werden sollte.

Unabhängig von dem Einfluss des Brauchwassers, dass je nach eingesetzten Rohstoffen wie gezeigt wechselhafte Auswirkungen auf die Kristallisation haben kann, muss für die Optimierung der Eigenschaften zusätzlich ein L/D reduzierendes Additiv wie BS zugegeben werden.

7.6 Arbeitspaket 6: Umwandlung des Abfallmixes entsprechend den anfallenden Relationen

Der anfallende Abfallmix besteht aus den Gipsfaserstäuben, Sedimentationsschlamm und Gipsfaserplattenabfälle und -randabschnitte.

Aus dem Abfallmix entsprechend den anfallenden Abfällen und Wasser sollen Suspensionen hergestellt werden, die im Reaktor zu α -HH umgewandelt werden.

Der Abfallmix setzt sich zusammen aus 55% Schleifstaub, 25% Sedimentationsschlamm (als trockene Sedimentationsabfälle) und 20% gemahlene Gipsfaserplattenabfälle.

Die festen und trockenen Gipsfaserplattenabfälle wurden für diese Versuche in einer Hammermühle mit einem Rundsiebeinsatz von 4 mm auf eine Korngröße < 4 mm gemahlen. Mit dem so hergestellten gemahlene Material ergaben sich wiederholt Probleme bei der Versuchsdurchführung im Reaktor. Die groben Partikel sedimentierten und führten zu Stopfern im Reaktorauslass.

Daher wurde in Ergänzungsversuchen der Teil des gemahlene Sedimentationsabfalls durch Schleifstaub substituiert (Annahme, dass die Gipsfaserplattenabfälle staubfein gemahlen werden).

Auf Basis der Erkenntnisse des vorhergehenden Kapitels wurden alle Versuche mit Brauchwasser und Zusatz von 0,1% BS durchgeführt.

In einem 120 Liter Lödige-Chargenmischer wurde das feuchte Sediment mit dem für die Herstellung der Suspension vorgesehenen Brauchwasser gemischt, um die Gipspartikel des Sedimentationsschlammes zu dispergieren.

Nach der Dispergierung des Schlammes wurde die Suspension in den Reaktor gefüllt, der Staub zugegeben und beides unter Rühren 30 Minuten gelagert. Dann wurde die Suspension nach Zugabe von BS gekocht.

Die Umwandlung der Abfallstoffe ist wieder sehr schnell abgeschlossen. Unmittelbar nach Erreichen der Zieltemperatur ist der größte Teil umgewandelt, nach 10 Minuten ist die Umwandlung abgeschlossen.

Im Vergleich zu den Untersuchungen der 1. Phase kann der Abfallmix durch optimierte Prozessbedingungen entsprechend den anfallenden Relationen und entsprechend den anfallenden Mengen (max. 25%) ohne Produktivitätseinbußen in Mischung mit den anderen Bindemittelkomponenten und der Pulpe als Nassmischung in die Produktion eingearbeitet werden. Die Viskositätseigenschaften der mit der Suspension (bei 40% Feststoffanteil in der Mischung) erzeugten Nassmischung bleiben unverändert.

Damit ist eine wesentliche Zielstellung des Projektes erreicht!

Eine Verdoppelung der Mengen führt zu deutlichen Einbußen der Prozesszeiten, wobei die Dichte und die Produkteigenschaften im normalen Bereich bleiben, bei der Einarbeitung von 50% ergaben sich sogar sogar deutlich erhöhte Festigkeiten.

Tab. 6-1: Ergebnisse der Versuche mit den Abfällen gemäß den anfallenden Relationen ohne Zusatz von REA-Gips

	75/25 – 25%	75/25 – 50%	55/25/20 – 25%	55/25/20 – 50%
Suspension				
Anteil SST	75%	75%	55%	55%
Anteil SED	25%	25%	25%	25%
Anteil GFP-HM			20%	20%
Feststoffanteil	40%	40%	40%	40%
FM	18 cm	21 cm	28,5 cm	30,5 cm
Temperatur / Minuten	125°C /30 Minuten	125°C /60 Minuten	125°C /30 Minuten	125°C /60 Minuten
Umwandlung abgeschlossen	0 bis 10 Minuten KW: 5,7%wb	0 bis 10 Minuten KW: 5,4%wb	10 Minuten KW: 5,7%wb	10 Minuten KW: 5,4%wb
Blaine-Wert	11120 cm ² /g	11120 cm ² /g	10460 cm ² /g	10460 cm ² /g
Einarbeitung in Nassmischung	Entsprechend den anfallenden Mengen	Doppelt so hoch wie anfallende Mengen	Entsprechend den anfallenden Mengen	Doppelt so hoch wie anfallende Mengen
Anteil an Bindemittel/x ¹	25%	50%	25%	50%
FM Nassmischung	11,5 cm	18 cm	13,5 cm	18 cm
Entwässerungszeit normiert auf Standardplatte	100%	250% (40 mmP.dicke) 100% (25 mmP.dicke)	70%!	153%
Ausgetrocknetes Wasser	16,6%	17,3%	16,6%	17,4%
Dicke	36 mm	36 mm	36 mm	36 mm
Rohdichte	1497	1481	1498	1457
Kraft bei 2 mm	5880 N	5800 N	5790 N	5540 N
Auf 36 mm Dicke und Standardplatten normierte Bruchlast im LP 2	99%	121%	96%	102%

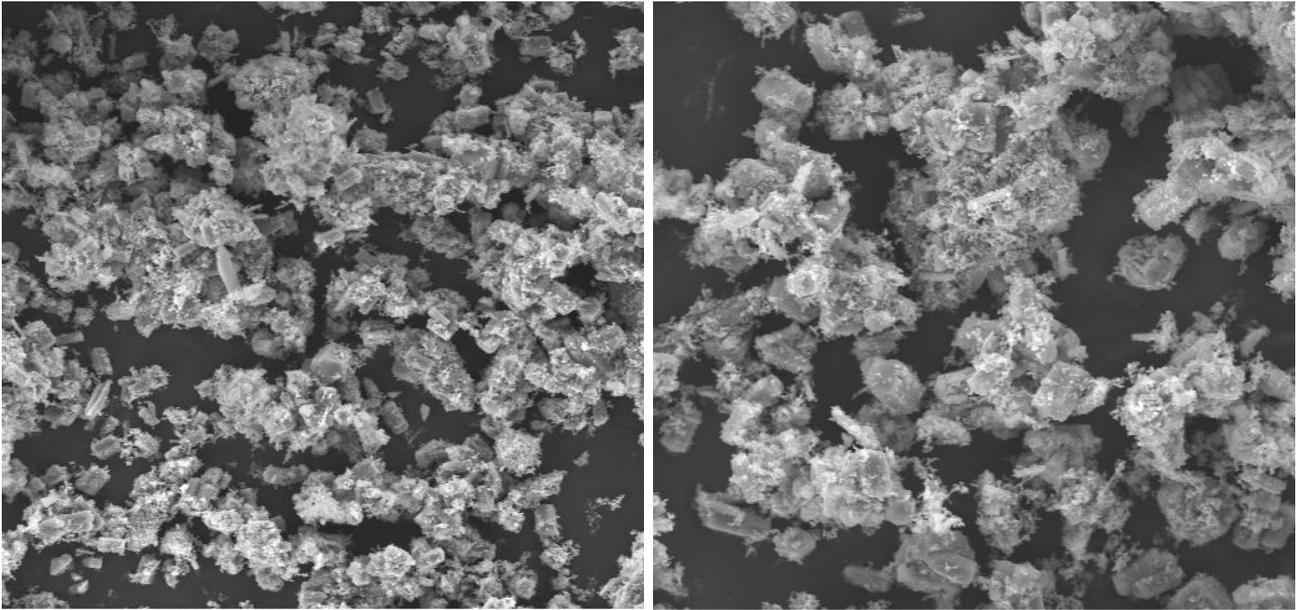
X¹: Anteil der Trockenstoffe in der wässrigen Suspension (= umgewandeltes α -HH) bezogen auf die gesamten Trockenstoffe des Bindemittels inklusive des umgewandelten α -HH

Bei Einarbeitung der mit der Hammermühle < 4 mm zerkleinerten Abfälle (20%Anteil) ergaben sich schnellere Entwässerungszeiten, aber etwas schlechtere Festigkeiten bei 25% Anteil und deutlich schlechtere Festigkeiten bei 50% Anteil.

Die groben Partikel mit Abmessungen von etwa 1 bis 4 mm, die nach der Zerkleinerung noch vorlagen, lösten sich auch durch die thermische Behandlung und die Rührbeanspruchung im Reaktor und durch die Rührbehandlung im Nassmischer nicht auf. Nach dem Pressen, Trocknen und Schleifen waren diese Einschlüsse in den erzeugten Platten deutlich sichtbar.

Hier ist eine weitere Zerkleinerung auf jeden Fall erforderlich.

Foto 6-1: α -HH aus 55% SST, 25% SED und 20% mit Hammermühle zerkleinerter GFP in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x (links) 1000x (rechts)



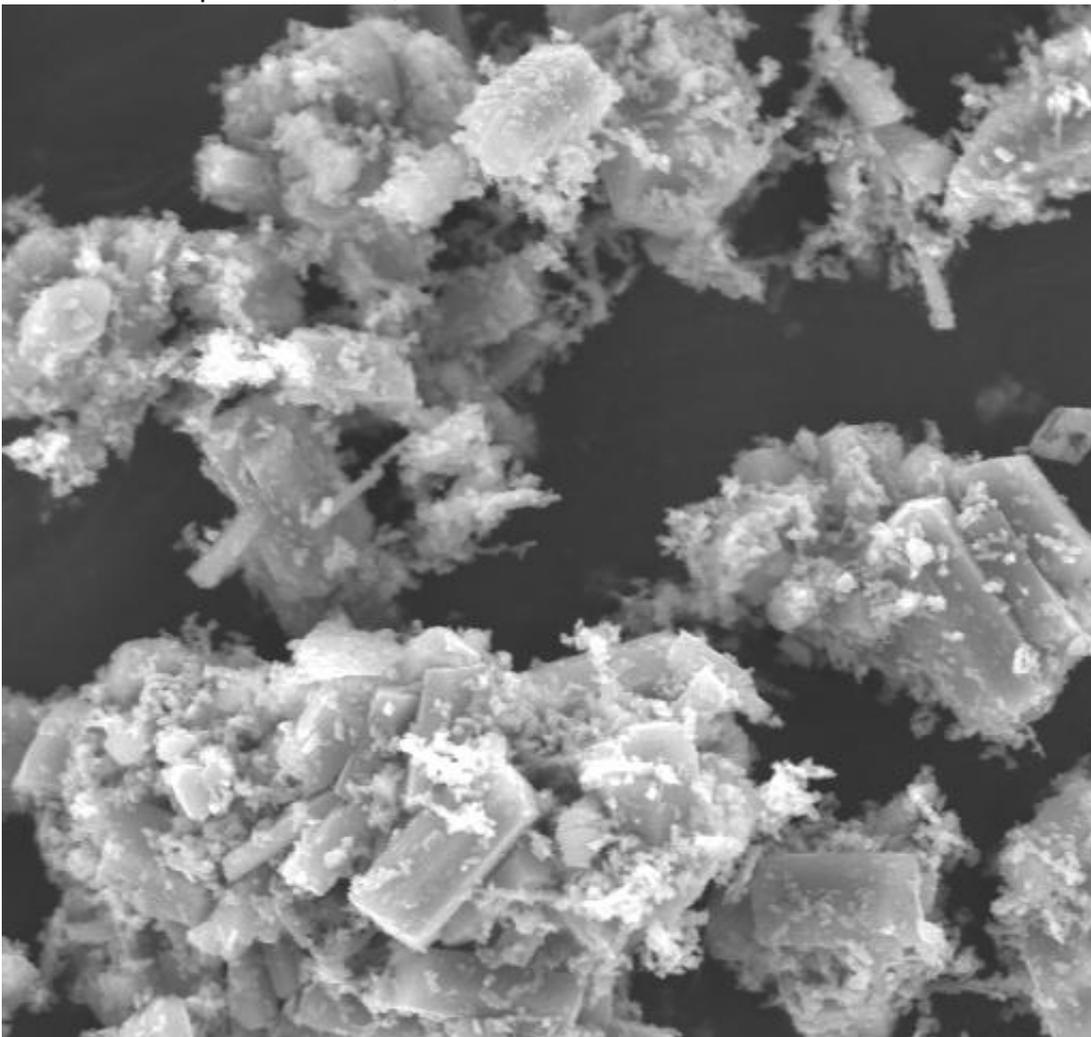
55SST/25SED/20GP-BW-0,1BS-125-30min (0,5k)

30µm

55SST/25SED/20GP-BW-0,1BS-125-30min (1k)

30µm

Foto 6-2: α -HH aus 55% SST, 25% SED und 20% mit Hammermühle zerkleinerter GFP in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 2000x



55SST/25SED/20GP-BW-0,1BS-125-30min (2k)

10µm

Foto 6-3: α -HH aus 75% SST, 25% SED in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x (links) 1000x (rechts)

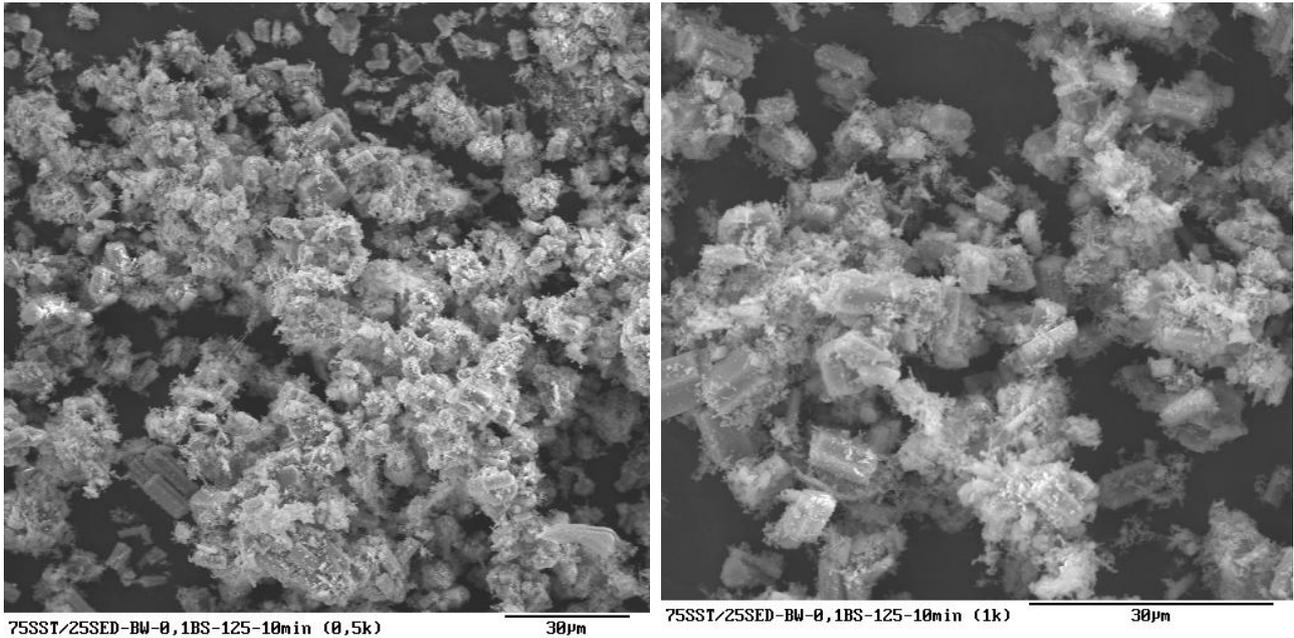
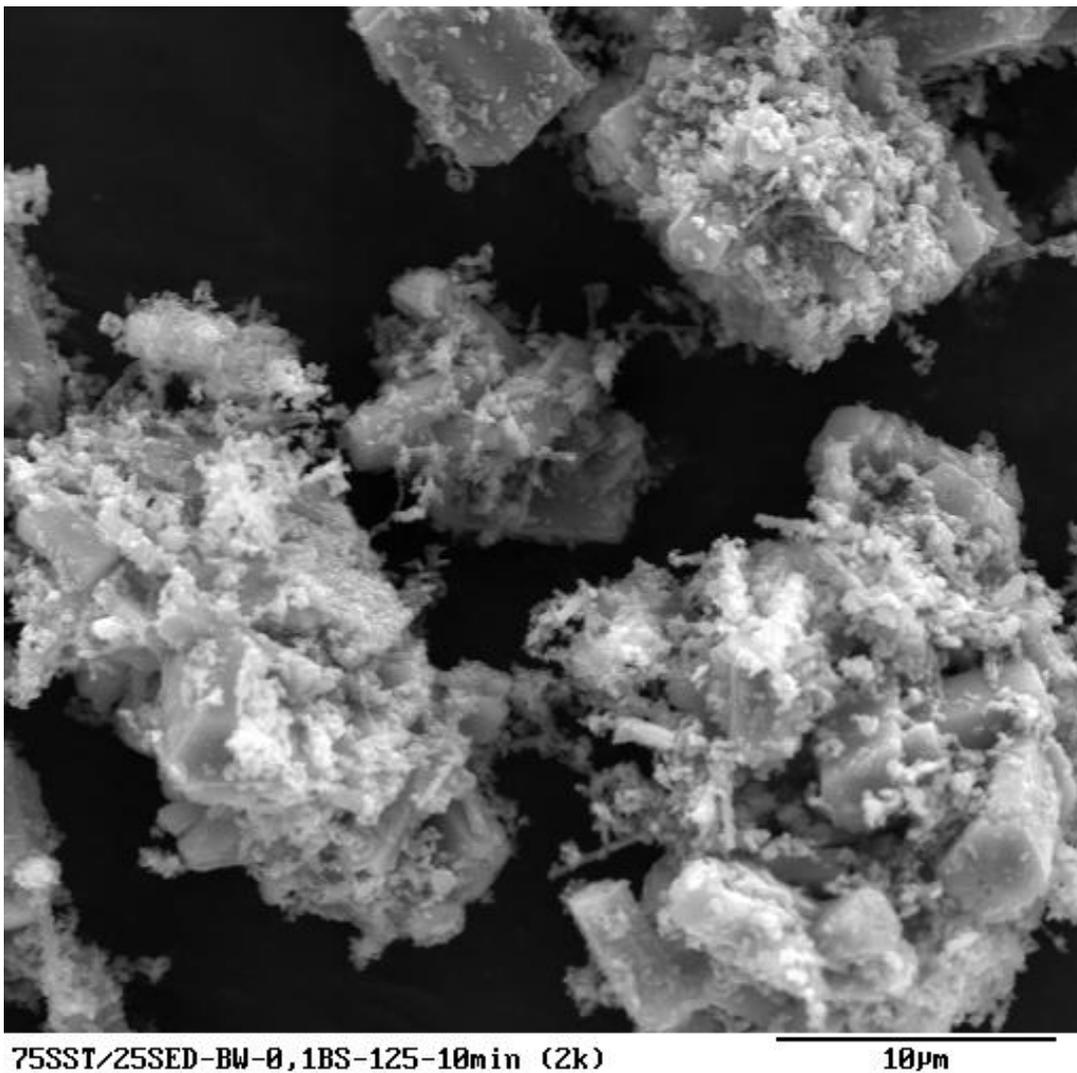


Foto 6-4: aus 75% SST, 25% SED in einer BW-Suspension mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 2000x



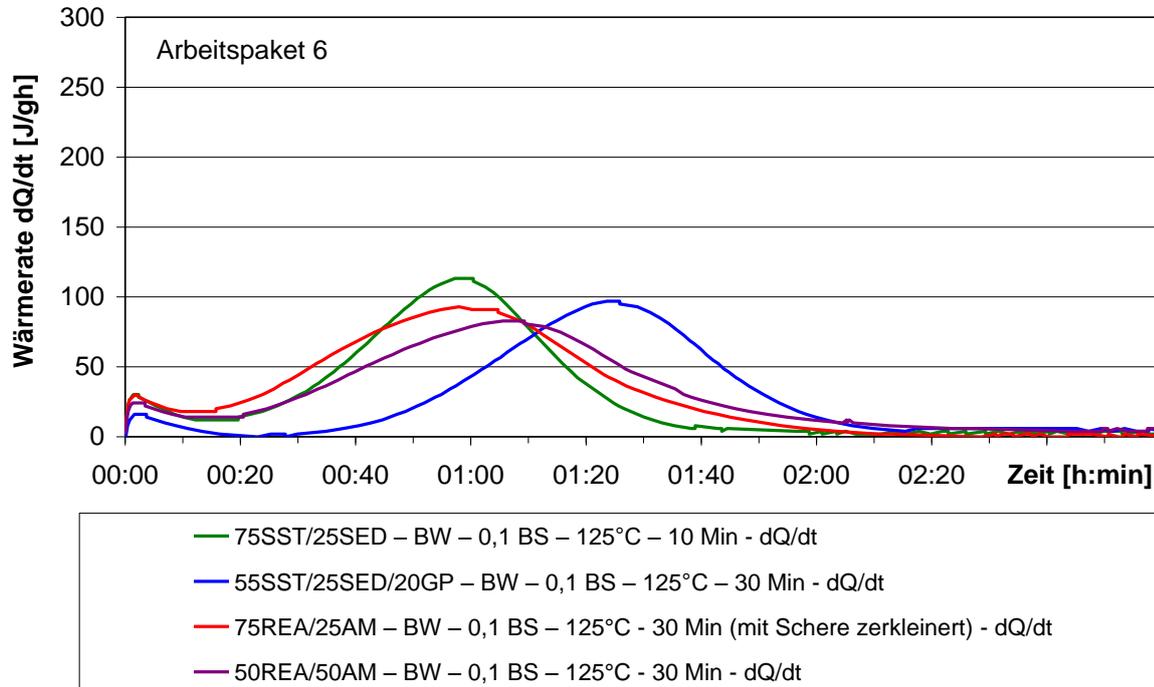
Das aus den Abfallstoffen entsprechend den anfallenden Relationen erzeugte α -HH unterscheidet sich nach REM nur unwesentlich, egal ob die mit der Hammermühle zerkleinerten Gipsfaserabfälle zugesetzt wurden oder nicht (Fotos 6-1 bis 6-4).

Die prismatischen Kristalle haben ein geringes L/D bei typischerweise etwa 3 bis 8 μm Länge und sind mit viel schlecht kristallisiertem Feinkorn behaftet und häufig Agglomerate von 10 bis 50 μm .

In weiteren Untersuchungen wurde geprüft, ob deutlich höhere Mengen des Abfallmixes durch Verschneiden mit REA-Gips vorteilhaft in die Produkte eingebracht werden können. Der Abfallmix bestehend aus 55% SST, 25%SED und 25% GP wurde wie vorher beschrieben aufbereitet, jedoch wurde anstelle des Kreislaufwassers eine Pulpe mit 4,9% SD zugegeben. Diese Mischung aus Pulpe und Abfallmix wurde im Reaktor mit dem REA-Gips homogenisiert und anschließend gekocht.

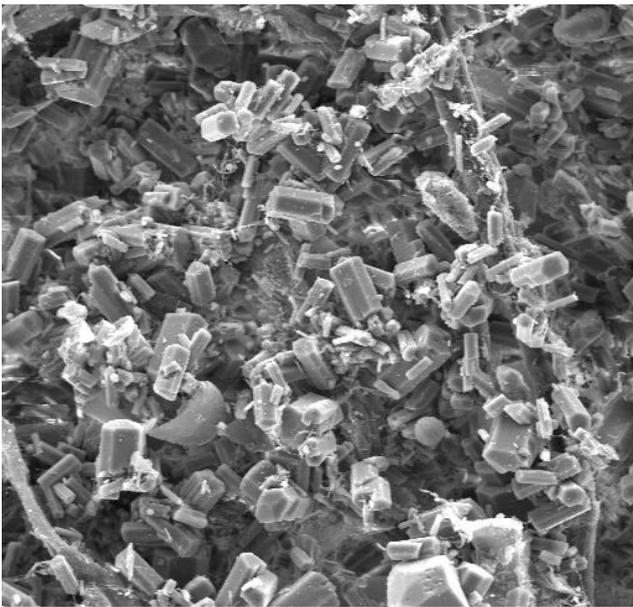
Der REA-Gips wurde in Anteilen von 50% (mit 50% Abfallmix) und 75% (mit 25% Abfallmix) zugegeben.

Abb. 6-1: Verlauf der Wärmeraten der zu α -HH umgewandelten Abfallmischungen, alleine und in Mischung mit 50% und 75% REA-Gips



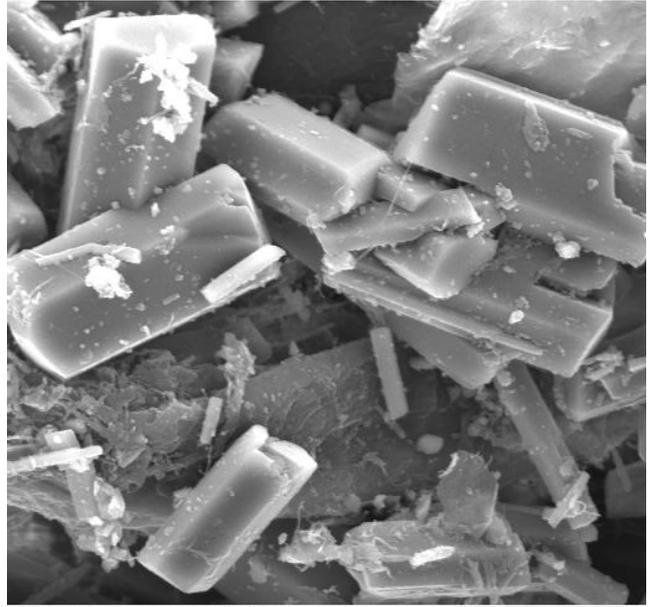
Das Maximum der Wärmerate liegt bei allen Proben bei etwa 60 bis 80 Minuten. Durch Zusatz des REA-Gipses in unterschiedlichen Anteilen und die Pulpe ergibt sich hier keine wesentliche Änderung im Vergleich zu den Proben aus reinem Abfallgips.

Foto 6-3: α -HH aus 75% REA-Gips und 25% Abfallmix (oben), aus 50% REA-Gips und 50% Abfallmix (unten) in einer Pulpe mit 0,1% BS nach 30 Min bei 125°C, 500x, 2000x



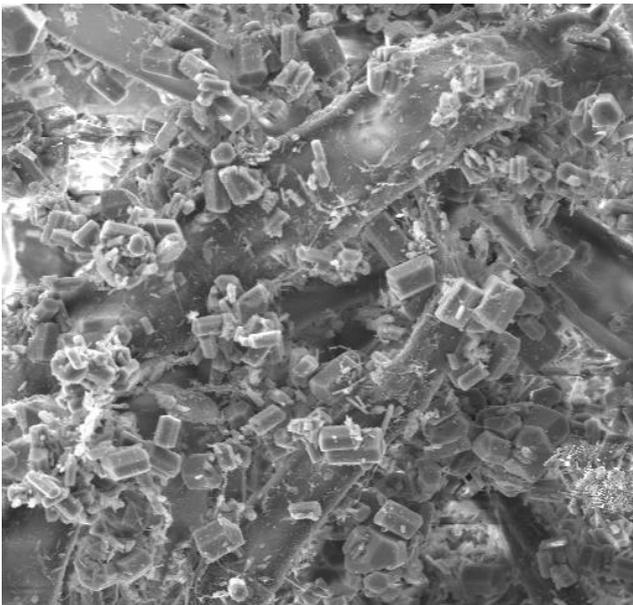
75REA/25AM-BW-0,1BS-125-30min (0,5k)

30µm



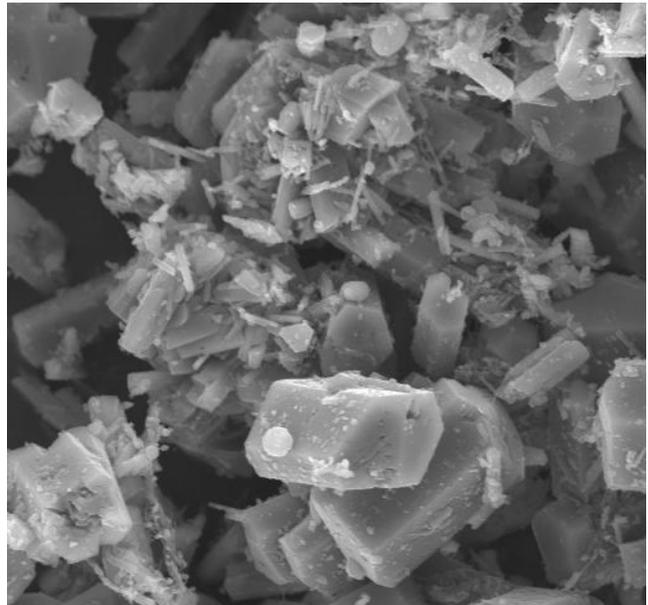
75REA/25AM-BW-0,1BS-125-30min (2k)

10µm



50REA/50AM-BW-0,1BS-125-30min (0,5k)

30µm



50REA/50AM-BW-0,1BS-125-30min (2k)

10µm

Das α -HH mit REA-Gips Zusatz ist besser kristallisiert als bei den reinen Abfallmix Proben, die prismatischen Kristalle sind größer und der Feinanteil erheblich reduziert, umso mehr je höher der REA-Gips Anteil. Gut erkennbar ist die Anhaftung der Kristalle an den Fasern. Im Vergleich zu Untersuchungen in der 1. Phase des Projektes, bei den vergleichbare Mischungen mit Staubzusatz untersucht wurden, scheint der Feinanteil bei gemeinsamem Kochen mit der Pulpe reduziert zu sein.

Die so gekochten Suspensionen wurden direkt zu Gipsfaserplatten gepresst.

Tab. 6-2: Ergebnisse der Versuche mit den Abfällen gemäß den anfallenden Relationen mit Zusatz von 50% und 75% REA-Gips

	75/25– 25%, siehe Tab. 6-1	50%REA – 50%AM	75%REA – 25%AM
Suspension			
Anteil Abfallmix	100%	50%	25%
Anteil REA-Gips	0%	50%	75%
Feststoffanteil	40%	43,5% (45% inkl. Fasern)	43,5% (45% inkl. Fasern)
FM	18 cm	7 cm	7 cm
Temperatur / Minuten	125°C /30 Minuten	125°C /30 Minuten	125°C /30 Minuten
Anteil an Bindemittel/x ¹	25%	100%	100%
FM Nassmischung	11,5 cm	12,5 cm	12 cm
Reaktionsbeginn Nassmischung	90 Minuten	159 Minuten	92 Minuten
Entwässerungszeit normiert auf Standardplatte	100%	71%	52%
Ausgetrocknetes Wasser	16,6%	16,2%	15,6%
Dicke	36 mm	36 mm	36 mm
Rohdichte	1497	1478	1497
Kraft bei 2 mm	5880 N	5220 N	5280 N
Auf 36 mm Dicke und Standardplatten normierte Bruchlast im LP 2	99%	113%	100%

X¹: Anteil der Trockenstoffe in der wässrigen Suspension (= umgewandeltes α -HH) bezogen auf die gesamten Trockenstoffe des Bindemittels inklusive des umgewandelten α -HH

Durch die Verwendung von Pulpe anstelle von Brauchwasser dickt die Suspension erheblich ein. Bei vergleichbarem Feststoffgehalt wurde mit Zusatz von REA-Gips bei vorhergehenden Untersuchungen ein FM von 30 cm oder mehr gemessen. Als Nassmischung ist die erzeugte Suspension verwendbar, das FM entspricht in etwa dem der Produktion.

Mit zunehmendem REA-Gipsanteil wird die Entwässerung beschleunigt, mit 75% REA-Gips ist die Produktivität erheblich beschleunigt. Die Festigkeiten der erzeugten Platten sind aber mit 75% REA-Gips Anteil schlechter als mit 50% Anteil.

Die Festigkeiten mit 50% REA-Gips Zusatz sind besser als der übliche Produktionsdurchschnitt, mit 75% etwa im Bereich der durchschnittlichen Produktionsplatten.

Im Vergleich zu vorhergehenden Untersuchungen, bei denen die α -HH Suspension mit Wasser hergestellt wurde und die Suspension nach Umwandlung mit kalter Pulpe vermischt wurde /Dbu11/, liegen deutlich schlechtere Festigkeiten vor.

Gründe dafür können möglicherweise die sehr hohe Temperatur der Nassmischung (>95°C) oder aber das Kochen der Faser sein (Verschlechterung der Armierungswirkung, Herauslösen von Faserinhaltsstoffen). Trotzdem lässt sich durch den Zusatz von REA-Gips der Anteil an feinkörnigem Abfallgips auf mindestens 50% und wahrscheinlich noch mehr anheben, sogar mit verbesserten Festigkeitseigenschaften und erhöhter Produktivität.

tät gegenüber der herkömmlichen Produktion ohne Zusatz von recycelten Produktionsabfällen.

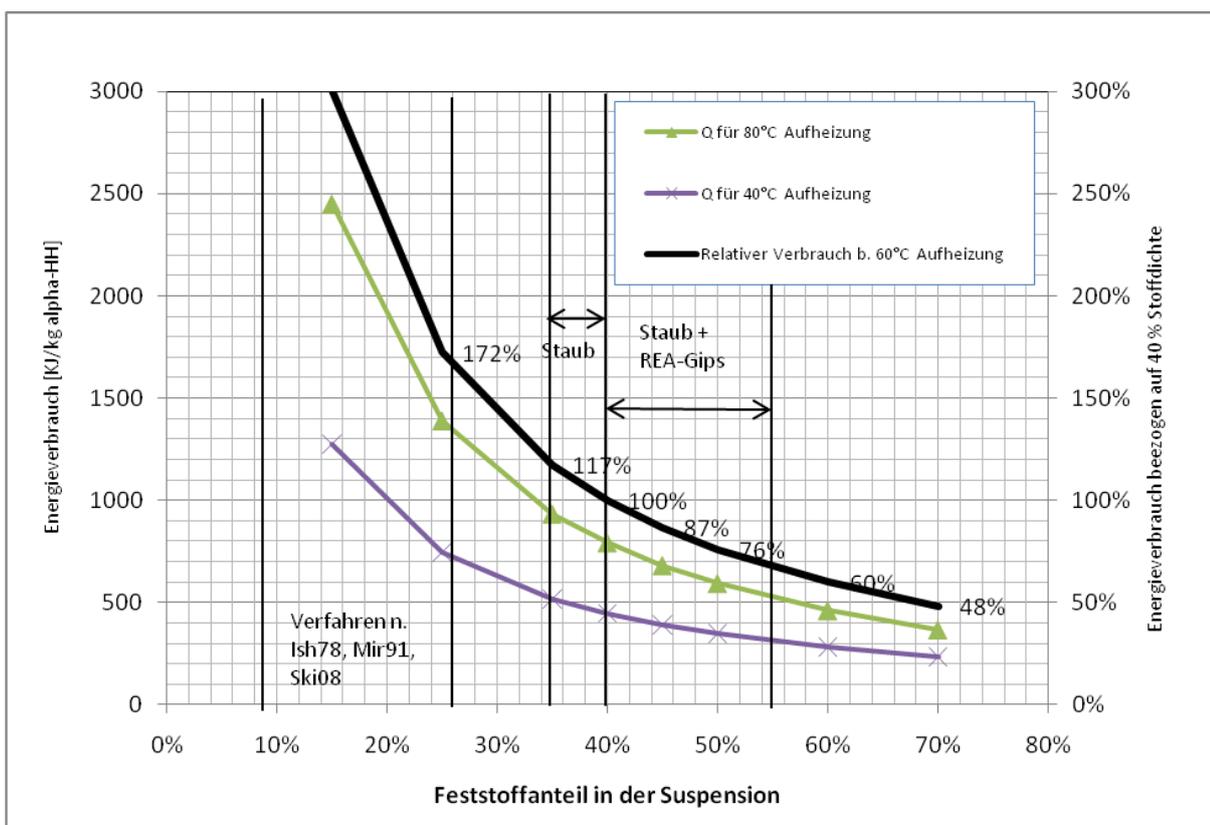
7.7 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse im Vergleich zum Stand der Technik

Das Suspensionsverfahren ist für die Integration in die bestehende Produktionsanlage vorteilhafter als das Sattedampfverfahren.

Das gegenüber dem Stand der Technik vereinfachte Suspensionsverfahren mit direkter Rückführung der Pulpe in die Nassmischung spart die Verfahrensschritte Filtration, Trocknung und Mahlen. Nach unseren Erkenntnissen ist diese Umsetzung und Integration in die bestehende Produktionsanlage möglich.

Die Vorteile sind in der ersten Phase des Projektes dargelegt, hier beträgt alleine die Einsparung der thermischen Trocknungsenergie für die Wasserverdunstung ca. 340 kJ/kg α -HH im Vergleich zum Suspensionsverfahren mit Trocknung (angenommener W/G von 0,15 vor der Trocknung und nach der Entwässerung der Suspension durch Bandfilter oder Zentrifugen) [Dbu11].

Abb. 7-1: Energieverbrauch für Aufheizung und Umwandlung der Suspension abhängig vom Feststoffanteil für 2 unterschiedliche Temperaturdifferenzen



Wesentlich für die gesamte Umweltauswirkung ist der thermische Energiebedarf für den Herstellungsprozess. Die wichtigsten Faktoren dabei sind der Feststoffgehalt der Suspension und die Wärmerückgewinnung. Dies ist in Abb. 7-1 verdeutlicht.

Hier ist der Energieverbrauch je Tonne erzeugtes α -HH für Aufheizung und Umwandlung für unterschiedliche Feststoffgehalte aufgeführt. Einmal für eine Aufheizung von 40°C (lila), einmal für eine Aufheizung von 80°C (grün) jeweils auf der linken Ordinate.

Auf der rechten Ordinate ist der relative Energieverbrauch für 60°C Aufheizung aufgeführt. Damit lässt sich gut der Unterschied im Energieverbrauch zwischen unserer Prozessführung (in der Abb. eingezeichnet) und einigen Literaturwerten aus Patenten erkennen.

Im Gegensatz zu [Ish78], [Mir91], [Mil04] kann unser Verfahren mit direkter Suspensionsrückführung mit deutlich reduziertem W/G Wert im Reaktor durchgeführt werden. Nachteilig bei den genannten Verfahren ist der geringe Feststoffanteil in der Suspension, da α -Halbhydrat Kristalle mit hohem L/D zur Verarbeitung einen hohen Wasseranteil benötigen. Da Wasser etwa die 4-fache spezifische Wärmekapazität wie Gips aufweist, bewirkt ein möglichst hoher Feststoffanteil in der Suspension erhebliche energetische Einsparungen bei der Beheizung, da die Hauptmenge der Energie der thermischen Behandlung für die Beheizung und nicht für die endotherme Umwandlung benötigt wird.

Die schwarze Linie in Abb. 7-1 zeigt den auf 40% Feststoff in der Suspension normierten Verbrauchswert. Anhand der Daten wird deutlich, dass sich im Vergleich zu den vorher beschriebenen Verfahren große energetische Einsparungen vornehmen lassen.

Nach [Ski08] ist mit nadelförmigen Kristallen und Teilaufheizung der Pulpe bestenfalls ein Feststoffanteil von ca. 25-27% möglich. Nach unseren Ergebnissen sind selbst bei Verwendung von 100% Abfallmix 40% Feststoff machbar, womit etwa 57 bis 72% Energie für Aufheizung und Umwandlung gegenüber dem genannten Verfahren eingespart werden! Gegenüber den bei [Ish78] genannten Feststoffanteilen lassen sich mehr als 300% Energie einsparen.

Bei [Ish78] wird die Verwendung von faserigem α -Halbhydrat mit einem Aspekt-Verhältnis von ca. 100 beschrieben, hergestellt in einer Suspension mit 10% Feststoffanteil. Das so erzeugte α -Halbhydrat wird mit einer Papierfaserpulpe und Additiven gemischt zu Gipsfaserplatten verarbeitet.

Bei [Mir91] wird der Gips mit einer Holz- oder Papierfaserpulpe gemischt als Suspension zu α -Halbhydrat umgewandelt, anschließend zu Gipsfaserplatten geformt. Diese Suspension weist einen hohen Wasseranteil und damit geringen Feststoffanteil von bevorzugt 5-10% auf.

In einem nachfolgenden Patent [Mil04] wurde das Verfahren so abgewandelt, dass ein L/D von bevorzugt 10 bis 20, aber maximal 50 für das α -Halbhydrat eingestellt wird. In einer Weiterentwicklung des Verfahrens wurde zur Energieeinsparung eine Änderung vorgenommen [Ski08]. Nach diesem Patent wird nur ein Teil der Zellulosefasern zusammen mit dem Gips in der Suspension zu α -Halbhydrat umgewandelt.

Nach der Umwandlung wird diese Suspension aus α -Halbhydrat und Fasern mit der restlichen Zellulosepulpe vermischt und zu Gipsfaserplatten verarbeitet. Dadurch können nach [Ski08] Feststoffgehalte von ca. 25-28% in der Suspension im Vergleich zu 16-18% Feststoff bei Umwandlung mit allen Fasern realisiert werden. Die Energieeinsparung daraus wird mit 40-50% benannt. Nach weiteren Angaben in diesem Patent wird bei 140 bis 152°C umgewandelt, wobei 16 bis 22 Minuten als Haltedauer angegeben wird.

Mit unserem Suspensionsverfahren lassen sich durch die Verwendung der Recyclingrohstoffe deutlich geringere Temperaturen realisieren.

Das Fließverhalten der Suspension ist wichtig in Bezug auf die Pumpfähigkeit und das Anhaftverhalten an Rühr- bzw. Mischwerkzeugen, Leitungen und Behältern.

Eine ausreichend fließfähige Suspension kann eingestellt werden, wenn ein Fließmaß von 20 bis 30 cm gegeben ist. Nach unseren Untersuchungen ist das abhängig vom Verhältnis Staub zu REA-Gips bei Feststoffgehalten von 35% bis 65% der Fall.

Mit den optimierten Bedingungen unter Verwendung des anfallenden Abfallmixes kann sogar ohne Zusatz von REA-Gips mit einem Feststoffanteil von 40% produziert werden. Damit liegen trotz der im Staub enthaltenen Fasern deutlich erhöhte Feststoffgehalte gegenüber den genannten Patenten, auch gegenüber den jüngsten, verbesserten Verfahren vor [Ski08].

Mit einem Anteil von 75% REA-Gips und 25% Staub ist sogar ein Feststoff von 50-55% möglich, um ein ausreichendes FM zu erzeugen [Dbu11]. Damit lässt sich gegenüber dem mit reinem Recyclingmaterial bestenfalls realisierbaren 40% Feststoff bei einer erforderlichen Temperaturdifferenz von 60°C ein um 24 bis 37% reduzierter Energieverbrauch je erzeugtes α -HH einstellen.

Aus ökologischer und ökonomischer Sicht kommt damit einer Weiterentwicklung des Verfahrens vor dem Hintergrund Minimierung des Wasseranteils eine wesentliche Bedeutung zu.

Die Temperaturdifferenz ist ebenfalls enorm wichtig. Ist ein Aufheizen der Suspension von z. B. 45°C auf 120°C erforderlich, so wird zur Herstellung des α -HH bei 40% Feststoff vergleichbar viel Energie verbraucht wie bei 25% Feststoff für eine Temperaturdifferenz von 80°C auf 120°C. Der effektiven Nutzung der Wärme der Suspension, die z. B. über den Eintrag in die Nassmischung und die direkte Rückführung des anfallenden Filtrats in den Prozess angedacht ist, kommt damit ebenfalls eine große Bedeutung zu.

Untersuchungen von PE-International zur Ökobilanzierung von α -HH aus REA-Gips im Rahmen eines Forschungsvorhabens im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung ergaben einen thermischen Energiebedarf von ca. 2,32 MJ/kg α -HH und ein elektrischer Bedarf von 0,15 MJ/kg. Bei Betrachtung der vollständigen Sachbilanz ergibt sich ein gesamter energetischer Input von 3,59 MJ/kg α -HH [Pei07].

Wird nur der thermische Energieverbrauch des α -HH herangezogen, welches mit den Untersuchungen der Phase 1 und 2 des DBU-Projektes entwickelt wurde, so ist (selbst bei nicht optimierter Wärmerückgewinnung und bei nicht Berücksichtigung der in den Prozess der Gipsfaserplattenherstellung eingetragenen Wärmenergie durch die heiße Suspension) der Energieverbrauch gegenüber den bei PE-International bilanzierten Daten um mehr als den Faktor 2 reduziert.

Die ursprünglichen umweltrelevanten Ziele des Projektes, nämlich Einsparung von Rohmaterial und dadurch Schonung von Ressourcen, Einsparung von Frachten, d.h. Reduzierung von Abgasen, insbesondere CO₂-Ausstoß, Feinstaub, Entlastung der Straßen, Entlastung von Deponien werden alleine durch die nach diesem Projekt machbare Rückführung der Abfallprodukte in den Produktionsprozess umgesetzt.

In Tab. 7-1 sind diese Einsparungen mit dem im Projekt untersuchten Verfahren bilanziert. Dabei werden nur die anfallenden Abfallstoffe umgewandelt. Dafür wird eine Suspension mit einem Feststoffgehalt von 40% verwendet, für die sich ein thermischer Energieverbrauch von 250 kWh/t ergibt. Durch das aus den anfallenden Abfallstoffen hergestellte α -HH wird herkömmliches hergestelltes α -HH substituiert, für welches die bei [Pei07] ermittelten Energieverbräuche herangezogen wurden.

Die gesamte CO₂-Einsparung nur durch die energiearme Herstellung des α -HH und durch die Einsparung der Frachten für Entsorgung und Rohstofftransport liegt bei fast 1,4 Millionen Kilogramm.

Tab. 7-1: Energetische Einsparungen durch eigene Wiederverwertung zu α -HH: Gesamte Massebilanz, Einsparung thermischer und elektrische Energie und darauf basierende CO₂ Einsparung

Gesamtmenge Gips	50.000	t/a	Anmerkungen	
Gipsfaserabfälle	13.500	t/a	(90% DH + 10% Fasern u. Inert)	Faktor
Gipsfaserabfälle	11.732	t/a	nach Umwandlung	0,869
davon α -HH	10.366	t/a	nach Umwandlung	0,8836
davon Fasern + Füller	1.366	t/a	nach Umwandlung	0,1164
Energieverbrauch thermisch	250	kWh/t	40% Feststoff, nicht optim. Wärmerückgewinnung	
Energieverbrauch thermisch	2.932.875	kWh/Jahr		
Energieverbrauch elektrisch	252.000	kWh/Jahr	40% Feststoff	
<i>Energetische Einsparmöglichkeit durch Einbringung heiße alpha-HH Suspension</i>				
Pulpebeheizung	532.079	kWh/Jahr	Energie zum Beheizen der Pulpe	
CO ₂ -Ausstoss bei Erdgasverbrennung	0,198	kg/kWh		
CO ₂ -Ausstoss im Strommix	0,616	kg/kWh	Bei Strommix 2005 in Deutschland	
Einsparung CO ₂ -Ausstoss	105.352	kg		
<i>Stoffsubstitution</i>				
Substitution Stuckgips	10.366	t/a		
Substitution Fasern	1.366	t/a		
<i>Energetische Betrachtung herkömmlich hergestelltes alpha-Halhydrat</i>				
Energieverbrauch thermisch	644	kWh/t	Herstellung alpha-HH [Pei07]	
Energieverbrauch thermisch	6.680.281	kWh/Jahr		
Energieverbrauch elektrisch	42	kWh/t	Herstellung alpha-HH [Pei07]	
Energieverbrauch elektrisch	431.915	kWh/Jahr		
<i>Energetische Betrachtung Fasern</i>				
Energieverbrauch elektrisch	80	kWh/t	Verbrauch zur Altpapieraufbereitung: Pulpen und Sortieren	
Energieverbrauch elektrisch	109.244	kWh/Jahr		

Einsparung Energie durch Verwertung der Abfallstoffe zu alpha - HH

Energieverbrauch thermisch	3.747.406	kWh/Jahr
Energieverbrauch elektrisch	289.158	kWh/Jahr
Einsparung CO ₂ -Ausstoss thermisch	741.986	kg
Einsparung CO ₂ -Ausstoss elektrisch	178.122	kg

Transportbetrachtung herkömmliches alpha-Halhydrat

Beladung Silo LKW	29	t
Einsparung Frachten alpha-HH	357	Fahrten
Entfernung für Fracht alpha-HH (einfache Fahrt)	300	km
Einsparung LKW km gesamt	214.468	km/a
Energieverbrauch LKW	35	l/100 km
Einsparung Diesel gesamt	75.064	l/a

Transportbetrachtung Fasern

Beladung LKW	25	t
Einsparung Frachten Fasern	55	Fahrten
Entfernung für Fracht Fasern (einfache Fahrt)	150	km
Einsparung LKW km gesamt	16.387	km/a
Energieverbrauch LKW	35	l/100 km
Einsparung Diesel gesamt	5.735	l/a

Transportbetrachtung Entsorgung Gipsfaserabfälle

Beladung Silo LKW	25	t
Einsparung Frachten Abfälle	469	Fahrten
Entfernung für Fracht Abfälle (einfache Fahrt)	170	km
Einsparung LKW km gesamt	159.548	km/a
Energieverbrauch LKW	35	l/100 km
Einsparung Diesel gesamt	55.842	l/a
Einsparung Diesel Stuckgips + Fasern + Entsorgung	136.641	l/a
CO ₂ -Ausstoss	2,63	kg/l
Einsparung CO ₂ -Ausstoss	359.366	kg

Summe CO₂-Einsparung	1.384.826	kg
--	------------------	-----------

7.8 Darlegung zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Ausgewählte Ergebnisse wurden als Poster auf der 5. Internationalen Gipskonferenz in Kasan 8.9-10.9.2010 und als Poster auf der GDCh-Tagung Bauchemie am 7.10.-8.10.2010 an der TU Dortmund präsentiert, siehe auch [Dbu11].

Ein Artikel wurde im Magazin Waste Forum veröffentlicht [Har11a].

Ein Vortrag mit ausgewählten Ergebnissen wurde auf der am 30.3. bis 31.3.2011 stattfindenden Weimarer Gipstagung gehalten [Har11].

8 Fazit

Im Rahmen des DBU Projektes 27776/02 wurde die Umwandlung der Gipsfaserstäube, zerkleinerter Gipsfaserabfälle und wässriger Gipsschlämme, die als Abfallprodukte bei der Herstellung von Gipsfaserplatten anfallen, zu Calciumsulfat α -Halbhydrat (α -HH) untersucht.

Unter dem Gesichtspunkt eines maximal möglichen Recyclinganteils und der Einfachheit des Herstellungsverfahrens erfolgte die Untersuchung vergleichend mit dem Suspensions- und dem Sattdampfverfahren. Für beide Verfahren wurde die Einarbeitung der umgewandelten Abfallstoffe sowohl im Labormaßstab (zur theoretischen Beurteilung der Machbarkeit mit nassen GFP-Herstellverfahren) als auch unter echten Produktionsbedingungen untersucht.

Sattdampfverfahren:

Mit drei Mühlen wurde mit unterschiedlichen Parametern versucht, die zu α -HH umgewandelten Schleifstaubpresslinge möglichst schonend zu mahlen. Mit den unterschiedlich gemahlene Probekörpern wurden im Labor Gipsfaserproben hergestellt.

Die Festigkeiten Gipsfaserproben war umso besser, je höher die Mahlfeinheit des Pulvers ist. Dies trifft auch auf die Entwicklung der Reaktivität zu, die Entwicklung der Entwässerungsgeschwindigkeit verläuft entgegengesetzt.

Die besten Ergebnisse wurden nach dem Mahlen auf ein x_{50} von 10 μm oder feiner und größer 8000 cm^2/g nach Blaine erzielt. Bei einem x_{50} von 50 μm oder größer und kleiner 6000 cm^2/g nach Blaine ergaben sich deutlich schlechtere Festigkeiten. Je höher der Anteil des so gemahlene Pulvers in der Mischung, umso extremer ist der Effekt ausgeprägt. Nur wenn für die Formung der Gipsfaserplatten ausreichend lange Filtrationszeiten zur Verfügung stehen, so ist bei optimiertem Mahlen der zu α -HH umgewandelte Schleifstaubpresslinge die Produktion von Gipsfaserprodukten mit 50 bis 100% Recyclinganteil bei einem guten Verhältnis der Festigkeit zur Dichte möglich.

Die Versuche im 200 Liter Reaktor mit Staubschüttungen und Granulaten brachten das Ergebnis, dass mit dem Staub nur eine echte Umkristallisation mit idiomorphen Kristallen möglich ist, wenn bei Schüttungen, Granulaten oder Presslingen ausreichend Feuchte im Produkt vorhanden ist.

Die losen, trockenen Staub-Schüttungen sind unter den in diesem AP gewählten Bedingungen mit den eingeleiteten Wasserdampfmengen dafür nicht geeignet. Nur wenn durch den Granulierprozess ausreichend Feuchte in das Produkt eingebracht wurde, findet die gewünschte Umkristallisation statt.

Die umgewandelten trockenen Staubschüttungen sind nicht zur Rückführung in den Produktionsprozess geeignet, die Entwässerbarkeit und die Produkteigenschaften werden schon bei 20%igem Anteil an der Trockenmischung signifikant verschlechtert.

Mit den im Labormaßstab hergestellten Gipsfaserproben wurde der deutliche Unterschied zwischen den thermisch behandelten Staubschüttungen und den Granulaten deutlich.

Selbst bei langen Presszeiten ergeben sich bei mehr als 20% Anteil der Staubschüttungen deutlich verschlechterte Eigenschaften und einen signifikanten Dichteabfall. Die Granulate weisen dagegen auch bei 50% und 100% Anteil in der Trockenmischung ein ähnlich gutes Verhältnis der Biegefestigkeit zur Dichte wie die am feinsten gemahlene Proben aus AP1.

Im monolithischen Pressverfahren ist der Anteil der mit diesem Recyclingrohstoff einzuarbeitenden Menge abhängig von den Herstellbedingungen und der Dicke der zu erzeugenden Produkte. Abhängig von der zur Verfügung stehenden Entwässerungszeit und dem gewählten Produktionsverfahren können Gipsfaserplatten aus 100% recycelten Schleifstaub mit brauchbaren technischen Eigenschaften hergestellt werden.

Unter Produktionsbedingungen war die Entwässerungsgeschwindigkeit bei 20% Anteil an Granulat etwas langsamer als die der Referenzmischung ohne Recyclingzusatz, bei 35% signifikant langsamer. Die Minderung der Dichte und Festigkeit ist bei 20% und 35% geringfügig und durch andere Maßnahmen kompensierbar. Damit ist eine Einarbeitung von bis zu 35% in die Mischung machbar. Je nach Produkt, Dicke und Herstellverfahren ist auch durchaus die Einarbeitung größerer Mengen denkbar.

Bei der Gipsfaserproduktion in Dettelbach ist die Einarbeitung von mehr als 20% im Satteldampf zu α -HH umgewandelten Staubgranulaten aus Gründen der dann zu stark reduzierten Produktivität nicht möglich. Dies wird wohl auch auf die gemahlene Satteldampfpresslinge mit ähnlichem Blaine-Wert zutreffen. Das gröbere gemahlene Pulver aus AP 1 mit ca. 6500 cm²/g nach Blaine (Schlagnasenmühle 2 mm) könnte ohne Produktivitätseinbu-

ße auch zu höheren Anteilen in die Produktionsmischung eingearbeitet werden, was aber zu prüfen ist.

Die einzuarbeitenden Anteile und die Produkteigenschaften sind auch bei optimiertem Mahlprozess vom Verfahren der Gipsfaserplattenherstellung und den Parametern abhängig (Verdichtungsdruck, zur Verfügung stehende Zeit, Takt- oder kontinuierliches Verfahren). Um genauere Aussagen zur maximal einsetzbaren Menge der Recyclingprodukte ohne Produktivitäts- und Festigkeitseinbuße mit dem jeweiligen Produktionsverfahren zu erhalten, sind Versuche unter Produktionsbedingungen erforderlich.

Allerdings fallen die Ergebnisse der Rückführung der im Sattdampfverfahren hergestellten Staubproben bezüglich der Kombination der Eigenschaften aus Produktivität und Produkteigenschaften im Vergleich zur Rückführung der Proben aus reinem Staub, die im Suspensionsverfahren hergestellt wurden, schlechter aus.

Auf Basis der Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass mit dem bei uns bestehenden Verfahren die Einarbeitung der mit dem Suspensionsverfahren umgewandelten Proben besser geeignet ist.

Suspensionsverfahren:

Für die stabile Lagerung einer zu α -HH umgewandelten Suspension sind Temperaturen zwischen 85 und 95°C vorzusehen. Bei 85°C hat selbst eine 3-tägige Lagerung ohne DH-Bildung und Ansteifen der Suspension funktioniert. Bei geringeren Temperaturen steift die Suspension an und zwar umso schneller, je geringer die Temperatur ist. Die Suspension übersteht damit in heizbaren Vorratsbehältern auch längere Stillstände. Störungsbedingte Produktionsstillstände sollten damit bei entsprechender Prozessführung sicher zu überbrücken sein.

Kommt der Schleifstaub mit dem Suspensionswasser in Berührung, so stellt sich ein spontaner Kornzerfall ein, den man sonst nur vom Stuckgips kennt. Mit zunehmender Lagerungsdauer in der Suspension baut sich die BET-Oberfläche ab.

Zwischen 30 Minuten Lagerungsdauer und der längsten geprüften Lagerungsdauer von 2 Stunden ist nach wie vor ein solcher Abbau vorhanden.

Innerhalb von 2 Minuten nach Wasserlagerung ist fast das vollständige im Schleifstaub vorhandene HH umgesetzt, danach gibt es keine wesentliche Änderung der Phasenzusammensetzung.

Der Einfluss der Wassertemperatur zwischen 20°C und 80°C wirkt sich nicht signifikant auf die Änderung der BET-Oberfläche aus.

Ein Unterschied zwischen der Lagerung in Frisch- und Brauchwasser ist bei 20°C nicht vorhanden, wohingegen eine Lagerung im Brauchwasser bei 50°C und 80°C eine Reduzierung der BET-Oberfläche zu bewirken scheint.

Eine möglichst lange Vorlagerung bringt damit eine reduzierte Oberfläche. Für die besseren Eigenschaften der so vorbehandelten Stäube ist nicht die Phasenzusammensetzung, sondern die Reduzierung der Oberfläche verantwortlich.

Die Verwendung des Brauchwassers aus dem Wasserkreislauf der Gipsfaserplatten zur Herstellung der Suspensionen wirkt sich im Vergleich zur Verwendung von Frischwasser grundsätzlich so aus, dass das L/D der α -HH Kristalle deutlich reduziert wird.

Abhängig von dem für die GFP-Produktion verwendeten Altpapier wurden deutliche Unterschiede in der Reduzierung des L/D festgestellt. Brauchwasser aus der Herstellung von GFP mit hauptsächlich auf Wellpappe basierendem Altpapier weisen ein höheres L/D auf als bei Verwendung von reinem Kraftpapier.

Bei den Suspensionen ohne BS-Zusatz zeigt sich die veränderte Kristallisation auch in der Verarbeitung der Gipsfasermischungen und in den Eigenschaften der Platten.

Bei gleichem FGH sinkt die Dichte, steigt die Menge des zu trocknenden Wassers und reduziert sich die Bruchlast der Platten mit zunehmendem L/D des α -HH.

Die aus dem α -HH mit einem L/D von ca. 5 hergestellten Platten, die zudem einen signifikanten Anteil nadeliger Kristalle enthielten, weisen bezüglich der Bruchlast noch deutlich überdurchschnittliche Werte auf, aber schon eine signifikant schlechtere Entwässerbarkeit und einen nur durchschnittlichen Restwassergehalt.

Die aus dem α -HH mit einem L/D von ca. 8 hergestellten Platten, die von den 3 Proben den höchsten Anteil nadeliger Kristalle enthielten, weisen bei der Festigkeit normale Eigenschaften auf, bei den sonstigen Eigenschaften nur unterdurchschnittliche Werte auf. Das bestätigt wieder, dass ein α -HH mit möglichst geringem L/D ohne nadelige Fraktion verwendet werden sollte.

Bei gleichem Feststoffanteil in der Suspension stellen sich sehr unterschiedliche Fließmaße ein. Das erhöhte L/D der Kristalle bei den α -HH Suspensionen ohne BS Zusatz führt zum erhöhten Wasseranspruch.

Unabhängig von dem Einfluss des Brauchwassers, dass je nach eingesetzten Rohstoffen wie gezeigt wechselhafte Auswirkungen auf die Kristallisation haben kann, muss für die Optimierung der Eigenschaften zusätzlich ein L/D reduzierendes Additiv wie BS zugege-

ben werden. Bei Zugabe von 0,1% BS zu den Brauchwasser enthaltenden Suspensionen stellt sich reproduzierbar ein L/D von 2 ein.

Von den sulfatischen Zusätzen hat sich das KS am positivsten ausgewirkt.

Die geprüften sulfatischen Zusätze AS und KS beschleunigen bei Anteilen von 0,3 und 1% die Umwandlung. Der Zusatz von geringen Anteilen KS (0,3%) wirkt sich bei geringen BS-Zusätzen am positivsten auf die Kristallisation, die dabei entstehenden Kristalle weisen die größten Kristallabmessungen auf und gleichzeitig die geringste spezifische Oberfläche. Bei einer KS Dosierung von 1% ist der Effekt nicht mehr vorhanden.

Von den geprüften Temperaturen von 115°C bis 135°C wirkt sich die niedrigste Temperatur am positivsten auf die Kristallisation aus, bewirkt aber die längsten Umwandlungszeiten. Der beste Kompromiss aus schneller Umwandlung zu α -HH und geringer spezifischer Oberfläche ist eine Umwandlungstemperatur von 125°C.

Der bei der Produktion der Gipsfaserplatten anfallende Abfallmix nämlich 55% Schleifstaub, 25% Sedimentationsschlamm (als trockene Sedimentationsabfälle) und 20% gemahlene Gipsfaserplattenabfälle, wurde entsprechend den anfallenden Relationen im Suspensionsverfahren zu α -HH umgewandelt.

Im Vergleich zu den Untersuchungen der 1. Phase des Projektes, bei denen der Schleifstaub ohne Zusatz von REA-Gips als nicht verwendbar eingestuft wurde, kann der Abfallmix durch optimierte Prozessbedingungen (gemäß den Ergebnissen in AP4 und AP5) entsprechend den anfallenden Relationen und entsprechend den anfallenden Mengen (max. 25%) ohne Produktivitätseinbußen in Mischung mit den anderen Bindemittelkomponenten und der Pulpe als Nassmischung in die Produktion eingearbeitet werden. Die Viskositätseigenschaften der mit der Suspension (bei 40% Feststoffanteil in der Mischung) erzeugten Nassmischung bleiben unverändert. Eine Verdoppelung des Recyclinganteils in der Mischung bringt deutliche Produktivitätseinbußen.

Ein Verschnitt mit REA-Gips bringt eine gesteigerte Produktivität, so dass auch mindestens 50% Gipsfaserabfallstoffe eingesetzt werden können. Bei gemeinsamer thermischer Behandlung von Pulpe und Abfallstoffen zu α -HH ergibt sich im Vergleich zu vorhergehenden Untersuchungen ohne Verwendung der Pulpe beim Autoklavieren eine deutliche Einbuße der Festigkeiten der damit erzeugten Gipsfaserplatten [Dbu11]. Die Eigenschaften entsprechen aber immer noch denjenigen der aktuellen Produktionsplatten.

Die höhere anteilige Einsetzbarkeit der werkseigenen Abfälle bei Zugabe von REA-Gips würde auch die Verwertung anderer Gipsabfallstoffe als die im Werk anfallenden Abfälle möglich machen. So wäre es beispielsweise möglich, zusätzlich Gips aus Gipskartonabfällen zu verwenden.

Vor dem aktuellen Hintergrund der schwieriger und teurer werdenden Entsorgung von Gipsabfällen, bei denen eine Verwertung Material zur Rekultivierung von Kalihalden, also zur Abdeckung und Begrünung seit kurzer Zeit nicht mehr zulässig ist und untersagt wurde [Frt10], ist das ein aus ökologischen und ökonomischen Gründen sehr interessanter Aspekt und sollte untersucht werden.

Aus ökologischer und ökonomischer Sicht sollten die Entwicklungstätigkeiten für das Suspensionsverfahrens in Richtung Erhöhung des Feststoffanteils ausgeweitet werden. Hier sollte z. B. der Einsatz von Verflüssigern oder anderen potentiell die Viskosität mindernden Zusätzen, die ausreichend thermisch stabil sind, geprüft werden.

Für eine Umsetzung in die bestehende Produktionsanlage sind verschiedene Varianten des Suspensionsverfahrens vor dem Hintergrund der effektiven Prozesswärmenutzung zu untersuchen.

Darunter fällt beispielsweise die Nutzung der bei der Kühlung von Umwandlungstemperatur = ca. 120°C auf Lagertemperatur = ca. 90°C anfallenden Energie zur Vorheizung der Suspension vor Einfüllung in den Reaktor und die vergleichende Betrachtung eines kontinuierlichen und eines Batch-Verfahrens.

Dazu sind R&I- sowie Stoff- und Energiestrom Fließbilder zu erstellen und wärmetechnische Berechnungen zur Auslegung der Behälter und des Reaktors durchzuführen.

9 Literatur

- [Abd03] B. Abdussaljamow , H.-U. Hummel, , H.-B. Fischer, J. Stark, 15. Ibausil, Band 1 . Jahrgang 2003, „Zur Kornstabilität von Stuckgips
- [Bay68] Patent DE 1771497 (31.5.1968): Verfahren zur Herstellung von Gipsbauteilen aus α -Halbhydrat. Bayer, Cherdron, Fäßle, Haerter. Giulini
- [Bro00] Brosig, α -Hemihydrate conversion technology-1, Global Gypsum, December 2000, S. 27-28
- [Dbu11] DBU Projekt 27776-22: Abschlußbericht des Projektes Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Herstellung von Gipsfaserplatten. 2011
- [Fae67] Patent DE 1592121 (16.8.1967): Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von α -Calciumsulfat-Halbhydrat. Fäßle. Giulini
- [Fae78] Patent DE 2844266 (11.10.1978): Verfahren zur Herstellung von Hartgipsen. Fäßle. Giulini
- [Fth10] Vollzug der Kali-Haldenrichtlinie vom Thüringer Ministerium für Landwirtschaft, Forsten, Umwelt und Naturschutz, Schreiben vom 26.10.2010
- [Har11] Hartmann, M., Fischer, H.B., Aschern, W. Alpha-Halbhydrat aus Gipsfaserplattenreststoffen. Tagungsband der 1. Weimarer Gipstagung, 30.-31.3.11, S.261-271
- [Har11a] Hartmann, M., Fischer, H.B., Aschern, W. Alpha-Hemihydrate made by gypsum-fibre-board waste, Waste Forum, 2011, Heft 1, S. 11-17
- [Hue88] Hüniger, K.J., Henning, O.: Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen, Silikattechnik 39, 1988, 21-24
- [Hum03] Hummel, H.U., Freyer, D., Schneider, J. Voigt, W. 2003. Die Wirkung von Additiven auf den Kristallhabitus von Alpha-Calciumsulfat-Hemihydrat – Experimentelle Befunde und molekulare Simulationen, ZKG International No. 10-2003 (Volume 56), S.61-69

- [Ish78] Patent DE 2823550 (30.05.1978): Gipsformteile und Verfahren zu deren Herstellung. Ishida, Yamada, Nagoya, Hideki, Ama, Aichi. Nippon Hartboard. Priorität: JP 63756-77 (30.05.1977)
- [Kos88] Patent DE 3844938 C2 (14.5.1988): Verfahren zur Erzeugung von Calciumsulfat-Alpha Halbhydrat aus feinteiligem Sulfat und dessen Verwendung. Koslowski. Pro Mineral. Priorität DE 3717187.9 (22.05.1987)
- [Mat69] Matz, G.: Kristallisation- Grundlagen und Technik. Zweite Auflage 1969, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg
- [Mil04] Patent US 2005/0161853 A1 (28.6.2004): Process for production of Gypsum/Fiber Board. Miller, Yosick. USG
- [Mir91] Patent US 5320677 A (15.10.1991): Improved process for production of gypsum/fiber board, Mirza, Baig. USG
- [Mue92] Dissertation von Michael Müller 1992, RWTH Aachen: Vergleich der Bildung von α -Halbhydrat aus REA- und Naturgipsen in einem Autoklavenprozess, S.22-23, S.28-31
- [Nei73] Patent DE 2310799 (5.3.1973): Verfahren zum Herstellen von calciniertem Gips mit geringer Dichte, O'Neill, USG, Priorität 08.03.1972
- [Nie04] Dissertation von Lars Niemann 2004, TH Karlsruhe: Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen im molekularen Maßstab
- [Pei07] PE-International GmbH, "Datenprojekt Grunddatensätze Gips und Gipsprodukte im Netzwerk Lebenszyklusdaten" Projektbericht im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung
- [Ski08] Patent PCT/US2008/087458 (18.12.2008): Low fiber calcinations process for making gypsum fiber board, Skinner, Lange, Blackburn. USG

- [Sta01] U. Stark, H.-B. Fischer, Thesis, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus Universität Weimar, 2001, Heft 5/6, „Ermittlung des Kornzerfalls von Stuckgips mittels Korngrößenanalyse“
- [Wat64] Patent US 3423172 (25.5.1964): Production of Plaster of Paris. Waterworth Cafferata, Epperstone. BPB. Priorität (28.05.1993)