

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

**Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Her-
stellung von Gipsfaserplatten (Phase 3)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter
dem Az: 27776/03

von

Dr.-Ing. Winfried Aschern

Dettelbach, Oktober 2012

1 Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **227776/03**Referat **21/2**

Fördersumme

72.000,00 €

Antragstitel Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Herstellung von Gipsfaserplatten (Phase 3)

Stichworte

Laufzeit

8 Monate

Projektbeginn

13.12.2011

Projektende

12.08.2012

Projektphase(n)

Abschluss

Zwischenberichte

0

Bewilligungsempfänger Lindner AG
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

In Phase 1 und 2 des DBU-Projektes 27776 wurde nachgewiesen, dass die Umwandlung der bei Lindner in Dettelbach anfallenden feinkörnigen nassen und trockenen Gipsfaserabfälle zu Calciumsulfat alpha-Halbhydrat (α -HH) und deren Rückführung in den Produktionsprozess mit einem modifizierten Suspensionsverfahren vorteilhaft und im Vergleich zum Stand der Technik energiesparend möglich ist. Dadurch lassen sich Abfälle vermeiden und Rohstoffe einsparen. In der 3. Phase des Projektes sollen ausgewählte Verfahrensvarianten berechnet und die Vorplanung eines ausgewählten Verfahrens vorgenommen werden. Basierend darauf soll eine Ökobilanzierung des Verfahrens vorgenommen werden. Mit Ergänzungsversuchen sollen weitere stoffliche und verfahrenstechnische Optimierungen untersucht werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zu zwei ausgewählten Verfahrensvarianten werden Rechenmodelle erarbeitet, mit denen die Energie- und Stoffströme abhängig vom Rohstoffmix berechnet werden. Für eine Verfahrensvariante wird ein verfahrenstechnisches Fließbild mit R&I Schema erstellt. Auf Basis der Stoff- und Energieströme wird eine Ökobilanz für das so erzeugte α -HH im Vergleich zur Verwendung von REA- oder Naturgips vorgenommen. Mit den unterschiedlichen Abfallstoffen werden Viskositätsmessungen abhängig von der Temperatur und dem Feststoffanteil durchgeführt. Zusätzlich wird geprüft, welche Zusätze die Viskosität reduzieren können. Praktische Untersuchungen zur Rühr- und Homogenisierbarkeit der Staubsuspensionen abhängig vom Rührwerkzeug und der Viskosität der Suspension werden durchgeführt. Die in Dettelbach vorhandene Technikumsanlage wird auf Direktdampfbeheizung mit Pumpbetrieb umgebaut. Der Einfluss unterschiedlicher Bedampfungsdrücke auf die Reaktionsprodukte und die Umwandlungsgeschwindigkeit wird untersucht.

Der Einfluss von α -HH und Stuckgips Pulver als Zusatz zur Beeinflussung der Kristallisation der umzuwandelnden Staub-Suspensionen wird untersucht. Die Zusätze und erzeugten Produkte werden charakterisiert, mit ausgewählten Zusätzen und Suspensionen werden Gipsfaserplatten hergestellt.

In einer Technikumsanlage werden Gipskartonplatten in Gipsfraktion und Karton getrennt. Die erzeugte Gipsfraktion wird weiter zerkleinert, so dass ein Gipspulver erzeugt wird, welches für den Suspensionsprozess geeignet ist. Das so hergestellte Gipspulver wird analog zu den bisherigen Untersuchungen mit dem Gipsfaserstaub hinsichtlich Verhalten bezüglich Umwandlung mit dem Suspensionsverfahren zu α -HH untersucht (Einfluss von Additiven, Zusätze von REA-Gips und Schleifstaub) und die Reaktionsprodukte charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Für zwei unterschiedliche Batch-Verfahren wurde ein Excel-Rechenmodell der ein- und ausgehenden Stoff- und Wärmeströme für variable Rohstoffzusammensetzungen und Feststoffanteile entwickelt. Für eine ausgewählte Verfahrensvariante mit optimaler Wärmerückgewinnung wurde ein R&I Schema mit der vollständigen Verfahrensbeschreibung für die im Werk anfallenden Abfallmengen erstellt. Bei der Variante mit optimaler Wärmerückgewinnung hat sich ergeben, dass relativ große und aufwändige Behälter mit Doppelmantel und Halbrohrschlangen erforderlich sind. Bei Berechnungen stellte sich heraus, dass schon geringe Gipsanhaftungen an den beheizten Behälterwandungen signifikante Verschlechterungen des Wärmeüberganges ergeben, wodurch aus Sicherheitsgründen eine weitere Vergrößerung einzelner Behälter erforderlich wäre, was das Verfahren dann unwirtschaftlich macht. Die Untersuchungen haben zur Umstellung des Verfahrenskonzeptes auf Direktdampfheizung der Suspension und einer vereinfachten 3 Behälterlösung geführt, bei welcher aus energetischen Gründen im höheren Viskositätsbereich produziert werden soll. Die vorhandene Technikumsanlage wurde zur Untersuchung der Effekte auf eine Direktdampfheizung umgebaut. Das direkte Beheizen war nicht produktschädlich, Verschlechterungen der Produkteigenschaften traten erst nach dem Beheizen auf $>130^{\circ}\text{C}$ auf.

Zur Reduzierung des Energieverbrauches wurden Verarbeitungsversuche bei Rührwerksherstellern durchgeführt. Bei der reinen Staubsuspension wurde ein Feststoffgehalt von 55% als Grenzwert für eine Pump- und Rührfähigkeit mit turbulent arbeitenden Rührwerken festgestellt. Mit geeigneten laminar arbeitenden Rührwerken sind auch höhere Feststoffgehalte möglich, die Suspension ist dann nicht mehr pumpfähig. Hohe Feststoffgehalte von 60% Schleifstaub wirkten sich nicht negativ auf die Eigenschaften des erzeugten α -HH aus.

Die Viskosität der potentiellen Rohstoffe wurde abhängig von der Temperatur untersucht. In der Reihenfolge REA-Gips – Gipsfaserstaub – Gips aus GKP Recycling – gemahlene Gipsfaserplatten nehmen die Viskositäten zu. Die gemahlene Gipsfaserplatten haben aufgrund der langen Fasern die höchste Viskosität. Eine Suspension mit diesem Rohstoff muss also mit geringeren Feststoffen verarbeitet werden, als der Gipsfaserstaub mit den staubfeinen Fasern. Die Viskosität ist zum Teil deutlich von der Temperatur abhängig. Beim Gipsfaserstaub erhöht sich die Viskosität bei 65°C um ca. 14%, bei 90°C um ca. 20%, bei Gips aus dem GKP Recycling wird die Viskosität bei 65°C schon etwa verdoppelt, bei 90°C fast verdreifacht, was möglicherweise auf Stärkereste im Gips zurückzuführen ist.

Der Zusatz von pulverförmigen α -HH unmittelbar vor der Umwandlung wirkt sich bei reinen Staubsuspensionen positiv auf die Umwandlungsprodukte und deren Verwertbarkeit aus. Die Korngrößenverteilung der erzeugten Produkte ändert sich vorteilhaft, die BET und Blaine-Oberfläche wird reduziert. Ein Zusatz von Stuckgipspulver ergab keine Verbesserung der Korngrößenverteilung. Die Korngrößenverteilung und die Herkunft des zugesetzten α -HH Pulvers hat keinen merkbaren Einfluss.

Der Recyclinggips aus der GKP Herstellung verhält sich ähnlich wie der Schleifstaub im Suspensionsverfahren, sowohl mit als auch ohne REA Gips Zusatz. Der Zusatz von Additiven ist erforderlich um Kristalle mit geringem L/D zu erzeugen und eine hohe Recyclingquote zu erreichen. Allerdings ergeben sich bei Zusatz von Gips aus dem GKP Recycling immer etwas schlechter α -HH Eigenschaften als bei Zusatz der Gipsfaser-schleifstäube. Vorteilhaft in der Gipsfaserplattenproduktion verwertbar sind Mischungen mit einem Anteil von 50-75% REA Gips und 25-50% Gips aus GKP Recycling, wobei der Gips aus dem GKP Recycling auch ganz oder teilweise durch Gipsfaserstaub austauschbar ist.

Die Ökobilanz des gesamten Standortes wird durch das Recycling der Abfallstoffe deutlich verbessert. Durch das Recycling aller derzeit in den Werken anfallenden Gipsabfälle zu α -HH und direkte Einarbeitung in den Produktionsprozess ergibt sich eine Einsparung von ca. 2200 t CO_2 -Äquivalent, wodurch das durch die Gipsrohstoffe und die Entsorgung bedingte CO_2 -Äquivalent im Werk 1 um etwa 25% verbessert wird. Bei vollständiger Umstellung beider Werke auf Mischungen aus REA-Gips und Abfallgipsen werden die durch den Rohstoff und Abfallstoffe bedingte CO_2 -Äquivalente gegenüber dem jetzigen Zustand um ca. 35% in Werk 1 und ca. 31% in Werk 2 reduziert. Da das rohstoff- und entsorgungsbedingte CO_2 -Äquivalent mehr als 50% des gesamten CO_2 -Äquivalentes am Standort ausmacht, ist bei einer Umsetzung des Verfahrens eine deutliche Umweltentlastung gegeben.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

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 [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].

Fazit

Die Umsetzung des untersuchten Verfahrens zum Recycling der Gipsabfallstoffe zu α -HH ist aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll. Bei optimaler Prozessführung sind Vorteile bei den Produkten und der Produktivität realisierbar. Wird das Verfahren mit Mischungen aus den gipshaltigen Abfallstoffen und REA-Gips durchgeführt, so ist auch der Zusatz von Gipsen aus dem GKP Recycling, der derzeit deponiert wird, machbar.

Inhaltsverzeichnis

1	Projektkennblatt.....	2
2	Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Fotos	5
3	Verzeichnis der Abkürzungen mit Erläuterungen	9
4	Zusammenfassung.....	11
5	Einleitung.....	13
6	Durchführung.....	17
7	Ergebnisse.....	25
7.1	Arbeitspaket 1: Verfahrenstechnische Berechnungen und Variantenbetrachtungen.....	25
7.1.1	Variantenbetrachtungen und Berechnungen der Stoff- und Energieströme ..	25
7.1.2	Berechnung der Aufheizzeiten abhängig von Behältergröße und Viskosität..	30
7.1.3	R&I Schema des Batch-Verfahrens 2	31
7.2	Arbeitspaket 2: Direktdampfbeheizung der Suspension.....	36
7.3	Arbeitspaket 3: Viskositätsmessungen und Versuche zur Reduzierung der Viskosität bei gleichbleibendem Feststoff	41
7.3.1	Messungen der Viskosität.....	41
7.3.2	Rührversuche und Versuche zur Umwandlung bei hohen Feststoffgehalten	47
7.3.3	Versuche zur Reduzierung der Viskosität	51
7.4	Arbeitspaket 4: Zusatz von α -HH Pulver zur Suspension.....	56
7.4.1	Charakterisierung der Rohstoffe und der hergestellten α -HH Suspensionen	56
7.4.2	Einarbeitung der α -HH Suspension in die Produktionsmischung.....	65
7.5	Arbeitspaket 5: Umwandlung von Gips aus dem Recycling von Gipskartonabfällen	71
7.5.1	Aufbereitung der Gipskartonabfälle.....	71
7.5.2	Versuche zur Umwandlung des Recycling Gipses zu α -HH	77
7.5.3	Herstellung von Gipsfaserplatten aus dem GKP Recycling Gips	81
7.6	Arbeitspaket 6: Ökobilanzierung im Vergleich zu kommerziell erwerblichen α -HH aus REA- und Naturgips	83
7.6.1	Variante 1.....	84
7.6.2	Variante 2.....	85
7.6.3	Variante 3.....	86
7.7	Darlegung zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	88
8	Fazit.....	88
9	Literatur	90

2 Verzeichnis der Abbildungen, Tabellen und Fotos

Abbildungen:

Abb. 0-1: Stufenprofil mit dem Viskomat NT unter Verwendung des Mörtelpaddels

Abb. 1-1: Stoffstrom und Energiestromberechnung für Variante Batch 1 mit 50% Feststoff

Abb. 1-2: Ausschnitt aus Berechnungsdatei mit 50% Feststoff für Variante B1, 1. Teil

Abb. 1-3: Ausschnitt aus Berechnungsdatei mit 50% Feststoff für Variante B1, 2. Teil

Abb. 1-4: Variante 2: Energetisch optimiertes Batch-Verfahren für 50% Feststoff

Abb. 1-5: Ausschnitt aus dem R&I Schema für die Variante 2 (Behälter B01 bis B05)

Abb. 1-6: Ausschnitt aus dem R&I Schema für die Variante 2 (Behälter B05 und B06)

Abb. 2-1: Verlauf von Druck und Temperatur im Reaktor bei direkter Beheizung mit 1,8 bar Sattedampf

Abb. 2-2: Verlauf von Druck und Temperatur im Reaktor bei direkter Beheizung mit 4 bar Sattedampf und Abschaltung nach Erreichen von 110°C

Abb. 3-1: Stufenprofil der Momente der Schleifstaub Suspensionen mit 45-55% Feststoff

Abb. 3-2: Mittlere Momente der Suspensionen abhängig von der Geschwindigkeit

Abb. 3-3: Viskositäten der Schleifstaubsuspensionen für unterschiedliche Feststoffgehalte bei 35°C

Abb. 3-4: Momente der Schleifstaubsuspensionen für unterschiedliche Feststoffgehalte bei 20°C (berechnet und gemessen)

Abb. 3-5: Verlauf der Momente weitere Abfallstoffsuspensionen bei 20°C

Abb. 3-6: Verlauf der Momente der Suspensionen mit Gips aus Gipskartonrecycling (AP5)

Abb. 3-7: Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min für unterschiedliche Feststoffanteile und Temperaturen

Abb. 3-8: Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min für unterschiedliche Feststoffanteile und Temperaturen mit exponentiellen Trendlinien

Abb. 4-1: Korngrößenverteilung der aus dem Staub SST mit 10% Zusatz der α -HH und Stuckgips-Qualitäten erzeugten α -HH Proben

Abb. 4-2: Korngrößenverteilung der aus dem Staub SST mit 10% Zusatz der α -HH und Stuckgips-Qualitäten erzeugten α -HH Proben

Tabellen:

Tab. 1-1: Berechnete Volumenströme und Energieverbräuche für Batch 1 mit 30%,40% und 50% Feststoff bei Verarbeitung von 2 t/h Schleifstaub

Tab. 1-2: Aufheizzeiten der Gipsfaserstaubsuspension abhängig von der dynamischen Viskosität und der Behältergröße für Aufheizung von 30°C auf 120°C

Tab. 2-1: Aufheizzeiten, Druck im Behälter und Temperatur der Suspension bei Direkt-dampfheizung mit unterschiedlichen Sattedampfdrücken

Tab. 2-2: Kristallwasser und Blaine-Werte der mit Direktampf beheizten Suspensionen für unterschiedliche Haltezeiten ab Erreichen von 120°C

Tab. 3-1: FM der bei Lindner hergestellten Staubsuspensionen zwischen 20 bis 90°C

Tab. 3-2: Zusammenfassung der Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min

Tab. 3-3: Versuchsdaten des Versuches mit Schleifstaub SST und 60% Feststoff

Tab. 3-4: Versuchsdaten des Versuches mit 73% REA-Gips und 27% Schleifstaub und 63% Feststoff

Tab. 3-5: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 50% Feststoffgehalt

Tab. 3-6: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 45,4% Feststoffgehalt

Tab. 3-7: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 45,4% Feststoffgehalt bei direkter Temperierung der Suspension

Tab. 3-8: Fließmaße der Staubsuspensionen mit 0,3% Zusatz des wirksamsten PCE-Fließmittels bei erhöhten Feststoffanteilen

Tab. 3-9: Ausgewählte Eigenschaften der aus dem Staub SST mit Zusatz der Fließmittel hergestellten α -HH Proben

Tab. 4-1: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der zugesetzten Pulver

Tab. 4-2: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der α -HH Suspension mit jeweils 10% der zugesetzten Pulver

Tab. 4-3: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der α -HH Suspension mit jeweils 10% der zugesetzten Pulver

Tab. 4-4: Zugabe 10% α -HH Typ AGLF: KW und Blaine-Werte bei Temperaturen von 115-125°C

Tab. 4-5: Zugabe von 5-15% α -HH Typ AGLF bei 125°C: Einfluss der Zugabeanteile auf KW und Blaine-Werte

Tab. 4-6: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub und mit Zusatz von 10% AGLF. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser

Tab. 4-7: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub ohne und mit Zusatz von 10% unterschiedlichem HH. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser

Tab. 4-8: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub und mit Zusatz von 10% AGLF. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser: 23% - 100% Anteil am Bindemittel

Tab. 4-9: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub mit Zusatz von 10% α -HH Pulver. Suspension jeweils mit 0,1% BS.

Tab. 5-1: Optimale Bedingungen für die Trennung des Papiers im Separator

Tab. 5-2: Ergebnisse Zerkleinerung Gips aus Gipskartonaufbereitung

Tab. 5-3: Lasergranulometrische Analyse der recycelten Gips-Fraktionen < 2 mm

Tab. 5-4: Ergebnisse einstufiges Verfahren: Mahlen und Karton Trennung

Tab. 5-5: BET-Werte und TOC-Gehalte verschiedener Fraktionen

Tab. 5-6: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips mit unterschiedlichen Herstellparametern

Tab. 5-7: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips in Mischung mit REA-Gips, jeweils mit Brauchwasser und 0,1% BS bei 120°C

Tab. 5-8: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips in Mischung mit REA-Gips und / oder Gipsfaser Schleifstaub, jeweils mit Brauchwasser und 0,1% BS bei 120°C

Tab. 5-9: Versuchsergebnisse zur Verwendung von α -HH Suspensionen als alleiniges Bindemittel für Gipsfaserplatten. Suspensionen mit unterschiedlichen Anteilen von Gips aus dem GKP-Recycling

Tab. 5-10: Versuchsergebnisse zur Verwendung von α -HH Suspensionen als anteiliges Bindemittel für Gipsfaserplatten. Suspensionen mit unterschiedlichen Anteilen von Gips aus dem GKP-Recycling und aus Schleifstaub aus der Gipsfaserplattenherstellung

Tab. 6-1: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 1

Tab. 6-2: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 2

Tab. 6-3: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 3

Fotos:

Foto 0-1: Versuchsaufbau zur Viskositätsbestimmung mit Viskomat NT

Foto 0-2: Versuchsaufbau zur Herstellung der Suspensionen für die Bestimmung des FM bei Lindner

Foto 0-3: FM Messung bei Lindner

Foto 2-1: Versuchsreaktor mit Steuereinheit nach Umbau auf Direktampfheizung

Foto 3-1: FM der Staubsuspension mit 45% (links) und 50% Feststoff (rechts) bei 90°C

Foto 3-2: FM der Staubsuspensionen mit 55% Feststoff bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 90°C

Foto 3-3: Schleifstaubsuspension nach Homogenisierung

Foto 3-4: Auslaufverhalten der heißen zu α -HH umgewandelten Staubsuspension aus dem Reaktor (links). Fließmaß der umgewandelten Suspension (rechts)

Foto 3-5: REM Aufnahme der mit 63% Feststoff umgewandelten Suspension aus 73% REA-Gips und 27% SST. Links: 500x, Rechts: 2000-fach

Foto 3-6: REM Aufnahme des α -HH mit 0,3% FM PCE 2: 200x und 1000x

Foto 3-7: REM Aufnahme des α -HH mit 0,3% FM PCE 3: 200x und 1000x

Foto 4-1: REM-Aufnahmen der α -HH Pulver Alpha 50 (links) und AGLM (rechts)

Foto 4-2: REM-Aufnahmen der α -HH Pulver AGLF (links) und AGLU (rechts)

Foto 4-3: REM-Aufnahmen des zugesetzten Stuckgipspulvers LGHHS. Links: 500x, Rechts: 4000x

Foto 4-4: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% AGLF: 300x

Foto 4-5: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% AGLF: 1500x und 3000x

Foto 4-6: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Alpha50 (links) und 90% SST und 10% AGLU (rechts): je 300x

Foto 4-7: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips R108: 300x

Foto 4-8: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips LGHHS: 300x

Foto 4-9: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips LGHHS: 750x

Foto 5-1: Separator im Versuch (für erhöhte Verweilzeit wurden die Transportpaddel zum Teil verstellt)

Foto 5-2: Gipsfraktion mit maximaler Retention: gut sichtbar sind die ausgetragenen Papierstücke

Foto 5-3: Gipsfraktion mit optimaler Retention, kaum Fasern sichtbar

Foto 5-4: Kartonfraktion

Foto 5-5: REM Aufnahme der Gipsfraktion (GKP) nach dem Separator (V4): 300x

Foto 5-6: REM Aufnahme der Fraktion < 2 mm nach Zerkleinerung mit Stiftmühle V7: 1500x

Foto 5-7: REM Aufnahme der mit Frischwasser zu α -HH umgewandelten Gipspulver aus dem GKP-Recycling: links ohne Zusatz, rechts mit 0,1% BS: 2000x

Foto 5-8: REM Aufnahme der zu α -HH Mischungen aus GKP-Recycling und REA-Gips: links 75% REA/25% GKP, rechts 25% REA/75% GKP: 1000x

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
Brk	Braunkohlen (REA-Gips)
BS	Bernsteinsäureanhydrit
D	Durchmesser der Kristalle
db	dry base = auf Trockenmasse bezogen
DCA	Differentialkalorimetrie
DH	Calciumsulfat-Dihydrat
FGH	Fasergehalt
FM	Fließmaß
FST	Fräs- und Sägestaub
GKP	Gipskartonplatte
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)
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 Unter-

		suchungen verwendet)
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 Herstellung von α -HH aus den in Dettelbach anfallenden gipshaltigen Abfällen mit dem Suspensionsverfahren und deren Rückführung in den Produktionsprozess zur Herstellung von Gipsfaserplatten wurde untersucht. Für zwei unterschiedliche Batch-Verfahren wurde ein Excel-Rechenmodell der ein- und ausgehenden Stoff- und Wärmeströme für variable Rohstoffzusammensetzungen und Feststoffanteile entwickelt. Für eine ausgewählte Verfahrensvariante wurde ein R&I Schema mit der vollständigen Verfahrensbeschreibung für die im Werk anfallenden Abfallmengen erstellt. Die Untersuchungen haben zur Umstellung des Verfahrenskonzeptes auf Direktdampfbeheizung der Suspension und einer vereinfachten 3 Behälterlösung geführt. Die vorhandene Technikumsanlage wurde auf Direktdampfbeheizung umgebaut. Das direkte Beheizen war nicht produktschädlich, Verschlechterungen der Produkteigenschaften traten erst nach dem Beheizen auf $>130^{\circ}\text{C}$ auf.

Zur Reduzierung des Energieverbrauches wurden Verarbeitungsversuche bei Rührwerksherstellern durchgeführt. Bei der reinen Staubsuspension wurde ein Feststoffgehalt von 55% als Grenzwert für eine Pump- und Rührbarkeit mit turbulent arbeitenden Rührwerken festgestellt. Mit geeigneten laminar arbeitenden Rührwerken sind auch höhere Feststoffgehalte möglich, die Suspension ist dann nicht mehr pumpbar.

Die Viskositäten nehmen in der Reihenfolge REA-Gips – Gipsfaserstaub – Gips aus GKP Recycling – gemahlene Gipsfaserplatten zu. Die Viskositäten sind temperaturabhängig, bei Gips aus dem GKP Recycling ist die Erhöhung der Viskosität bei $> 60^{\circ}\text{C}$ extrem ausgeprägt.

Der Zusatz von pulverförmigen α -HH unmittelbar vor der Umwandlung wirkt sich bei reinen Staubsuspensionen positiv auf die Umwandlungsprodukte und deren Verwertbarkeit aus, wobei die Korngrößenverteilung des zugesetzten α -HH Pulvers keinen merkbaren Einfluss hatte. So sind Anteile von 25-50% an α -HH Suspension (mit Schleifstaub als Ausgangsrohstoff) bezogen auf das gesamte Bindemittel ohne Verschlechterung der Produkteigenschaften und der Produktivität realisierbar.

Der Recyclinggips aus der GKP Herstellung verhält sich geringfügig schlechter wie der Schleifstaub im Suspensionsverfahren, sowohl mit als auch ohne REA Gips Zusatz. Der Zusatz von Additiven ist erforderlich um Kristalle mit geringem L/D zu erzeugen und eine hohe Recyclingquote zu erreichen. Vorteilhaft in der Gipsfaserplattenproduktion verwertbar sind Mischungen mit einem Anteil von 50-75% REA Gips und 25-50% Gips aus GKP Recycling, wobei der Gips aus dem GKP Recycling auch ganz oder teilweise durch Gipsfaserstaub austauschbar ist.

Die Ökobilanz des gesamten Standortes wird durch das Recycling der Abfallstoffe deutlich verbessert, wobei das durch die Rohstoffe und die Entsorgung bedingte CO₂-Äquivalent durch vollständiges Recycling mit dem angedachten Verfahren im Werk 1 um etwa 25% verbessert wird. Bei vollständiger Umstellung beider Werke auf Mischungen aus REA-Gips und Abfallgipsen werden die durch den Rohstoff und Abfallstoffe bedingte CO₂-Äquivalentes gegenüber dem jetzigen Zustand um ca. 35% in Werk 1 und ca. 31% in Werk 2 reduziert. Da das rohstoff- und entsorgungsbedingte CO₂-Äquivalent mehr als 50% des gesamten CO₂-Äquivalentes am Standort ausmacht, ist bei einer Umsetzung des Verfahrens eine deutliche Umweltentlastung gegeben.

Eine Umsetzung des Verfahrens zum Recycling der Abfallstoffe sollte mit dem 100%igen Recycling der Gipsfaserschleifstäube in einem Werk gestartet werden, die Integration der weiteren Abfallgipse soll dann schrittweise ergänzt werden.

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 AG in Dettelbach fallen große Mengen an Gips- und Gipsfaserabfallstoffen an, die größtenteils staubförmig und sehr feinkörnig sind.

Die untersuchten Abfallstoffe sind in der Produktion derzeit nicht verwertbar und müssen entsorgt werden.

Eine Umwandlung der Abfälle zu β -HH ist zwar möglich, jedoch macht eine Einarbeitung der so behandelten Abfälle in die Produktionsmischung den Produktionsprozess unwirtschaftlich. Die hohe Oberfläche und Feinkörnigkeit bewirkt einen hohen Wasseranspruch, was zu einer schlechten Entwässerbarkeit der Mischung einhergehend mit einer erhöhten Restwassermenge führt.

Um den Stoffkreislauf zu schließen, sollen alle Gipsfaserabfälle in den Prozess zurückgeführt werden. Aus den Abfällen sollte das technisch hochwertige Calciumsulfat α -Halbhydrat (α -HH) erzeugt werden. Die Umwandlung des sehr feinkörnigen Calciumsulfat-Dihydrates der Stäube zu einem gut kristallisierten α -HH soll eine bessere Filtrierbarkeit der Gipsfasermischung ermöglichen. Durch die Umwandlung der feinen Gipsfaserstäube zu α -HH sollte eine hochwertige Verwertung der Abfälle erreicht werden.

Im Rahmen des DBU Projektes 27776-22 Phase 1 und 2 wurde erarbeitet, dass die Umwandlung der unterschiedlichen Gipsfaserstäube und wässriger Gipsschlämme, die als Abfallprodukte bei der Herstellung von Gipsfaserplatten anfallen, zu α -HH vorteilhaft möglich ist [Dbu11, Dbu11a].

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, Trocknen und Mahlen, die für die normale Herstellung von α -HH im Suspensionsverfahren erforderlich sind, eingespart werden. Die gesamte Menge der anfallenden gipshaltigen Abfallstoffe kann so hochwertig in den Prozess der Gipsfaserplattenherstellung rückgeführt werden.

Die bislang bekannten in die Produktion integrierten Verfahren, bei denen die genannten Verfahrensschritte ausgelassen werden, haben den entscheidenden Nachteil, dass aufgrund der nadeligen Kristallisation und/oder des Kochens der Pulpe nur geringe Feststoffanteile in der Suspension verarbeitet werden können, wodurch ein hoher thermischer Energieverbrauch bedingt ist [Ish78, Mir91, Ski08].

Gegenüber dem Stand der Technik mit herkömmliche Rohstoffen und dem normalen α -HH Herstellverfahren konnte das Bindemittel mit deutlich reduziertem Energieaufwand im Technikumsmaßstab hergestellt werden.

Der Einfluss der Energie für die Rohstoffherstellung hat einen erheblichen Anteil an der Ökobilanz des gesamten Herstellprozesses. Durch eine signifikante Reduzierung des Energieverbrauches bei gleichzeitiger Nutzung der Abfälle für den Prozess kann also die gesamte Ökobilanz erheblich verbessert werden.

Durch Mischung von REA-Gips und Gipsfaserstaub konnten mit dem Suspensionsverfahren im Vergleich zur alleinigen Verwendung der Gipsfaserabfälle und im Vergleich zur alleinigen Verwendung von REA-Gips für die Herstellung der Gipsfaserplatten hochwertige α -HH Kristalle erzeugt werden. Das brachte deutliche Vorteile bei der Produktivität der Gipsfaserplatten und bei den Produkteigenschaften [DBU11, DBU11a].

Bei Rückführung der zu α -HH umgewandelten Stäube, gemahlene Gipsfaserplattenabfälle und schlammförmigen Abfälle ohne Zusatz von REA-Gips ist der Anteil der so recycelten Abfälle mengenmäßig limitiert, ansonsten verschlechtert sich die Produktivität.

Orientierende Untersuchungen brachten Hinweise, dass der Zusatz geringer Mengen kommerziell erhältlichen α -HH Pulvers zu den Abfällen unmittelbar vor der Umwandlung im Reaktor deutliche Vorteile bei der Rückführung der erzeugten α -HH Suspension bringt, ähnlich wie eine Mischung aus 50% REA-Gips und 50% Gipsfaserstaub.

Mit dem Zusatz von α -HH unterschiedlicher Mahlfineinheit soll geklärt werden, ob eine signifikant höhere Rückführquote möglich ist als mit reinem Staub oder dem anfallenden Abfallmix, ohne dass REA-Gips zugesetzt werden muss.

Dafür werden den Staubsuspensionen mit einem Bernsteinsäurezusatz nach Vorlagerung und Vorheizung auf 85°C bis 95°C unterschiedliche, kommerziell verfügbare α -HH und auch Stuckgips Pulver zugegeben. Anschließend erfolgt die Umwandlung bei 115-125°C. Abhängig von der Haltezeit wird die Umwandlungsgeschwindigkeit untersucht. Der Einfluss der Korngrößenverteilung der zugesetzten Pulver, der Menge der zugesetzten Pulver und der Temperatur wird untersucht.

Um die Wirtschaftlichkeit des vereinfachten Suspensionsverfahrens nachzuweisen, sind verfahrenstechnische Berechnungen und Variantenbetrachtungen erforderlich.

Zu zwei unterschiedlichen Varianten des Suspensionsverfahrens sollen Energie- und Stoffstromberechnungen durchgeführt werden. Für beide Varianten sollen abhängig vom Feststoffgehalt der Suspension die entsprechenden Energie- und Stoffstromberechnungen durchgeführt werden.

Für den aus ökonomischer und ökologischer Betrachtung sinnvolleren Batch-Prozess soll für einen Feststoffgehalt ein verfahrenstechnisches Fließbild mit R&I Schema und einer ausführlichen Verfahrensbeschreibung erstellt werden.

Der Feststoffgehalt der Suspension bestimmt bei gleicher Korngröße und bei gleichem L/D der Kristalle die Viskosität. Je höher die Korngröße und je kleiner das L/D, umso geringer ist die Viskosität bei gleichbleibendem Feststoffgehalt. Weiterhin hat der Anteil an Zellulosefasern und dessen Faserlänge einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität. Die Viskosität muss so eingestellt sein, dass es keine Probleme beim Pumpen und Rühren der Suspension gibt und eine möglichst geringe Anhaftung an den Behälterwandungen vorliegt. Für die Auslegung der Anlage ist die Viskosität von großer Wichtigkeit. Für die optional zur Anwendung kommenden Recyclingrohstoffe Gipsfaserstaub, gemahlene Gipsfaserplatten, REA-Gips, Gips aus dem Gipskartonplattenrecycling und ausgewählten Mischungen aus diesen Rohstoffen werden temperaturabhängig Viskositätsmessungen durchgeführt.

Der Zusatz von unterschiedlichen Fließmitteln auf die Viskosität soll untersucht werden. Im Technikum von zwei Rührwerkslieferanten werden Rührversuche mit Suspensionen durchgeführt. Abhängig vom Rührwerk soll der maximal mögliche Feststoffgehalt ermittelt werden. Der Einfluss eines möglichst hohen Feststoffgehaltes der Suspension auf die Eigenschaften des hergestellten α -HH wird untersucht.

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 zur Rekultivierung von Kalihalden, also zur Abdeckung und Begrünung seit kurzer Zeit nicht mehr zulässig ist und untersagt wurde [Fth10], ist das ein aus ökologischen und ökonomischen Gründen sehr interessanter Aspekt und sollte untersucht werden. Die Summe aus Abbau und Rückbau von Gipskartonplatten beträgt nach Mengenabschätzungen in Deutschland etwa 460.000 t im Jahr 2009 und 590.000 t im Jahr 2014, mit steigender Tendenz und mehr als 1.000.000 t/a ab 2029 [Blu09]. Das Material wird derzeit im Gegensatz zu vielen anderen europäischen Ländern fast ausschließlich entsorgt und geht nicht in eine Verwertung. Bei den aktuell in Deutschland fehlenden Verwertungswegen müssen Gipskartonplatten daher meist in Deponien der Klasse 1 oder höher eingesetzt werden.

Die Verwendbarkeit von Gips aus Gipskartonplattenabfällen als Rohstoff für die Suspension soll geprüft werden. Das primäre Dihydrat Korn im REA-Gips ist jedoch wesentlich größer als das Korn des Gipses aus dem Gipskarton, weiterhin ist die durchschnittliche Reinheit beim Gips aus dem Gipskarton reduziert und es sind die üblichen Additive wie

Stärke (0,25%), Silikon (0,2%) enthalten [Blu09]. Dadurch sind andere Kristallisationsergebnisse bei Umwandlung zu α -HH im Suspensionsverfahren möglich.

Im Technikum eines Herstellers von Mahlanlagen werden Versuche zum Recycling der Gipskartonplatten durchgeführt. Der Gips wird von den Gipskartonplatten getrennt. Anschließend wird der erzeugte pulverförmige bis stückige Gips so fein gemahlen, dass er für den Suspensionsprozess verwendbar ist.

Der so aufbereitete Gips wird granulometrisch, mineralogisch und chemisch charakterisiert.

Im Technikum in Dettelbach wird aus dem gemahlene Gips eine Gips suspension hergestellt, die zu α -HH umgewandelt wird. Dabei wird der Einfluss der Temperatur, der Wasserqualität (Frischwasser und Kreislaufwasser) und des Zusatzes von BS untersucht.

In weiteren Versuchsreihen wird der gemahlene Gips aus den Gipskartonabfällen mit unterschiedlichen Anteilen von REA-Gips und mit unterschiedlichen Anteilen von Gipsfaserstaub verschnitten und mit Zusatz von Bernsteinsäure im Suspensionsverfahren bei einer festgelegten Temperatur zu α -HH umgewandelt.

Mit der α -HH Suspension aus drei ausgewählten Rohstoffzusammensetzungen (mit Gips aus Gipskartonplatten, mit Gips aus Gipskartonplatten und REA-Gips, sowie mit Gips aus Gipskartonplatten und Gipsfaserstaub) werden Gipsfaserplatten im Technikum erzeugt. Dabei wird der Anteil an α -HH aus der Suspension bezogen auf das gesamte Bindemittel der Gipsfaserplatte mit Anteilen bis zu 100% eingestellt.

Der Einfluss der Energie zur Rohstoffherstellung (Herstellung von HH aus DH) hat einen erheblichen Anteil an der Ökobilanz des gesamten Gipsfaserplatten Herstellprozesses. Durch eine signifikante Reduzierung des Energieverbrauches bei gleichzeitiger Nutzung der Abfälle für den Prozess kann also die gesamte Ökobilanz erheblich verbessert werden.

Mit den vorhandenen Daten soll eine Ökobilanzierung für das aus den Recyclingrohstoffen hergestellte α -HH vorgenommen werden. Für drei unterschiedliche Varianten der Rohstoffzusammensetzung und mengenmäßigen Rückführung in beiden Werken soll untersucht, welche Auswirkungen sich auf die Ökobilanzierung ergeben.

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 im Allgemeinen 100 kg angesetzt. Das Mantelvolumen zur Beheizung beträgt 16 Liter. Der Reaktor wird mit Sattedampf 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. Wir betreiben das Gerät bei ca. 40 U/min um eine Sedimentation der Feststoffe zu vermeiden. 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.

Auf Grund der Erkenntnisse in AP 1 wurde der Reaktor auf Direktampfbeheizung mit einem Dampf injektor und Umpumpbetrieb umgebaut (AP2).

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 mit Pumpbetrieb 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. Durch die Kondensation des Sattedampfes erfolgt im Direktampfbetrieb eine zusätzliche Verdünnung der Suspension. 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.

Als indirektes Maß für die Viskosität der Suspension wurde das FM ermittelt.

Die Messungen in Dettelbach erfolgen mit einem Ring aus Messing mit der Höhe 5 cm und dem Durchmesser 6 cm (Schmidt-Ring).

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 so viel Material auf den Filter aufgegeben, dass ein Filterkuchen mit einer Dicke von ca. 2 bis 3 mm, maximal 6 mm erzeugt wird.

Die Bestimmung der verflüssigenden Wirkung von Fließmitteln erfolgte mit der Fließmaß Messung. Die Messung des Fließmaßes erfolgte in Weimar mittels einer pneumatischen Apparatur. Dabei wird der Bindemittelbrei in einen Ring gefüllt, der 90 Minuten nach Einstreubeginn mit einer definierten Kraft und Geschwindigkeit pneumatisch angehoben wird. Allen Untersuchungen liegt ein einheitliches Mischregime zu Grunde. Das Wasser/Feststoffverhältnis wurde zunächst auf 1,0 festgelegt und für jede Probe konstant gehalten (Berücksichtigung Feststoffanteil und Liquidanteil Fließmittel). Dies entspricht einem Feststoffanteil von 50 % (200g Schleifstaub, 200 g Wasser). Die prozentuale Angabe der Fließmittelkonzentration ist stets definiert als der Feststoffgehalt des Fließmittels in Bezug auf das Calciumsulfat. Aufgrund des niedrigen Fließmaßes bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von 1,0 wurde dieses im späteren Verlauf auf 1,2 erhöht. Zur Durchführung der Untersuchungen kamen 2 Varianten zur Anwendung. In Variante 1 erfolgte die Temperierung des Schleifstaubes abgepackt im Trockenschrank bei maximal 40 °C (um eine Calcinierung zu vermeiden). Die Temperierung des Wassers erfolgte auf die angegebene Temperatur. Daraus resultiert zum Zeitpunkt der Fließmaßbestimmung eine Temperatur der Mischung von 55 °C bei einer Wassertemperatur von 65 °C bzw. 70 °C bei einer Wassertemperatur von 95 °C. Das Anheben des Rings erfolgt 3 Minuten nach Einstreubeginn. Im Anschluss wurden weitere Messungen mit einem veränderten Versuchsaufbau durchgeführt. Für Variante 2 wurde zunächst das Wasser in einem im Wasserbad befindlichen Glasgefäß auf die Zieltemperatur gebracht. Im nächsten Schritt folgten das Einstreuen des Calciumsulfats und die weitere Aufheizung der Mischung, welche stetig mittels Magnetrührer homogenisiert wurde. Die Aufheizdauer betrug 5 Minuten bei 95°C. Das Anheben des Rings erfolgt 7 Minuten nach Einstreubeginn.

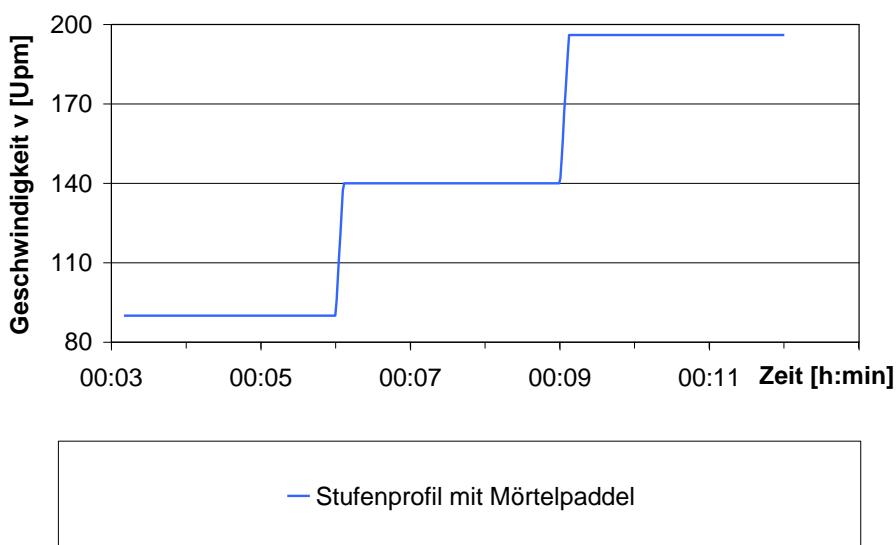
Bestimmung der Viskosität:

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität in Weimar kam das Rotationsviskosimeter Viskomat NT der Firma Schleibinger Geräte zur Anwendung.

Vorversuche mit der Korbzelle von Prof. R. Vogel zeigten, dass diese einen optimal eingestellten Wasser/Feststoff-Wert benötigt. Weiterhin wurde der fehlende Mischeffekt der Korbzelle im verwendeten Material als problematisch eingestuft.

Als Messwerkzeug wurde das Mörtelpaddel ohne Abstreifer im Standardmesstopf verwendet. Dieses Rührwerkzeug wirkt während der Messung einem Absetzen entgegen. Für jede Suspension und zu untersuchende Temperatur wurde ein Stufenprofil mit drei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten gefahren. Das Profil startet 4 Minuten nach Wasserkontakt (3 Minuten Probenvorbereitung, 1 Minute anfahren) und läuft dann 9 Minuten (je 3 Minuten bei 90, 140 und 200 U/min). Bei Geschwindigkeiten < 90 U/min kommt es abhängig vom Material zur Sedimentation, bei > 200 U/min kommt es durch Vibrationen zu einem Entweichen von Wasser aus dem thermostatisierenden Gefäß, was zu einer Verwässerung der Probe führen kann. Während der Messung wurde der Rührwiderstand als Drehmoment in Nmm auf das Mörtelpaddel in Abhängigkeit von der Drehgeschwindigkeit in min^{-1} gemessen.

Abb. 0-1: Stufenprofil mit dem Viskomat NT unter Verwendung des Mörtelpaddels



Analog zur Bestimmung des Fließmaßes wurde zum Anmischen der Proben zunächst das Wasser in einem im Wasserbad befindlichen Glasgefäß auf die Zieltemperatur gebracht. Im nächsten Schritt folgten das Einstreuen des Calciumsulfats und die weitere Aufheizung der Mischung, welche stetig mittels Magnetrührer homogenisiert wurde. Die Aufheizdauer betrug 5 Minuten bei 95°C . Direkt im Anschluss wurde die Probe in den auf Zieltemperatur vorgeheizten Messtopf gefüllt, durch klopfen entlüftet und im mit temperiertem Wasser gefüllten Übertopf positioniert. Während der gesamten Messdauer erfolgte eine Temperierung der Flüssigkeit im Übertopf mittels Umlaufthermiergerät.

Foto 0-1: Versuchsaufbau zur Viskositätsbestimmung mit dem Viskomat NT



Bei Lindner wurde vergleichend das Fließverhalten der Suspensionen ermittelt.

Dazu wurde das Wasser in einem Becherglas vorgelegt und durch Beheizung auf einer Heizplatte auf die gewünschte Temperatur vortemperiert, um eine Verdunstung zu vermeiden, wurde das Becherglas abgedeckt.

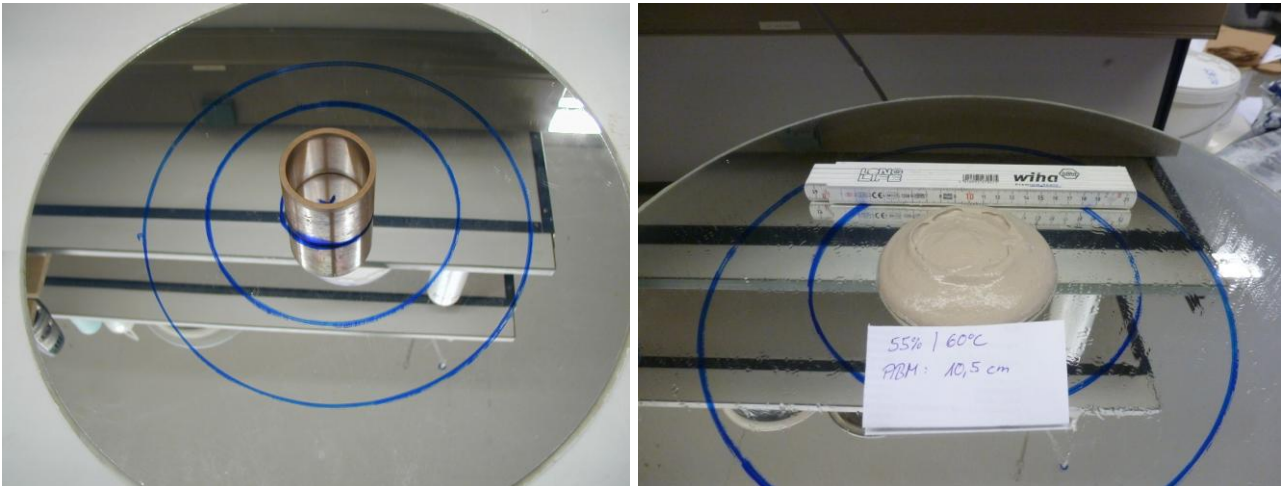
Der Gips wurde bis auf max. 60°C im geschlossenen Behälter vortemperiert. Nach Erreichen der Wassertemperatur wurde der Gips in die Trombe des Rührers eingerührt und homogenisiert. Maximal 2 Minuten nach dem Start der Zugabe des Gipses wurde der Rührvorgang beendet.

Die Suspension wurde dann in einen Messing Ring mit der Höhe 5 cm und dem Durchmesser 6 cm bündig eingefüllt, anschließend wurde der Ring hochgezogen und das FM ermittelt (Mittelwert aus 2 gegenüberliegenden Durchmessern).

Foto 0-2: Versuchsaufbau zur Herstellung der Suspensionen für die Bestimmung des FM bei Lindner



Foto 0-3: FM Messung bei Lindner



In einem externen Labor, welches auf rheologische Messungen zähflüssiger und fließender Stoffe spezialisiert ist, wurden Vergleichsuntersuchungen der Viskosität mit Schleifstaubproben von 30, 40 und 50% Feststoff durchgeführt. Die Probe mit 40% Feststoff wurde bei 35, 60 und 95°C untersucht. Eine im Technikum zu α -HH umgewandelte Probe wurde durch Verzögerung lagerstabil eingestellt und nach Transport zum externen Labor ebenfalls bei 95°C gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem Messsystem nach DIN 53019 mit dem Rheometer R180 von proRheo.

Zur Herstellung wurden die Bestandteile der Mischung eingewogen und von Hand vermischt und anschließend 20 s mit einem elektrischen Mischer homogenisiert. Hergestellt wurden jeweils 300 g Probenmenge, die dann ohne Wartezeit ins Messsystem gefüllt wurden. Dieser Prozess erfolgte bei Raumtemperatur. Die Temperierung der Proben erfolgte dann im Wasserbad. Um eine Sedimentation zu vermeiden, wurde nur solange thermostatisiert, bis ein thermisches Gleichgewicht vorlag. Danach wurde sofort die Messung der Fließkurven gestartet.

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 Calciumsulfatbindemitteln 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

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

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%.

Blaine-Wert: 10600 cm^2/g

Korngrößenanalyse: x_{50} : 22,6 μm , x_{10} : 2,8 μm , x_{90} : 150 μm .

REA-Gips: Abfallprodukt aus der Braunkohleverstromung:

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

Korngrößenanalyse: x_{50} : 42,7 μm , x_{10} : 20,2 μm , x_{90} : 61,3 μm . 5% < 4 μm .

Die für das AP 4 verwendeten α -HH Pulver und Stuckgipse sind direkt in diesem Kapitel aufgeführt und charakterisiert.

7 Ergebnisse

7.1 Arbeitspaket 1: Verfahrenstechnische Berechnungen und Variantenbetrachtungen

7.1.1 Variantenbetrachtungen und Berechnungen der Stoff- und Energieströme

Das α -HH Suspensions-Verfahren soll in die bestehende Produktion integriert werden, wobei die heiße Suspension direkt in die Nassmischung eingearbeitet wird. Hier sind dann die üblichen Verfahrensschritte zur α -HH Herstellung, nämlich Filtration, Trocknung und Mahlen nicht erforderlich. Da in der Produktion immer wieder schwankende Abnahmen oder auch ein vollständiger Abnahmestopp zu erwarten sind (störungsbedingte Ausfälle oder Teilausfälle der nachgeschalteten Anlagen), wird ein kontinuierliches Herstellverfahren ausgeschlossen. Für konstante Qualität eines solchen Verfahrens bei kontinuierlicher Herstellung ist ein konstanter Volumenstrom mit definierten thermischen Verweilzeitbedingungen unbedingt erforderlich.

Daher wurde nur das Batchverfahren in Betracht gezogen. Für 2 Varianten des Batchverfahrens wurden Rechenmodelle entwickelt, die eine Kalkulation von Energie- und Stoffströmen ermöglichen. Bei beiden Varianten wurde eine Beheizung über den Mantel betrachtet. Die Rechenprogramme wurden in Excel erstellt.

Auf Basis der mit dem Technikumsreaktor erzielten Erkenntnisse (Aufheizzeiten mit dampfbeheiztem Mantel, Umwandlungstemperatur und -zeit, Entspannungszeit) und weiteren Annahmen zur Befüll- und Entleerzeit wurde die Dimensionierung, der Stoff- und Energiestrom berechnet.

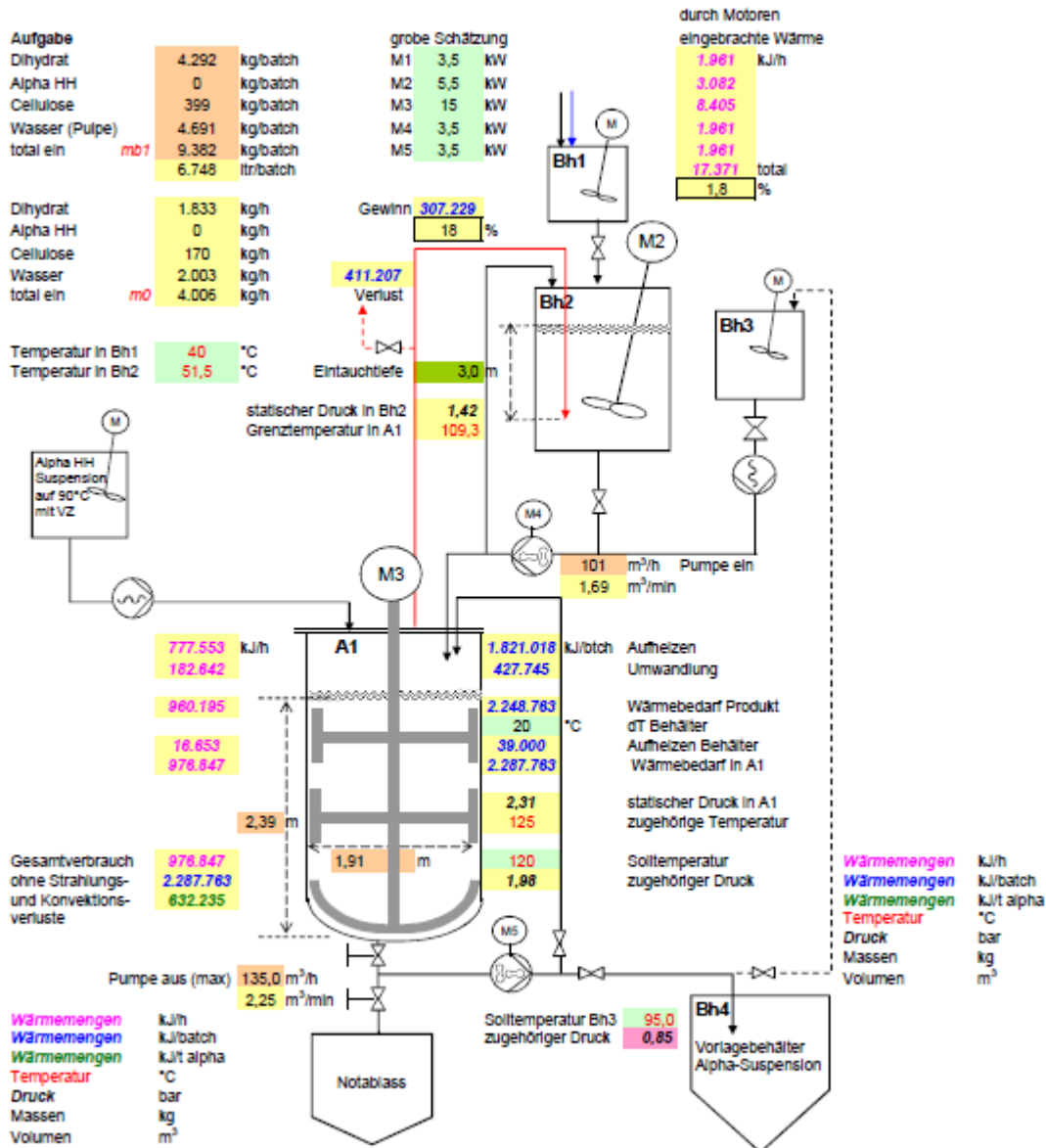
Variante1: Einfaches Batchverfahren (siehe Abb. 1-1)

In Behälter Bh1 wird eine Suspension aus den Trockenstoffen, Additiven und Brauchwasser angesetzt, die in Behälter Bh2 abgelassen wird, der zur Vorlagerung und Pufferung vor dem eigentlichen Reaktor dient. Denkbar ist, auch die Behälter Bh1 und Bh2 zusammenzufassen.

Im Reaktor A1 erfolgt die Aufheizung von z. B. 40°C auf 120°C und die Umwandlung von DH zu HH nach z. B. 10 Minuten Haltezeit bei 120°C. Danach wird der Behälter entspannt, die anfallenden Brüden werden zur energetischen Nutzung in Bh2 eingeleitet. Aus dem entspannten Behälter wird die umgewandelte HH Suspension in den Vorrats- und Verbrauchsbehälter Bh4 abgelassen. Mögliche Fehlchargen können in Bh3 abgelassen werden.

Abb. 1-1 zeigt den Batchprozess 1 mit den eingesetzten Rohstoffen je Batch und in kg/h bei Verwendung von 100% Gipsfaserschleifstaub mit 2 t/h. Aufgeführt sind die berechneten Wärmemengen (unter der Annahme, dass 80% der installierten elektrischen Energie der Rührwerke als Wärme in die Suspension eingetragen wird. Weiterhin ist die berechnete Behältergröße für den Reaktor A1 aufgeführt.

Abb. 1-1: Stoffstrom und Energiestromberechnung für Variante Batch 1 mit 50% Feststoff



Für 50% Feststoff ergibt sich hier ein thermischer Energiebedarf von ca. 632 MJ/t erzeugtes α -HH, unter der Annahme, dass kein Strahlungs- und Konvektionsverlust vorliegt.

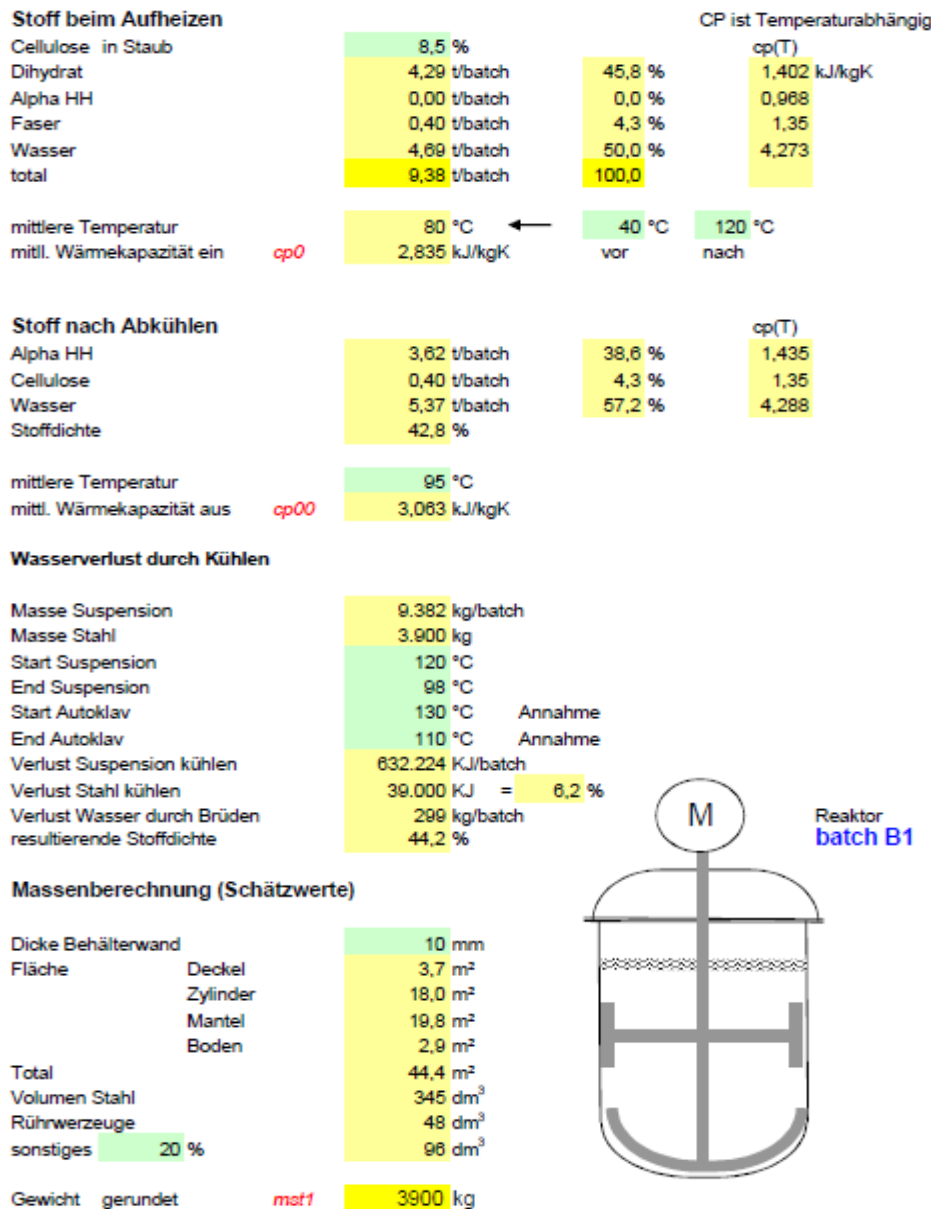
Abb. 1-2 zeigt beispielhaft die vorgegebene Stoffzusammensetzung vor der thermischen Behandlung, den berechneten Volumenstrom nach dem Abkühlen und die berechneten Behälterdimensionen. Gelb sind Rechenwerte, Grün Eingaben.

Abb. 1-2: Ausschnitt aus Berechnungsdatei mit 50% Feststoff für Variante B1, 1. Teil

jährliche Arbeitszeit		50	w/a	
wöchentliche Arbeitszeit		6	d/w	
Auslastung		90	%	
Gipsfaserstaub (und weitere Abfälle)		12.980	t/a	100 %
Zugabe Alpha HH	0 %	0	t/a	0 %
Zugabe REA DH	0 %	0	t/a	0 %
(berechnet auf atro)	Summe	12.980	t/a	100 %
Feuchte REA HH		8	%	
Gesamt Feststoff	<i>msol</i>	2,00	t/h	
Stoffdichte		50	%	
Vorlage	<i>msus</i>	4,01	t/h	
Davon Wasser		2,00	t/h	
Davon Feuchte REA		0,000	t/h	
reale Dichte Staub		2,28	t/m ³	
mittlere Dichte Feststoff		2,28	t/m ³	
Dichte Suspension	<i>ds0</i>	1,390	t/m ³	
Volumen Suspension		2,88	m ³ /h	
Volumen Rührwerkzeuge		2	%	
Berechnung Batchprozess B1				
Berechnung Zeiten				
ursprüngliche Annahmen				
Nutzvolumen		0,45	m ³	
Eingangstemperatur		20		
Füllzeit		4	min	
Aufheizzeit		20	min	
Reaktionszeit		10	min	
Entspannzeit		10	min	
Ablasszeit		3	min	
Gesamtzykluszeit				
angepasste Werte				
		4,0	min	Pumpleistung 101 m ³ /h
		82,3	min	
		10,0	min	
		41,2	min	
		3,0	min	138 m ³ /h
	<i>zycl</i>	140,5	min	
Berechnung Behälter				
Nutzvolumen (inkl. Rührer)		6,89	m ³	↔ 8,89
nutzbares Behältervolumen		80	%	
reales Volumen		8,61	m ³	
Durchm/Höhe. Nutzvolumen		0,8		
nutzbare Höhe (innen)		2,39	m	
Durchmesser (innen)		1,91	m	
reale Höhe innen		2,99	m	
Heizfläche/Masse		0,0015	m ² /kg	
				muss angepasst werden (Iteration)

In Abb. 1-3 sind unter anderem die Stoffströme vor und nach der Umwandlung im Reaktor und die energetischen Verluste durch Entspannung des Reaktors aufgeführt. Tab. 1-1 zeigt die Daten für 30%, 40% und 50% Feststoff. Bei Änderung von 50% auf 30% Feststoff verdoppeln sich der thermische Energieverbrauch und der Volumenstrom näherungsweise.

Abb. 1-3: Ausschnitt aus Berechnungsdatei mit 50% Feststoff für Variante B1, 2. Teil



Tab. 1-1: Berechnete Volumenströme und Energieverbräuche für Batch 1 mit 30%,40% und 50% Feststoff bei Verarbeitung von 2 t/h Schleifstaub

	50%	40%	30%
Dichte der Suspension	1,39 t/m³	1,29 t/m³	1,20 t/m³
Volumen Suspension	2,88 m³/h	3,88 m³/h	5,55 m³/h
Dihydrat + Lignozellulose vorher	50%	40%	30%
Wasser vorher	50%	60%	70%
α-HH + Lignozellulose nachher	42,8%	34,3%	24,7%
Wasser nachher	57,2%	67,7%	74,3%
Energieverbrauch	632 MJ/t α-HH	818 MJ/t α-HH	1126 MJ/t α-HH

Abb. 1-4: Variante 2: Energetisch optimiertes Batch-Verfahren für 50% Feststoff

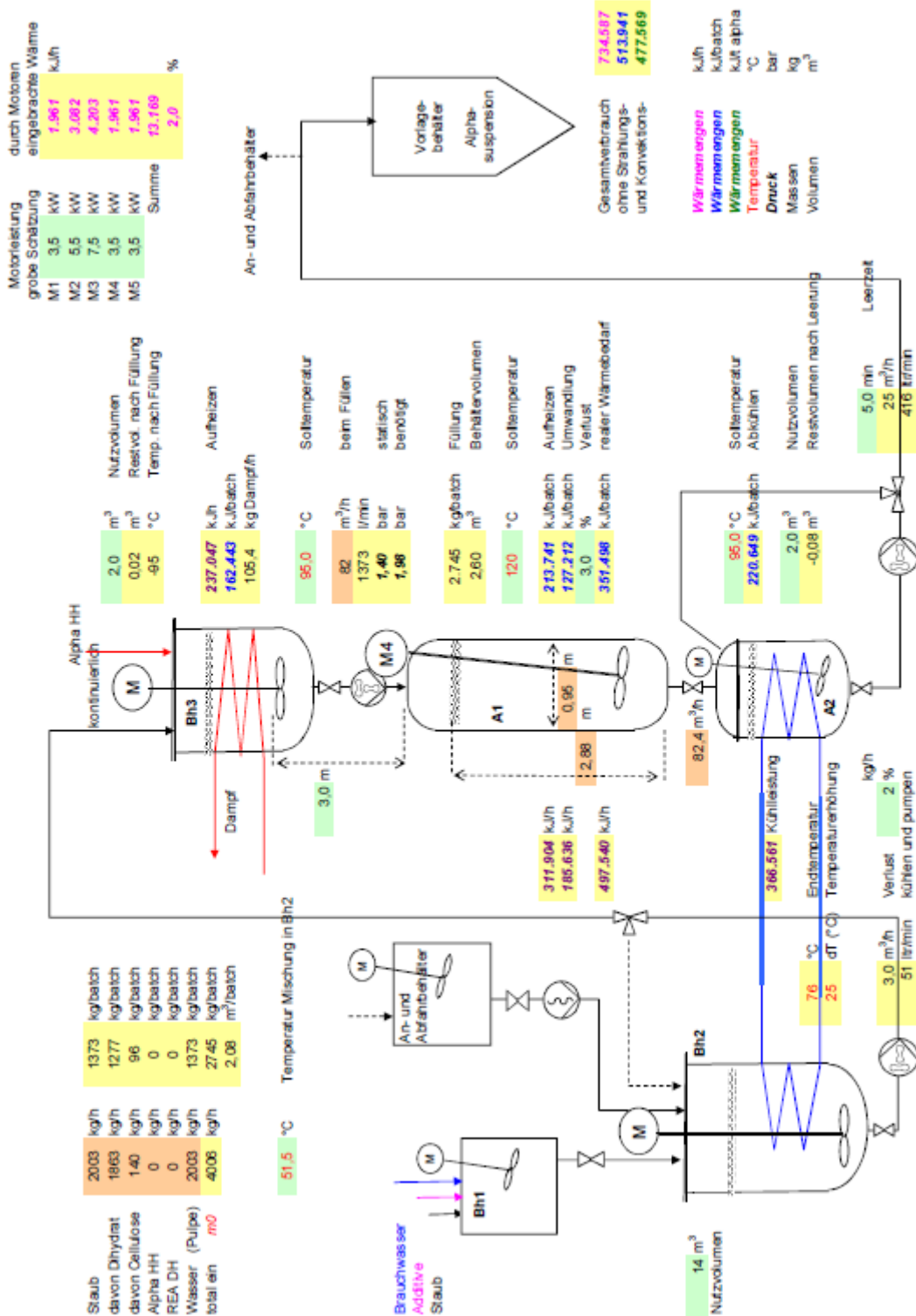


Abb. 1-4 zeigt den energetisch optimierten Batchprozess mit 50% Feststoffanteil. Wesentlicher energetischer Vorteil gegenüber dem einfachen Batch-Prozess in Abb. 1-1 ist die Verwertung der Reaktorwärme > 100°C. Die 120°C heiße Suspension wird nach Umwandlung zu α -HH aus dem Reaktor A1 ohne Entspannung in den Druckrührbehälter A2 abgelassen. Zur Weiterverarbeitung muss die Suspension in A2 auf ca. 95°C gekühlt werden.

Zwischen Behälter A2 und Bh2 erfolgt über einen Wärmeträgerkreislauf ein Wärmeaustausch. Dadurch wird die Wärme, die in der einfachen Batchvariante durch Entspannung von 120°C auf 100°C verloren geht, effektiv zur Vorheizung der Suspension genutzt. Im Vergleich zu Batch-Prozess 1 ergeben sich die folgenden rechnerischen Energieverbräuche: 50% Feststoff: 478 MJ/t zu 632 MJ/t, 40% Feststoff: 566 MJ/t zu 818 MJ/t, 30% Feststoff: 715 MJ/t zu 1126 MJ/t. Je weniger Feststoff in der Suspension enthalten ist, umso größer ist der Energiegewinn durch die Batch-Variante 2.

7.1.2 Berechnung der Aufheizzeiten abhängig von Behältergröße und Viskosität

Für die Berechnung der Aufheizzeiten über eine Mantelbeheizung mit Sattedampf sind bei gegebenen thermischen Bedingungen Daten erforderlich, die sowohl vom Stoff als auch vom Behälter und Rührwerk abhängig sind (Prandtl-Zahl, Nusselt-Zahl, Reynolds-Zahl, Rührerdrehzahl und dynamische Viskosität).

Vergleichende Berechnungen mit einem Rechenprogramm eines Druck-Rührbehälter Lieferanten ergaben die folgenden Abhängigkeiten der Aufheizzeiten von der Viskosität und Behältergröße (Betrachtung der Batch-Variante 1).

Tab. 1-2: Aufheizzeiten der Gipsfaserstaubsuspension abhängig von der dynamischen Viskosität und der Behältergröße für Aufheizung von 30°C auf 120°C

Dynamische Viskosität	1m Pas	100 mPas	500 mPas	1000 mPas
4 m ³ Behälter	0,79 h	1,18 h	1,55 h	1,77 h
8 m ³ Behälter			2,14 h	

Randbedingungen: Impeller-Rührer für niedrige Viskositäten und strömungsintensive Mischvorgänge mit Stromstörer. Stahlbehälter mit Emailbeschichtung.

4 m³ Nennvolumen: 1,76 m Innendurchmesser, 1,1 m Rührerdurchmesser, hydraulischer Durchmesser: 0,078 m, 125 min⁻¹ Rührerdrehzahl. Stoffdichte 1300 kg/m³, Wärmekapazität: 3,1 kJ/kg K, Wärmeleitfähigkeit: 0,5 W/mK.

Reynoldzahl: 6554 (für 500 mPas), Prandtl-Zahl: 3100 (für 500mPas), Nusselt-Zahl: 1583, alpha-Wert innen: 450 W/m²K (für 500 mPas)

Dampfeintritts- und Dampfaustrittstemperatur: 175°C, logarithmisches Temperaturgefälle: 92,8°C. Wärmeaustauschfläche: 12 m²

8 m³ Nennvolumen: 1,956 m Innendurchmesser, 1,1 m Rührerdurchmesser, hydraulischer Durchmesser: 0,076 m, 125 min⁻¹ Rührerdrehzahl. Stoffdichte 1300 kg/m³, Wärmekapazität: 3,1 kJ/kg K, Wärmeleitfähigkeit: 0,5 W/mK.

Reynoldzahl: 6554 (für 500 mPas), Prandtl-Zahl: 3100 (für 500mPas), Nusselt-Zahl: 1463, alpha-Wert innen: 374 W/m²K (für 500 mPas)

Dampfeintritts- und Dampfaustrittstemperatur: 175°C, logarithmisches Temperaturgefälle: 92,8°C. Wärmeaustauschfläche: 19,2 m²

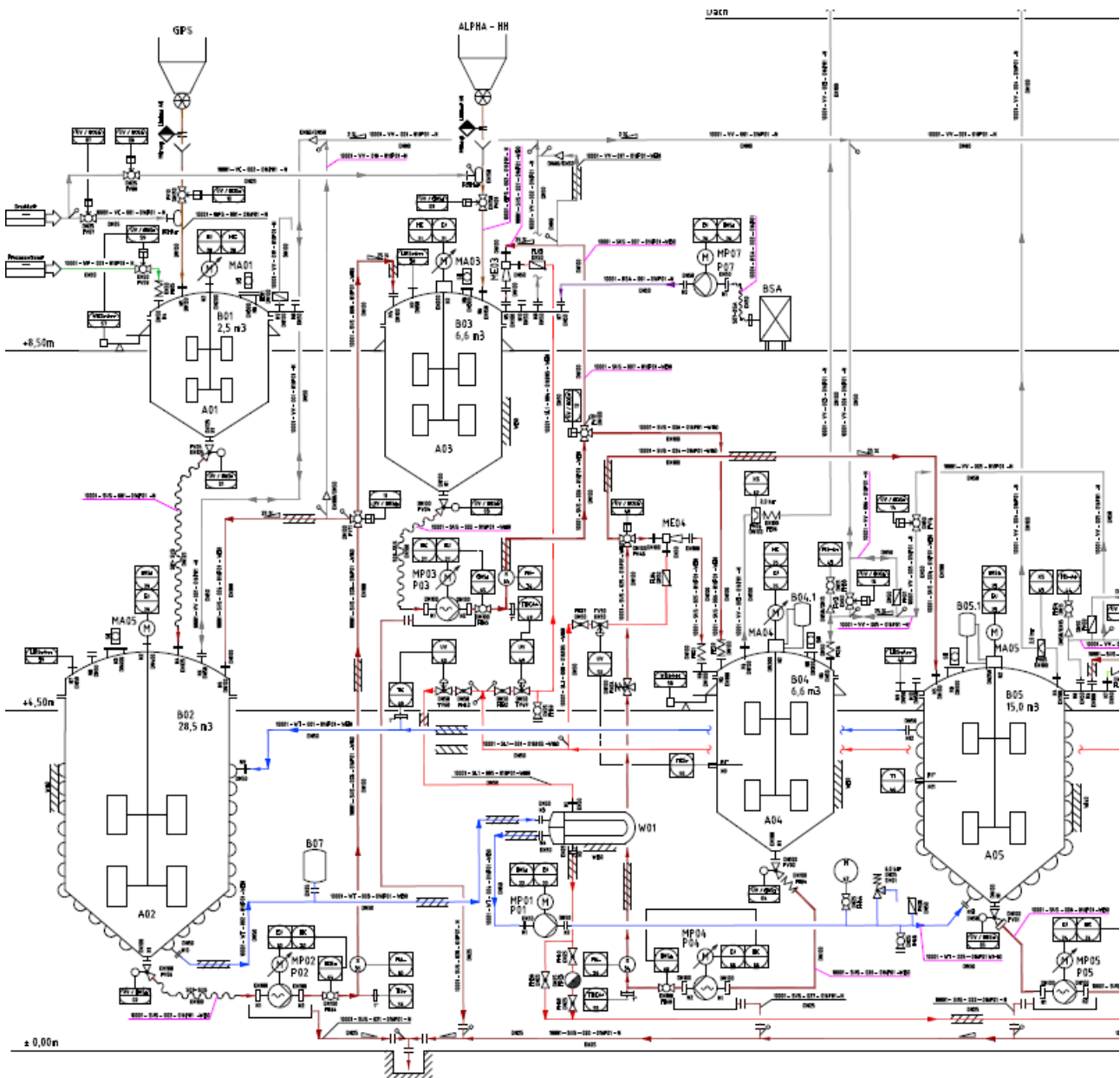
Bei gegebener Viskosität macht alleine die Verdoppelung des Behältervolumens von 4 auf 8 m³ eine Erhöhung um den Faktor 1,38, die Erhöhung der Viskosität von 100 auf 1000 mPas bei gleichem Behältervolumen eine Erhöhung der Aufheizzeit um den Faktor 1,5.

7.1.3 R&I Schema des Batch-Verfahrens 2

Die energiesparende Batch-Variante 2 wurde im Weiteren ausführlicher untersucht.

Dazu wurde ein R&I Schema mit Verfahrensbeschreibung erstellt.

Abb. 1-5: Ausschnitt aus dem R&I Schema für die Variante 2



Dabei wurde angenommen, dass die Suspension nur mit 30% Feststoff verarbeitet werden kann. Der Durchsatz an Abfallgipsen wurde auf 2,5 t/h festgelegt.

Die notwendigen Apparategrößen ergaben sich aus den Stoffströmen und dem Zeitablauf. Zusätzlich wurden notwendige Pufferkapazitäten für den Fall eines Ausfalls eines Anlagenteiles berücksichtigt.

Behälter B01 (Mischbehälter): 2083 kg Suspension (= 1667 l) mit 30% Feststoff, Gesamt-taktzeit 15 Minuten (Dosierung Wasser und Rohstoffe: 7 Minuten, Mischen 5 Minuten, Entleerung 3 Minuten): 2,6 m³ Nennvolumen. Temperaturen: Eingang: Brauchwasser mit 35°C, Rohstoffe mit 20°C. Ausgangstemperatur: 35°C

Behälter B02 (Lagerbehälter): die Größe richtet sich nach dem nachfolgenden Reaktor B04. Der Füllstand in B02 schwankt um eine Füllung des B04, er soll eine Reserve zur Aufnahme einer Füllung haben und bei minimaler Füllung noch halbvoll sein, um die Wärmeübertragungsfläche für die Wärmerückgewinnung auszunutzen. Daraus ergeben sich 9629 l als halbes Füllvolumen und 19259 l als gesamtes Füllvolumen ohne Deckel. Mit Deckel ergibt sich ein minimales Nennvolumen von 26,8 m³. Die Wärmerückgewinnung erfolgt mit Glycerin als Wärmeträger.

Eingangstemperatur 35°C, Ausgangstemperatur: 70°C

Behälter B03 (Vorheizbehälter): der Behälter ist ein druckloser Vorheizbehälter mit Beheizung durch Direktampf auf 95°C. Hier werden Additive zugegeben. Für diesen Behälter wird eine Suspensionsmasse von 8907 kg (V=7125 l) angesetzt. Aus der Bilanzierung ergibt sich eine Verweilzeit von 40 Minuten im Behälter (reine Funktionszeit 26 Minuten, 14 Minuten Reserve). Das Nennvolumen mit Deckel beträgt 6575 l.

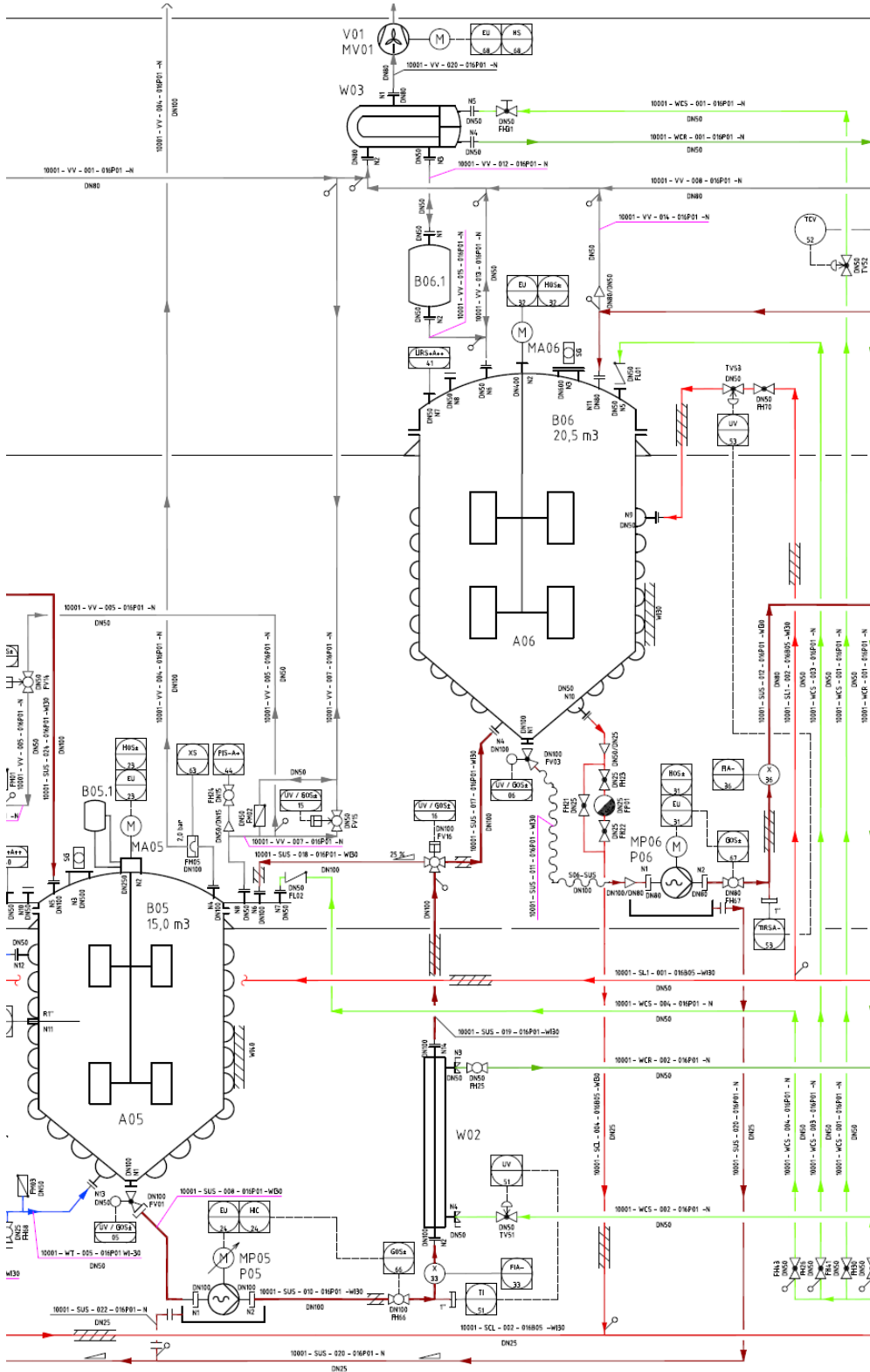
Eingangstemperatur 70°C, Ausgangstemperatur: 95°C

Behälter B04 (Reaktor): Der Behälter ist als Doppelmantel für indirekte Beheizung mit Satttdampf bei 1,5 bar Ü ausgerüstet. Hier wird mit einer Taktzeit von 40 Minuten gerechnet (5 Min Füllen, 20 Minuten Aufheizen, 10 Minuten Halten, 5 Minuten Entleerung in B05). Da sich gleiche Volumenströme wie bei B03 ergeben, ist das Nennvolumen mit 6575 l identisch. Eingangstemperatur 95°C, Ausgangstemperatur: 120°C

Behälter B05 (Kühlbehälter): in diesen Behälter wird entsprechend der Taktzeiten der Behälter B04 entleert. Über den Wärmeträger-Kreislauf mit der Pumpe P02 zum Behälter B02 wird die Wärme abgeführt. Die Suspension muss bis zur Entleerung dieses Behälters auf < 100°C in den drucklosen Zustand gekühlt werden. Erst wenn das der Fall ist, kann der Inhalt in den Pufferbehälter B06 abgelassen werden. Dies muss erreicht werden bevor der Reaktor B04 wieder entleert. Um eine ausreichende Wärmeübertragungsfläche zu erhalten, sollte der Behälter B05 eine Größe von 2 Batches des Behälters B04 haben, so dass er jeweils nur zur Hälfte entleert wird. Daraus ergibt sich ein Füllvolumen von 9500 l

ohne Deckel und ca. 14 m³ mit Deckel. Um diese Abkühlung zu garantieren, kann noch über einen Wärmetauscher W02 zusätzlich mittels Kühlwasser Wärme abgeführt werden. Durch direkte Noteinspeisung von Brunnenwasser kann der Behälter im Störfall drucklos gemacht werden. Ausgangstemperatur: 95°C

Abb. 1-6: Ausschnitt aus dem R&I Schema für die Variante 2 (Behälter B05 und B06)



Behälter B06 (Pufferbehälter): Der Behälter nimmt die Suspension auf, sobald diese auf < 100°C abgekühlt wurde. Aus diesem Behälter werden die Nassmischer der Produktion

gespeist, wobei 2 Batches von B04 i Fall einer Störung als Reserve geplant sind. Für den Fall einer Störung der nachgeschalteten Produktion sollte noch eine Aufnahmekapazität von mindestens einem Batch vorliegen. Mit der normalen Schwankung des Inhaltes ergibt sich ein gefordertes Füllvolumen von ca. 19 m³.

Eingangstemperatur: 95°C, Ausgangstemperatur: 90-95°C

Für alle Apparate erfolgte eine separate Energiebetrachtung. Dabei wurde angenommen, dass 75% der elektrischen Leistung der Pumpen und Rührer in Wärmeenergie umgewandelt werden. Dabei wird von einer elektrischen Leistung von 36,5 kW ausgegangen. Im Folgenden wird die zusätzlich erforderliche bzw. durch den Kühlkreislauf gewonnene Heizleistung aufgelistet.

Über den Wärmeträgerkreislauf zwischen B02 und B05 ergibt sich ein Wärmeleistung von 573,4 MJ/h = ca. 160 kW.

Der Vorheizbehälter B03 benötigt eine rechnerische Heizleistung von 686,4 MJ/h = ca. 191 kW, um die Suspension auf 95°C vorzuheizen. Dazu sind rechnerisch ca. 298 kg/h Sattedampf mit 1,5 bar Ü erforderlich.

Der Reaktor B04 benötigt 263 kW (947 MJ/h) Heizleistung für Aufheizung auf 120°C und Umwandlung zu α -HH. Das entspricht einer Dampfmenge von durchschnittlich ca. 435 kg/h mit 1,5 bar Ü.

Im Kühlbehälter B05 ergibt sich eine abzuführende Wärmemenge von 751,4 MJ = 209 kW. Da durch die Wärmerückgewinnung an B02 nur 159 kW abgeführt werden können, muss zusätzlich 49,3 kW über Kühlwasser abgeführt werden.

Die bereitzustellende thermische Energie in Form von Dampf mit 1,5 bar Ü beträgt damit ca. 733 kg/h. Der maximale (kurzzeitige) Dampfbedarf bei gleichzeitiger Beheizung von B03 und B04 ist natürlich höher

Die 733 kg/h Dampf entsprechen etwa 1633 MJ/h = ca. 719 MJ/t erzeugtes Produkt entspricht. In der Excel-Berechnungsdatei ergaben sich bei gleichem Feststoffgehalt ca. 715 MJ/t für die Batch-Variante 2.

Bei einem optimalen Wirkungsgrad von 91% für den Dampferzeuger beträgt der reale Energiebedarf damit etwa 1795 MJ/h, woraus sich ca. 790 MJ/t erzeugtes Produkt ergeben.

Ein kritischer Punkt bei der Dampfbeheizung über den Mantel ist der Wärmeübergang. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Halbhydrats ab. Da bei einer Mantelbeheizung die Behälterinnenwandung immer eine höhere Temperatur aufweist als die Suspension im Reaktor, ist mit einem Aufbau einer Schicht aus α -HH an der Reaktorwandung zu rechnen. Da diese Schicht natürlich eine Verschlechterung des Wärmeüber-

gangs bewirkt, sollten Vergleichsrechnungen durchgeführt werden, wie sich ein Aufbau von α -HH an der Reaktorwandung auf die gewünschte Aufheizzeit von 20 Minuten im Behälter B04 auswirkt.

Bereits für eine 1 mm dicke Deckschicht aus feuchtem α -HH (angenommen wurde dafür eine Wärmeleitfähigkeit von 2 W/mK) kann die erforderliche Gesamt-Wärmeübergangszahl nicht eingehalten werden.

Eine zulässige Aufheizzeit von 60 Minuten ist bei einer Deckschichtwandung bis 2 mm noch machbar, bereits bei 2,5 mm Belagdicke sind auch diese Zeiten nicht mehr realisierbar. Die Aufheizzeit von 60 Minuten hätte wiederum zur Folge, dass der Reaktor deutlich vergrößert werden müsste.

Die ausführliche Betrachtung der Batch-Variante 2 hat gezeigt, dass für die optimierte Wärmerückgewinnung ein sehr hoher maschineller Aufwand betrieben werden muss. Dies betrifft nicht nur die Behältergrößen, sondern auch den erforderlichen Aufwand beim Rohrleitungsbau, der Instrumentierung und der Steuerung, was die Investitionskosten nach oben treibt.

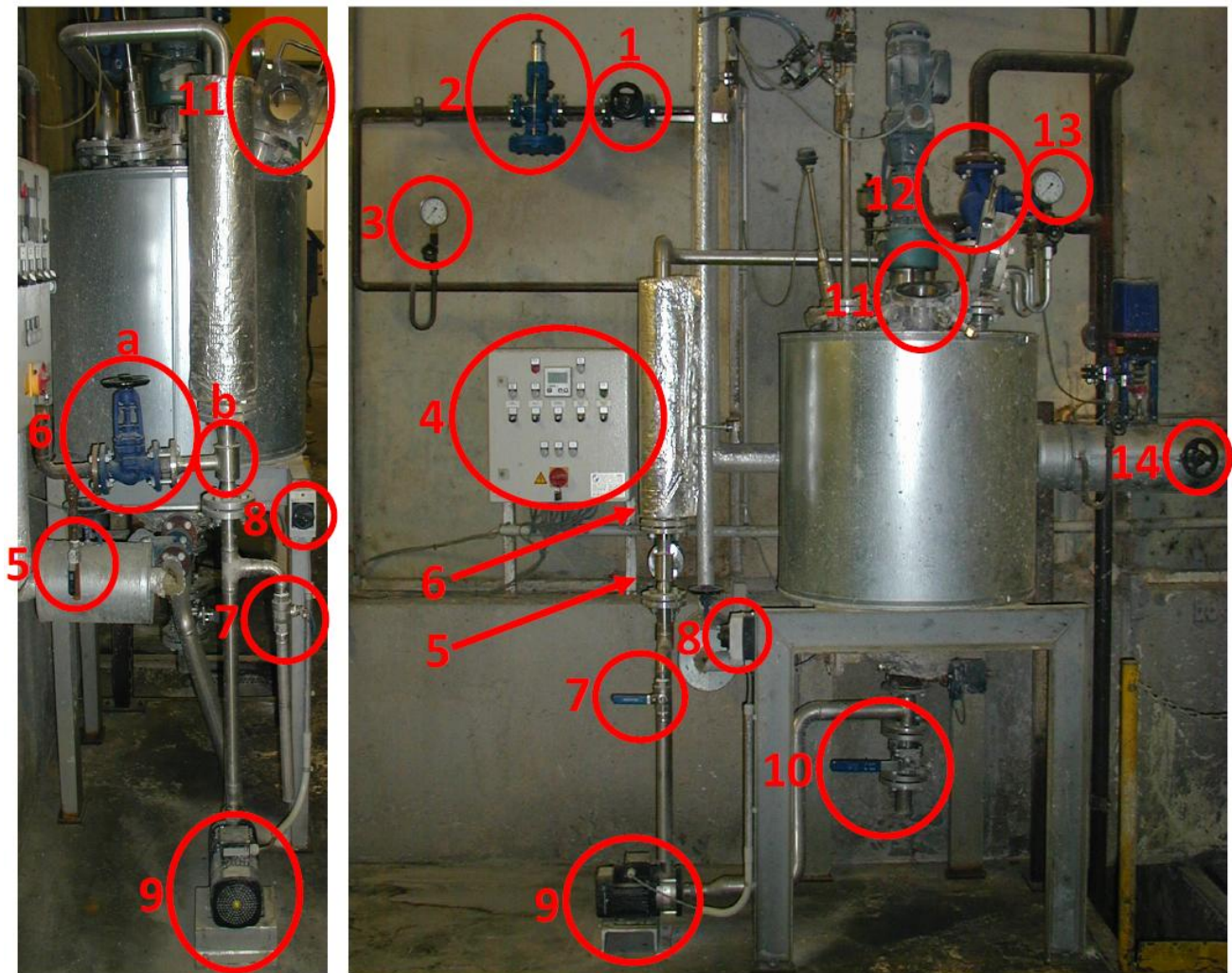
Daher wurde entschieden, das Konzept mit der Batch-Variante 1 weiterzuentwickeln. Um eine möglichst kompakte Anlage mit kleinen Behältern zu realisieren und im Hinblick auf die Unwägbarkeiten beim Wärmeübergang mit Mantelbeheizung und Aufbauten an der Behälterwandung wurde weiter entschieden, die Möglichkeit der Direktdampfbeheizung zu untersuchen. Damit sollte die Aufheizgeschwindigkeit relativ unabhängig von der Viskosität der Suspension (und den Abmessungen der Behälter) sein, was es wiederum ermöglicht, mit höheren Feststoffanteilen zu produzieren. So ist mit 50% Feststoff bei Variante 1 ein nur geringfügig höherer Energieverbrauch zu realisieren wie mit Variante 2 mit 40% Feststoff.

7.2 Arbeitspaket 2: Direktdampfbeheizung der Suspension

Der Reaktor wurde auf Direktdampfbeheizung mit einem Dampfinjektor und Umpumpbetrieb umgebaut (AP2). Durch ein Dampfdruckventil ist der Sattedampf auf variable Drücke zwischen 1 bis 8 bar einstellbar.

Die Machbarkeit der Aufheizung der Gipsstaubsuspension mit Direktdampf soll geprüft werden. Dabei soll untersucht werden, ob Sattedampf mit Druck deutlich oberhalb der Umwandlungstemperatur (2 bar = 120°C) einen möglicherweise negativen Einfluss ausübt.

Foto 2-1: Versuchsreaktor mit Steuereinheit nach Umbau auf Direktdampfbeheizung



Seitenansicht von links Ansicht von vorn

Die wesentlichen Komponenten zum Betrieb des Reaktors nach Umbau:

- 1** „Ventil 1“ zum Öffnen / Schließen der Dampfzufuhr / Dampfleitung
- 2** „Regelventil“ zur Regulierung des einzuleitenden Sattedampfdruckes
- 3** Manometer 1 (für Druck Sattedampfleitung)
- 4** Steuerungsschrank mit Hauptschalter und Schaltern für Rührwerk, Digitaldisplay Temperatur und Druckanzeige) und Entleerungsventil
- 5** „Kugelhahn 1“ zur Entlüftung der Dampfleitung
- 6a** „Ventil 2“ zur Regulierung der Dampfmenge mit Injektor
- 6b** Dampfeinleitung in Suspension

- 7 „Kugelhahn 2“ zur Probeentnahme
- 8 Ein-Ausschalter für Pumpe zur Materialumwälzung
- 9 Pumpe zur Materialumwälzung
- 10 „Kugelhahn 3“ mit Ablaufstutzen zum Entleeren des Reaktorkessels nach Versuchsende oder zum Reinigen
- 11 Einfüll-Luke und Deckel mit Schauglas
- 12 „Ventil 3“ zur Druckregulierung im Reaktorkessel
- 13 Manometer 2 (für den Kesselinnendruck)
- 14 „Ventil 4“ zur Beheizung des Reaktormantels (geschlossen)

Der Dampf wird über Dampfdufen, die in die Rohrleitung integriert sind, in die Suspension eingeleitet. Die Suspension wird vom unteren Auslauf des Reaktors mit einer Kreiselpumpe in den oberen Einlauf im Kreislauf gefördert. Der Staub wurde jeweils 30 Minuten im ca. 30°C warmen Brauchwasser vorgelagert. Anschließend wurde die Bernsteinsäure zugegeben und die Suspension auf ca. 90°C aufgeheizt, danach das AGLF zugegeben, der Reaktor geschlossen und auf Zieltemperatur mit Direktampf erhitzt.

Die vollständige im Dampf enthaltene Wärme kann im Vergleich zur Mantelbeheizung genutzt werden, da der Dampf in der Suspension kondensiert. Dies ist bezüglich Energieverbrauch, Wärmeübergang und Temperaturgenauigkeit die günstigste Art der Beheizung. Hier wurde untersucht, wie sich die direkte Beheizung mit Sattdampf abhängig vom eingestellten Sattdampfdruck auf die stofflichen Eigenschaften des erzeugten α -HH im Vergleich zur indirekten Beheizung über den Mantel auswirkt.

Die Versuche wurden durchgeführt mit 1,8 bar Sattdampf (=ca. 117°C), 3,0 bar (=ca. 134°C) und mit 4 bar Sattdampf (=ca. 144°C).

Bei dem Versuch mit 3 bar Sattdampf wurde das Brauchwasser vorher auf 60°C vorgeheizt, erst danach erfolgte die Einmischung und 30 minütige Vorlagerung.

Der Sattdampf bewirkt bei Suspensionstemperaturen zwischen 30 bis ca. 70°C deutliche Dampfstöße, wodurch die Rohrleitungen und der Reaktor vibrieren. Daher muss die Dampfmenge in diesem Temperaturbereich gedrosselt werden (manuell über ein Handventil).

Die Aufheizgeschwindigkeiten betragen hier trotz Drosselung der Dampfmenge zwischen ca. 2,1 bis 3,6°C/min. Mit dem geringeren Dampfdruck wurden sogar höhere Aufheizgeschwindigkeiten erreicht, was aber wohl an der unterschiedlichen Betätigung des Handventils und damit an unterschiedlichen Dampfmenen liegt.

Bei Temperaturen > 80°C konnte das Ventil voll aufgedreht werden.

In den Versuchen wurde das Dampfventil bei 80°C abgeschaltet, dann erfolgte eine Nachheizung bis etwa 90°C (solange wurde drucklos gefahren). Bei dieser Temperatur

erfolgte die Zugabe des α -HH. Danach erfolgte ab ca. 88 bis 95°C die Aufheizung auf Zieltemperatur.

Tab. 2-1: Aufheizzeiten, Druck im Behälter und Temperatur der Suspension bei Direkt-dampfheizung mit unterschiedlichen Sattedampfdrücken

	1,8 bar Sattedampf, ohne Abschaltung	3 bar Sattedampf, bei 110°C Abschaltung	4 bar Sattedampf, bei 110°C Abschaltung	4 bar Sattedampf, ohne Abschaltung
Behälterdruck bei 110°C (Zeit ab Start Heizen)	1,4 bar (10 Min)	3,1 bar (7 Min)	3,6 bar (6 Min)	3,4 bar (6 Min)
Behälterdruck bei 120°C (Zeit ab Start Heizen)	1,5 bar (22 Min)	1,9 bar (11 Min)	2,2 bar (9 Min)	3,8 bar (8 Min)
Maximale Temperatur	120°C	123°C	125°C	148°C
88/90/95°C auf 110°C	2,5°C/min (90°C)	3,0°C/min (88°C)	2,6°C/min (95°C)	3,5°C/min (90°C)
110°C auf 120°C	1,0°C/min (nur bis 118°C)	2,2°C/min	2,9°C/min	4,0°C/min
118°C auf 120°C	0,5°C/min	-	-	-
120°C auf 140°C	-	-	-	3,2°C/min

3 bar: hier wurde das Wasser vorher auf 60°C aufgeheizt, erst danach der Staub zugegeben.

Erreicht die mit Sattedampf direkt beheizte Suspension Temperaturen nahe dem Siedepunkt, so nähert sich kurze Zeit nach Start der Beheizung der Druck im Behälter dem zur Beheizung verwendeten Sattedampfdruck (siehe Abb. 2-1 und 2-2).

Der gesamte injizierte Dampf kondensiert bei diesen Temperaturen also nicht mehr sofort in der Suspension in der Rohrleitung, sondern wird mit der Suspension in den Reaktor gefördert.

Übersteigt der Druck im Behälter den Sattedampfdruck der vorhandenen Suspensionstemperatur, so kommt es auch nach Abschaltung des Sattedampfes durch Kondensation zu einer Temperaturerhöhung (Abb.2-2). Diese ist abhängig vom verwendeten Sattedampfdruck.

Abb. 2-1: Verlauf von Druck und Temperatur im Reaktor bei direkter Beheizung mit 1,8 bar Sattdampf

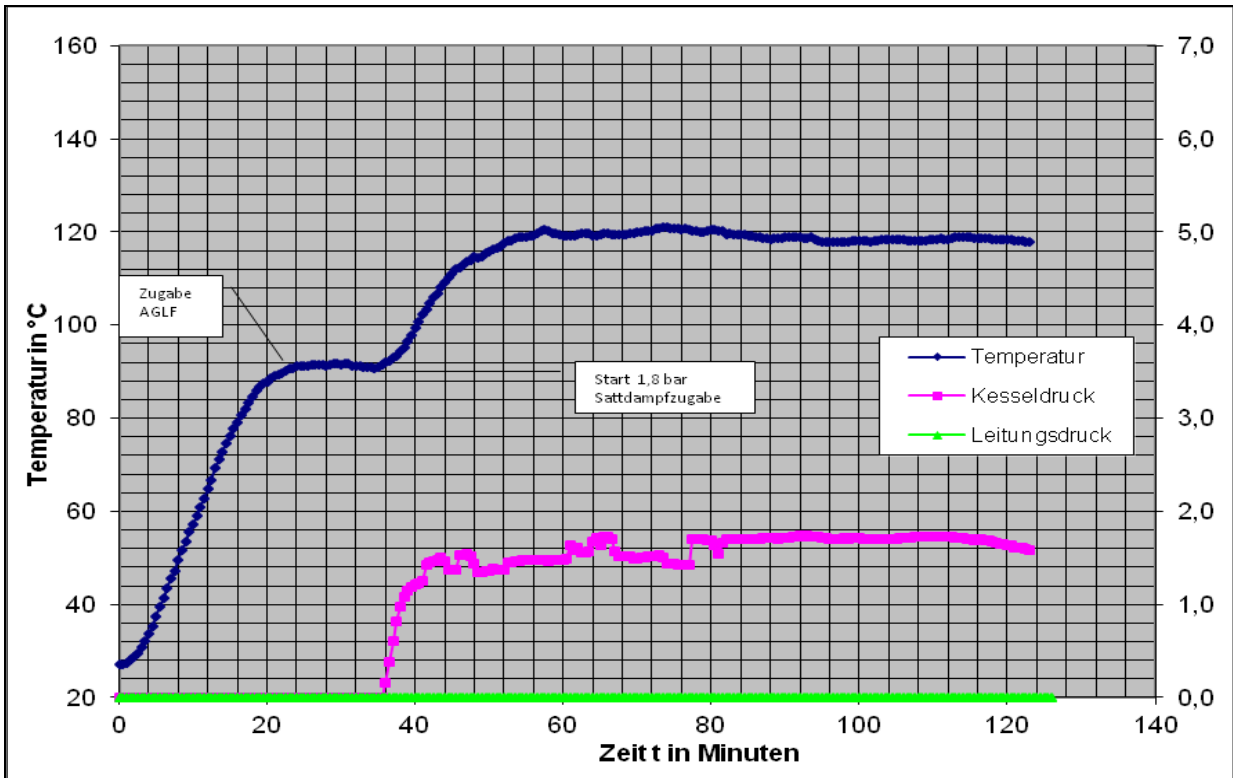
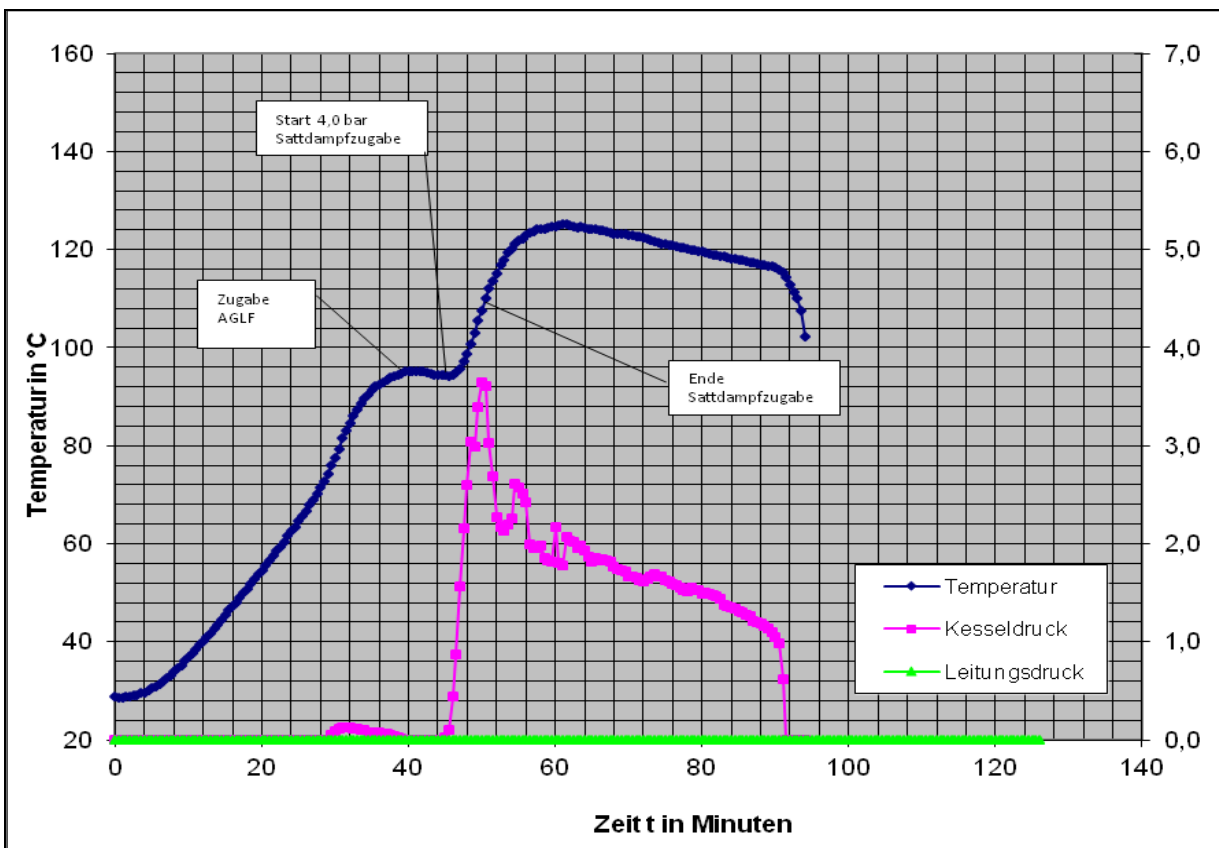


Abb. 2-2: Verlauf von Druck und Temperatur im Reaktor bei direkter Beheizung mit 4 bar Sattdampf und Abschaltung nach Erreichen von 110°C



Tab. 2-2: Kristallwasser und Blaine-Werte der mit Direktampf beheizten Suspensionen für unterschiedliche Haltezeiten ab Erreichen von 120°C

	1,8 bar Satt- dampf, ohne Ab- schaltung	3 bar Sattdampf, bei 110°C Abschal- tung	4 bar Sattdampf, bei 110°C Abschal- tung	4 bar Sattdampf, ohne Abschaltung
KW 0 Min b. 120°C	13,1%	5,7% (120°C)	6,2% (120°C)	6,1% (3 Min/132°C)
KW 10 Min b. 120°C	6,1%	5,7% (122°C)	6,0% (124°C)	5,9% (144°C)
KW 20 Min b. 120°C	5,6%	5,6% (120°C)	5,8% (121°C)	5,9% (144°C)
KW 30 Min b. 120°C	5,7%	5,6% (117°C)	5,8% (119°C)	-
KW 60 Min b. 120°C	5,5%	-	-	-
Blaine-Wert n. 0/10 Min	-	5860 cm ² /g (10 Min)	5060 cm ² /g (10 Min)	7000 cm ² /g (0 Min) 7570 cm ² /g (10 Min)
Blaine-Wert n. 20 Min	5200 cm ² /g		-	8260 cm ² /g
Blaine-Wert n. 30 Min / 60 Min	5770 cm ² /g (60 Min)	6270 cm ² /g (30 Min)	5670 cm ² /g (30 Min)	-
Feststoff n. Umwand- lung	24% (vorher 40% Feststoff)	Offen (vorher 50% Feststoff)	29,8% (vorher 45% Feststoff)	24,2% (vorher 40% Feststoff)
Fließmaß b. d. Fest- stoff	41 cm	37,5 cm	37,5 cm	41 cm

Die Werte des Kristallwassers und der spezifischen Oberfläche zeigen, dass der Kontakt der Suspension mit Sattdampf, welcher einen Druck entsprechend einer Temperatur deutlich über der vorgesehenen Umwandlungstemperatur aufweist, sich im Vergleich zur indirekten Beheizung über den Mantel nicht negativ auf die Kristallisationsprodukte auswirkt. Die gilt allerdings nur, solange daraus nicht eine zu hohe Suspensionstemperatur resultiert (z. B. bei dauerhaft 4 bar Sattdampf). Bei der höchsten Produkttemperatur von ca. 148°C kommt es zwar zu einer schnellen Umwandlung, aber zu einem erhöhten Feinanteil, der sich in Form eines deutlich höheren Blaine-Wertes zeigt.

Die rechtzeitige Abschaltung des Sattdampfes mit 4 bar bei 110°C hat trotz eines Überschwingens der Temperatur auf 125°C keine negativen Auswirkungen (Abb. 2-2).

Für eine gezielte, temperaturgenaue Aufheizung der Suspension ist eine Anpassung des Sattdampfdruckes abhängig von der Suspensionstemperatur von Vorteil.

7.3 Arbeitspaket 3: Viskositätsmessungen und Versuche zur Reduzierung der Viskosität bei gleichbleibendem Feststoff

7.3.1 Messungen der Viskosität

Für jede Suspension und Temperatur wurde mit dem Schleibinger Viskomat NT ein Stufenprofil mit drei Geschwindigkeiten gefahren (siehe Abb. 0-1) und das Drehmoment aufgezeichnet.

Abb. 3-1: Stufenprofil der Momente der Schleifstaub Suspensionen mit 45-55% Feststoff

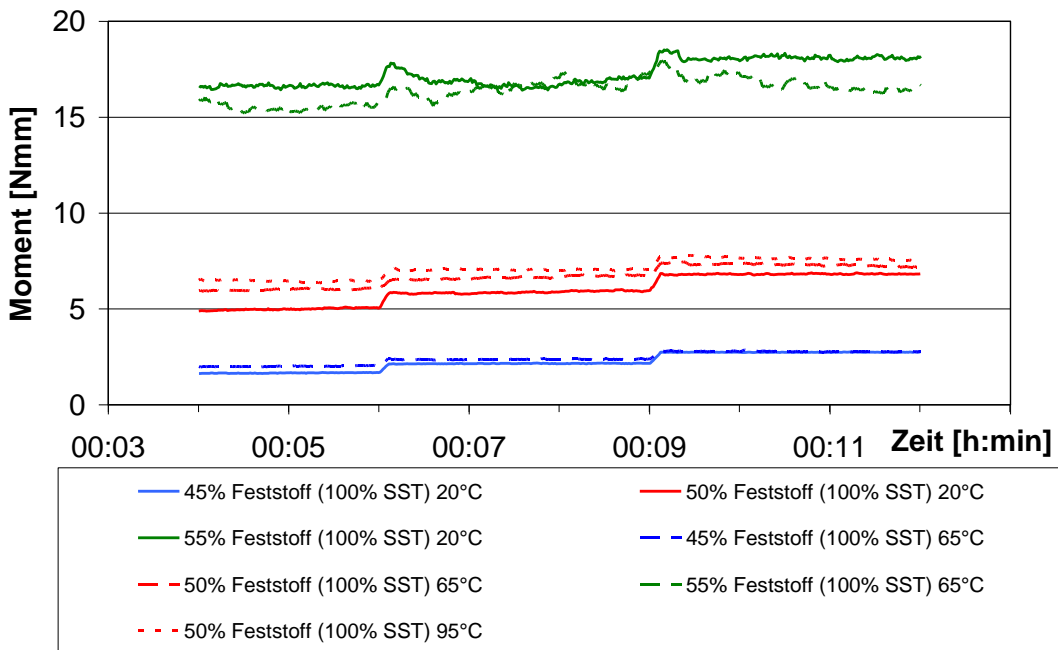
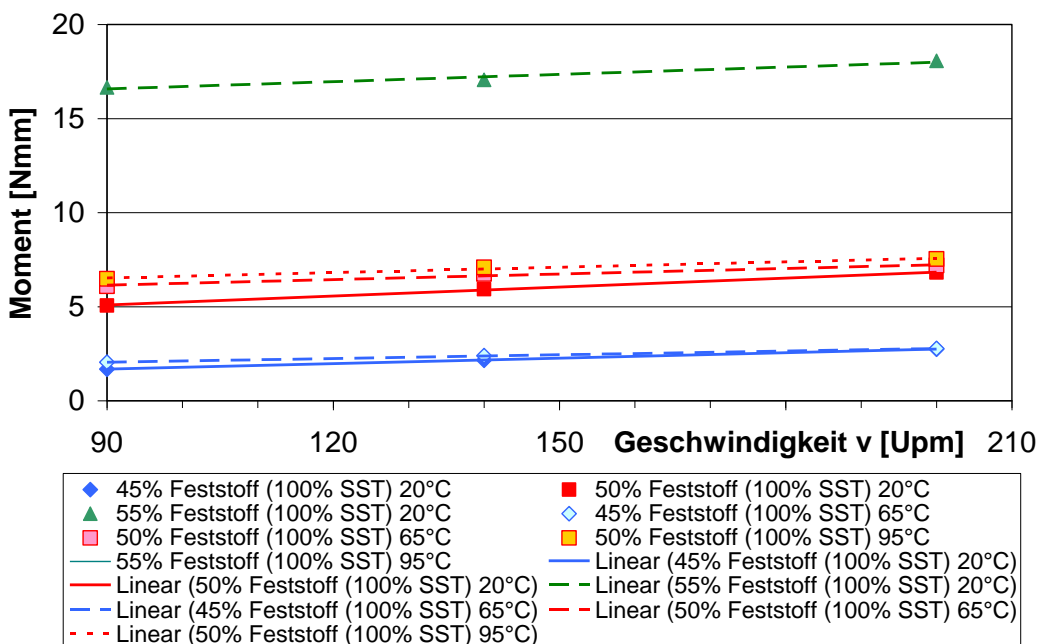


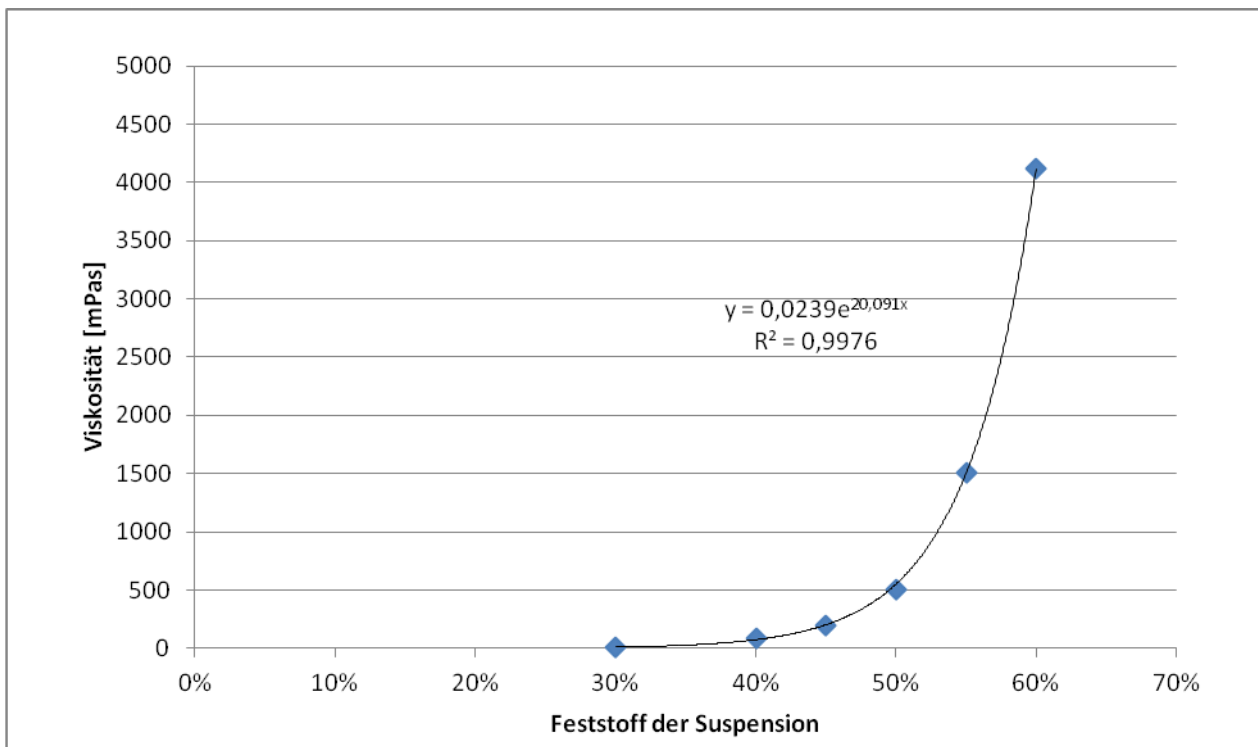
Abb 3-2: Mittlere Momente der Suspensionen abhängig von der Geschwindigkeit



Das Moment erhöht sich linear mit der Geschwindigkeit. Zwischen 50 und 55% Feststoff erfolgt ein deutlicher Viskositätssprung. Die Suspension zeigt für Feststoffe von 45 und 50% mit zunehmender Temperatur einen Anstieg der Viskosität, obwohl die Viskosität von Wasser mit zunehmender Temperatur abnimmt.

Die Messungen der Staub Suspensionen mit dem Rheometer R180 von proRheo nach DIN 53019 ergaben bei 35°C Viskositäten von 9 mPas für 30% Feststoff, 90 mPas für 40% Feststoff und 500 mPas für 50% Feststoff. Das ergibt einen exponentiellen Anstieg.

Abb. 3-3: Viskositäten der Schleifstaubsuspensionen für unterschiedliche Feststoffgehalte bei 35°C



In Abb. 3-3 sind die gemessenen (30%, 40%, 50%) und zusätzlich die nach der exponentiellen Funktion berechneten Viskositäten für Feststoffgehalte zwischen 30 bis 60% dargestellt.

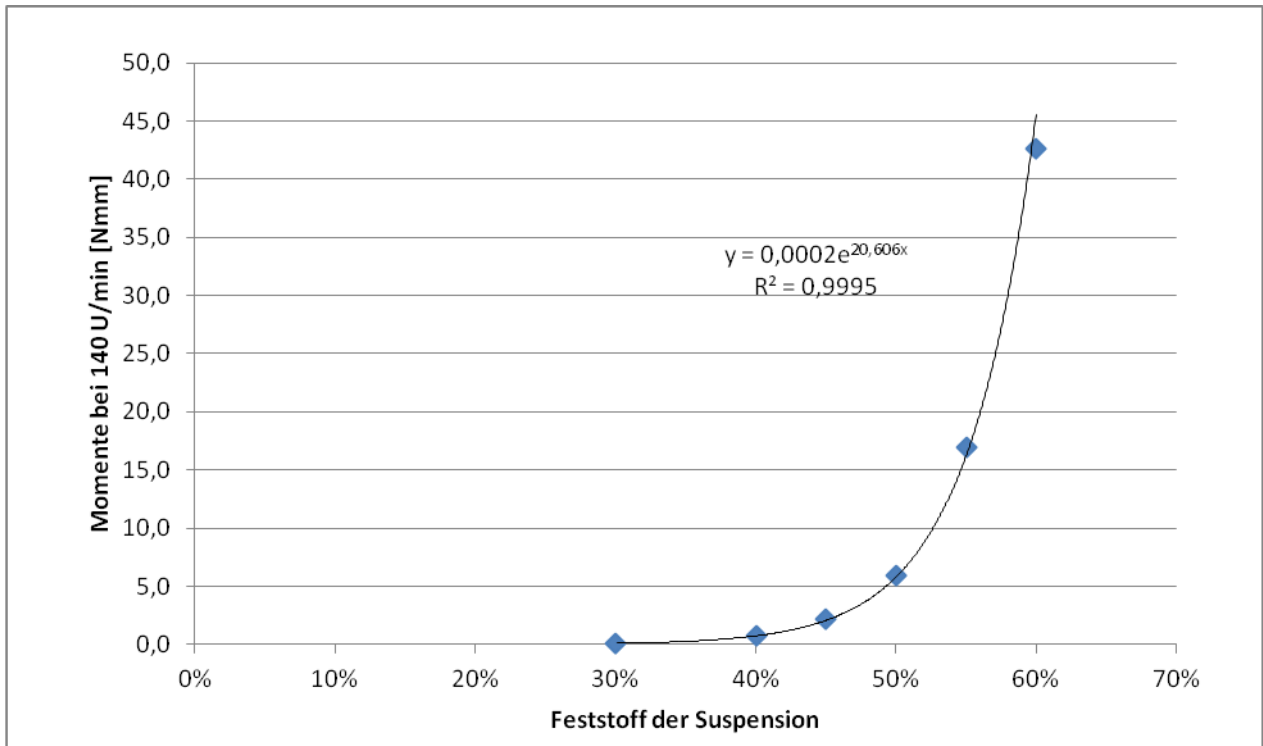
Auf Basis der Daten für die Momente (45%, 50%, 55%) der Staubsuspensionen bei 140 U/min und 20°C ergibt sich ebenfalls ein exponentieller Verlauf (Abb. 3-4), der etwa vergleichbar zum Viskositätsverlauf in Abb. 3-3 ist.

Damit zeigt sich, dass die Momente gut mit den Viskositäten nach DIN übereinstimmen.

Bei Erhöhung des Feststoffgehaltes von 50% auf 55% ergibt sich eine Erhöhung der Viskosität und Momente etwa um den Faktor 3. Bei Erhöhung des Feststoffes auf 60% ist die Viskosität um den Faktor 8 bis 9 gegenüber dem Feststoffgehalt von 50% erhöht.

Bei der DIN-Messung wurde für einen Feststoffgehalt von 40% zusätzlich die Viskosität bei Temperaturen von 35°C (90 mPas), 60°C (120 mPas) und 95°C (120 mPas) ermittelt. Der hier ermittelte Anstieg der Viskosität um ca. 33% bei Erhöhung der Temperatur auf 60°C und 95°C ist größer als der Anstieg der Momente (14% von 20°C auf 65°C und 20% von 35°C auf 95°C).

Abb. 3-4: Momente der Schleifstaubsuspensionen für unterschiedliche Feststoffgehalte bei 20°C (berechnet und gemessen)



Die deutlichen Änderungen im Fließverhalten zwischen 45% und 55% und die Temperaturabhängigkeit bei 55% zeigen die Fotos 3-1 und 3-2. Ist die Viskosität bezüglich des Feststoffgehaltes grenzwertig, so kann alleine die Temperaturerhöhung dazu führen, dass die Fließ- und Pumpfähigkeit nicht mehr gegeben ist.

Foto 3-1: FM der Staubsuspension mit 45% (links) und 50% Feststoff (rechts) bei 90°C

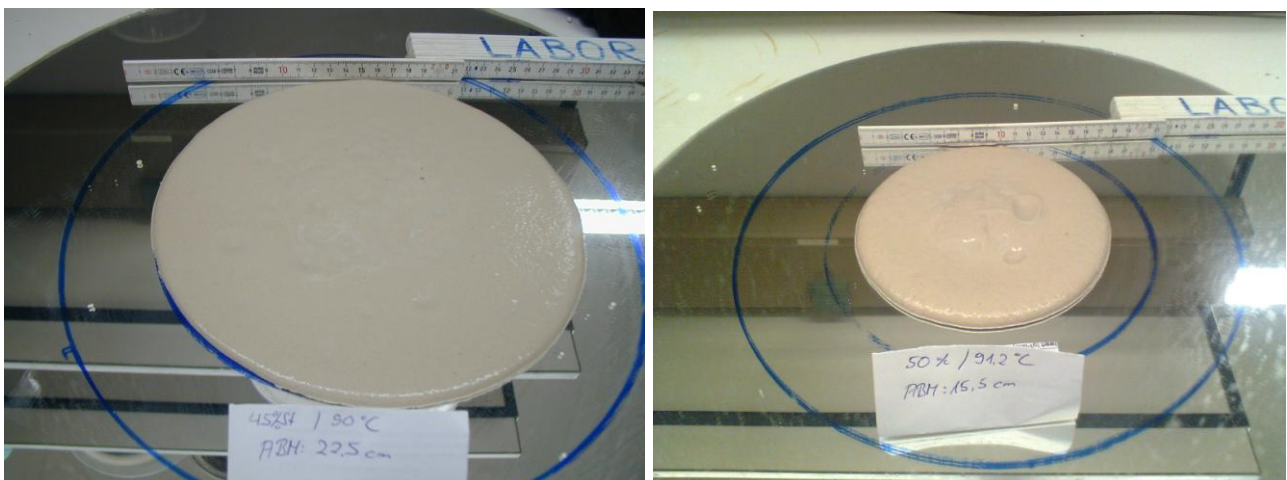
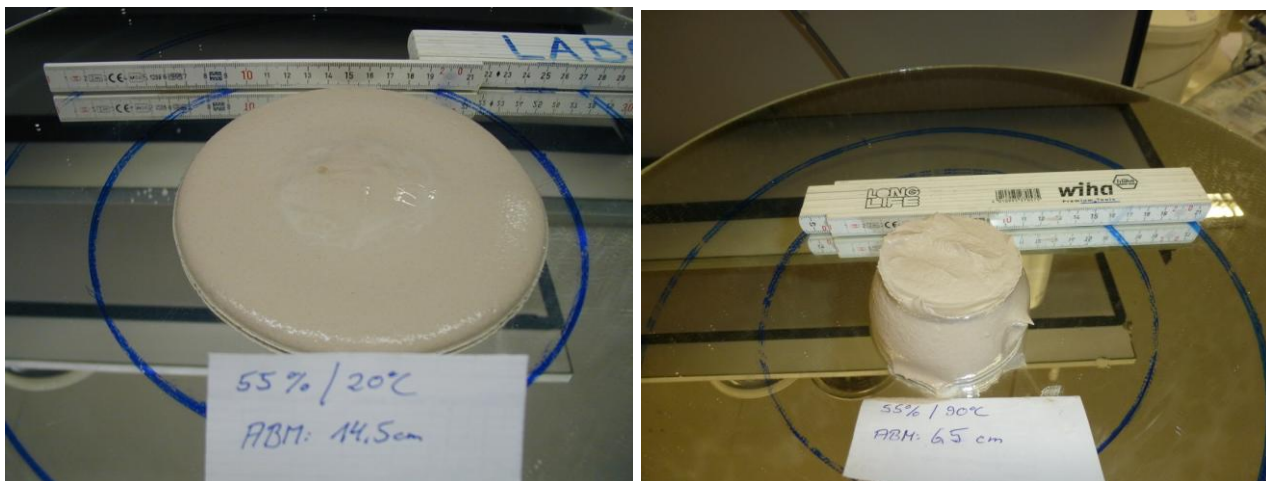


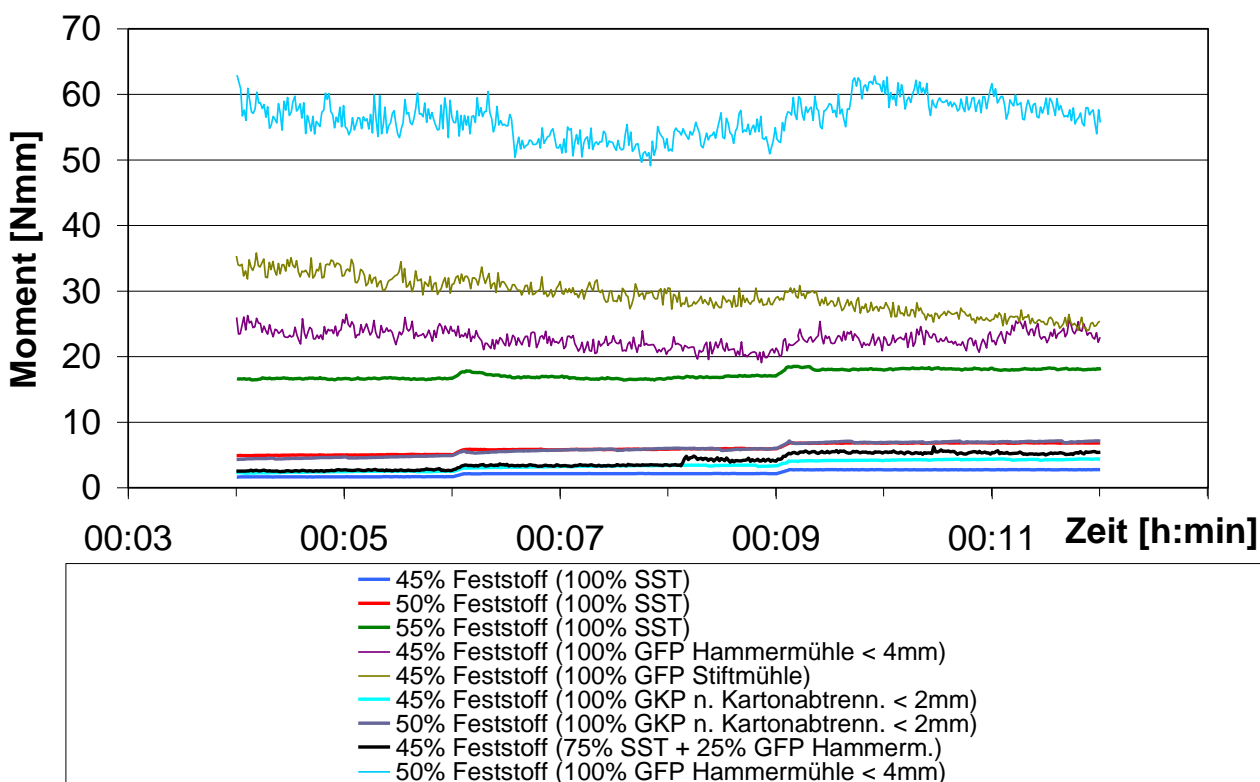
Foto 3-2: FM der Staubsuspensionen mit 55% Feststoff bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 90°C



Tab. 3-1: FM der bei Lindner hergestellten Staubsuspensionen zwischen 20 bis 90°C

	45% Feststoff	50% Feststoff	55% Feststoff
20°C	-	18,5 cm	14,5 cm
60°C	-	17,5 cm	10,5 cm
90°C	22,5 cm	15,5 cm	6,5 cm
90°C und Zusatz von 10% α -HH Pulver	16,0 cm (47,6% Feststoff)	9,0 cm (52,6% Feststoff)	6,0 cm (57,6% Feststoff)

Abb. 3-5: Verlauf der Momente weitere Abfallstoffsuspensionen bei 20°C



Gemahlene Gipsfaserplatten weisen bei gleichen Feststoffgehalten eine deutlich höhere Viskosität auf als der Gipsfaser Schleifstaub. Bei 45% Feststoff ist die Viskosität Suspension der gemahlene Platten noch höher als die der Schleifstaubsuspension bei 55%.

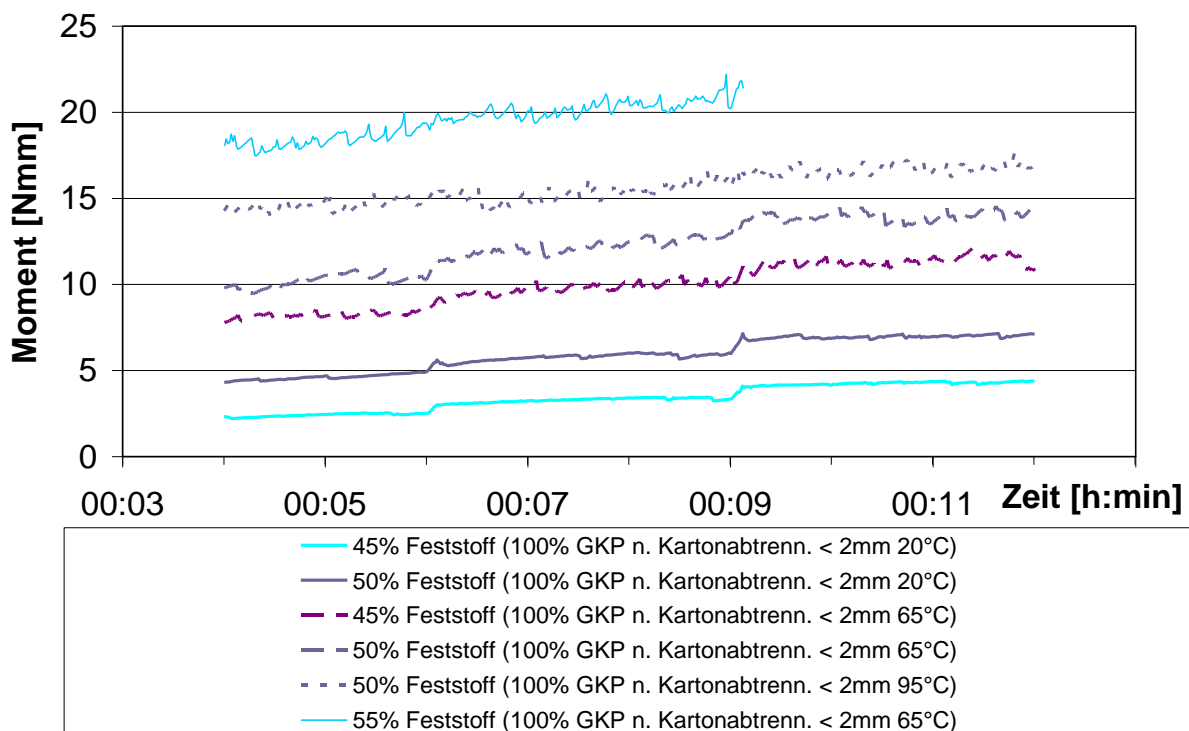
Der bei den Schleifstaubsuspensionen typische Anstieg der Momente mit zunehmender Geschwindigkeit ist bei den Gipsfaser Suspensionen nicht vorhanden. Die in der Stiftmühle gemahlene Gipsfaserplatten (< 1 mm) haben als Suspension etwas höhere Momente als die mit der Hammermühle auf < 4 mm gemahlene Platten.

Ein Anteil von 25% gemahlene Gipsfaserplatten bei 75% Gipsfaserstaub wirkt sich im Vergleich zur reinen Staubsuspension bei 45% Feststoff nur geringfügig viskositätserhöhend aus.

Die Suspensionen mit dem Gips aus dem Gipskartonplattenrecycling (AP5) weisen bei 20°C einen vergleichbaren Momentenverlauf wie der Gipsfaserstaub, zeigen aber eine extreme Abhängigkeit der Momente von der Temperatur auf, viel stärker ausgeprägt als bei den Suspensionen mit Gipsfaserstaub. Bei Erhöhung von 20°C auf 65°C tritt schon etwa eine Verdoppelung der Viskosität auf. Eine mögliche Ursache dafür könnte die Verkleisterung von anhaftender Stärke bei $\geq 65^\circ\text{C}$ sein.

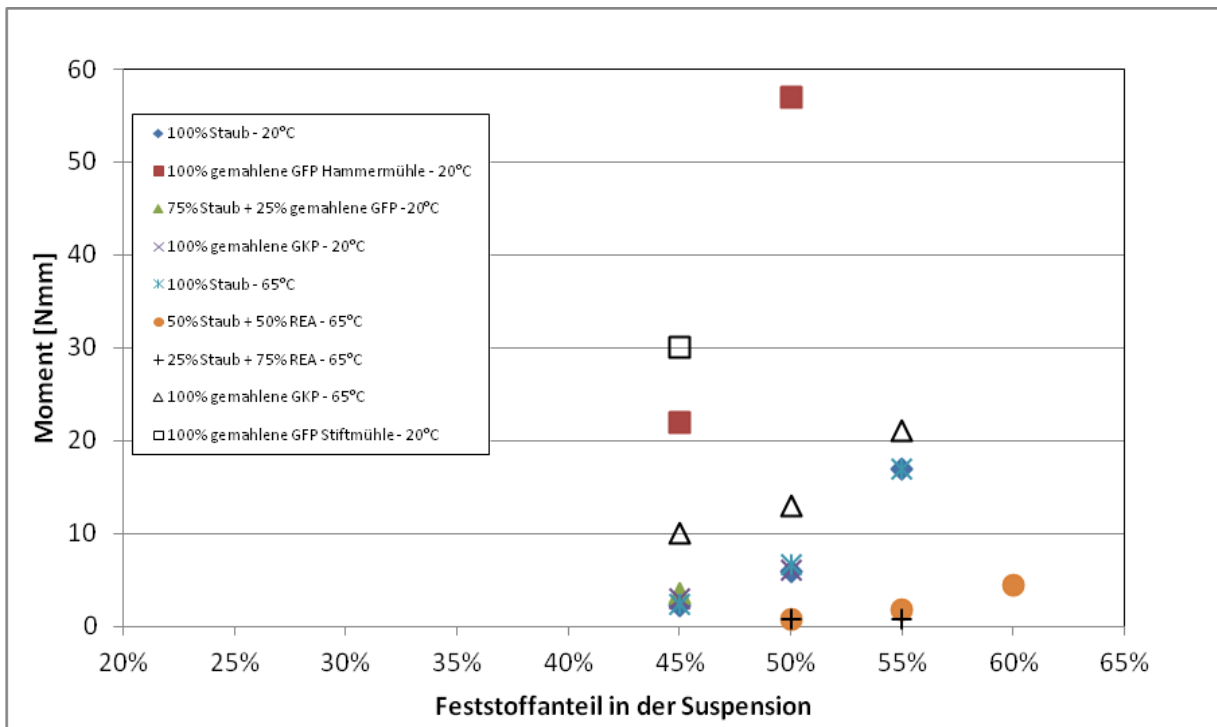
Daher muss der Gips aus dem Gipskartonrecycling mit geringeren Feststoffanteilen verarbeitet werden als der Gipsfaserstaub, was energetisch ungünstiger ist.

Abb. 3-6: Verlauf der Momente der Suspensionen mit Gips aus Gipskartonrecycling (AP5)



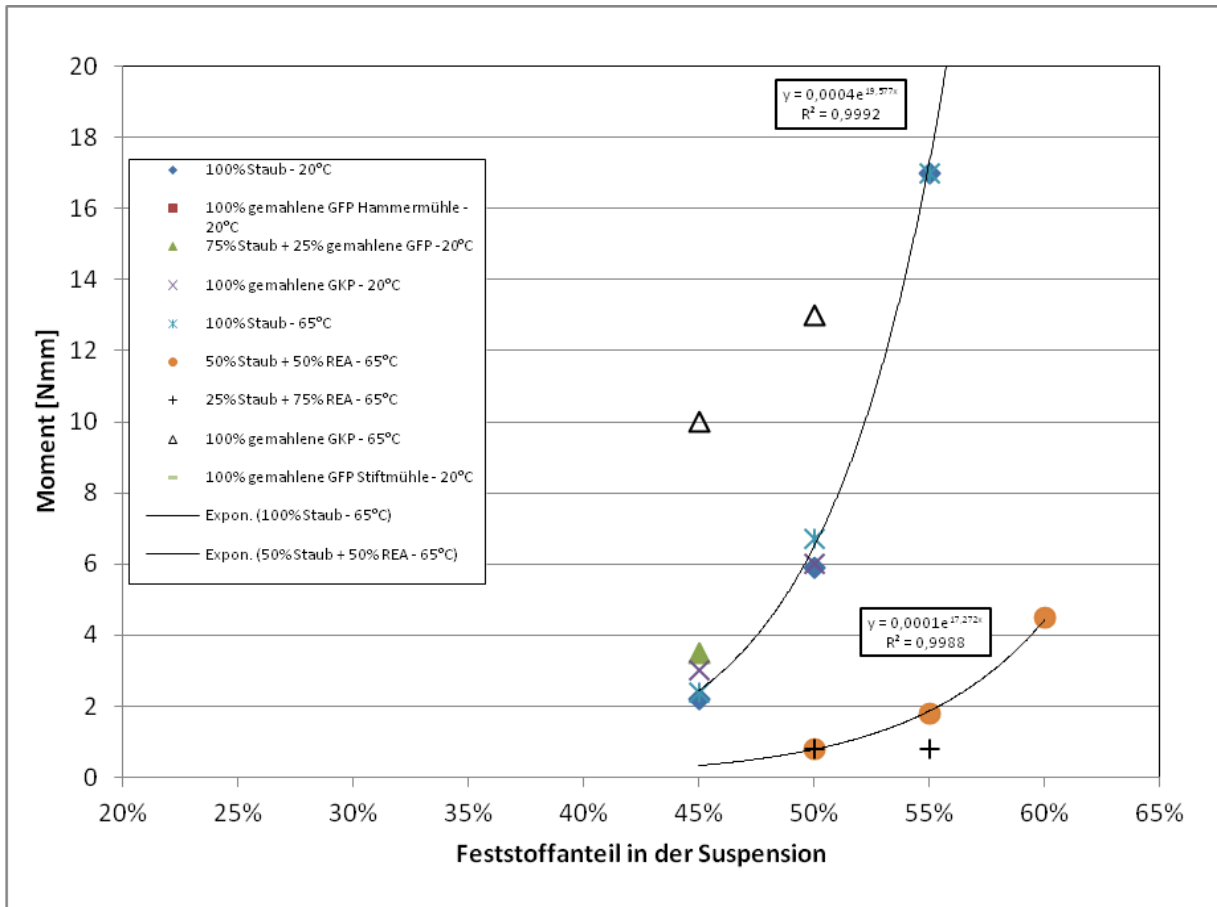
In Abb. 3-7 ist das gesamte Spektrum der geprüften Suspensionen aufgeführt, mit einem maximalen Moment von fast 60 Nmm (50% Feststoff, Gipsfaserplatten gemahlen) und minimalen Momenten von 0,8 Nmm bei einer Mischung aus 75% REA-Gips und 25% Schleifstaub, 50% und 55% Feststoff. Ein hoher REA-Gips Anteil lässt also deutliche Erhöhungen des Feststoffanteiles bei gleicher Viskosität zu.

Abb. 3-7: Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min für unterschiedliche Feststoffanteile und Temperaturen



Auf Basis der Messwerte ergibt sich für die Mischung aus 50% REA-Gips und 50% Staub bei 65% Feststoff in etwa eine gleiche Viskosität wie für die Staubsuspensionen bei 50% Feststoff. Eine entsprechende Mischung aus REA-Gips und Staub kann danach mit 15% höherem Feststoffanteil vergleichbar verarbeitet werden wie eine Staubsuspension und mit etwa 20% höherem Feststoffanteil als die Suspensionen mit dem reinen Gipskarton Recycling-Gips.

Abb. 3-8: Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min für unterschiedliche Feststoffanteile und Temperaturen mit exponentiellen Trendlinien



Tab. 3-2: Zusammenfassung der Momente der geprüften Suspensionen bei 140 U/min

Probe/Feststoffgehalte	45%	50%	55%	60%
100% Staub - 20°C	2,2 Nmm	5,9 Nmm	17	
100% gemahlene GFP Hammermühle - 20°C	22 Nmm	57 Nmm		
100% gemahlene GFP Stiftmühle - 20°C	30 Nmm			
75% Staub + 25% gemahlene GFP - 20°C	3,5 Nmm			
100% gemahlene GKP - 20°C	3 Nmm	6 Nmm		
100% Staub - 65°C	2,4 Nmm	6,7 Nmm	17 Nmm	
50% Staub + 50% REA - 65°C		0,8 Nmm	1,8 Nmm	4,5 Nmm
25% Staub + 75% REA - 65°C		0,8 Nmm	0,8 Nmm	
75% Staub + 25% gemahlene GFP - 65°C	3,7 Nmm	9 Nmm		
100% gemahlene GKP - 65°C	10 Nmm	13 Nmm	21 Nmm	
100% Staub - 95°C		7,1 Nmm		
100% gemahlene GKP - 95°C		16 Nmm		

7.3.2 Rührversuche und Versuche zur Umwandlung bei hohen Feststoffgehalten

Im Technikum von einem potentiellen Rührwerklieferanten und einem Reaktor- und Rührwerklieferanten wurden Versuche durchgeführt, einmal mit einem turbulent arbeitenden Rührwerk, einmal mit einem laminar arbeitenden Rührwerk.

7.3.2.1 Rührversuche mit turbulentem Rührverhalten

Basierend auf Vorversuchen bei einem Rührwerklieferanten wurde für einen Technikumsversuch ein Mehrstufen-Gegenstrom Rührer (gegeneinander verdrehte Rührerblätter) als optimal für Feststoffanteile (SST) zwischen 50 bis maximal 60% ausgesucht. Diese Rührer weisen ein turbulentes Rührverhalten auf.

Als Rührbehälter stand ein offener Doppelmantelbehälter aus Edelstahl zur Verfügung. Daher waren keine Versuche bei Temperaturen unter Überdruck möglich. Das Rührwerk war über Frequenzumrichter regelbar, Drehzahl und Leistung konnte erfasst werden. Im Kessel war ein wandständiger Stromstörer angebracht. Der Rührer wurde für den Versuch mit 2 Stufen ausgerüstet.

Zunächst wurden 90 kg Wasser im Rührbehälter vorgelegt und auf ca. 60°C erwärmt, dann wurden 121,5 kg Gipsfaserstaub SST abgewogen, entsprechend einem Feststoffgehalt von 57,5%. Diese Feststoffmenge wurde dann innerhalb von ca. 6 min in den Kessel eingerührt, was unproblematisch war. Allerdings musste die Rührerleistung der Viskosität angepasst werden. Damit konnte eine Suspension mit einer rechnerischen Viskosität (Abb. 3-3 und 3-4) von ca. 2500 mPas entsprechend einem Drehmoment von ca. 26 Nm homogenisiert werden.

Während des Beginns des Einrührens war eine starke Trombenbildung zu erkennen, mit stärkerem Anteigen der Suspension nahm diese deutlich ab. Dicht am rotierenden Rührerschaft war jedoch immer ein schmaler Spalt sichtbar. An der Behälterwand war eine vollständige Benetzung erkennbar, die Suspension schälte sich von der Wand ab. Nach dem Einrühren wurde der Rührer heruntergefahren und kurz mit entgegengesetzter Drehrichtung angefahren. Dabei zeigte sich, dass beim Einrühren des Feststoffes in der Trombe Luft angesaugt worden war, die als stabile Blase unter dem Rührorgan kreiste. Nachdem diese Blase aufgestiegen und geplatzt war, war das Rührergebnis sichtbar besser. Anschließend wurde die Suspension aufgeheizt bis auf ca. 90°C. Dabei wurde die Suspension zunächst etwas dünnflüssiger. Beim weiteren Rühren bei hoher Temperatur wurde die Suspension dann deutlich steifer, was nur zum Teil durch die Wasserverluste infolge Verdampfung zu erklären ist. Erst durch weiteren Zusatz von 13 Liter Warmwasser und damit Einstellung auf ca. 54% Feststoffgehalt wurde wieder eine gute Rührwirkung erzielt (senfartige Konsistenz). Die Dichte vor Wasserzugabe betrug ca. 1400 kg/m³, nach der Wasserzugabe 1390 kg/m³. In der Suspension im Behälter waren grobe Lufteinschlüsse in Form deutlicher Blasenstrukturen nicht zu erkennen.

Beim anschließenden Entleeren des Behälters mittels einer Drehkolbenpumpe erwies sich die Suspension mit ca. 54 M% Feststoff als gerade noch pumpfähig.

Bei Verwendung dieses Rührwerkes sollte der Feststoff aufgrund der Viskositätserhöhung bei 90°C bei reinen Staubsuspensionen 55 M% nicht überschreiten.

7.3.2.2 Rührversuch mit laminarem Rührer

In weiteren Technikumsversuchen wurden in einem mit Thermoöl beheizten Reaktor mit Wendelrührwerk Versuche mit Feststoffgehalten von 60% durchgeführt.

Der Staub wurde dazu in kaltes Wasser eingerührt (57,4% Feststoff) und nach visuell vollständiger Homogenisierung auf 90°C geheizt. Danach wurde 10% α -HH Pulver bez. auf die gesamten Trockenstoffe zugegeben (jetzt 60% Feststoff) und der Reaktor auf die Zieltemperatur von 120°C geheizt. Nach vorgegebener Haltezeit wurde der Behälter entspannt und die Suspension abgelassen.

Tab 3-3: Versuchsdaten des Versuches mit Schleifstaub SST und 60% Feststoff

Einwaagen		Uhrzeit:	07:50	
Staub SST:	135 kg		07:55	Wasser eindosiert
AGLF:	15 kg		08:00	Ende Staub- und BS-Zugabe
Brauchwasser	100 kg		08:01	Start Mischung
Bernsteinsäure	0,14 kg		08:06	Gipshaufen nachgestochert, Gips eingerührt
Feststoff	60%			
Thermöl auf 80°C vorgeheizt				
Ergebnis Untersuchung nach Versuchsende:				
		BET-Wert:	2,7 m ² /g	
Fließmaß:	11,0 cm	KW:	5,8% wb	
Feststoff	54,5%	Blaine-Wert:	4800 cm ² /g	

Foto 3-3: Schleifstaubsuspension nach Homogenisierung



Bis auf den Einrührvorgang (Anhaftungen des eingefüllten Gipses auf den Wendeln) ergaben sich keine Probleme bei der Verarbeitung.

Das Wendelrührwerk hatte keine Probleme mit der Viskosität beim Aufheizen und beim Umwandeln und ist für hohe Viskositäten geeignet (bis zu ca. 1000 Pas). Derartige Rührwerke werden auch für den Übergang von flüssig/zähplastisch zu trocken eingesetzt und bieten damit auch bei unerwartet hohen Viskositäten eine Sicherheitsreserve.

Foto 3-4: Auslaufverhalten der heißen zu α -HH umgewandelten Staubsuspension aus dem Reaktor (links). Fließmaß der umgewandelten Suspension (rechts).



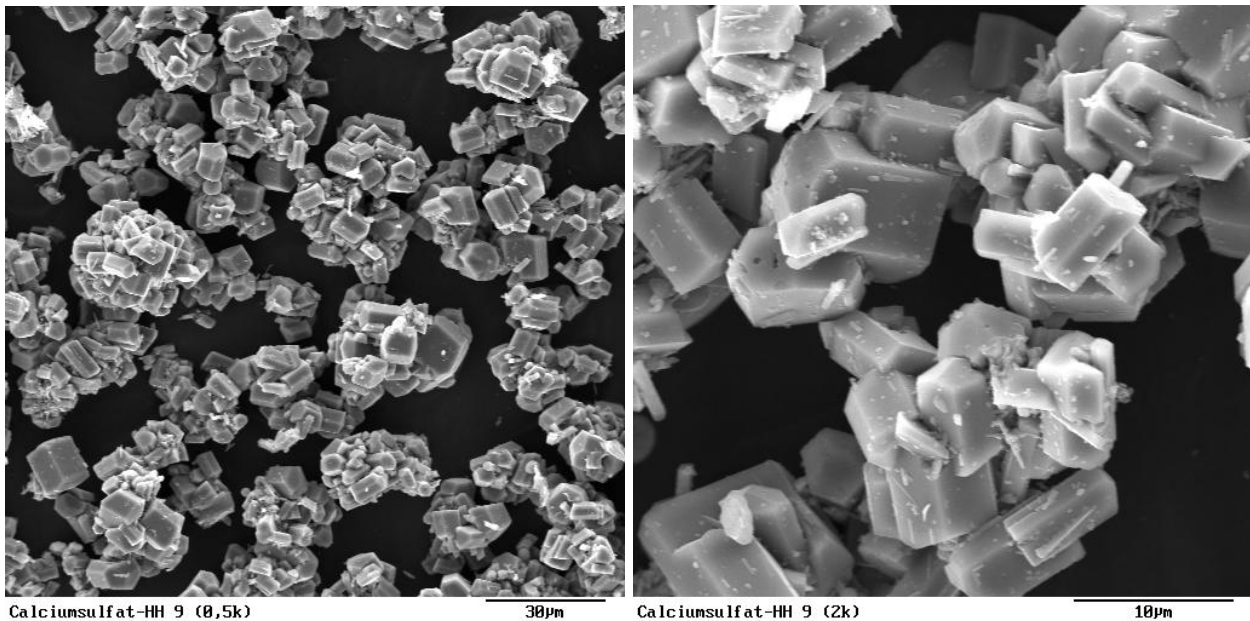
In einem weiteren Versuch wurde eine Mischung aus 73% REA-Gips und 27% Schleifstaub SST mit 63% Feststoff verarbeitet.

Tab 3-4: Versuchsdaten des Versuches mit 73% REA-Gips und 27% Schleifstaub und 63% Feststoff

Einwaagen		Uhrzeit: 11:30		
Staub:	40,0 kg	Feuchter REA:	11:35	Wasser eindosiert
REA-Gips tr.	109,9 kg	119,5 kg	11:40	Ende Staub- REA-Gips und BS-Zugabe
Brauchwasser	45,0 kg		11:41	Start Mischung
Frischwasser	34,5 kg			
Bernsteinsäure	0,14 kg			
Feststoff	63%			
Anteil REA	73%			
Ergebnis Untersuchung nach Versuchsende:				
Fließmaß: Nicht fehlerfrei möglich		BET-Oberfläche	1,1 m ² /g	
Feststoff		52%	KW:	6,1% Wb
Starke Schwankungen bei Feststoffmessung, Material entmischt sehr schnell!		Blaine-Wert:	2700 cm ² /g	

Bei beiden Versuchen zeigen die Kennwerte der erzeugten α -HH Suspensionen, dass die hochkonsistente Verarbeitung bezüglich der Produkteigenschaften nicht nachteilig ist.

Foto 3-5: REM Aufnahme der mit 63% Feststoff umgewandelten Suspension aus 73% REA-Gips und 27% SST. Links: 500x, Rechts: 2000-fach



Die Kristalle der α -HH Suspension aus 73% REA-Gips und 27% SST sind kompakt (L/D: 1 bis 2) und zum großen Teil kleiner 10 μm , aber häufig zu ca. 20 bis 50 μm großen Clustern miteinander verwachsen. Ein derartiges Produkt ist erfahrungsgemäß sehr gut entwässerbar.

7.3.3 Versuche zur Reduzierung der Viskosität

Die Prüfungen zur verflüssigenden Wirkung verschiedener Zusatzmittel und zur Wirkung von Entschäumern erfolgten vollständig in Weimar. Die Vorauswahl möglicher Fließmittel auch im Hinblick auf die Temperaturbeständigkeit der Wirkung erfolgte nach Gesprächen zwischen der Universität Weimar und verschiedenen Lieferanten.

Geprüft wurde die Wirkung unterschiedlicher Melaminharzkondensate und Polycarboxylatether. Weiterhin wurden unterschiedliche Entschäumer getestet, um möglicherweise eine Verbesserung durch entweichende Luft zu erreichen.

Prüfungen mit 40% Feststoff funktionierten mit dem in Weimar gewählten Versuchsaufbau nicht. Die Suspension war zu dünnflüssig und lief aus dem Ring. Deswegen wurden die ersten Versuche mit 50% und 45,5% Feststoff durchgeführt. Anfangs wurde nur das Wasser auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt, dann mit dem auf 40°C temperierten Schleifstaub gemischt (Tab. 3-4 und 3-5). Die Mischtemperatur wurde nicht ermittelt.

Tab. 3-5: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 50% Feststoffgehalt

50% Feststoff	Konzentration [%]	20°C	65°C/40°C	95°C/40°C
Referenz	0	14,0	12,3	12,1
Referenz	0	13,8	12,4	11,9
Referenz \emptyset	0	13,9	12,4	12,0
PCE 1	0,2	16,4	-	-
PCE 1	0,3	16,8	16,8	17,6
PCE 1	0,4	17,3	16,3	-
MEL 1	0,2	15,7	-	-
MEL 1	0,3	16,4	16,4	16,1
MEL 1	0,4	17,0	17,0	-

Bei der reinen Staubsuspension (Referenz) ist wieder für alle geprüften Temperaturen eine Verschlechterung des Fließmaßes mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Bei Zusatz von FM 1 und FM 2 ist der Effekt der Temperatur geringer bis nicht ausgeprägt. Bei 20°C und Zusatz von FM1 und FM 2 tritt bis zur maximal geprüften Dosierung von 0,4% eine Erhöhung des FM auf.

Tab. 3-6: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 45,4% Feststoffgehalt

		Fließmaß [cm]		
Feststoff: 45,4%	Konzentration [%]	20°C	65°C/40°C	95°C/40°C
Referenz	0	20,0	18,4	18,3
PCE 1	0,2	23,0	23,5	23,8/23,7
PCE 1	0,3	23,7	-	-
PCE 1	0,4	23,6	-	-
MEL 1	0,2	22,7	25,7	22,5
MEL 1	0,3	22,7	-	-
MEL 1	0,4	23,0	-	-
MEL 1	0,6	23,2	-	-
MEL 2	0,2	22,0*	20,5	19,8
PCE 1+ MEL 2	0,2 + 0,1	23,5	24,5	24,7
PCE 1+ MEL 2	0,2 + 0,2	23,9	24,8	24,7
MEL 1+ MEL 2	0,2 + 0,1	23,0	23,1	23,0
S-ENT	0,4	19,7	17,8	17,2
PCE 1 + S-ENT	0,2 + 0,4	22,8	23,2	23,2

Bei direkter Temperierung ist die Absenkung des Fließmaßes zwischen 20 und 95°C deutlicher ausgeprägt. Jetzt ist auch bei Zugabe aller Fließmittel die Verschlechterung mit zunehmender Temperatur gegeben. Bei 95°C ist das FM mit Fließmittel um ca. 6 bis 12 cm erhöht. Die beste Wirkung stellt sich bei Zugabe der PCE Fließmittel ein.

Tab. 3-7: Fließmaße (cm) von Schleifstaubsuspensionen mit 45,4% Feststoffgehalt bei direkter Temperierung der Suspension

		Fließmaß [cm]		
45,4% Feststoff	Konzentration [%]	20°C	65°C	95°C
Referenz	0	20,0	-	14,3
PCE 1	0,2	23,0	-	21,3
PCE 1	0,3	23,7	-	22,8
MEL 1	0,2	22,7	-	20,0
MEL 1	0,3	23,0	-	19,4
PCE 2	0,1	25,0	-	20,5
PCE 2	0,2	26,4	-	23,7
PCE 1 entschäumt	0,2	23,3	-	22,7
PCE 1 entschäumt	0,3	23,8	-	22,6
NAPH 1	0,2	23,7	-	19,8
NAPH 1	0,3	24,7	-	19,7
PCE 3	0,1	25,2	-	21,0
PCE 3	0,2	28,0	-	24,7
PCE 4	0,1	26,1	-	21,0
PCE 4	0,2	30,2	-	25,7

Tab. 3-8: Fließmaße der Staubsuspensionen mit 0,3% Zusatz des wirksamsten PCE-Fließmittels PCE 4 bei erhöhten Feststoffanteilen

45,5 % Feststoffgehalt		Fließmaß [cm]		
I/s = 1,2	Konzentration [%]	20°C	65°C	95°C
Referenz	0	20,0	-	14,3
50 % Feststoffgehalt		Fließmaß [cm]		
I/s = 1,0	Konzentration [%]	20°C	65°C	95°C
PCE 4	0,3	28,0	-	21,7
55 % Feststoffgehalt		Fließmaß [cm]		
I/s = 0,8	Konzentration [%]	20°C	65°C	95°C
PCE 4	0,3	20,0	-	12,8

Mit dem wirksamsten PCE 4 kann der Feststoff bei etwa gleichem FM von 45% auf 55% erhöht werden.

Mit den Fließmitteln PCE 2 und PCE 3 wurden in Dettelbach Versuche im Reaktor bei 50% Feststoff durchgeführt (PCE 4 wurde nicht in entsprechender Menge zur Verfügung gestellt). Die Versuche erfolgten ohne Zugabe von BS, um den Einfluss der Zusatzmittel auf die Kristallisationsprodukte zu untersuchen.

Dazu wurde eine Suspension aus 90% SST und 10% α -HH Pulver (Zugabe bei 90°C) angesetzt. Das Fließmittel wurde dem Wasser vor der Zugabe der Gipsrohstoffe zugegeben. Die Suspension sollte mit 60% angesetzt werden. Unerwartet war die Eindickung so hoch, dass die Suspension nicht förderfähig war. Die Suspension musste auf 55% aufgedünnt werden, ein Feststoffgehalt, der auch mit Staubsuspensionen ohne Zusatz von Fließmittel herstellbar war.

Foto 3-6: REM Aufnahme des α -HH mit 0,3% FM PCE 2 : 200x und 1000x

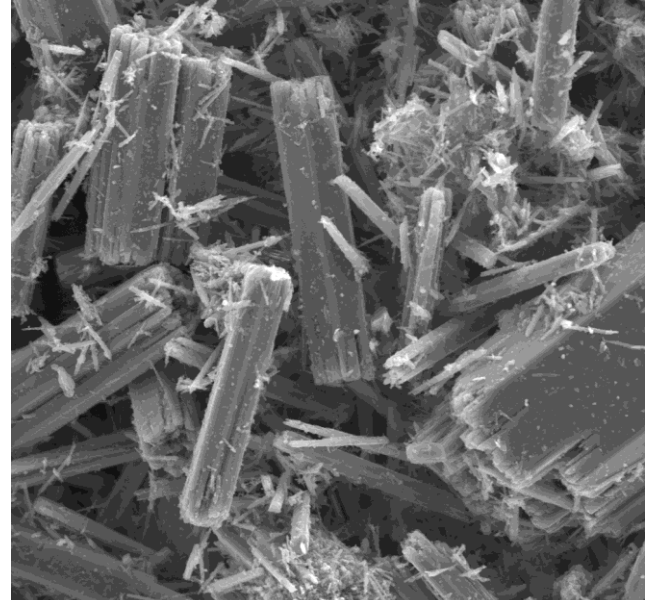
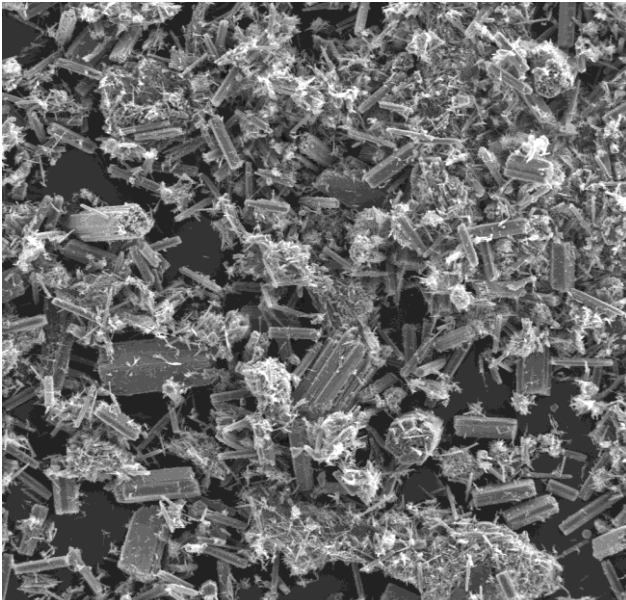
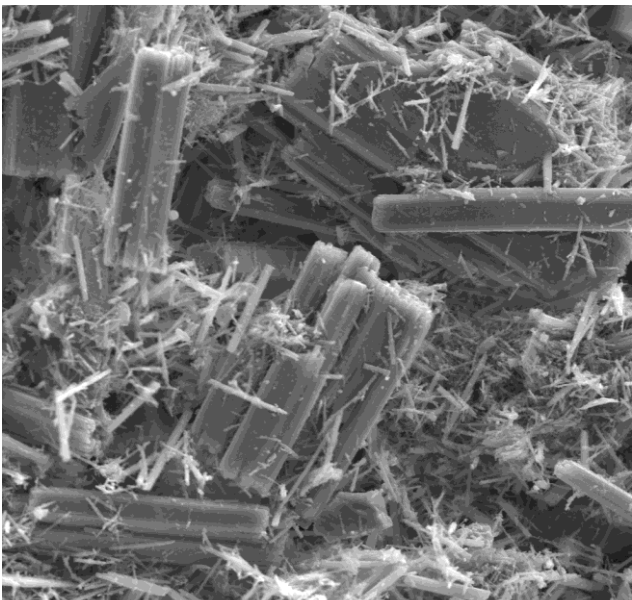
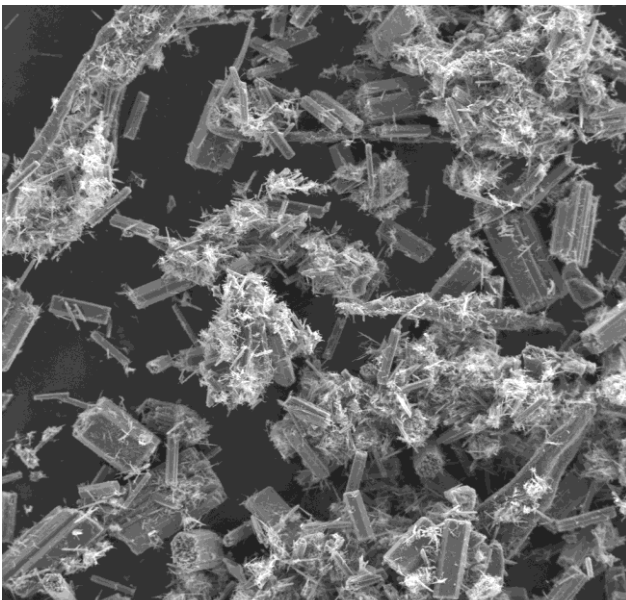


Foto 3-7: REM Aufnahme des α -HH mit 0,3% FM PCE 3: 200x und 1000x



Bei Zusatz beider Fließmittel ergeben sich häufig prismatische Kristalle mit L/D von ca. 2 bis 5, durchsetzt mit kleinen, eher nadelförmigen Kristallen. Die gut kristallisierten Prismen

mit Fließmittel PCE 3 weisen ein etwas geringeres L/D auf (typisch 3). Die Kopfflächen der Prismen sind auch glatter, aber nicht so gut ausgebildet wie bei Zugabe von BS.

Tab. 3-9: Ausgewählte Eigenschaften der aus dem Staub SST mit Zusatz der Fließmittel hergestellten α -HH Proben

	PCE 2	PCE 3
Umwandlungsdauer 120°C	10 min	0 min (sofort)
Blaine-Wert	7070 cm ² /g	9150 cm ² /g
BET-Oberfläche	2,7 m ² /g	2,9 m ² /g
Lasergranulometrie x10	3,4 μ m	3,0 μ m
Lasergranulometrie x50	28,1 μ m	28,0 μ m
Lasergranulometrie x90	109 μ m	114 μ m

Die Korngrößenverteilung und der BET-Wert sind sehr ähnlich, der Blaine-Wert ist bei PCE 3 deutlich höher. Für die gewählte Rohstoffmischung ist der BET-Wert vergleichsweise gering, der Blaine-Wert hoch.

Die Kombination aus BET-Wert und X_{50} deutet auf eine gute Entwässerbarkeit hin.

7.4 Arbeitspaket 4: Zusatz von α -HH Pulver zur Suspension

7.4.1 Charakterisierung der Rohstoffe und der hergestellten α -HH Suspensionen

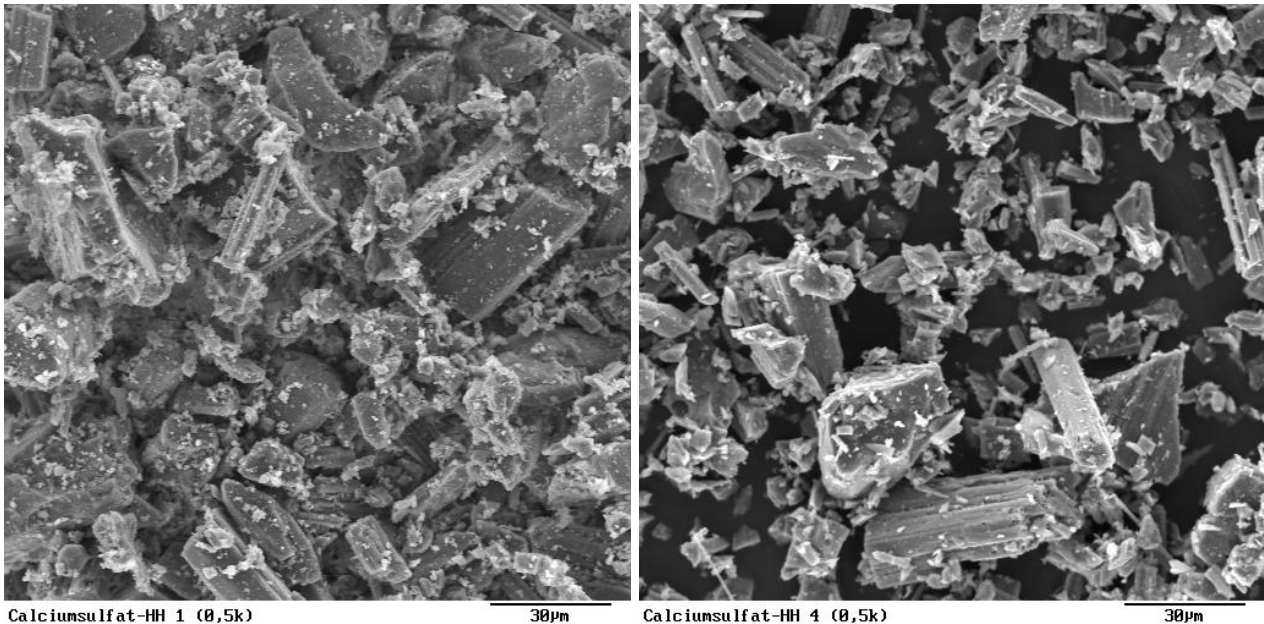
In der Tabelle 4-1 sind die pulverförmigen α -HH und Stuckgipse, welche für dieses Arbeitspaket verwendet wurden, aufgelistet.

Tab. 4-1: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der zugesetzten Pulver

Bezeichnung	Basis	Material	X ₅₀	X ₁₀	X ₉₀	BET [m ² /g]
Alpha 50	Naturgips	α -HH	31,5 μ m	2,4 μ m	83,1 μ m	0,8
AGLF	REA-Gips	α -HH	18,8 μ m	2,1 μ m	46,9 μ m	0,8
AGLM	REA-Gips	α -HH	28,6 μ m	3,1 μ m	79,0 μ m	0,9
AGLU x ¹	REA-Gips	α -HH	41,4 μ m	5,0 μ m	122,3 μ m	0,4
R108	REA-Gips	Stuckgips	28,9 μ m	2,7 μ m	89,7 μ m	9,0
LGHHS	REA-Gips	Stuckgips	58,3 μ m	18,4 μ m	117,0 μ m	10,5
S15	REA-Gips	Stuckgips	27,0 μ m	3,1 μ m	88,2 μ m	-

x¹: hierbei handelt es sich um nicht gemahlenes, nach dem Herstellprozess nur zerstoßenes α -HH (gleiche Basis wie AGLM). Die groben Agglomerate waren für die Suspensionsversuche nicht verwendbar, daher wurde auf < 250 μ m gesiebt.

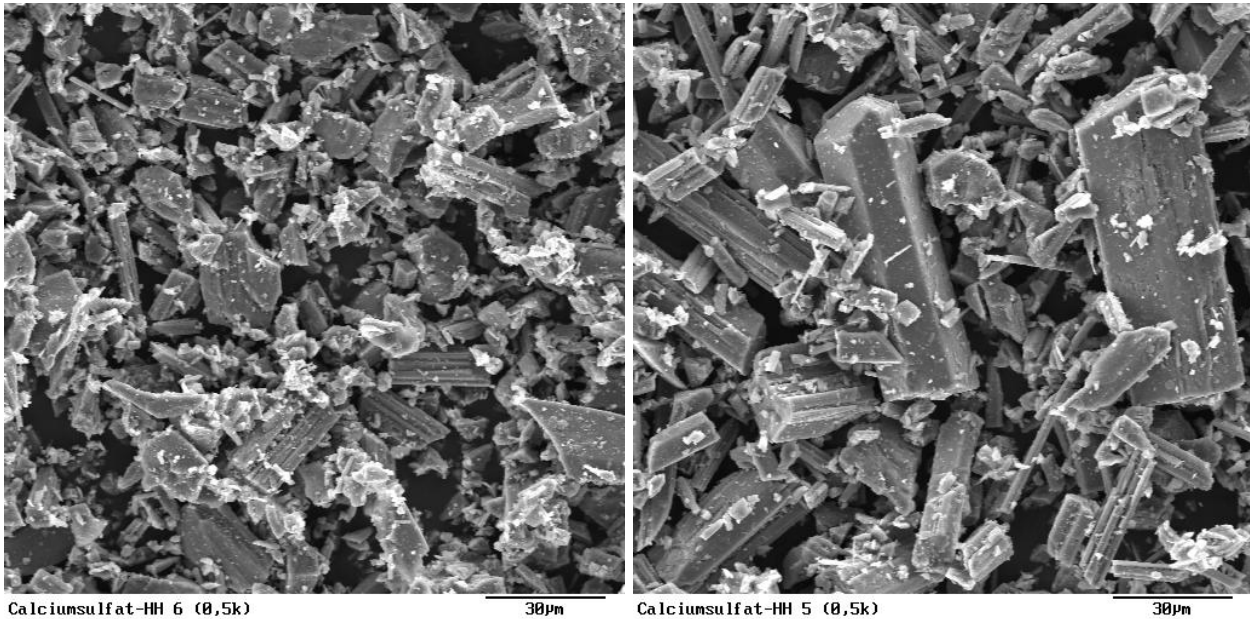
Foto 4-1: REM-Aufnahmen der α -HH Pulver Alpha 50 (links) und AGLM (rechts)



Das Alpha 50 und AGLM sind granulometrisch sehr ähnlich. Den REM-Bildern und dem x₁₀ Wert ist zu entnehmen, dass beim auf Naturgips basierenden Alpha 50 mehr Feinanteil vorliegt. Ein deutlicher granulometrischer Unterschied liegt beim AGLU (grob) und beim AGLF (fein) vor. Die BET-Oberfläche ist bei den Qualitäten AGLF, AGLM und Alpha 50 mit ca. 0,8 bis 0,9 m²/g vergleichbar.

Nur das nicht gemahlene AGLU hat mit $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ eine deutlich reduzierte BET-Oberfläche. Die nicht gemahlene Primärkristalle haben hier ein L/D von typischerweise ca. 3.

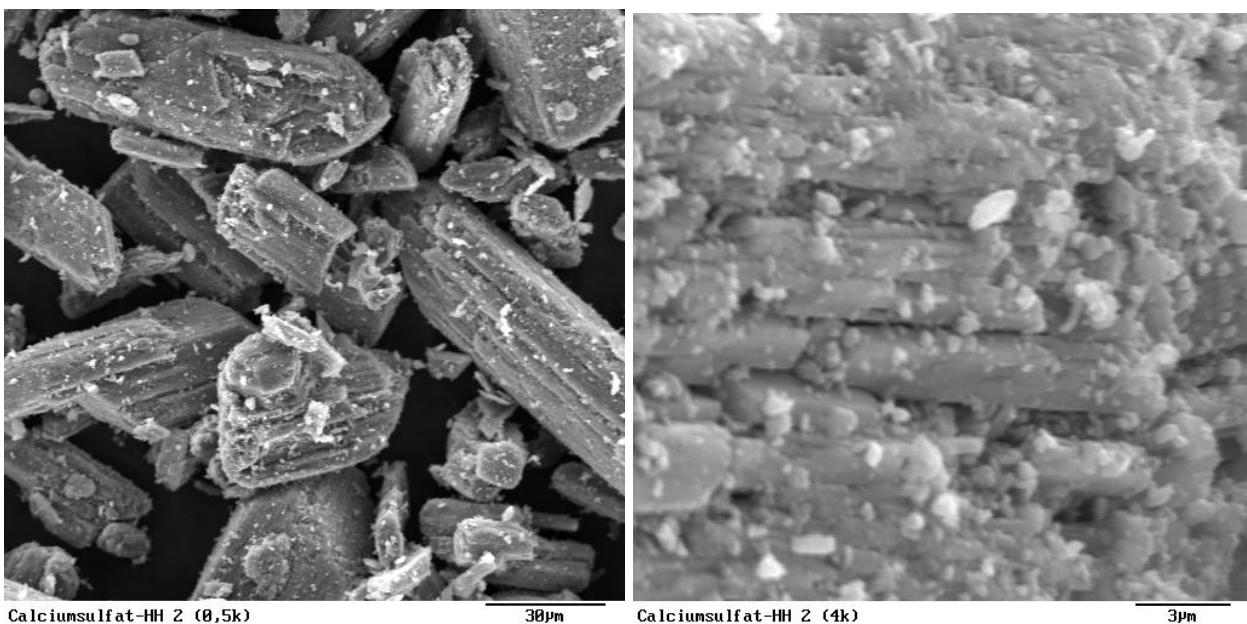
Foto 4-2: REM-Aufnahmen der α -HH Pulver AGLF (links) und AGLU (rechts)



Signifikant unterscheiden sich die granulometrischen Daten der Stuckgipsqualitäten R108 (gemahlen) und LGHHS (nicht gemahlen), aber nicht deren BET-Werte.

Beim LGHHS ist noch die Kornform des dafür verwendeten REA-Gipses zu erkennen (Foto 4-3: links), durch die thermische Beanspruchung liegt aber ein höherer Feinkornanteil als beim unbehandelten REA-Gips vor.

Foto 4-3: REM-Aufnahmen des zugesetzten Stuckgipspulvers LGHHS. Links: 500x, Rechts: 4000x

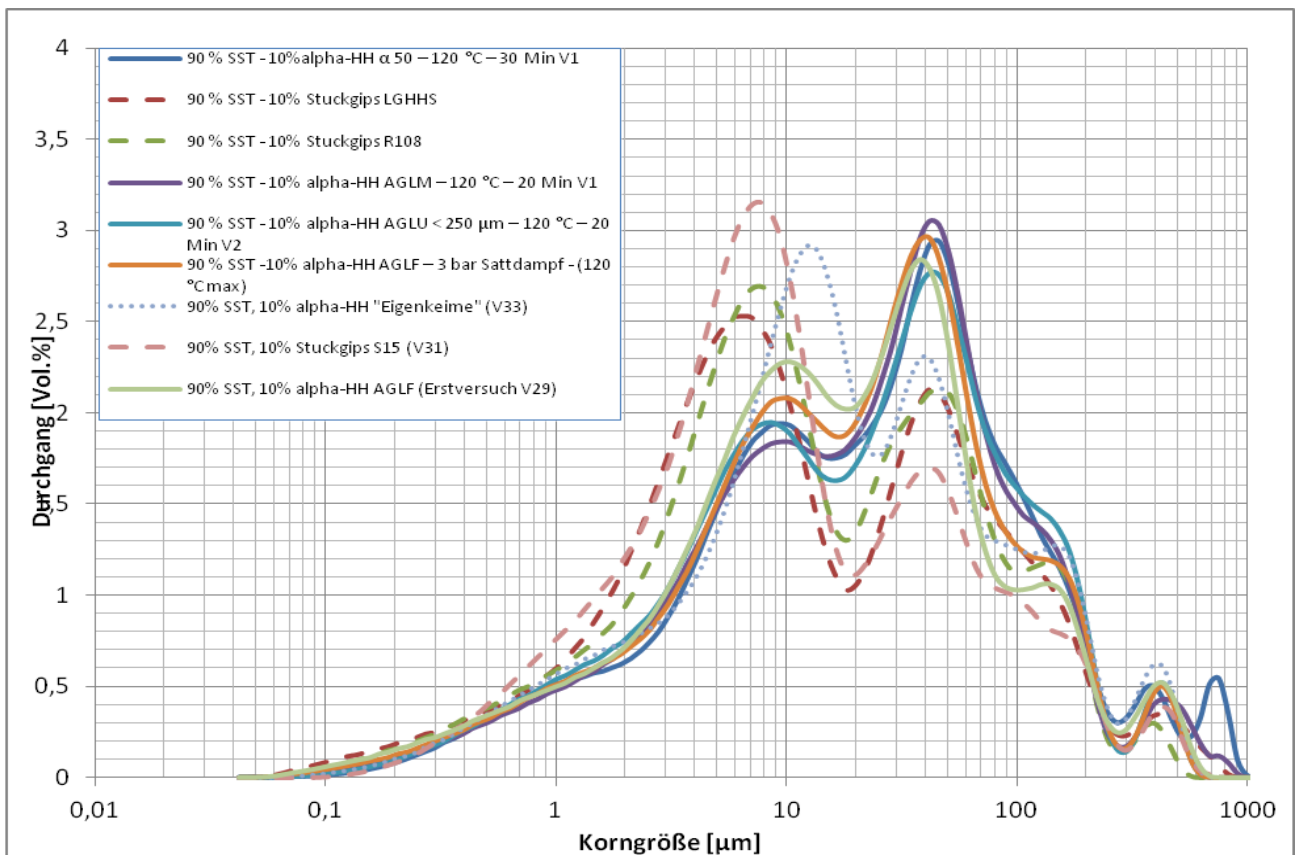


Typisch sind die Oberflächenrisse und Klüfte im Korn, die durch die schlagartige Ausgasung des verdampfenden Wassers bei der Kalzinierung erzeugt werden (Foto 4-3 rechts).

Dadurch liegt beim Stuckgips eine sehr hohe BET-Oberfläche vor, die mehr als 10 mal so hoch ist wie die der verwendeten α -HH Pulver.

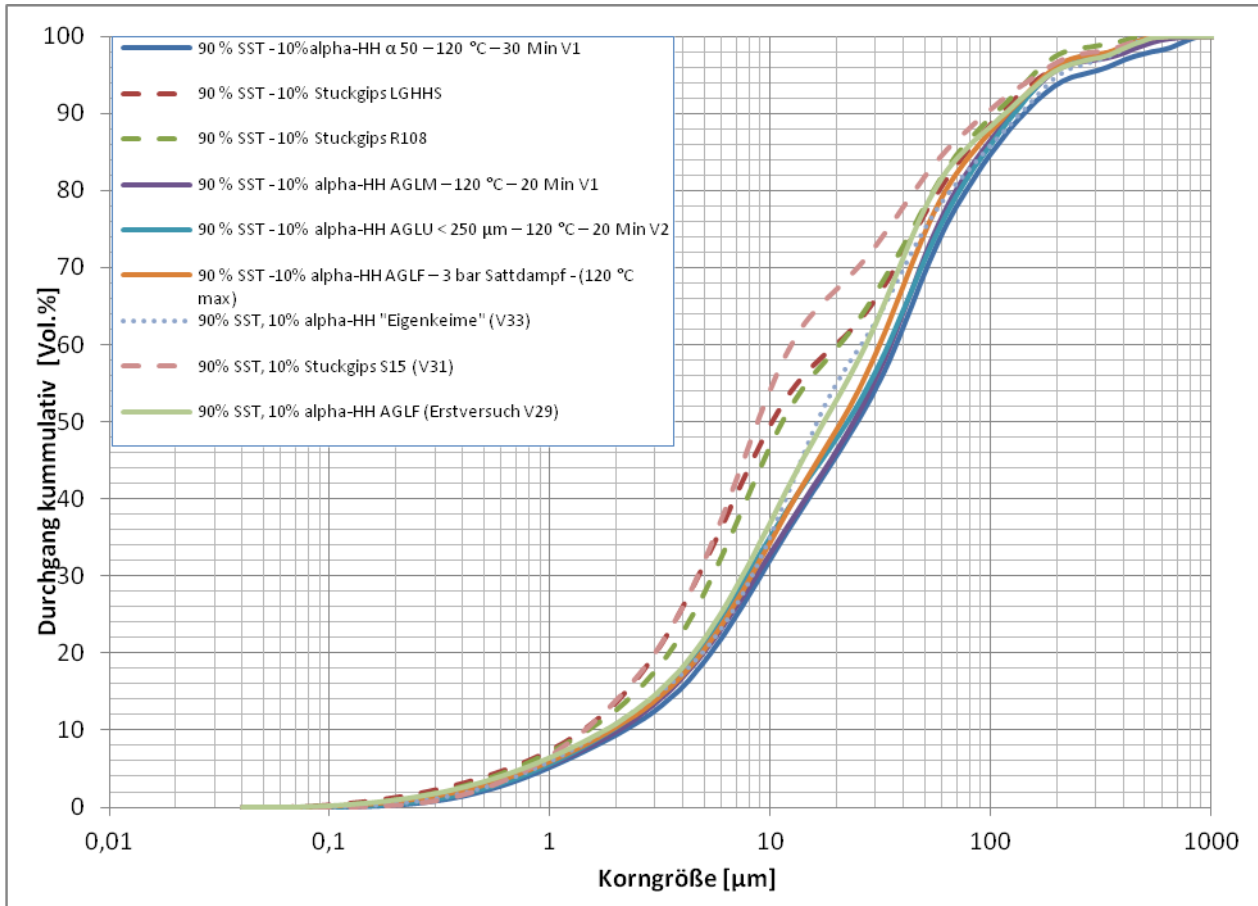
Die vorgehend charakterisierten pulverförmigen Zusätze wurden der Suspension aus Staub, Kreislaufwasser und 0,1% BSS mit einem Anteil von 10% bezogen auf den Staub zugesetzt. Nachdem die Suspension eine Temperatur von 90°C erreicht hatte, erfolgte die Zugabe der pulverförmigen Zusatzstoffe. Zieltemperatur war 120°C, bei einer Haltezeit von üblicherweise 20 Minuten.

Abb. 4-1: Korngrößenverteilung der aus dem Staub SST mit 10% Zusatz der α -HH und Stuckgips-Qualitäten erzeugten α -HH Proben



Die Korngrößenverteilung ist bimodal mit einem kleinen zusätzlichen Maximum bei ca. 400-500 μm . Die Lage und Größe der 2 Hauptmaxima sind jeweils für Zugabe von Stuckgips (gestrichelte Linien) und für Zugabe von α -HH (durchgezogene Linien) unterschiedlich. Das erste Maximum bei Stuckgipszulage liegt bei ca. 7 μm und ist höher als das 1. Maximum bei α -HH Zugabe (bei ca. 10 μm). Das 2. Maximum liegt sowohl für Stuckgips als auch für α -HH bei ca. 30 μm . Hier ist der Anteil für das α -HH deutlich höher. Das dritte, vergleichsweise sehr kleine Maximum bei ca. 400 bis 500 μm wird wohl durch die Fasern erzeugt. Die mittlere Korngröße beträgt bei Stuckgipszugabe ca. 10 μm , bei α -HH Zugabe ca. 20-25 μm (Tab. 4-2).

Abb. 4-2: Korngrößenverteilung der aus dem Staub SST mit 10% Zusatz der α -HH und Stuckgips-Qualitäten erzeugten α -HH Proben



Tab. 4-2: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der α -HH Suspension mit jeweils 10% der zugesetzten Pulver

Zugesetztes Calciumsulfat-Halbhydrat-Pulver	KW vor Umwandlung	KW n. 10 Min	KW n. 20 Min	Blaine-Wert [cm ² /g]
10% Alpha 50	-	5,8%	5,6%	6140
10% AGLF	-	5,7%	5,6%	6270
10%AGLM	18,1%	5,5%	5,5%	6710
10% AGLU	18,1%	5,7%	5,5%	6760
10% R108	18,6%	6,1%	5,8%	9260
10% LGHHS	-	5,7%	5,8%	8260

Bei KW \leq 5,6% ist die Reaktion bei dem vorhandenen Reinheitsgrad fast vollständig abgeschlossen. Dies ist bei allen zugegebenen α -HH Pulvern nach etwa 10 bis 20 Minuten Haltezeit bei 120°C der Fall. Bei beiden Stuckgips Pulvern ist der KW-Wert nach 20 Minuten erst bei 5,8%. Der Blaine-Wert ist bei den zugegebenen α -HH Pulvern

bei 120°C bei ca. 6100 bis 6800 cm²/g, bei Zugabe von Stuckgips mit ca. 8300 bis 9300 cm²/g deutlich höher.

Tab. 4-3: Korngrößenverteilung und BET-Oberfläche der α -HH Suspension mit jeweils 10% der zugesetzten Pulver

Zugesetztes Calciumsulfat-Halbhydrat-Pulver	X ₅₀	X ₁₀	X ₉₀	BET [m ² /g]
10% Alpha 50	24,8 µm	2,2 µm	142,2 µm	4,4
10% AGLF	21,0 µm	1,9 µm	119,6 µm	3,7
10%AGLM	23,9 µm	2,0 µm	125,7 µm	4,0
10% AGLU	22,4 µm	1,9 µm	128,4 µm	4,2
10% R108	11,4 µm	1,5 µm	104,8 µm	4,4
10% LGHHS	10,2 µm	1,4 µm	111,2 µm	4,7
10% S15	8,8 µm	1,4 µm	95,7 µm	-
10% Eigenkeime aus vorher hergestellter Suspension	16,4 µm	1,8 µm	137,1 µm	-

Bei Zugabe sehr feiner Eigenkeime (aus der Staubsuspension erzeugte α -HH Keime, punktierte Linie) liegt die Korngrößenverteilung und die des erzeugten Produktes zwischen derjenigen, welche sich bei Zugabe der kommerziellen α -HH und derjenigen, welche sich bei Zugabe Stuckgips -Pulver einstellen. Die großen Unterschiede in der Korngrößenverteilung zwischen den erzeugten Suspensionen bei α -HH und Stuckgips Zugabe treten bei der BET-Oberfläche nicht auf. Möglicherweise wirken sich kleine Schwankungen im FGH der Suspension deutlich stärker auf die BET-Oberfläche auf, als die Korngrößenverteilung, da die durch den Schleifvorgang staubfeinen Fasern mit der großen Oberfläche erheblich zum BET-Wert beitragen können.

Die BET-Oberfläche ist -vermutlich bedingt durch die Fasern- etwa 4-5 fach so groß wie die der kommerziellen α -HH Pulver, die Korngrößenverteilung ist breiter und der X10-Wert etwas kleiner. Im Vergleich zum Stuckgips ist der BET-Wert der erzeugten α -HH Suspension etwa halbiert.

Die bimodale Korngrößenverteilung ist gut in den elektronmikroskopischen Untersuchungen erkennbar.

Auf dem Übersichtsbild mit der 300-fachen Vergrößerung sind die feinen und auch größeren Faserfragmente, die grobkörnigen pseudo-hexagonalen α -HH Körner mit L/D von ca. 1:2 (1:1 bis 1:4) und Korngrößen von ca. 50 µm (ca. 20 bis 100 µm), sowie die vielen feinkörnigen Kristalle mit vergleichbarem L/D und ca. 2 bis 10 µm.

Foto 4-4: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% AGLF: 300x

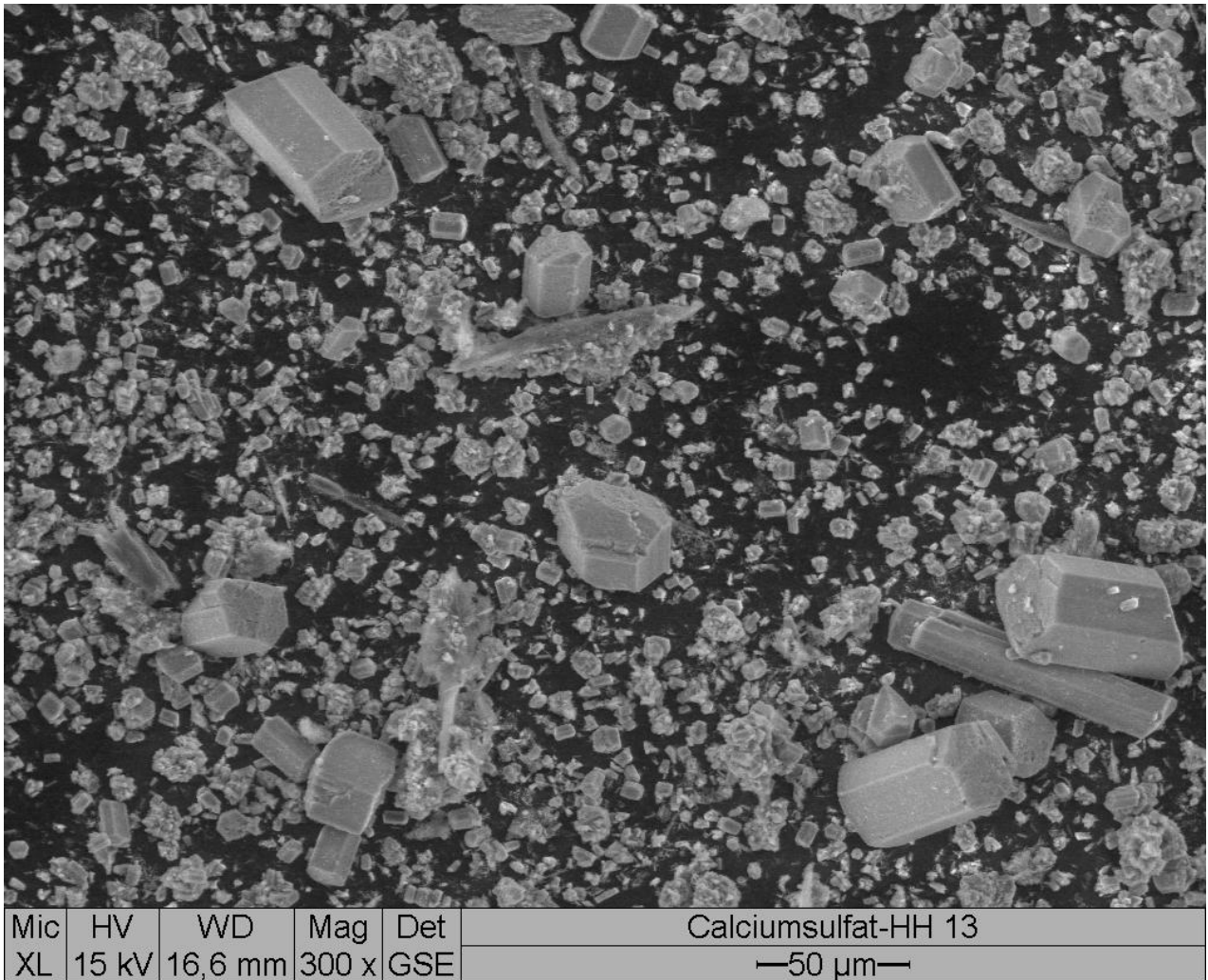
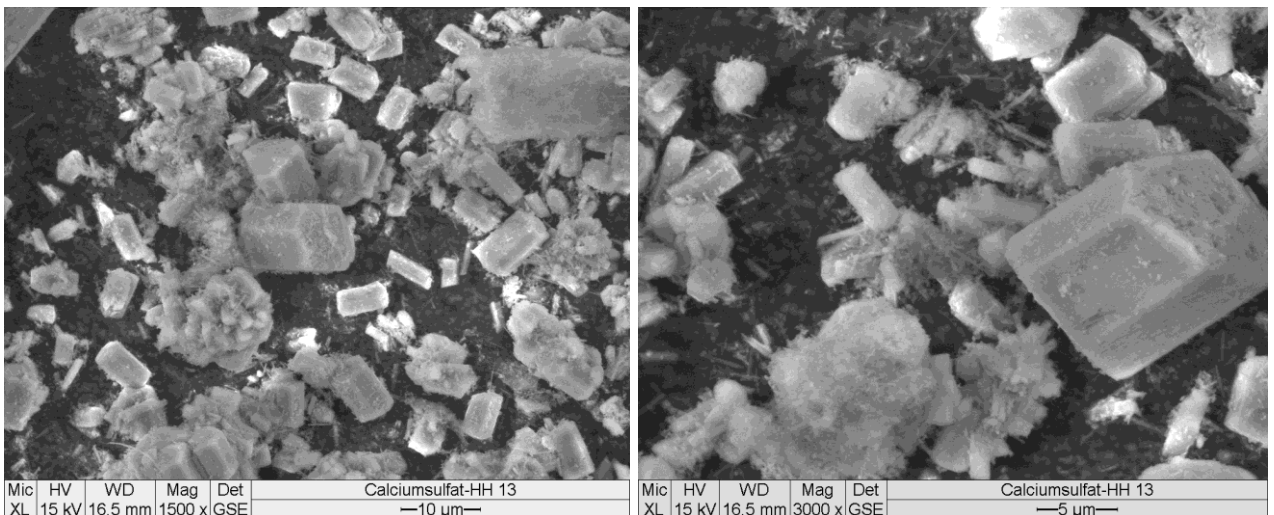


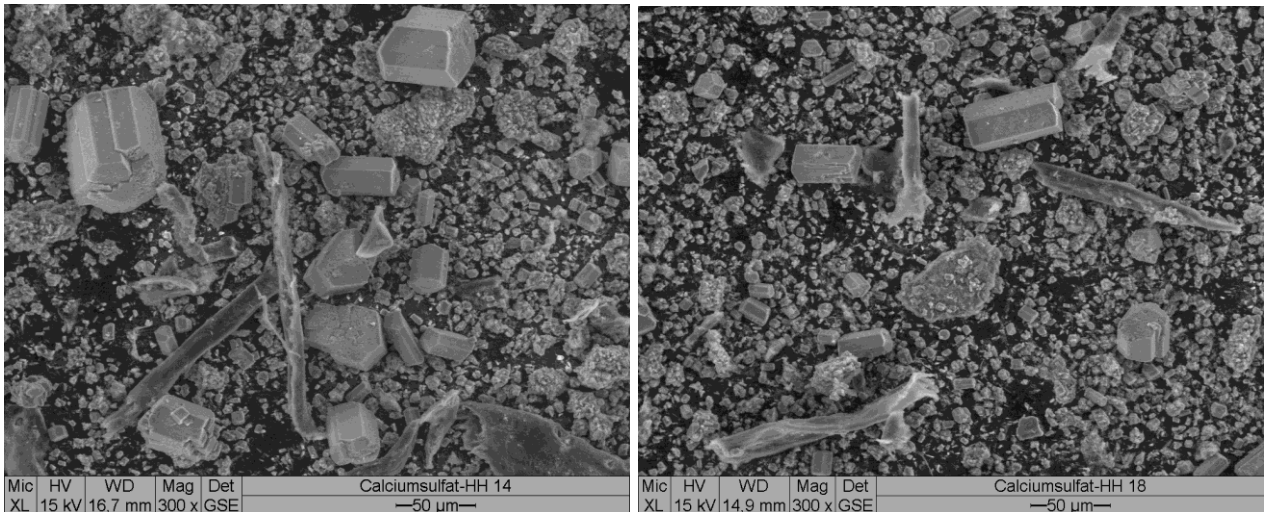
Foto 4-5: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% AGLF: 1500x und 3000x



Der Feinanteil kleiner ca. 10 μ m ist mit der 1500 und 3000-fachen Vergrößerung gut erkennbar. Zu sehen sind unter anderem einige Agglomerate von 5 bis 20 μ m Größe, die aus vielen kleinen mit einander verwachsenen Kristallen bestehen. Die ursprüngliche Kornform des mit 10% zugesetzten α -HH Pulvers ist verändert, das L/D ist im Durchschnitt

kleiner geworden, einzelne Kristalle sind größer geworden (vergleiche Foto 4-2 links und 4-4). Signifikante Unterschiede liegen zwischen den Suspensionen mit zugesetztem α -HH Pulver nicht vor, typisch ist die oben beschriebene Mischung aus Faserfragmenten mit einem Querschnitt von ca. 20 bis 40 μm , sowie kleinen und großen α -HH Kristallen.

Foto 4-6: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Alpha50 (links) und 90% SST und 10% AGLU (rechts): je 300x



Ein deutlicher Unterschied ist erkennbar, wenn 10% des gemahlene Stuckgipses zugesetzt wurden, Kristalle $\geq 50 \mu\text{m}$ sind kaum vorhanden, der Feinanteil ist erhöht.

Foto 4-7: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips R108: 300x

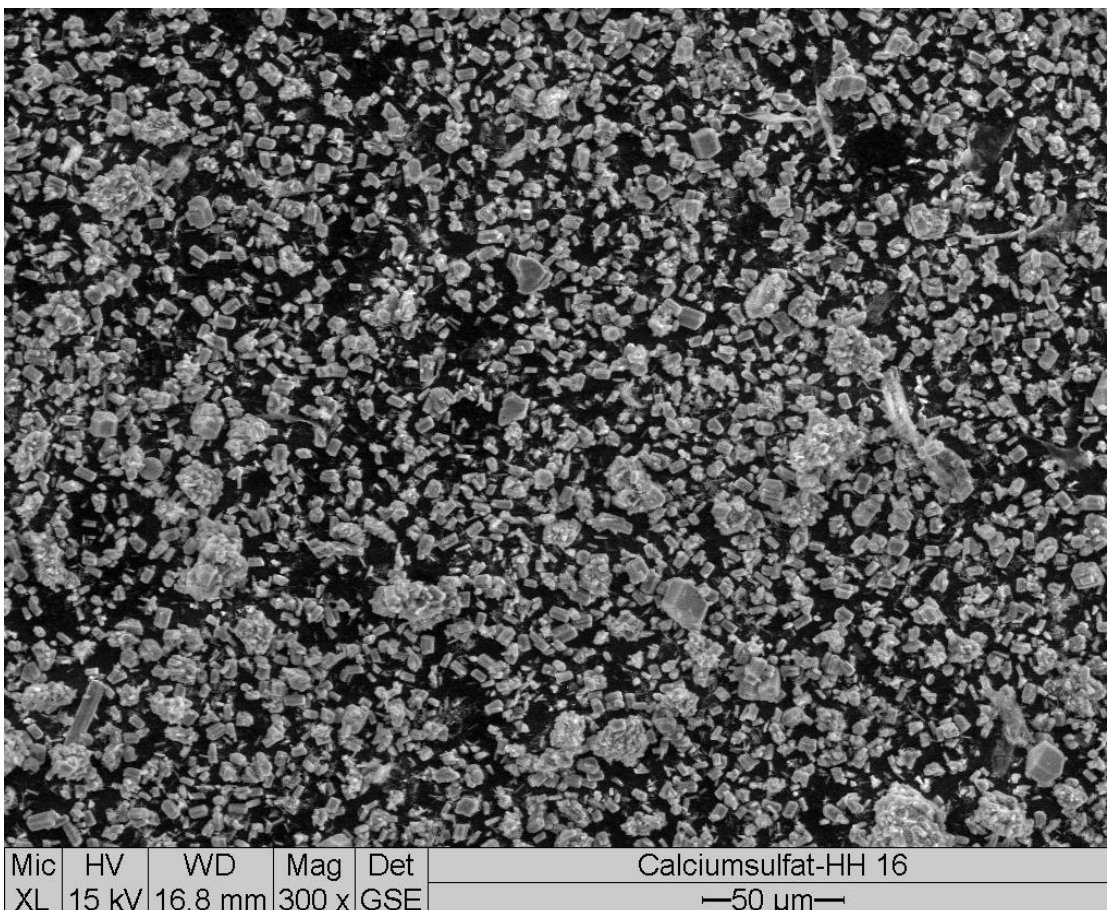
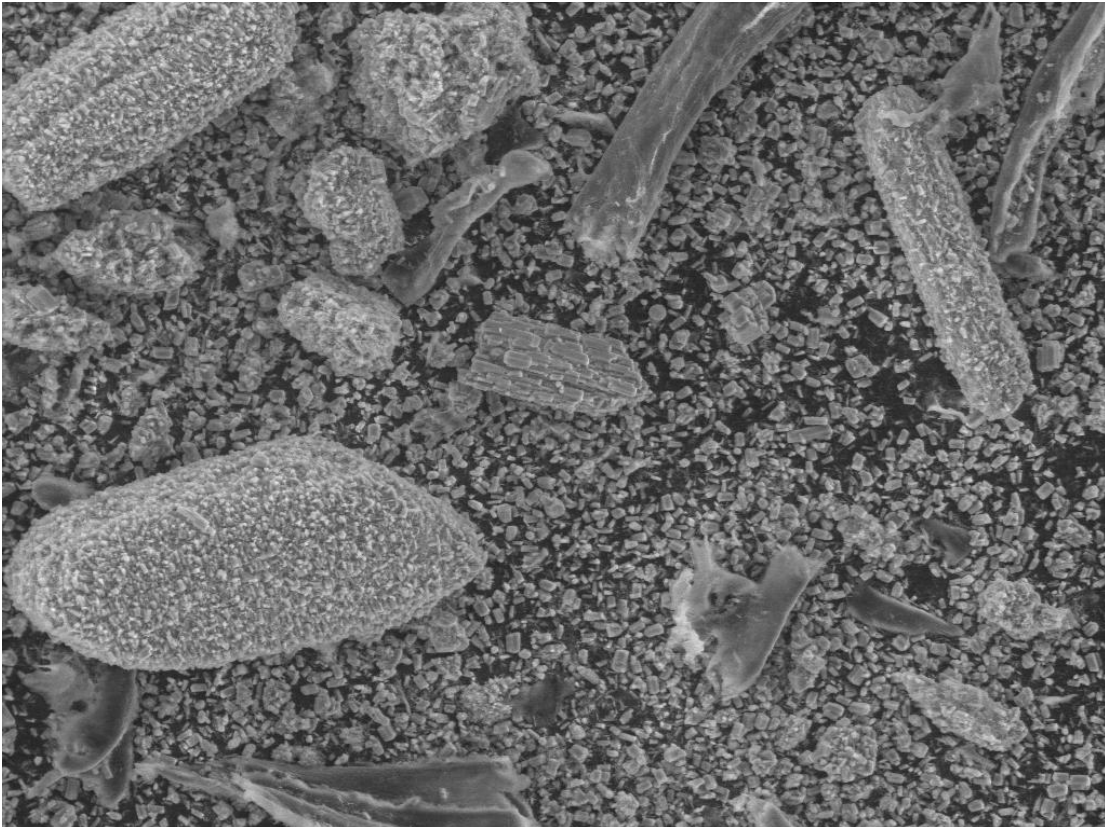
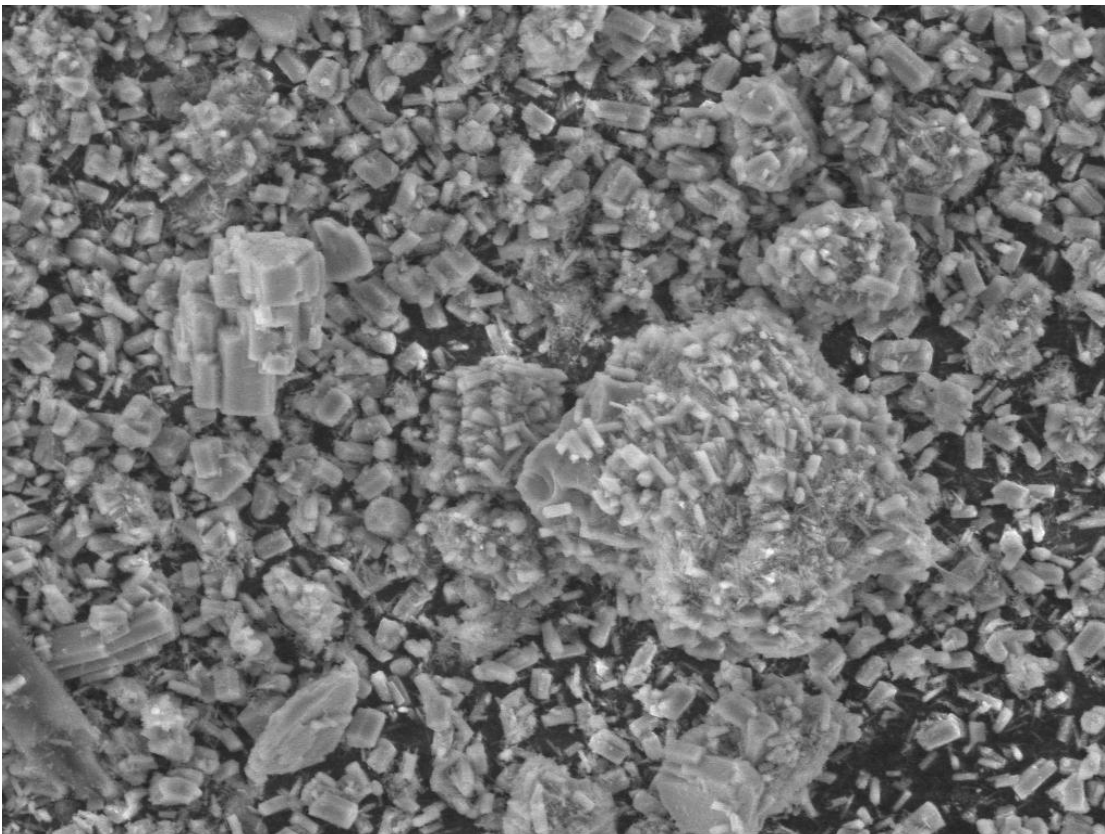


Foto 4-8: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips LGHHS: 300x



Mic	HV	WD	Mag	Det	Calciumsulfat-HH 15
XL	15 kV	16,8 mm	300 x	GSE	—50 μ m—

Foto 4-9: ESEM-Aufnahmen des α -HH aus 90% SST und 10% Stuckgips LGHHS: 750x



Mic	HV	WD	Mag	Det	Calciumsulfat-HH 15
XL	15 kV	16,9 mm	750 x	GSE	—20 μ m—

Bei Zusatz des nicht gemahlten Stuckgipses LGHHS ist ein vergleichbar hoher Feinanteil vorhanden. Auffällig ist aber, dass hier die Kornform einiger großer Ausgangskörner des Stuckgipses erhalten geblieben ist (Vergleich Foto 4-3 mit 4-8), wobei diese großen Körner eine Agglomeration lauter kleiner α -HH Kristalle sind.

7.4.1.1 Variation der Temperatur und der Zugabemenge bei Zusatz von α -HH Typ AGLF

Bei Temperaturen zwischen 115°C und 125°C wurde der Kristallwassergehalt und die spezifische Oberfläche nach Blaine für unterschiedliche Haltezeiten ermittelt.

Tab. 4-4: Zugabe 10% α -HH Typ AGLF: KW und Blaine-Werte bei Temperaturen von 115-125°C

KW [% wb] und Blaine [cm ² /g]	115°C	120°C	125°C
0 Minuten Haltezeit	14,9% / 11870	14,4% / 13050	6,7% / 7560
10 Minuten Haltezeit	- / -	8,0% / -	5,6% / 7340
20 Minuten Haltezeit	8,5% / -	6,0% / 9570	5,6% / -
30 Minuten Haltezeit	5,9% / 6270	5,8% / -	5,5% / 7540
60 Minuten Haltezeit	5,7% / 6980	5,4% / 10550	- / -

Der in Tab. 4-4 ausgewertete Versuch mit 120°C ist als Fehlversuch zu werten. Im Nachhinein hat sich herausgestellt, dass die Zugabe des α -HH wohl bei zu niedriger Temperatur erfolgte (ca. 77°C). Bei dieser Temperatur tritt wahrscheinlich im Beisein des Schleifstaubes, der als Keim für die Umwandlung zu DH wirkt, eine sehr schnelle Umwandlung des α -HH zu DH ein. Das erklärt die sehr hohen Blaine-Werte nach der Umwandlung, welche den Werten des umgewandelten Staubes ohne Zusatz von α -HH entsprechen. Die Ergebnisse in Tab. 4-2 zeigen, dass die Umwandlung bei Zugabe von 10% α -HH Pulver bei 120°C nach 10-20 Minuten abgeschlossen war und sich Blaine-Werte von ca. 6200 – 6800 cm²/g einstellen.

Die Umwandlung bei 115°C erzeugt ein α -HH mit vergleichbarem Blaine-Wert wie bei 120°C, wobei eine Umwandlungszeit von mindestens 30 Minuten erforderlich ist.

Bei 125°C ist das Produkt bereits nach 10 minütiger Haltezeit umgewandelt, der Blaine-Wert ist etwa 1000 cm²/g höher als bei 115°C.

Eine deutliche Verlängerung der Haltezeit nach abgeschlossener Umwandlung führt bei allen Proben zu einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche nach Blaine.

Tab. 4-5: Zugabe von 5-15% α -HH Typ AGLF bei 125°C: Einfluss der Zugabeanteile auf KW und Blaine-Werte

KW [% wb] und Blaine [cm ² /g]	5% AGLF	10% AGLF	15% AGLF
0 Minuten Haltezeit	6,5% / 9110	6,7% / 7560	6,8% / 6680
5 Minuten Haltezeit	5,7% / 9150	- / -	5,7% / 6690
10 Minuten Haltezeit	5,7% / -	5,6% / 7340	5,7% / -
20 Minuten Haltezeit	5,5% / 9550	5,6% / -	5,6% / 7090
30 Minuten Haltezeit	- / -	5,5% / 7540	5,5% / -

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Menge des zugegebenen α -HH Pulvers bei 125°C etwa 5 bis 10 Minuten nach Erreichen der Haltezeit abgeschlossen.

Der Blaine-Wert reduziert sich im untersuchten Bereich zwischen 0 bis 15% α -HH annähernd linear mit zunehmendem Anteil an zugegebenem α -HH.

Bei allen untersuchten Proben erhöht sich der Blaine-Wert wieder geringfügig mit zunehmender Behandlungsdauer.

Bei 125°C stellt sich mit 15% AGLF Zugabe ein ähnlicher Blaine-Wert ein, wie bei 120°C mit einem Zusatz von 10% AGLF. Damit stellt sich in etwa ein Blaine-Wert ein, der in vorhergehenden Untersuchungen mit Suspensionen aus 50% Staub und 50% REA-Gips eingestellt wurde [DBU11].

7.4.2 Einarbeitung der α -HH Suspension in die Produktionsmischung

Aus dem Schleifstaub mit Zusatz von jeweils 10% α -HH und β -HH Pulver erzeugte α -HH Suspensionen wurden vergleichend zu den reinen Staubsuspensionen ohne entsprechenden Zusatz untersucht.

Der Anteil der zur Nassmischung zugegebenen α -HH Suspension (gerechnet als Feststoff) betrug jeweils 20% bezogen auf die gesamte Bindemittelmenge der Gipsfasermischung.

Tab. 4-6: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub und mit Zusatz von 10% AGLF. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser

	100% SST	100% SST	100% SST	100% SST	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF
Feststoff in Suspension	25%	40%	40%	40%	40%	40%
Gesamtmenge Reaktor	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg
Temperatur / Minuten	115°C / 30 Minuten	115°C / 75 Minuten	120°C /60 Minu- ten	120°C/90 Minu- ten??	120°C / 35 Minu- ten	120°C / 70 Minu- ten
FM / Feststoff n. Um- wandlung	32 cm / 22,5%	- / 22,6%	15 cm / 40,3%	n.g. / 40,0%.	28 cm / 37,5%.	n.g. / 34,8%
Blaine-Wert [cm²/g]	12040	12240	12740	-	6100	6390
KW [% wb]	5,3%	5,6%	5,2%	5,1%	5,7%	5,7%
Anteil an Bindemittel/x ¹	20% (20,2%)	20% (20,2%)	20% (22,1%)	20% (22,0%)	20% (20,9%)	20% (19,7%)
Einwaage Suspension	34,2 kg = 7,69 kg α -HH	33,4 k g = 7,54 kg α -HH	21,5 kg = 8,65 kg α -HH	21,0 kg = 8,38 kg α -HH	21,5 kg = 8,06 kg α -HH	21,0 kg = 7,30 kg α -HH
Einwaage sonstiges Bindemittel	30,4 kg	29,7 kg	30,6 kg	29,8 kg	30,6 kg	29,8 kg
Einwaage Pulpe	56,1 kg	42,9 kg	56,1 kg	43,4 kg	56,1 kg	43,4 kg
Pulpe SD	4,7%	8,2%	4,8%	8,3%	4,9%	8,2%
Ist- Fasergehalt	6,5% (8,2% inkl. Staubfasern)	8,7% (10,3% inkl. Staubfasern)	6,6% (8,3% inkl. Staubfasern)	8,8% (10,5% inkl. Staubfasern)	6,7% (8,2% inkl. Staubfasern)	8,7% (10,2% inkl. Staubfasern)
Einwaage / Platte	58,4 kg	51,0 kg	52,1 kg	45,1 kg	52,1 kg	45,1 kg
FM Nassmischung	17 cm	9 cm	9,5 cm	7,5 cm	10 cm	7 cm
Reaktionsbeginn NM	122 Minuten	199 Minuten	95 Minuten	110 Minuten	92 Minuten	142 Minuten
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	+/-0s	+/-0s	+3s	+3s	-3s	-3s
Dicke n. d. Pressen	38,9 mm	39,2 mm	40,4 mm	42,3 mm	38,9 mm	40,5 mm
Ausgepresstes Wasser	33,0 kg	32,7 kg	32,2 kg	32,2 kg	33,3 kg	32,4 kg
Ausgetrocknetes Wasser	3,4 kg = 15,1%	3,83 kg = 17,0%	3,77 kg = 16,3%	3,62 kg = 15,6%	2,74 kg = 12,0%	3,46 kg = 14,9%
Dicke n. d. Trocknen	39,7 mm	41,9 mm	41,2 mm	42,3 mm	39,8 mm	41,4 mm
Dicke n. d. Schließen	36 mm	36 mm	36 mm	36 mm	36 mm	36 mm
Rohdichte	1527 kg/m³	1430 kg/m³	1509 kg/m³	1433 kg/m³	1534 kg/m³	1485 kg/m³
Kraft bei 2 mm	6286 N	5017 N	6235 N	4910 N	6237 N	5230 N
Bruchlast LP 2 im Vergleich zur Referenz	+/-0%	-14%	+0%	-28%	+0%	-21%
Bruchlast LP 3	9061 N	6169 N	9118 N	7961 N	7738 N	8260 N

Bei hoher SD der Pulpe und gleichzeitig hohem FGH der Nassmischung stellten sich signifikant Bruchlasten im LP2 ein. Dies ist unabhängig davon, ob der reine Staub verwendet wurde, oder ob 10% α -HH Pulver zugegeben wurde.

Bei reduzierter SD und FGH entsprechen die Produkteigenschaften dem Standard. Mit Zusatz von 10% α -HH Pulver ist die Entwässerung im Vergleich zum Standard signifikant beschleunigt, ohne Zusatz gleich bis langsamer als der Standard.

Signifikant ist hier der Unterschied im Blaine-Wert: ca. 6100 – 6400 cm²/g bei Zugabe von 10% α -HH Pulver, ca. 12000-12700 cm²/g bei alleiniger Verwendung des Schleifstaubes.

Tab. 4-7: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub ohne und mit Zusatz von 10% unterschiedlichem HH. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser .

	100% SST	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% Stuckgips S15	100% SST mit 10% Eigenkeimen aus Sus- pension
Feststoff in Suspension	35%	40%	40%	40%
Gesamtmenge Reaktor	100 kg	100 kg	100 kg	100 kg
Temperatur / Minuten	125°C / 10 Minuten	120°C / 10 Minuten	120°C / 10 Minuten	120°C / 10 Minuten
FM / Feststoff n. Um- wandlung	26 cm / 31,4%	27 cm // 35,4%	23,5 cm / 36,2%	n.g.
Blaine-Wert [cm²/g]	12990	7120	11100	9740
KW [% wb]	5,8%	6,0%	6,2%	n.g.
Anteil an Bindemittel/x ¹	20% (20,1%)	20% (19,9%)	20% (20,3%)	20% (?%)
Einwaage Suspension	24,4 kg = 7,66 kg α -HH	21,35 kg= 7,58 kg α -HH	21,35 kg= 7,73 kg α -HH	21,35 kg
Einwaage sonstiges Bindemittel	30,4 kg	30,4 kg	30,4 kg	30,4 kg
Einwaage Pulpe	57,1 kg	57,1 kg	57,1 kg	57,1 kg
Pulpe SD	5,0%	5,0%	5,0%	4,6%
Ist- Fasergehalt	7,0% (8,7% inkl. Fasern aus Staub)	7,0% (8,5% inkl. Fasern aus Staub)	7,0% (8,5% inkl. Fasern aus Staub)	6,5% (8,2% inkl. Fasern aus Staub)
Einwaage / Platte	54,0 kg	52,5 kg	52,5 kg	52,5 kg
FM Nassmischung	13 cm	12,5 cm	13 cm	11 cm
Reaktionsbeginn NM	48 Minuten	55 Minuten	n. g.	n. g.
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	+3s	+0s	+1s	+5s
Dicke n. d. Pressen	39,7 mm	39,2 mm	39,6 mm	39,8 mm
Ausgepresstes Wasser	32,65 kg	32,8 kg	32,9 kg	32,4 kg
Ausgetrocknetes Wasser	3,54 kg = 15,5%	3,45 kg = 15,2%	3,53 kg = 15,6%	4,01 kg = 17,7%
Dicke n. d. Trocknen	40,6 mm	40,2 mm	40,2 mm	40,4 mm
Dicke	36 mm	36 mm	36 mm	36 mm
Rohdichte	1516 kg/m³	1508 kg/m³	1531 kg/m³	1476 kg/m³
Kraft bei 2 mm	5728 N	5622 N	5743 N	5611 N
Bruchlast LP 2 im Vergleich zur Referenz	+6%	+13%	+17%	+12%
Bruchlast LP 3	9352 N	n. g.	8564 N	7513 N

Bei dieser Versuchsreihe ergaben sich für alle Mischungen geringfügig bis deutlich verbesserte Bruchlasten im LP2 im Vergleich zum Standard.

Nur bei der Zugabe von 10% α -HH war die Entwässerungszeit vergleichbar zum Standard. Alle anderen Mischungen hatten geringfügig bis deutlich reduzierte Entwässerungszeiten. Überraschenderweise war diesbezüglich das Produkt mit Zusatz von Stuckgips S15 deutlich besser als bei Zugabe von Eigenkeimen, obwohl der Blaine-Wert bei Zugabe von Eigenkeimen niedriger war.

In einer weiteren Versuchsreihe sollte untersucht werden, welche maximalen Anteile an α -HH Suspension, hergestellt aus 90% Staub SST und 10% α -HH Pulver, in die Gipsfaser-nassmischung einzuarbeiten sind, ohne dass sich die Produkteigenschaften oder die Produktivität negativ ändern.

Tab. 4-8: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub und mit Zusatz von 10% AGLF. Jeweils mit 0,1% BS und 30 minütiger Vorlagerung in Brauchwasser: 23% - 100% Anteil am Bindemittel.

	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF
Feststoff in Suspension	50%	50%	50%	50%	50%	50%
Gesamtmenge Reaktor	90 kg	90 kg	90 kg	90 kg	90 kg	90 kg
Temperatur / Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 55 Minuten	120°C/ 20 Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 20 Minuten
FM / Feststoff n. Um- wandlung	36 cm / 31,3%	36 cm / 31,3%	36 cm / 31,3%	38 cm / 29,6%	38 cm / 29,6%	n.g. / 34,6%
Blaine-Wert [cm ² /g]	6810	6810	n. g.	6060	6060	6350
KW [% wb]	5,7%	5,7%	5,7%	5,7%	5,7%	5,9%
Anteil an Bindemittel	23%	23%	49%	100%	100%	100%
Einwaage Suspension	27,1 kg = 8,49 kg α -HH	27,1 kg = 8,49 kg α -HH	54,7 kg = 18,93 kg α -HH	106,3 kg = 31,47 kg α -HH	106,3 kg = 31,47 kg α -HH	101,8 kg = 35,21 kg α -HH
Einwaage sonstiges Bindemittel	28,9 kg	28,9 kg	19,4 kg	0 kg	0 kg	0 kg
Einwaage Pulpe	51,6 kg	51,6 kg	51,6 kg	27,1 kg	27,1 kg	11,9 kg
Pulpe SD	5,2%	5,2%	5,2%	8,2%	8,2%	25,0%
Ist- Fasergehalt	6,7% (8,4% inkl. Staubfasern)	6,7% (8,4% inkl. Staubfasern)	6,6% (10,2% inkl. Staubfasern)	6,6% (13,7% inkl. Staubfasern)	6,6% (13,7% inkl. Staubfasern)	7,8% (14,9% inkl. Staubfasern)
Einwaage / Platte	54,0 kg	50,2 kg	60,9 kg	64,7 kg	64,7 kg	54,9 kg
FM Nassmischung	10,5 cm	10,5 cm	20 cm	30 cm	30 cm	12 cm
Reaktionsbeginn NM	73 Minuten	73 Minuten	170 Minuten	288 Minuten	288 Minuten	99 Minuten
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	-1s	-1,5s	+4s	+21s	+11s	+17s
Dicke n. d. Pressen	40,1 mm	37,5 mm	38,3 mm	31,6 mm	25,0 mm	39,5 mm
Ausgepresstes Wasser	32,4 kg	34,1 kg	34,1 kg	38,4 kg	42,7 kg	33,2 kg
Ausgetrocknetes Wasser	3,3 kg = 14,1%	3,2 kg = 14,8%	3,2 kg = 14,8%	2,4 kg = 13,1%	1,8 kg = 12,5%	3,3 kg = 14,8%
Dicke n. d. Trocknen	41,1 mm	38,2 mm	39,2 mm	32,3 mm	25,8 mm	39,7mm
Dicke n. d. Schließen	36 mm	34 mm	36 mm	24 mm	20 mm	36 mm
Rohdichte	1515 kg/m³	1505 kg/m³	1489 kg/m³	1506 kg/m³	1527 kg/m³	1447 kg/m³
Kraft bei 2 mm	6131 N	5017 N (34 mm)	5960 N	2036 N (24 mm)	1217 N (20 mm)	5177 N
Bruchlast LP 2 nor- miert auf 36 mm im Vergleich zur Referenz	+/-0%	+10%	+7%	+30%	+22%	+11%
Bruchlast LP 3	8078 N	7822 N (34 mm)	8903 N	4309 N (24 mm)	2865 N (20 mm)	8861 N

Bei 23% Anteil am Bindemittel ist die Bruchlast neutral bis 10% erhöht, die Entwässerung etwas beschleunigt.

Bei ca. 50% Anteil ist die Bruchlast mit +7% etwas erhöht, die Entwässerung aber etwas verlangsamt.

Bei 100% Zugabe ist die Entwässerung bei etwa vergleichbarer Menge an auszupressendem Wasser erheblich verlangsamt (+17s), die Bruchlast aber trotzdem mit +11% verbessert. Trotz des hohen Fasergehaltes, der zusätzlich über die Staubsuspension eingebracht wird, ergibt sich eine überraschend biegesteife Platte mit um etwa 50 kg/m³ reduzierter Rohdichte.

Bei höheren auszupressenden Wassermengen aber trotzdem deutlich reduzierter Pressdicke ist die Filtration gegenüber dem Standard weiterhin deutlich verlangsamt. Allerdings ergeben sich bei diesen langsam filtrierten dünnen Platten mit +22 bis +30% signifikant verbesserte Bruchlasten.

Ein Anteil von 25-50% an α -HH Suspension (mit Schleifstaub als Ausgangsrohstoff) bezogen auf das gesamte Bindemittel ist damit ohne Verschlechterung der Produkteigenschaften und ohne Verschlechterung der Produktivität realisierbar.

Bei höheren Anteilen an α -HH Suspension aus SST verschlechtert sich die Filtrierbarkeit erheblich, trotzdem werden die Produkteigenschaften signifikant verbessert.

Dies ist ein deutlicher Gegensatz zur α -HH Suspension aus 50% REA-Gips und 50% Schleifstaub SST. Bei alleiniger Verwendung dieser Suspension als Bindemittel ergibt sich neben verbesserten Produkteigenschaften auch eine beschleunigte Filtration. Trotz vergleichbarer spezifischer Oberfläche nach Blaine ergibt sich damit bei den Suspensionen mit 90% Staub und 10% α -HH Pulver eine schlechtere Filtrierbarkeit. Als Ursache dafür sind vor allem die Unterschiede in der Korngrößenverteilung zu sehen. Der Feinkornanteil < 10 μ m ist bei den Suspensionen aus 90% SST und 10% α -HH Pulver deutlich höher, siehe hierzu auch [DBU11].

In einer abschließenden Versuchsreihe in diesem Arbeitspaket wurden vier verschiedene, als verarbeitungskritisch eingestufte Produkte mit unterschiedlicher Rezeptur jeweils mit Zusatz 25% α -HH Suspension aus 90% SST und 10% α -HH Pulver mit dem in der Recyclinganlage angestrebten Feststoffgehalt von 35% (nach Umwandlung und Kühlung) hergestellt.

Die Substitution von 25% des Bindemittels durch die α -HH Suspension hat auf die Produkteigenschaften keine signifikanten Auswirkungen. Je nach Produkt ergeben sich Abweichungen der Bruchlasten von bis zu +/-5% vom Wert der 4 Produkte ohne Suspensionszusatz. Die Entwässerungszeiten sind mit Zusatz der Suspension im Durchschnitt geringfügig beschleunigt.

Um die Zieldicken der Produkte und die erforderlichen Viskositäten für die Verarbeitung zu erreichen, sind bei den Rezepturen R2 bis R4 geringfügige Anpassungen erforderlich, die aber ohne großen Aufwand realisierbar sind. Eine Umsetzung in die Produktion ist damit auch für das herstellungskritische Produktprogramm machbar.

Tab. 4-9: Ergebnisse der Versuche der Einarbeitung von α -HH Suspensionen aus reinem Staub mit Zusatz von 10% α -HH Pulver. Suspension jeweils mit 0,1% BS.

	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF	90% SST / 10% AGLF
Produkt	R1-Standard 38	R2-Hobo 44	R3 – Dobo 40	R4 –Dobo / Hobo 44
Feststoff in Suspension	50%	50%	50%	50%
Gesamtmenge Reaktor	88,6 kg	88,6 kg	88,6 kg	88,6 kg
Temperatur / Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 55 Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 55 Minuten
FM / Feststoff n. Um- wandlung	35,5 cm / 34,4%	35,5 cm / 34,4%	34,0 cm / 32,4%	34,0 cm / 32,4%
Blaine-Wert [cm²/g]	6350	n.g.	6390	n.g.
KW [% wb]	6,2%	n.g.	5,6%	n.g.
Anteil an Bindemittel	25%	25%	25%	25%
Einwaage Suspension	29,9 kg = 10,3 kg α -HH	32,5 kg= 11,25 kg α -HH	31,8 kg= 10,3 kg α -HH	36,3 kg= 11,75 kg α -HH
Einwaage sonstiges Bindemittel	30,9 kg	33,75 kg	30,9 kg	35,25 kg
Einwaage Pulpe	54,9 kg	56,7 kg	59,5 kg	49,8 kg
Pulpe SD	5,1% (Soll: 5,3%)	5,8% (Soll: 5,7%)	5,6% (Soll: 5,7%)	5,6% (Soll: 5,7%)
Ist- Fasergehalt	6,4% (8,2% inkl. Fasern aus Staub)	6,8% (8,7% inkl. Fasern aus Staub)	7,5% (9,4% inkl. Fasern aus Staub)	5,6% (7,5% inkl. Fasern aus Staub)
Einwaage / Platte	55,9 kg	59,5 kg	58,1 kg	58,7 kg
FM Nassmischung	11,5 cm	13,5 cm	14 cm	15 cm
Reaktionsbeginn NM	41 Minuten	178 Minuten	56 Minuten	135 Minuten
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	-2,5s	-2,5s	+/-0s	-1s
Dicke n. d. Pressen	42,7 mm	43,8 mm	40,6 mm	43,4 mm
Ausgepresstes Wasser	30,6 kg	29,3 kg	31,4 kg	28,9 kg
Ausgetrocknetes Wasser	3,80 kg = 15,4%	3,10 kg = 11,6%	2,86 kg = 11,6%	2,65 kg = 9,7%
Dicke n. d. Trocknen	43,5 mm	44,6 mm	41,5 mm	44,0 mm
Dicke n. d. Schleifen	38 mm	40 mm	36 mm	40 mm
Rohdichte	1524 kg/m³	1612 kg/m³	1627 kg/m³	1685 kg/m³
Kraft bei 2 mm	6909 N	7871 N	7545 N	10038 N
Bruchlast LP 2 im Vergleich zur Referenz	+2%	-2%	+5%	-5%
Bruchlast LP 3	9327 N	11599 N	11423 N	13687 N

7.5 Arbeitspaket 5: Umwandlung von Gips aus dem Recycling von Gipskartonabfällen

Das Arbeitspaket 5 teilt sich auf in die Aufbereitung von Gips aus Gipskartonabfällen im Technikum eines Herstellers von Aufbereitungsanlagen und in die Untersuchung der Umwandlung des so aufbereiteten Gipses zu α -HH und der Möglichkeit der stofflichen Verwertung zur Herstellung von Gipsfaserplatten in Dettelbach.

7.5.1 Aufbereitung der Gipskartonabfälle

Zielstellung der Aufbereitungsversuche:

1. Papier möglichst gut vom anhaftenden Gips trennen, so dass das Papier verwendbar ist.
2. Papierfasern, die möglicherweise am Gips haften, nach dem Mahlen abtrennen.
3. Test einer möglichst einfachen Variante, bei welcher das Mahlen und die Separation des Gipses in einem Prozess durchgeführt wird.
4. Bereitstellung von gemahlenem Gips für weitere Versuche in Dettelbach.

Zwei Gipskartonplattenqualitäten der Dicke 12,5 mm wurden verwendet:

1. Schnittabfälle aus der Verarbeitung von Feuerschutzplatten (GKF). Produkt: LaFlamm von Lafarge. Der später erzeugte Gips der Fraktion < 2 mm hatte ein KW von 16,7% wb, das entspricht einer Reinheit (DH-Anteil) von ca. 80%.
2. Standard Gipskartonplatten (GKP). Der später erzeugte Gips der Fraktion < 2 mm hatte ein KW von 18,0% wb, das entspricht einer Reinheit von ca. 86%.

Die geringere Reinheit ist sicher bedingt durch die Rohstoffzusammensetzung der GKF-Platte, welche immer Ton und Glaserfasern, zum Teil auch Zusätze wie Quarz oder Dolomit/Calcit zur Verbesserung der Brandeigenschaften enthalten.

Zur Trennung von Gips und Karton wird ein sogenannter Separator verwendet, der mit einem Schrägförderband beschickt wird.

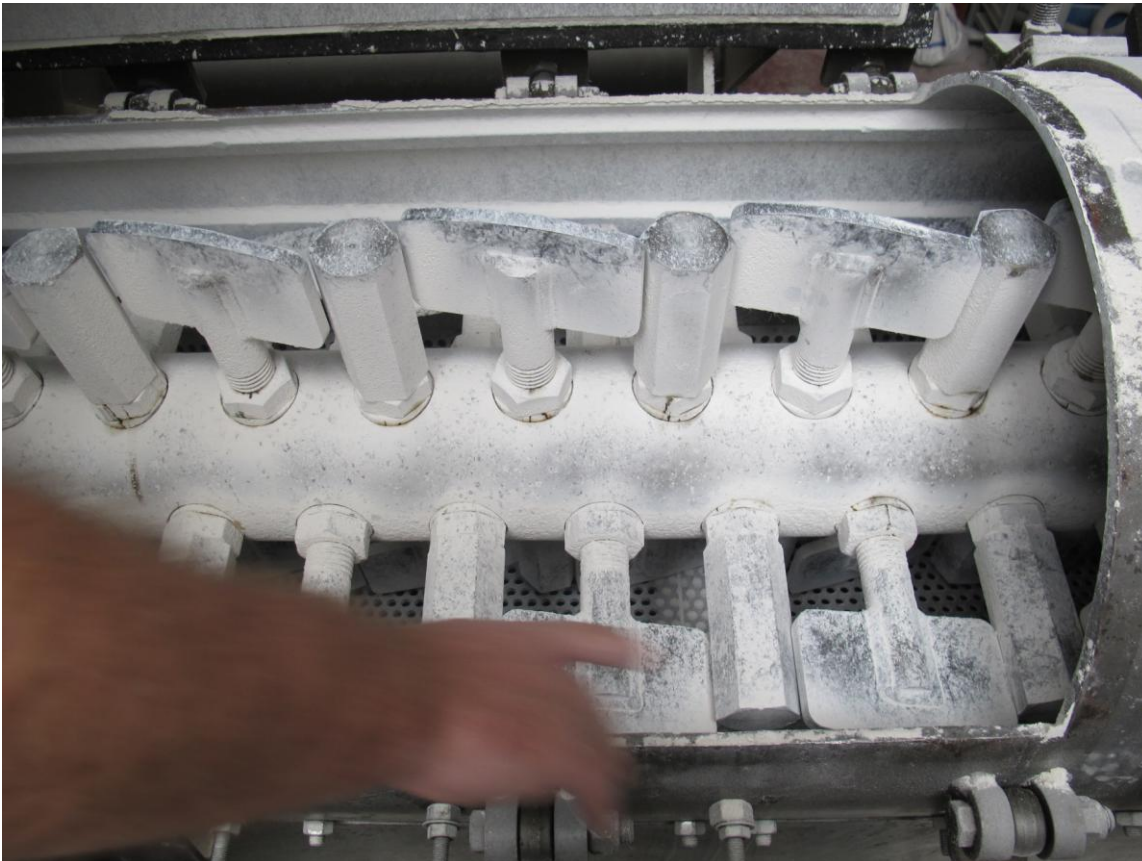
Die Gipskartonstücke werden vom Einlauf zum Auslauf des Separators mit Paddeln transportiert. An der Separatorwandung sind Schlagleisten angebracht.

Durch Reiben und Schlagen wird der Gips vom Karton getrennt.

Im unteren Bereich des Separators liegt ein Siebeinsatz vor, durch den der vom Karton separierte Gips ausgetragen wird. Im Einlauf ist ein Siebeinsatz von 15 mm, im Hauptteil des Separators ist ein Sieb von 12 mm vorhanden.

Die Verweilzeit der Gipskartonstücke ist durch die Stellung der Transportpaddel zu beeinflussen, eine Schrägstellung einzelner Paddel erhöht die Retention. Die Drehzahl und die Verweilzeit beeinflussen die Sauberkeit des Papiers.

Foto 5-1: Separator im Versuch (für erhöhte Verweilzeit wurden die Transportpaddel zum Teil verstellt)



Bei zu hoher Drehzahl und langer Retention beginnt der Karton zu zerfasern, der Gips haftet stärker am Karton, bei zu niedriger Drehzahl und kurzer Retention werden mehr Gipsbrocken >12 mm mit dem Papier ausgetragen.

Tab. 5-1: Optimale Bedingungen für die Trennung des Papiers im Separator

	GKF (V3)	GKP (V4)
FU Turbo Separator [Hz]	70	70
Geschwindigkeit Separator [upm]	575	575
Gewicht Einlass [kg]	152	50
Gewicht Gips [kg]	137	44
Gewicht Papier [kg]	11	4,5
Papier (inklusive Gipsklumpen > 12 mm) [%]	7,2%	9,0%

Bei einem Anteil von durchschnittlich 4,5 bis 5% Karton in einer 12,5 mm GKP ist damit zu rechnen, dass bei den Werten von 7 bis 9% Papier mit dem Papier ca. 2 bis 4% Gips ausgetragen wurde, der für eine vollständige Rückgewinnung gesiebt werden müsste.

Foto 5-2: Gipsfraktion mit maximaler Retention: gut sichtbar sind die ausgetragenen Papierstücke



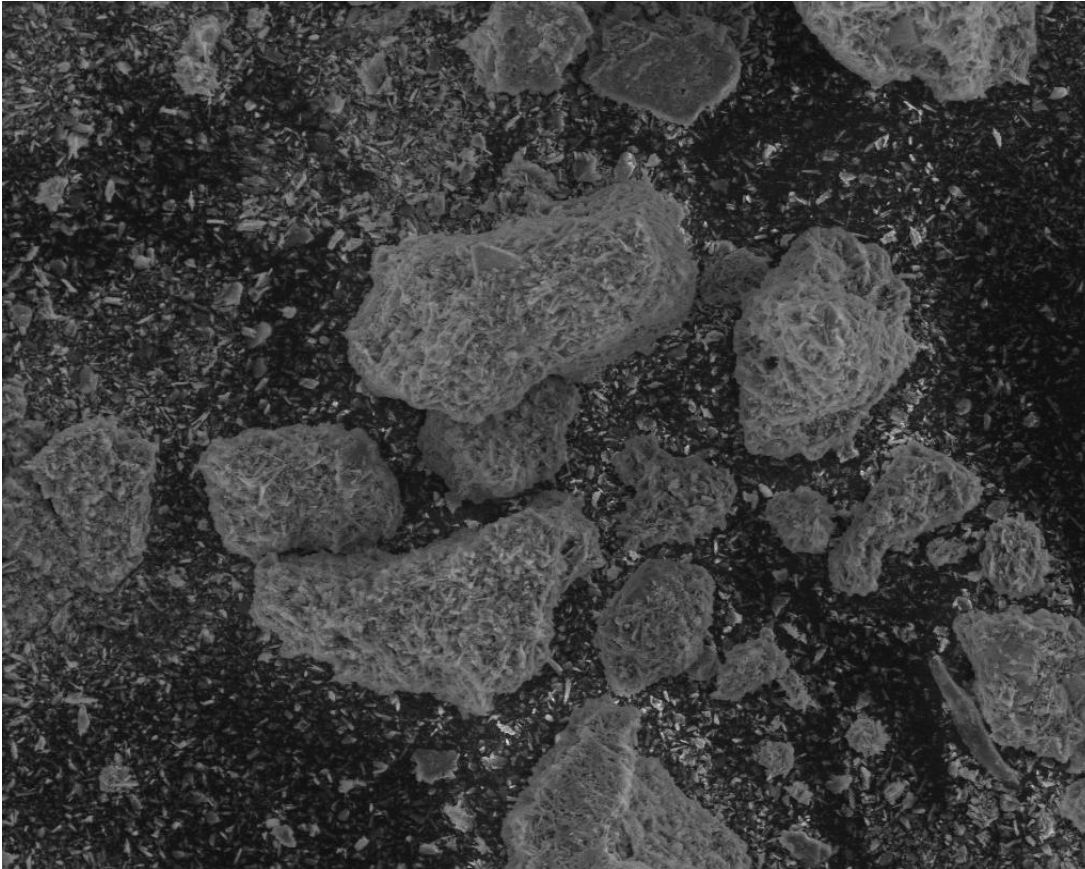
Foto 5-3: Gipsfraktion mit optimaler Retention, kaum Fasern sichtbar



Foto 5-4: Kartonfraktion



Foto 5-5: REM Aufnahme der Gipsfraktion (GKP) nach dem Separator (V4): 300x



Mic	HV	WD	Mag	Det	Calciumsulfat-DH AP4-6
XL	15 kV	12,6 mm	300 x	GSE	—50 µm—

Die so im Separator vom Karton separierte Gipsfraktion wurde weiter auf einer Stiftmühle zerkleinert, wobei anschließend ebenfalls eine Trennung in eine Fraktion < 2mm auf einem Schwingsieb erfolgte.

Tab. 5-2: Ergebnisse Zerkleinerung Gips aus Gipskartonaufbereitung

Versuchsbezeichnung	Versuch 6 –GKF	Versuch 7 –GKF	Versuch 8 –GKP
Luftmenge	3000 Nm ³ /h	3000 Nm ³ /h	3000 Nm ³ /h
Drehzahl Mühle	1465 U/min	1465 U/min	1465 U/min
Maximale Mühlenbelastung	44 A	30 A	31 A
Drehzahl Rejector	1500 U/min	1500 U/min	1500 U/min
Gewicht zugeführtes Material	126 kg	110 kg	35 kg
Gewicht Produkt < 2mm	92 kg	131 kg ^{*1}	34 kg
Gewicht > 2 mm	1,0 kg	2,0 kg	0,36 kg
Anteil > 2 mm	1,0%	1,5%	1,1%

*1: Am Ende von Versuch 6 wurde festgestellt, dass Material in der Rohrleitung verblieb. Die Absperrarmatur am Auslass der Mühle war nicht vollständig offen, wodurch ein reduzierter Luftstrom bedingt war. Dadurch blieben ca. 20 bis 30 kg im System, die bei Versuch 7 ausgetragen wurden.

Das Material > 2mm besteht aus Papierfetzen, bei der GKF sind zusätzlich Glasfasern enthalten, aber mit nur wenig feinpulverigen Gipsanhaftungen. Der Anteil ist mit ca. 1 bis 1,5% relativ gering.

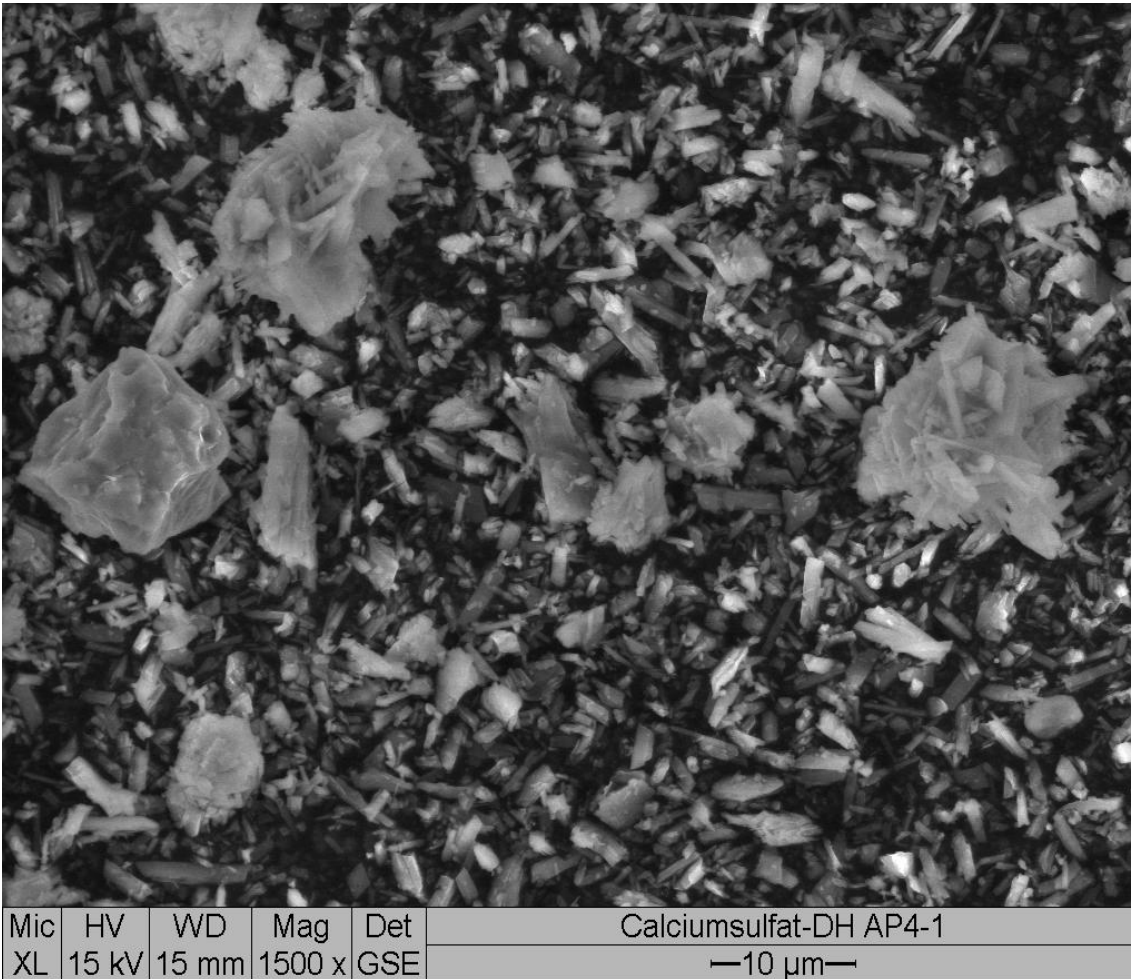
Tab. 5-3: Lasergranulometrische Analyse der recycelten Gips-Fractionen < 2 mm

	Versuch 6 (GKF)	Versuch 7 (GKF)	Versuch 8 (GKF)
x10	1,0 µm	1,0 µm	1,0 µm
x50	4,4 µm	4,0 µm	4,4 µm
x90	74,6 µm	46,2 µm	42,6 µm
x99	174 µm	139 µm	133 µm

Die Fraktion < 2 mm ist mit einem x50 von ca. 4 bis 4,4 µm sehr feinkörnig, die Korngrößenverteilung ist relativ breit (Spanne zwischen ca. 10 bis 17), aber die maximale Korngröße ist quasi immer kleiner als 0,2 mm (x₉₉ max. 174 µm).

Der Gips besteht überwiegend aus feinen nadelförmigen und z. T. monoklin prismatischen Gipskristallen < 10 µm. Größere Körner sind entweder mineralische Nebenbestandteile (siehe Korn linke Seite Bildmitte) oder aus vielen nadeligen Kristallen verwachsene Körner (rechte Seite Bildmitte).

Foto 5-6: REM Aufnahme der Fraktion < 2 mm nach Zerkleinerung mit Stiftmühle V7:
1500x



Zum Vergleich wurde eine Variante geprüft, bei welcher das Mahlen und die Separation des Gipses in einer Anlage erfolgte. Dazu wurde der Gipskarton mit der Hand auf ca. 5 bis 15 cm große Stücke vorzerkleinert und auf eine Stiftmühle aufgegeben. Nach Zerkleinerung wurde das Material auf ein Schwingsieb mit 2 mm Maschenweite aufgegeben, um den faserigen Teil (>2 mm) vom Gipsanteil (< 2mm) zu trennen.

Tab. 5-4: Ergebnisse einstufiges Verfahren: Mahlen und Karton Trennung

Versuchsbezeichnung	Versuch 2
Luftmenge	3000 Nm ³ /h
Drehzahl Mühle	1465 U/min
Drehzahl Rejector	1500 U/min
Gewicht zugeführtes Material	10 kg
Gewicht Produkt < 2mm	8,5 kg (ohne Material aus Filter)
Gewicht > 2 mm	1,0 kg
Anteil > 2 mm	10%

Der Anteil > 2 mm bestand fast ausschließlich aus Papierfetzen mit Resten von Gipsanhaftungen (ca. 10%). Die Fraktion < 2 mm war nach visueller Beurteilung reiner Gips, hier waren kaum Papierreste erkennbar. Die Ausbeute betrug hier aber nur ca. 85%. Die restlichen 5% sind vermutlich im Filter verbleiben.

Tab. 5-5: BET-Werte und TOC-Gehalte verschiedener Fraktionen

	BET [m ² /g]	TOC [M.-%]
GKF nach Separator, nach Mühle < 2 mm (V7)	3,7	0,85
GKF nach Separator, nach Mühle > 2 mm (V7)	-	7,27
GKF Direktmahlung < 2 mm / ohne Separator (V2)	4,2	1,05
GKF Direktmahlung > 2 mm / ohne Separator (V2)	-	12,4
GKB nach Separator und nach Mühle < 2 mm (V8)	3,6	0,42
GKB nach Separator vor Mühle (V4)	-	0,25

Trotz der geringen Korngröße sind die BET-Werte mit 3,6 bis 4,2 m²/g im Vergleich zum Gipsfaserschleifstaub gering.

Der wohl vor allem durch das Papier, zum geringeren Teil durch die Stärke bedingte TOC-Gehalt liegt bei der 2-stufig aufbereiteten Gipsfraktion (<2mm) bei 0,42 M.% für GKP und bei 0,85 M.% für GKF.

Bei der einstufigen Vorgehensweise ist der TOC-Gehalt mit 1,05 M.% deutlich höher.

Die vor kurzem aufgestellten strengen Qualitätsanforderungen an Gips aus Recyclinganlagen (> 0,5 M.% TOC, > 85 M.% DH) vom Bundesverband der Gipsindustrie [BVG12] sind von der Gipsfraktion der GKF-Platte nicht und vom Gips der GKB-Platte nur grenzwertig einzuhalten.

Die Qualitätskriterien von Gypsum Recycling und des britischen Gipsverbandes werden von beiden recycelten Gipsen eingehalten.

7.5.2 Versuche zur Umwandlung des Recycling Gipses zu α -HH

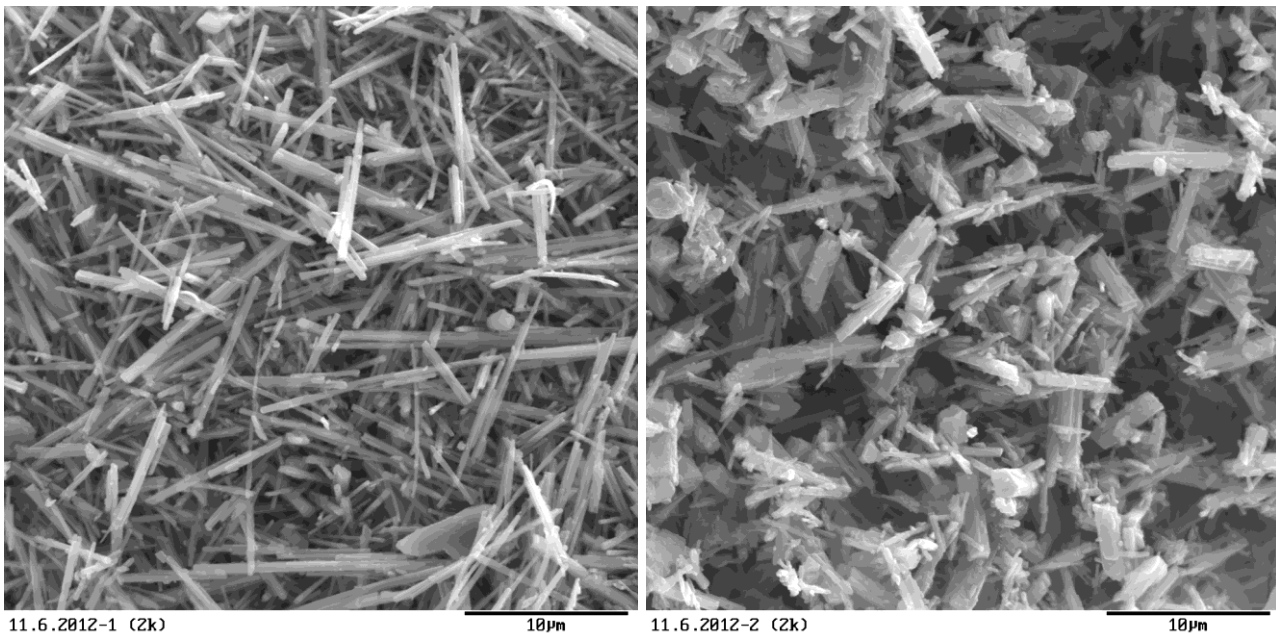
Für diese Versuche wurde fast ausschließlich der Gips < 2 mm aus V7 verwendet.

Der Gips wurde als alleiniger Rohstoff mit Frischwasser, mit Kreislaufwasser sowie mit und ohne Bernsteinsäure analog zur Vorgehensweise beim Schleifstaub zu α -HH umgewandelt. Zusätzlich wurden Mischungen aus REA-Gips und GKP Recycling Gips, sowie REA-Gips, GKP Recycling Gips und Schleifstaub hergestellt. Die wesentlichen Ergebnisse sind in den Tabellen 5-6, 5-7 und 5-8 zusammengefasst.

Tab. 5-6: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips mit unterschiedlichen Herstellparametern

Herstellung	BET [m ² /g]	x50	x10	x90	Umwandlung abgeschlossen	Blaine-Wert [cm ² g]
Frischwasser-120°C-ohne Zusatz	7,2	17,9	1,0	126	10 Min	14730
Frischwasser-120°C-0,1% BS	4,4	4,8	1,3	29,9	10 Min	13490
Brauchwasser-130°C-0,1% BS	4,3	-	-	-	0-10 Min	11930
Brauchwasser-120°C-0,1% BS	3,8	5,2	1,2	26,3	-	8570
Brauchwasser-115°C-0,1% BS	3,9	4,6	1,2	17,6	30 Min	8550
90% GKP / 10% AGLF Brauchwasser-120°C-0,1% BS	3,5	4,9	1,1	37,9	10 Min	7480

Foto 5-7: REM Aufnahme der mit Frischwasser zu α -HH umgewandelten Gipspulver aus dem GKP-Recycling: links ohne Zusatz, rechts mit 0,1% BS: 2000x



Der Gipskarton-Recycling Gips verhält sich ähnlich wie der Schleifstaub.

Ohne Zusätze mit Frischwasser ergibt sich ein rein nadelförmiges Produkt mit der höchsten Oberfläche (Foto 5-7 links), mit Zusatz von 0,1% BS wachsen die Kristalle kurzprismatisch mit reduziertem L/D (Foto 5-7 rechts).

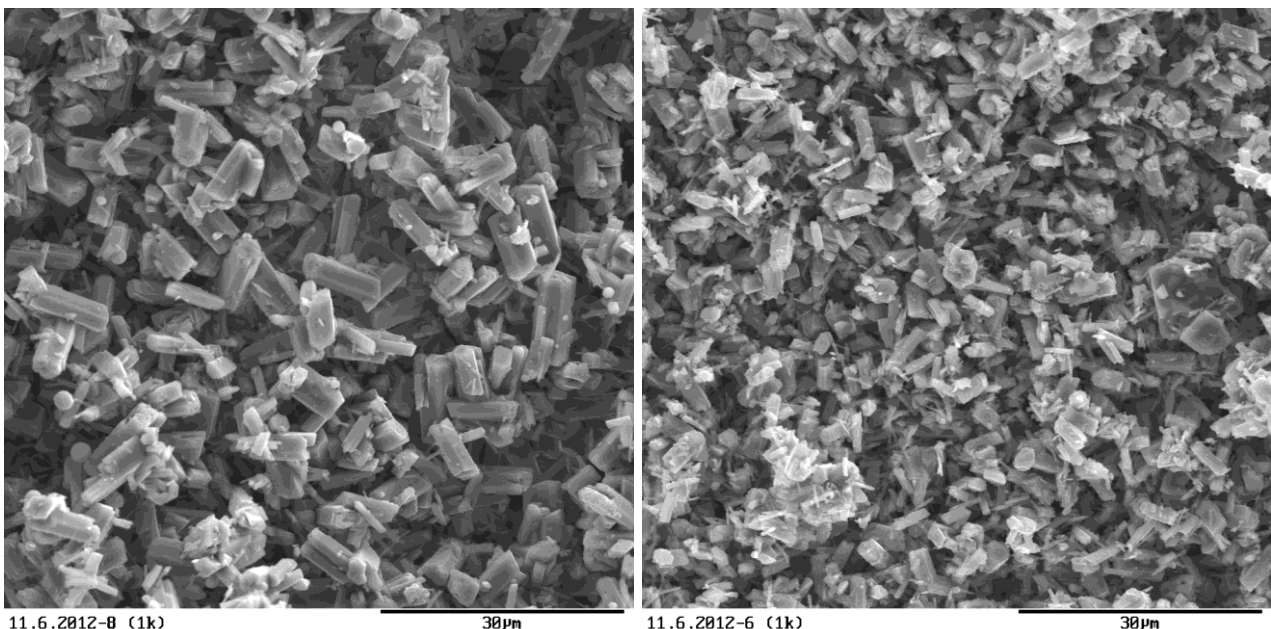
Die Verwendung von Brauchwasser wirkt sich auf die Reduzierung der Oberfläche positiv aus (vor allem beim Blaine-Wert), mit abnehmender Temperatur reduziert sich die Oberfläche, wobei auch hier vor allem beim Blaine-Wert zwischen 130°C und 120°C ein großer Unterschied vorliegt. Die Korngrößenverteilung wird nicht signifikant beeinflusst, das er-

zeugte Produkt ist wesentlich feinkörniger als dies beim zu α -HH umgewandelten reinen Schleifstaub der Fall ist. Der Zusatz von α -HH Pulver bewirkt keine signifikanten Kornvergrößerungen und wirkt sich nur gering auf die BET-Oberfläche und den Blaine-Wert aus, auch bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind keine deutlichen Unterschiede zur Probe ohne Zusatz von α -HH Pulver bei ansonsten gleichen Herstellbedingungen erkennbar. Dies ist ein Unterschied im Vergleich zur Verwendung von Gipsfaserschleifstaub.

Tab. 5-7: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips in Mischung mit REA-Gips, jeweils mit Brauchwasser und 0,1% BS bei 120°C

Herstellung	BET [m ² /g]	x50	x10	x90	Umwand- lung abge- schlossen	Blaine-Wert [cm ² /g]
100% GKP	3,8	5,2	1,2	26,3	-	8570
75% GKP / 25% REA	3,5	5,1	1,1	30,7	5 Min	10030
50% GKP / 50% REA	2,4	7,7	1,4	34,5	20 Min	7730
25% GKP / 75% REA	1,8	11,7	1,0	31,3	20 Min	5670

Foto 5-8: REM Aufnahme der zu α -HH Mischungen aus GKP-Recycling und REA-Gips: links 75% REA/25% GKP, rechts 25% REA/75% GKP: 1000x



Die Substitution von GKP Gips durch REA-Gips wirkt sich erst ab einem Anteil > 25% REA-Gips merklich positiv aus. Die mittlere Größe der α -HH Kristalle steigt dann mit zunehmendem REA-Gips Anteil an, die BET- und Blaine-Oberfläche reduziert sich und die Korngrößen werden gleichförmiger (Foto 5-8). Mit 75% REA-Anteil ist der BET-Wert nur

noch ca. 1 m²/g über dem Wert der kommerziell verfügbaren α -HH Gipse, die vollständige Umwandlung ist mit 20 Minuten auch schnell erreicht.

Tab. 5-8: α -HH hergestellt aus GKP Recycling-Gips in Mischung mit REA-Gips und / oder Gipsfaserschleifstaub, jeweils mit Brauchwasser und 0,1% BS bei 120°C

Herstellung	BET [m ² /g]	x50	x10	x90	Umwand- lung abge- schlossen	Blaine-Wert [cm ² /g]
90% GKP + 10% AGLF	3,5	4,9	1,1	37,9	10 Min	7480
67,5% GKP / 22,5% SST +10% AGLF	3,1	6,9	1,3	53,1	10 Min	7220
50% GKP / 50% REA	2,4	7,7	1,4	34,5	20 Min	7730
25% GKP / 25% SST / 50% REA	2,2	9,1	1,2	55,7	10 Min	6580

Wenn ein Teil des GKP Recycling-Gipses durch Gipsfaserschleifstaub substituiert wird, ergeben sich im Mittel größere Kristalle und die BET- und Blaine-Oberfläche wird reduziert.

7.5.3 Herstellung von Gipsfaserplatten aus dem GKP Recycling Gips

Bei der ersten Versuchsreihe wurde die Suspension als alleiniges Bindemittel für die Gipsfasermischungen verwendet. Alle Suspensionen wurden unter Verwendung von Brauchwasser und 0,1% BS bei 120°C Herstelltemperatur durchgeführt

Tab. 5-9: Versuchsergebnisse zur Verwendung von α -HH Suspensionen als alleiniges Bindemittel für Gipsfaserplatten. Suspensionen mit unterschiedlichen Anteilen von Gips aus dem GKP-Recycling

	67,5% GKP / 22,5% SST / 10% AGLF	25% GKP / 75% REA	25% GKP / 25% SST / 50% REA
Temperatur / Minuten	120°C / 30 Minuten	120°C / 30 Minuten	120°C / 30 Minuten
Blaine-Wert [cm²/g]	7220	5320	6580
KW [% wb]	5,5%	5,8%	5,6%
Anteil an Bindemittel	100%	100%	100%
Einwaage Suspension	106,9 kg= 45,7 kg α -HH	106,9 kg= 45,7 kg α -HH	106,4 kg= 41,4 kg α -HH
Einwaage sonstiges Bindemittel	-	-	-
Einwaage Pulpe	13,75 kg	13,75 kg	12,5 kg
Pulpe SD	24,7%	25,2%	25,2%
Ist- Fasergehalt	6,9% (8,6% inkl. Fasern aus Staub)	7,1%	7,1% (8,9% inkl. Fasern aus Staub)
Einwaage / Platte	58,0 kg	56,0 kg	55,0 kg
FM Nassmischung	17 cm	13 cm	16 cm
Reaktionsbeginn NM	115 Minuten	125 Minuten	120 Minuten
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	+ 14s	-4s	-2s
Dicke n. d. Pressen	33,2 mm	42,0 mm	39,0 mm
Ausgepresstes Wasser	- kg (Materialverlust)	27,6 kg	29,4 kg
Ausgetrocknetes Wasser	2,75 kg = 14,2%	4,21 kg = 17,4%	3,34 kg = 15,0%
Dicke n. d. Trocknen	34,1 mm	42,8 mm	39,5 mm
Dicke n. d. Schleifen	30 mm	38 mm	36 mm
Rohdichte	1554 kg/m³	1504 kg/m³	1527 kg/m³
Kraft bei 2 mm	4085 N (30 mm)	6869 N (38 mm)	6144 N
Bruchlast LP 2, normiert auf 36 mm im Vergleich zur Referenz	+47%	+12%	+6%
Bruchlast LP 3	8649 N (30 mm)	9188 N (38 mm)	9880 N

Die Suspension mit dem sehr hohen GKP Anteil ist nur sehr langsam und damit unwirtschaftlich entwässerbar, der Feinanteil ist wohl zu hoch. Trotzdem werden weit überdurchschnittlich hohe Festigkeiten erreicht.

Die Suspension mit einem REA-Anteil von 75% und 25% GKP Gips ist sehr schnell entwässerbar, die Festigkeiten sind deutlich über dem Standard. Auch bei der Suspension aus 50% REA, 25% GKP und 25% SST ist die Entwässerung beschleunigt und die Festigkeiten sind etwas überdurchschnittlich.

Tab. 5-10: Versuchsergebnisse zur Verwendung von α -HH Suspensionen als anteiliges Bindemittel für Gipsfaserplatten. Suspensionen mit unterschiedlichen Anteilen von Gips aus dem GKP-Recycling und aus Schleifstaub aus der Gipsfaserplattenherstellung

	22,5% GKP / 67,5% SST / 10% AGLF	22,5% GKP / 67,5% SST / 10% AGLF	45% GKP / 45% SST / 10% AGLF	45% GKP / 45% SST / 10% AGLF
Temperatur / Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 50 Minuten	120°C / 20 Minuten	120°C / 50 Minuten
Blaine-Wert [cm²/g]	7400	7400	7180	7180
KW [% wb]	5,8%	5,8%	5,6%	5,6%
Anteil an Bindemittel	16%	39%	16%	36%
Einwaage Suspension	29,8 kg = 5,87 kg α -HH	60,0 kg = 11,82 kg α -HH	29,8 kg = 5,75 kg α -HH	53,5 kg = 10,54 kg α -HH
Einwaage sonstiges Bindemittel	30,9 kg	18,5 kg	30,9 kg	18,5 kg
Einwaage Pulpe	54,9 kg	23,6 kg	55,8 kg	21,0 kg
Pulpe SD	5,0%	12,5%	5,2%	12,5%
Ist- Fasergehalt	7,0% (7,7% inkl. Fasern aus Staub)	8,9% (10,7% inkl. Fasern aus Staub)	7,2% (7,7% inkl. Fasern aus Staub)	8,3% (9,4% inkl. Fasern aus Staub)
Einwaage / Platte	56,2 kg	50,2 kg	55,8 kg	44,5 kg
FM Nassmischung	16 cm	14 cm	14 cm	11 cm
Reaktionsbeginn NM	30 Minuten	117 Minuten	76 Minuten	117 Minuten
Entwässerungszeit im Vergleich zur Referenz	-3s	-2,5s	-3s	-1s
Dicke n. d. Pressen	38,9 mm	33,2 mm	37,5 mm	30,1 mm
Ausgepresstes Wasser	30,8 kg	28,4 kg	31,1 kg	24,8 kg
Ausgetrocknetes Wasser	3,31 kg = 15,0%	2,72 kg = 14,3%	3,01 kg = 13,9%	2,42 kg = 13,9%
Dicke n. d. Trocknen	39,4 mm	33,8 mm	38,0 mm	30,7 mm
Dicke n. d. Schleifen	36 mm	28 mm	34 mm	24 mm
Rohdichte	1517 kg/m³	1499 kg/m³	1534 kg/m³	1526 kg/m³
Kraft bei 2 mm	6293 N	2771 N (28 mm)	5555 N (34 mm)	1982 N (24 mm)
Bruchlast LP 2, normiert auf 36 mm im Vergleich zur Referenz	+14%	+14%	+17%	+24%
Bruchlast LP 3	7831 N	6125 N (28 mm)	6959 N (34 mm)	5049 N (24 mm)

Die α -HH Suspensionen aus den Abfallstoffen können bis zum geprüften Anteil von 39% mit gering beschleunigter Entwässerbarkeit verarbeitet werden. Bei allen geprüften Mischungen stellten sich Verbesserungen der Belastbarkeit ein.

Somit kann der Recycling Gips aus der GKP Aufbereitung den Gipsfaserschleifstaub als Rohstoff für die α -HH Suspension teilweise bis nahezu vollständig substituieren.

7.6 Arbeitspaket 6: Ökobilanzierung im Vergleich zu kommerziell erwerblichen α -HH aus REA- und Naturgips

Der gesamte Produktionsstandort in Dettelbach wurde nach ISO 14040 und 14044 ökobilanziert. Die Modellierung und Bilanzierung erfolgte mit dem Programm Gabi 4 durch Mitarbeiter des Institutes für Nachhaltigkeit, Umwelt- und Energiemanagement am Campus Schloss Mariakirchen (Außencampus der Fachhochschule Deggendorf) mit Unterstützung von PE-International.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde eine vergleichende Ökobilanzierung für drei unterschiedliche Varianten des Abfallrecyclings zu α -HH durchgeführt. Die Bilanzierung erfolgte durch Mitarbeiter des Institutes für Nachhaltigkeit, Umwelt- und Energiemanagement am Campus Schloss Mariakirchen.

Auf Basis der Untersuchungen im AP 1 bis 4 und nachträglich durchgeführten Untersuchungen und Berechnungen für das einfache Batch-Verfahren (AP1) wurden die stofflichen und energetischen In- und Outputdaten für die Herstellung der Suspension mit den drei unterschiedlichen Rohstoffzusammensetzungen der Varianten 1 bis 3 berechnet. Dabei wurde jeweils eine Direktampfheizung der Suspension angenommen. Für jede der betrachteten Varianten wurde das CO₂-Äquivalent je kg Feststoff der α -HH Suspension berechnet.

Einschränkungen: In dem energetischen Input ist ein geschätzter Energieaufwand zur Zerkleinerung der harten Plattenabfälle in ein pulverförmiges Produkt enthalten, welches für den Suspensionsprozess erforderlich ist. Ein zweistufiges Zerkleinerungsverfahren wurde dabei angenommen. Für Bernsteinsäure lag kein Datensatz vor und konnte in der zur Verfügung stehenden Zeit nicht erstellt werden. Als Ersatz wurde vereinfachend ein vorliegender Datensatz für Butandiol verwendet. Aufgrund des geringen mengenmäßigen Anteils wirkt sich dies nur sehr geringfügig auf das gesamte CO₂-Äquivalent aus.

Für die eingesetzten Gipsrohstoffe wurden 0,2143 kg CO₂-Äquivalent je kg α -HH und 0,0908 kg CO₂-Äquivalent je kg für den Stuckgips, jeweils auf Basis von REA-Gips berechnet. Der REA-Gips wurde jeweils als lastenfrei betrachtet, d.h. der ökologische Rucksack zur Herstellung des feuchten feinteiligen REA-Gipses wird vom Kraftwerk übernommen. Hier wird angenommen, dass der Aufwand für die REA-Filtration für Feuchten von $\leq 10\%$ in jedem Fall nicht nur für die Verwertung als Baustoff erforderlich ist, da ansonsten eine Ablagerung z. B. im Tagebau oder eine sonstige Deponierung problematisch ist.

Die verfügbaren Daten aus [Pei 07] ergeben höhere Werte, nämlich für α -HH 0,242 kg CO₂-Äquivalent (100% REA-Gips) und für Stuckgips 0,107 kg CO₂-Äquivalent auf Basis von 45% Natur- und 55% REA-Gips.

7.6.1 Variante 1

In der Variante 1 werden alle anfallenden Abfälle zu einer α -HH Suspension umgewandelt und als Suspension in die Produktion von Werk 1 zurückgeführt. Die Abfallmengen basieren auf Produktionsdaten aus dem Jahr 2011.

Tab. 6-1: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 1

	Herkömmliche Produktion (Produktion + Deponie)	Variante 1 (Produktion + Abfallrecycling)
Abiotischer Ressourcenverbrauch, ADP elementar	0,51 kg Sb-Äqv	0,44 kg Sb-Äqv
Abiotischer Ressourcenverbrauch, ADP fossil	108.883.947 MJ	79.003.033 MJ
Eutrophierungspotential	1.417 kg Phosphat Äqv	1.038 kg Phosphat Äqv
Ozonabbaupotential (ODP, katalytisches)	0,27 kg R11 Äqv	0,41 kg R11 Äqv
Photochemisches Oxidantenpot. (POCP)	1.248 kg Ethen-Äqv	798 kg Ethen-Äqv
Treibhauspotential (GWP 100 Jahre)	8.612.827 kg CO ₂ Äqv	6.426.596 kg CO ₂ Äqv
Versauerungspotential AP	11.872 kg SO ₂ -Äqv	8.602 kg SO ₂ -Äqv
Primärenergiebedarf aus regenerativen Ressourcen (unterer Heizwert)	2.529.497 MJ	2.961.480 MJ
Primärenergiebedarf aus Ressourcen (unterer Heizwert)	132.709.009 MJ	105.126.523 MJ

Gegenüber dem jetzigen Zustand in der Produktion wird durch das vollständige Recycling mit dem angedachten Verfahren eine Einsparung des CO₂ Äquivalentes von fast 2.200 t erreicht.

Auf Basis der energetischen und stofflichen In- und Output Daten zur Herstellung der α -HH Suspension aus den Abfallstoffen resultiert 0,1322 kg CO₂-Äquivalent je kg Feststoff der α -HH Suspension, der in den Aufwand geht.

Eingespart wird das CO₂-Äquivalent durch Wegfall der Deponierung (0,0218 kg CO₂-Äquivalent je kg zu entsorgenden gips- und gipsfaserbasierenden Abfallstoff) und das CO₂-Äquivalent für Rohstoff, der nicht mehr zugekauft werden muss (0,2143 kg CO₂-Äquivalent je kg α -HH auf Basis von REA-Gips). Abfallmix: 56,2% Gipsfaserstäube, 32% (zu zerkleinernde) Gipsfaserplatten, 11,8% schlammartiger, wasserhaltiger Gipsabfall. Feststoffgehalt der Suspension: 50%

Vorheizung des Kreislaufwassers durch interne Wärmerückgewinnung auf 60°C

Zusätze: 0,1% BS und 10% α -HH Pulver bezogen auf die Feststoffe

Thermischer Energieaufwand zur Erzeugung des α -HH aus dem Abfallmix: 218 kg Satt-dampf je Tonne erzeugten Feststoff (α -HH + Fasern). Ein energetisch optimierter Satt-dampferzeuger mit ca. 91% Wirkungsgrad benötigt 62 Nm² Gas / t Sattdampf mit einem Brennwert von 41,26 MJ/Nm³. Daraus ergibt sich ein thermischer Energieverbrauch von 557,7 MJ/t = 154,9 kWh/t erzeugter Feststoff.

Elektrischer Energieaufwand: 95 kWh/t erzeugter Feststoff.

7.6.2 Variante 2

Bei dieser Betrachtung wird der gesamte Bedarf des Bindemittels in Werk 1 durch eine selbst produzierte α -HH Suspension aus den werksinternen Abfällen und REA-Gips mit 9% db Feuchte gedeckt.

Der Abfallmix entspricht Variante 1. Der feuchte REA-Gips hat einen Anteil von 70,3% bezogen auf REA-Gips und Abfallstoffe.

Zusatz: 0,1% BS

Feststoffgehalt der Suspension: 60%

Wiederverwertung des Kreislaufwassers mit 60°C

Thermischer Energieaufwand zur Erzeugung des α -HH aus dem Abfallmix: 135 kg Satt-dampf je Tonne erzeugten Feststoff (α -HH + Fasern).

Durch die temperierte Suspension ergeben sich weitere Energieeinsparungen, woraus ein thermischer Energieverbrauch von 307,1 MJ/t = 85,3 kWh/t erzeugter Feststoff resultiert.

Elektrischer Energieaufwand: 95 kWh/t erzeugter Feststoff (der Aufwand entspricht Variante 1 und ist damit wohl vergleichsweise hoch angesetzt).

Tab. 6-2: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 2

	Herkömmliche Produktion (Produktion + Deponie)	Variante 2 (Produktion + Abfallrecycling mit REA- Gips)
Abiotischer Ressourcenverbrauch, ADP elementar	0,51 kg Sb-Äqv	0,44 kg Sb-Äqv
Abiotischer Ressourcenverbrauch, ADP fossil	108.883.947 MJ	58.284.169 MJ
Eutrophierungspotential	1.417 kg Phosphat Äqv	999 kg Phosphat Äqv
Ozonabbaupotential (ODP, katalytisches)	0,27 kg R11 Äqv	0,71 kg R11 Äqv
Photochemisches Oxidantenpot. (POCP)	1.248 kg Ethen-Äqv	652 kg Ethen-Äqv
Treibhauspotential (GWP 100 Jahre)	8.612.827 kg CO ₂ Äqv	5.566.841 kg CO ₂ Äqv
Versauerungspotential AP	11.872 kg SO ₂ -Äqv	8.777 kg SO ₂ -Äqv
Primärenergiebedarf aus regenerativen Ressourcen (unterer Heizwert)	2.529.497 MJ	3.172.472 MJ
Primärenergiebedarf aus Ressourcen (unterer Heizwert)	132.709.009 MJ	901.967.738 MJ

Die mit der Variante 2 realisierbare Einsparung des Treibhauspotentials liegt bei etwa 3.000 t CO₂-Äquivalent, was etwa 35% im Vergleich zur jetzt realen Variante ausmacht.

7.6.3 Variante 3

Der gesamte Bedarf an HH für das Werk 2 wird durch eine α -HH Suspension gedeckt, die aus einer Rohstoffmischung aus 33,2% GKP-Abfall, 13,4% Gipsfaserstaub und 53,4% feuchtem REA-Gips besteht.

Zusätze: 0,1% BS

Feststoffgehalt der Suspension: 55%

Wiederverwertung des Kreislaufwassers mit 60°C

Thermischer Energieaufwand zur Erzeugung des α -HH aus dem Abfallmix: 159 kg Satteldampf je Tonne erzeugten Feststoff (α -HH + Fasern). Durch die temperierte Suspension

ergeben sich weitere Energieeinsparungen die größer als im Werk 1 ausfallen (thermischer Energieverbrauch von 313,3 MJ/t = 87 kWh/t erzeugter Feststoff).

Elektrischer Energieaufwand: 80 kWh/t erzeugter Feststoff. Der reduzierte Verbrauch gegenüber Variante 2, ist durch die fehlende Zerkleinerung der Gipsfaserplatten, eine einfachere Bevorratung und die Zuführung der Suspension in diesem Werk bedingt.

Tab. 6-3: Vergleichende Ökobilanzierung der Variante 3

	Basis (Produktion + Depo- nie)	Variante 2 (Produktion + Abfallrecycling mit REA- Gips)
Abiotischer Ressourcenver- brauch, ADP elementar	0,29 kg Sb-Äqv	0,35 kg Sb-Äqv
Abiotischer Ressourcenver- brauch, ADP fossil	75.822.485 MJ	44.361.300 MJ
Eutrophierungspotential	830 kg Phosphat Äqv	764 kg Phosphat Äqv
Ozonabbaupotential (ODP, katalytisches)	0,19 kg R11 Äqv	0,51 kg R11 Äqv
Photochemisches Oxidantenpot. (POCP)	748 kg Ethen-Äqv	490 kg Ethen-Äqv
Treibhauspotential (GWP 100 Jahre)	6.050.262 kg CO ₂ Äqv	4.164.439 kg CO ₂ Äqv
Versauerungspotential AP	7.361 kg SO ₂ -Äqv	6.471 kg SO ₂ -Äqv
Primärenergiebedarf aus regenerativen Ressourcen (unterer Heizwert)	890.106 MJ	2.251.722 MJ
Primärenergiebedarf aus Ressourcen (unterer Heiz- wert)	92.906.499 MJ	67.772.657 MJ

Die mit der Variante 3 realisierbare Einsparung des Treibhauspotentials liegt bei etwa 1.900 t CO₂-Äquivalent, was etwa 31% im Vergleich zur jetzt realen Variante ausmacht.

Bei Umsetzung der Varianten 2 und 3 in beiden Werken kann damit ohne Berücksichtigung weiterer Nebeneffekte fast 5.000 t CO₂-Äquivalent gespart werden.

7.7 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

Für zwei unterschiedliche Batch-Verfahren wurde ein Excel-Rechenmodell der ein- und ausgehenden Stoff- und Wärmeströme für variable Rohstoffzusammensetzungen und Feststoffanteile entwickelt. Für eine ausgewählte Verfahrensvariante mit optimaler Wärmerückgewinnung wurde ein R&I Schema mit der vollständigen Verfahrensbeschreibung für die im Werk anfallenden Abfallmengen erstellt. Bei der Variante mit optimaler Wärmerückgewinnung hat sich ergeben, dass relativ große und aufwändige Behälter mit Doppelmantel und Halbrohrschlangen erforderlich sind. Bei Berechnungen stellte sich heraus, dass schon geringe Gipsanhaftungen an den beheizten Behälterwandungen signifikante Verschlechterungen des Wärmeüberganges ergeben, wodurch aus Sicherheitsgründen eine weitere Vergrößerung einzelner Behälter erforderlich wäre, was das Verfahren dann unwirtschaftlich macht. Die Untersuchungen haben zur Umstellung des Verfahrenskonzeptes auf Direktdampfbeheizung der Suspension und einer vereinfachten 3 Behälterlösung geführt, bei welcher aus energetischen Gründen im höheren Viskositätsbereich produziert werden soll. Die vorhandene Technikumsanlage wurde zur Untersuchung der Effekte auf eine Direktdampfbeheizung umgebaut. Das direkte Beheizen war nicht produktschädlich, Verschlechterungen der Produkteigenschaften traten erst nach dem Beheizen auf >130°C auf.

Zur Reduzierung des Energieverbrauches wurden Verarbeitungsversuche bei Rührwerksherstellern durchgeführt. Bei der reinen Staubsuspension wurde ein Feststoffgehalt von 55% als Grenzwert für eine Pump- und Rührfähigkeit mit turbulent arbeitenden Rührwerken festgestellt. Mit geeigneten laminar arbeitenden Rührwerken sind auch höhere Feststoffgehalte möglich, die Suspension ist dann nicht mehr pumpfähig. Hohe Feststoffgehalte von 60% Schleifstaub wirkten sich nicht negativ auf die Eigenschaften des erzeugten α -HH aus.

Die Viskosität der potentiellen Rohstoffe wurde abhängig von der Temperatur untersucht. In der Reihenfolge REA-Gips – Gipsfaserstaub – Gips aus GKP Recycling – gemahlene

Gipsfaserplatten nehmen die Viskositäten zu. Die gemahlene Gipsfaserplatten haben aufgrund der langen Fasern die höchste Viskosität. Eine Suspension mit diesem Rohstoff muss also mit geringeren Feststoffen verarbeitet werden, als der Gipsfaserstaub mit den staubfeinen Fasern. Die Viskosität ist zum Teil deutlich von der Temperatur abhängig. Beim Gipsfaserstaub erhöht sich die Viskosität bei 65°C um ca. 14%, bei 90°C um ca. 20%, bei Gips aus dem GKP Recycling wird die Viskosität bei 65°C schon etwa verdoppelt, bei 90°C fast verdreifacht, was möglicherweise auf Stärkereste im Gips zurückzuführen ist.

Der Zusatz von pulverförmigen α -HH unmittelbar vor der Umwandlung wirkt sich bei reinen Staubsuspensionen positiv auf die Umwandlungsprodukte und deren Verwertbarkeit aus. Die Korngrößenverteilung der erzeugten Produkte ändert sich vorteilhaft, die BET und Blaine-Oberfläche wird reduziert. Ein Zusatz von Stuckgipspulver ergab keine Verbesserung der Korngrößenverteilung. Die Korngrößenverteilung und die Herkunft des zugesetzten α -HH Pulvers hat keinen merkbaren Einfluss.

Der Recyclinggips aus der GKP Herstellung verhält sich ähnlich wie der Schleifstaub im Suspensionsverfahren, sowohl mit als auch ohne REA Gips Zusatz. Der Zusatz von Additiven ist erforderlich um Kristalle mit geringem L/D zu erzeugen und eine hohe Recyclingquote zu erreichen. Allerdings ergeben sich bei Zusatz von Gips aus dem GKP Recycling immer etwas schlechter α -HH Eigenschaften als bei Zusatz der Gipsfaserstaube. Vorteilhaft in der Gipsfaserplattenproduktion verwertbar sind Mischungen mit einem Anteil von 50-75% REA Gips und 25-50% Gips aus GKP Recycling, wobei der Gips aus dem GKP Recycling auch ganz oder teilweise durch Gipsfaserstaub austauschbar ist.

Die Ökobilanz des gesamten Standortes wird durch das Recycling der Abfallstoffe deutlich verbessert. Durch das Recycling aller derzeit in den Werken anfallenden Gipsabfälle zu α -HH und direkte Einarbeitung in den Produktionsprozess ergibt sich eine Einsparung von ca. 2200 t CO₂-Äquivalent, wodurch das durch die Gipsrohstoffe und die Entsorgung bedingte CO₂-Äquivalent im Werk 1 um etwa 25% verbessert wird. Bei vollständiger Umstellung beider Werke auf Mischungen aus REA-Gips und Abfallgipsen werden die durch den Rohstoff und Abfallstoffe bedingte CO₂-Äquivalente gegenüber dem jetzigen Zustand um ca. 35% in Werk 1 und ca. 31% in Werk 2 reduziert. Da das rohstoff- und entsorgungsbedingte CO₂-Äquivalent mehr als 50% des gesamten CO₂-Äquivalentes am Standort ausmacht, ist bei einer Umsetzung des Verfahrens eine deutliche Umweltentlastung gegeben. Die Umsetzung des untersuchten Verfahrens zum Recycling der Gipsabfallstoffe zu α -HH ist aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll. Bei optimaler Prozessführung sind Vorteile bei den Produkten und der Produktivität realisierbar.

Wird das Verfahren mit Mischungen aus den gipshaltigen Abfallstoffen und REA-Gips durchgeführt, so ist auch der Zusatz von Gipsen aus dem GKP Recycling, der derzeit deponiert wird, machbar.

Eine Umsetzung des Verfahrens zum Recycling der Abfallstoffe sollte mit dem 100%igen Recycling der Gipsfaserschleifstäube in einem Werk gestartet werden, die Integration der weiteren Abfallgipse soll dann schrittweise ergänzt werden.

Aufgrund fehlender Produktionserfahrung mit diesem integrierten Verfahren handelt es sich bei solch einer Anlage um eine Produktdemonstrationsanlage. Deren Betrieb sollte stofflich und verfahrenstechnisch intensiv begleitet werden.

9 Literatur

- [Abd03] B. Abdussaljamow , H.-U. Hummel, , H.-B. Fischer, J. Stark, 15. Ibautil, 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. Giuliani
- [Blu09] Bayerisches Landesamt für Umwelt, Umwelt Spezial: „Herstellung und Entsorgung von Gipsplatten“, Stand Feb. 2009
- [Bro00] Brosig, α -Hemihydrate conversion technology-1, Global Gypsum, December 2000, S. 27-28
- [Bvg09] Gipsprodukte: Umwelt-Produktdeklaration vom Bundesverband der Gipsindustrie e. V. Stand: 9. 6. 2009
- [Bvg12] Qualitätsanforderungen an Gips aus Recyclinganlagen vom Bundesverband der Gipsindustrie e. V. Stand: April 2012
- [Dbu11] DBU Projekt 27776-22: Abschlussbericht der Phase 1 des Projektes Ressourcen- und Energieeffizienzsteigerung bei der Herstellung von Gipsfaserplatten. 2011
- [Dbu11a] DBU Projekt 27776-22: Abschlußbericht der Phase 2 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. Giuliani
- [Fae78] Patent DE 2844266 (11.10.1978): Verfahren zur Herstellung von Hartgipsen. Fäßle. Giuliani
- [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 , Hrsg. Forschungszentrum Karlsruhe Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse – Zentralabteilung Technikbedingte Stoffströme, August 2007
- [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)