

Brevet N°

87 1 5 8

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 1 mars 1988

Titre délivré 23 AOUT 1988



Monsieur le Ministre

de l'Économie et des Classes Moyennes

Service de la Propriété Intellectuelle BL4095
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite : Rheinisch-Westfälische Kalkwerke
Aktiengesellschaft - 5600 Wuppertal-Dornap BRD
représenté(e) par E.T. Freylinger & E. Meyers, ing. cons. en prop.
ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité
de mandataires,
dépose(nt) ce onze mars mil neuf cent quatre-vingt-huit
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
~~Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat.~~

2. la description en langue allemande de l'invention en trois exemplaires;
3. aucune planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 11.03.1988;
5. la délégation de pouvoir, datée de Wuppertal le 02.03.1988;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):

Dr. Franz CLEMENTI, Emharistrasse 11, 8080 Emmerring, BRD
Dr. Günter ACHENBACH, Neuenhöhe 80, 5632 Wermelskirchen 1, BRD
Norbert ALSCHER, Langendorferstrasse 18, 5603 Wülfrath, BRD
Günter FISCHEDICK, Württembergstrasse 11, 4030 Ratingen 6, BRD

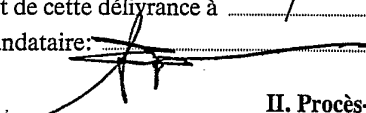
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
demande de brevet d'invention déposée(s) en (8) Allemagne Fédérale
le (9) 4 avril 1987

sous le N° (10) P-3711367.4-45

au nom de (11) Rheinisch-Westfälische Kalkwerke Aktiengesellschaft

élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, 1011 Luxembourg

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées,
avec ajournement de cette délivrance à / mois.

Le déposant/ mandataire: 

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes,
Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 11 mars 1988

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,

p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner". lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

Brevet N°

87 1 5 8

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 1 mars 1988

Titre délivré

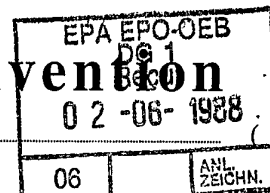


Monsieur le Ministre

de l'Économie et des Classes Moyennes

Service de la Propriété Intellectuelle BL 4095
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention



I. Requête

La société dite : Rheinisch-Westfälische Kalkwerke Aktiengesellschaft - 5600 Wuppertal-Dornap BRD (2)
représenté(e) par E.T. Freylinger & E. Meyers, ing. cons. en prop. ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires, (3)
dépose(nt) ce onze mars mil neuf cent quatre-vingt-huit (4)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat. (5)

2. la description en langue allemande de l'invention en trois exemplaires;
3. aucune planches de dessin, en trois exemplaires;
4. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 11.03.1988;
5. la délégation de pouvoir, datée de Wuppertal le 02.03.1988;
6. le document d'ayant cause (autorisation);

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont): (6)
Dr. Franz CLEMENTI, Emharistrasse 11, 8080 Emmering, BRD
Dr. Günter ACHENBACH, Neuenhöhe 80, 5632 Wermelskirchen 1, BRD
Norbert ALSCHER, Langendorferstrasse 18, 5603 Wülfrath, BRD
Günter FISCHEDICK, Württembergstrasse 11, 4030 Ratingen 6, BRD

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de demande de brevet d'invention déposée(s) en (8) Allemagne Fédérale (7)
le (9) 4 avril 1987
sous le N° (10) P-3711367.4-45
au nom de (11) Rheinisch-Westfälische Kalkwerke Aktiengesellschaft
élit(élisent) domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
46 rue du Cimetière, 1011 Luxembourg (12)
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à / mois. (13)
Le déposant / mandataire: XXXXX (14)

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du: 11 mars 1988

à 15.00 heures

Pr. le Ministre de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

Le chef du service de la propriété intellectuelle,



A 68007

EXPLICATIONS RELATIVES AU FORMULAIRE DE DÉPÔT.

(1) s'il y a lieu "Demande de certificat d'addition au brevet principal, à la demande de brevet principal No du". - (2) inscrire les nom, prénom, profession, adresse du demandeur, lorsque celui-ci est un particulier ou les dénomination sociale, forme juridique, adresse du siège social, lorsque le demandeur est une personne morale - (3) inscrire les nom, prénom, adresse du mandataire agréé, conseil en propriété industrielle, muni d'un pouvoir spécial, s'il y a lieu: "représenté par agissant en qualité de mandataire" - (4) date de dépôt en toutes lettres - (5) titre de l'invention - (6) inscrire les noms, prénoms, adresses des inventeurs ou l'indication "(voir) désignation séparée (suivra)", lorsque la désignation se fait ou se fera dans un document séparé, ou encore l'indication "ne pas mentionner". lorsque l'inventeur signe ou signera un document de non-mention à joindre à une désignation séparée présente ou future - (7) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité, brevet européen (CBE), protection internationale (PCT) - (8) Etat dans lequel le premier dépôt a été effectué ou, le cas échéant, Etats désignés dans la demande européenne ou internationale prioritaire - (9) date du premier dépôt - (10) numéro du premier dépôt complété, le cas échéant, par l'indication de l'office récepteur CBE/PCT - (11) nom du titulaire du premier dépôt - (12) adresse du domicile effectif ou élu au Grand-Duché de Luxembourg - (13) 2, 6, 12 ou 18 mois - (14) signature du demandeur ou du mandataire agréé.

C04B
C01F

Revendication de la priorité d'une demande de
brevet déposée en Allemagne Fédérale le 4
avril 1987 sous le N° P-3711367.4-45

Mémoire descriptif déposé à l'appui
d'une demande de brevet d'invention
luxembourgeois pour :

Verfahren zur Herstellung von
Calciumsulfat-Halbhydrat.

par : Rheinisch-Westfälische Kalkwerke Aktiengesellschaft
5600 Wuppertal-Dornap BRD

5

Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat

10

B e s c h r e i b u n g

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat in Alpha-Konfiguration aus einem industriellen Abfallstoff auf der Basis Calciumsulfat-Dihydrat.

20

Die Dehydratation von Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, nachfolgend Dihydrat genannt) zu Calciumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, nachfolgend Halbhydrat genannt) ist mit einem vollständigen Umbau des Kristallgitters von monokliner zu rhombischer Symmetrie verbunden. Bei der trockenen Dehydratation entsteht Beta-Halbhydrat, bei der nassen Dehydratation entsteht sogenanntes Alpha-Halbhydrat.

25

30

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Alpha-Halbhydrat aus einem synthetischen Ausgangsmaterial, insbesondere sogenannten Chemie- und Rauchgasgipsen (letztere werden auch als REA-Gipse bezeichnet). Bei diesen handelt es sich um das Endprodukt einer Rauchgasentschwefelung, zum Beispiel im Naßwaschverfahren mit Kalkstein (CaCO_3) oder mit Kalk-

35

hydrat ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ein solcher Rauchgasgips stellt ein Calciumsulfat-Dihydrat dar.

Derartige Rauchgasgipse unterscheiden sich von Naturgipsen in vielfältiger Hinsicht. Schon im Rohzustand ist der Rauchgasgips sehr viel feinteiliger und zeigt durch das Herstellungsverfahren Teilchengrößen von zum Teil weit unter 50 μm . Auch der Kristallhabitus weicht von dem der natürlichen Gipse ab. Darüber hinaus liegt die adsorptiv gebundene Oberflächenfeuchtigkeit des Rauchgasgipses mit circa 10 Gew.-% deutlich über der von Naturgipsen (circa 1 bis 3 Gew.-%).

Rauchgasgipse fallen durch die gesetzlich vorgeschriebenen Rauchgasentschwefelungen in großen Mengen an und es besteht ein dringendes Bedürfnis, diese Gipse einer sinnvollen Weiterverwendung zuzuführen.

Die Dehydratation der feinteiligen Industriegipse zu Alpha-Halbhydrat erfolgt beim Stand der Technik derart, daß zunächst Suspensionen mit einem Wassergehalt von zum Teil über 50 Gew.-% hergestellt und diese anschließend in einem Autoklaven unter Einwirkung von gespanntem Wasserdampf in wassergesättigter Umgebung entwässert werden.

Dieses Verfahren erfordert einen hohen apparativen Aufwand, weil die Suspensionen während der Umwandlung im Autoklaven bewegt und nachfolgend mit Entwässerungsmaschinen (zum Beispiel Filterpressen) entwässert werden müssen, bevor ihre Trocknung zur Entfernung des adsorptiv gebundenen Restwassers erfolgt.

Darüber hinaus sind derartige Verfahren nur unter Einsatz erheblicher Energiemengen durchführbar, weil nicht nur der Feststoffanteil (mit einer vergleichsweise niedrigen

spezifischen Wärme) auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt werden muß, sondern auch die großen Mengen des Wassers in der Suspension.

5 Die eingesetzte Energie entfällt damit nur zu einem Bruchteil auf die Dehydratation des Dihydrates.

10 Dieser Stand der Technik ist zum Beispiel in der DE-OS 31 14 363 beschrieben, die ein Verfahren zur Herstellung von Alpha-Halbhydrat aus einem synthetischen Calciumsulfat-Träger beansprucht, bei dem die genannte wäßrige Aufschlammung von Calciumsulfat-Dihydrat unter Erwärmung in einem rohrförmigen Reaktor durch Einführen von Dampf hydrothermisch unter Bildung von faserartigem Alpha-Halbhydrat behandelt wird.

15 Daneben sind auch Verfahren bekannt, bei denen die Dehydratation unter Einsatz von Kristallisationskatalysatoren durchgeführt wird, so zum Beispiel aus der DE-OS 33 31 838, bei der aber wiederum von einer Dihydrat-Aufschlammung
20 ausgegangen wird.

In diesem Zusammenhang ist auch die DE-OS 35 33 007 zu nennen.

25 Aus der DE-OS 32 39 669 ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alpha-Halbhydrat durch teilweise oder vollständige hydrothermale Umwandlung von industriellen Abfallgipsen in einem Rohrreaktor unter Verwendung von Dampf bei Temperaturen von 130 bis 180° C bekannt. Dabei
30 wird vorgeschlagen, zur Vergleichmäßigung der Kristallbildung Heißdampf im Gleichstrom mit der Gips suspension bei bestimmten Strömungsgeschwindigkeiten einmal von oben

nach unten und anschließend von unten nach oben zu führen. Auch hier wird wieder von einer Gipssuspension mit hohen Wassergehalten ausgegangen, was die beschriebenen Nachteile bedingt.

5 Der Erfindung liegt insoweit die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren zur Herstellung von Alpha-Halbhydrat insbesondere
aus industriellen Abfallgipsen anzubieten, bei dem der
apparative und energiemäßige Aufwand deutlich verringert
10 werden kann. Mit der Erfindung soll weiterhin eine möglichst
vollständige Umsetzung von Dihydrat in Alpha-Halbhydrat
erreicht werden. Schließlich ist auch angestrebt, das
Verfahren so zu gestalten, daß es vorzugsweise mit bestehen-
den Anlagen ausgeführt werden kann.

15 Die Erfindung steht unter der Erkenntnis, daß es nicht
notwendig ist, eine wäßrige Suspension als Ausgangsmaterial
einzusetzen, welche eine katalytische Aktivität hinsicht-
lich der Kristallisation von Alpha-Halbhydrat als Medium
für die Dehydratationsreaktion besitzt. Vielmehr hat die
20 Erfindung erkannt, daß ein wesentliches Problem bei der
Dehydratation im Autoklaven die zwischen den Teilchen
befindliche Luft darstellt. Durch kleine und größere Luft-
polster zwischen den einzelnen Feststoffteilchen des Aus-
gangsmaterials wird nämlich der Wärmeübergang bei der
25 anschließenden Autoklavbehandlung erheblich erschwert.
Je nachdem, wie die Schüttung im Autoklaven anfällt, kommt
es auch bei längerer Autoklavbehandlung noch zu Unregel-
mäßigkeiten der Temperaturverteilung im Autoklaven und
damit zu schwankenden Dehydratationsgraden und damit Quali-
30 täten des Endproduktes.

Mit der Erfindung wird erstmals vorgeschlagen, vor der eigentlichen Autoklavbehandlung eine Entlüftung des Autoklaven beziehungsweise des darin befindlichen Materials vorzunehmen, um die Luftpolster zwischen den Feststoffteilchen zu beseitigen. Dabei bleibt eine Art "Gerüst" aus den Feststoffteilchen mit dazwischen befindlichen Hohlräumen stehen, in die der anschließend in den Autoklaven eingespeiste gespannte Wasserdampf dann ohne weiteres leicht und gleichmäßig eindringen kann.

Das Aufheizen des Ausgangsmaterials auf die vorgesehene Temperatur erfolgt dabei durch die Zuführung der Wärme, die bei der Kondensation des Wasserdampfes an den kälteren Oberflächen der Feststoffpartikel freigesetzt wird.

Durch das "offene Gerüst" wird nicht nur die dem Dampf unmittelbar zugewandte Oberfläche sehr schnell die jeweilige Temperatur im Autoklaven annehmen, sondern auch die Teilchen im Schüttungsinneren, zu denen der Wasserdampf über die entlüfteten Hohlräume der Schüttung schnell und direkt gelangen kann.

Damit wird nicht nur eine sehr viel schnellere, sondern auch gleichmäßigere Wärmeübertragung auf das Gut erreicht, so daß die sich dabei vollziehende Dehydratation ebenso definiert in kurzer Zeit ablaufen kann.

Entscheidend ist also die Erzielung einer "offenen Porosität" innerhalb des "Feststoffskeletts" der Schüttung.

Demzufolge schlägt die Erfindung in ihrer allgemeinsten Ausführungsform ein Verfahren mit folgenden Schritten vor:

- a) Zunächst wird der Abfallstoff (zum Beispiel ein REA-Gips) in den Autoklaven gegeben. Je nach Größe des Autoklaven kann dies zum Beispiel chargenweise durch Aufgabe in verschiedene Körbe beziehungsweise Formen erfolgen, die dann in den Autoklaven gesetzt werden. Dabei kann das Material ohne weiteres in der industriell anfallenden Form unmittelbar eingesetzt werden.
- b) Anschließend wird der Autoklav entlüftet. Hierzu schlägt die Erfindung in vorteilhaften Ausführungsformen verschiedene Alternativen vor.

Eine Möglichkeit der Entlüftung besteht darin, den Autoklaven mit Wasserdampf zu spülen. Dabei drückt der Wasserdampf die Luft zwischen den einzelnen Teilchen des aufgegebenen Materials heraus. Die Wasserdampfspülung kann dabei bei Atmosphärendruck erfolgen.

Eine alternative Ausführungsform sieht vor, die Entlüftung mittels einer Evakuierungseinrichtung, zum Beispiel einer Vakuumpumpe, durchzuführen. Der Effekt ist der gleiche, die Luft zwischen den Feststoffteilchen wird abgesaugt.

Bei der dritten Ausführungsvariante wird so vorgegangen, daß zunächst der Autoklav mit Wasserdampf unter Einstellung eines Druckes von circa 2 bis 3 bar, gegebenenfalls auch höher, beschickt wird. Die Luft zwischen den Teilchen wird dabei komprimiert und entweicht zunächst nicht. Durch anschließendes Entspannen (Druckabsenkung) gelingt es, die Luft zwischen den Teilchen herauszureißen, die gleichzeitig abgeführt wird. Je größer die Druckabsenkung

(maximal auf Atmosphärendruck) ist, um so energischer erfolgt die Entlüftung. Versuche haben gezeigt, daß bei Einstellung eines Druckes von 2,5 bar in der ersten Stufe eine anschließende Entspannung auf circa 1,5 bar genügt, eine nahezu vollständige Entlüftung zu erzielen.

Versuche haben weiter gezeigt, daß es in der Regel genügt, die Evakuierung bis etwa 70 % zu führen, um so viel Luft abzusaugen, daß anschließend ein ausreichender Porenraum zur Verfügung steht, um den anschließend aufgegebenen gespannten Wasserdampf vollständig und gleichmäßig in die Hohlräume führen zu können.

c) Wie vorstehend beschrieben, wird der Autoklav anschließend mit gespanntem Wasserdampf unter Einstellung einer Temperatur im Autoklaven zwischen 105 und 180° C bei gesättigter Wasserdampf-atmosphäre beschickt. Vorzugsweise beträgt die Temperatur 105 bis 150° und in einem weiter bevorzugten Bereich zwischen 115 und 130° C.

Dabei liegt der Sättigungsdampfdruck bei einer Temperatur von beispielsweise 130° C bei 2,8 bar.

d) Die feuchte Atmosphäre unter Druck bei den genannten Temperaturen wird solange aufrechterhalten, bis die Umwandlung von Dihydrat in Alpha-Halbhydrat möglichst vollständig erfolgt ist. Dabei wird eine 100 %-ige Umwandlung in der Regel nicht zu erzielen sein. Der Begriff "vollständige Umwandlung" ist dahingehend zu verstehen, daß eine möglichst vollständige Umwandlung, zum Beispiel 98 % und mehr, gemeint ist.

Bei einem Autoklaven, in den beispielsweise drei Körbe mit jeweils 1 m³ Abfallstoff aufgegeben werden, beträgt die Haltezeit circa 1,5 Stunden.

5 e) Anschließend wird die Atmosphäre im Autoklaven auf Normaldruck entspannt.

f) Das gebildete Alpha-Halbhydrat kann danach entnommen und gemäß Stufe

10

g) anschließend von anhaftendem Restwasser (circa 20-25 Gew.-% aus der Dehydratation, dem Kondenswasser sowie der eingebrachten Feuchte) durch Trocknen befreit werden.

15 Im Gegensatz zu den Verfahren nach dem Stand der Technik kann demnach auf getrennte Entwässerungsverfahren vor dem Trocknen verzichtet werden, da das Material eine sehr viel geringere Feuchtigkeit aufweist. Insbesondere bei der Herstellung von Alpha-Halbhydrat in großen Autoklaven und
20 bei gegebenenfalls beschränkter Trocknerkapazität schlägt die Erfindung in einer vorteilhaften Ausführungsform vor, das gebildete Alpha-Halbhydrat nach der Druckabsenkung im Autoklaven zunächst zumindest teilweise zu belassen. Es soll also nur der Teil entnommen werden, der unmittelbar
25 anschließend im Trockner getrocknet werden kann.

Das verbleibende Material wird dabei zur Vermeidung jeglicher Rehydratation während der Verweilzeit im Autoklaven unter Naßdampfatmosphäre bei Temperaturen zwischen 60 und
30 100° C, vorzugsweise um 90° C, gehalten. Der Autoklav dient damit in dieser Phase des Verfahrens als Zwischenlager. Im Stand der Technik mußte dagegen eine Zwischenlagerung stets in beheizten Silos erfolgen. Auch hierin liegt ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens.

35

Zur Vermeidung der Rehydratation wird die abschließende Trocknung, die zum Beispiel in Stromrohrtrocknern, Trockentrommeln, beheizten Schnecken, Zyklonen oder dergleichen vorgenommen werden kann, bei Temperaturen oberhalb 80° C, vorzugsweise zwischen 80 und 150° C vorgenommen. Vorzugsweise liegt die Trocknungstemperatur zwischen 100 und 130° C.

Zur weiteren Energieeinsparung schlägt die Erfindung außerdem vor, die Trockner-Abwärme in den Autoklaven nach der Druckabsenkung gemäß Stufe e) zurückzuführen. Natürlich kann an dieser Stelle auch Frischdampf oder sonstiger Abfalldampf oder Heißluft zugeführt werden.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den weiteren Patentansprüchen sowie den übrigen Anmeldungsunterlagen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand verschiedener Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Für die praktische Anwendung eines Gipses sind zum einen die Eigenschaften des abgebundenen Gipskörpers wie Festigkeit, Haftfähigkeit und Raumgewicht maßgebend, zum anderen aber auch das Verhalten der Gipspaste während des Erstarrens und in diesem Zusammenhang die Einstreumenge, Biegezug- und Druckfestigkeit.

Bei den Versuchen wurden Rauchgasentschwefelungsgipse verschiedener Herkunft mit Feuchtigkeitsgehalten zwischen 6 und 23 Gew.-% und einem Anteil an Calciumsulfat-Dihydrat von über 90 Gew.-% sowie einer Feinheit kleiner 100 µm eingesetzt.

In der Versuchsserie A wurde das Verfahren ohne Entlüftung des Autoklaven, in der Versuchsserie B mit Entlüftung des Autoklaven durch Spülung mit Wasserdampf ausgeführt. In beiden Fällen erfolgte die Autoklavbehandlung über
 5 90 Minuten bei 130° C (entsprechend circa 2,8 bar).

Dabei ergaben sich folgende Werte:

Versuchsserie A						
10	Probe	Oberflächen- feuchtigkeit Ausgangs- material (1)	Schütt- dichte (2)	Einstreu- menge (3)	Biegezug- festigkeit (4)	Druckfestig- keit (4)
	A	8	0,870	196	5,2	14,3
	B	6	0,990	211	6,3	21,0
15	C	23	0,880	184	7,8	22,0
	D	11	0,815	175	8,8	23,0

Versuchsserie B						
20	Probe	Oberflächen- feuchtigkeit Ausgangs- material (1)	Schütt- dichte (2)	Einstreu- menge (3)	Biegezug- festigkeit (4)	Druckfestig- keit (4)
	A	8	1,090	254	8,0	27,2
	B	6	1,065	265	11,6	41,2
	C	23	1,110	280	14,1	45,6
25	D	11	1,250	310	15,2	48,3

- (1) in Gewichtsprozent
 (2) in g/cm³
 (3) in g/100 g H₂O
 (4) in N/mm²
 30

Ein Vergleich der Ergebnisse der Versuchsserie A mit denen der Versuchsserie B zeigt, daß die mit dem erfindungs-
 gemäßen Verfahren hergestellten Alpha-Halbhydrate etwa

zu einer Verdoppelung der Biegezug- und Druckfestigkeiten führen. Dies wird unter anderem auf eine besonders homogene, fast ausschließlich stabförmige, kompakte Kristallform des Alpha-Halbhydrats zurückgeführt. Im Gegensatz dazu
5 zeigen die nach der Versuchsserie A behandelten Proben einen stark unterschiedlichen, nadeligen, faserigen Kristallhabitus.

Wie beschrieben, kann das erfindungsgemäße Verfahren mit
10 konventionellen Autoklaven durchgeführt werden. Weiter sei noch darauf hingewiesen, daß das erfindungsgemäße Verfahren selbstverständlich auch für die Dehydratation natürlicher Gipse zu Alpha-Halbhydrat angewendet werden kann, wenngleich dort die eingangs beschriebenen Probleme
15 nach dem Stand der Technik nicht in gleichem Maße vorhanden sind, weil das Gut im Fall von Naturgips in Form von "Gipsknorpeln", das heißt großen, kompakten Stücken aufgegeben wird, bei denen die einzelnen Stücke zwischen sich großvolumige Poren ausbilden, über die bei der Beheizung des
20 Autoklaven durch Einleiten von Dampf leichter eine gleichmäßige Temperaturübertragung möglich ist.

Gegenstand der Erfindung ist darüber hinaus eine Mörtelmischung auf der Basis eines nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellten Calciumsulfat-Halbhydrates
25 der Alpha-Konfiguration und eines oder mehreren Reststoffen aus einem SprühadSORPTIONS-Entschwefelungsverfahren sowie gegebenenfalls weiteren Zusatz- und Zuschlagstoffen.

30 Hierbei handelt es sich also um eine Mörtelmischung auf der Basis zweier Reststoffe aus Entschwefelungsverfahren, die in vorteilhafter Weise miteinander kombiniert die Herstellung eines vorteilhaften Mörtels ergeben, der ins-

besondere zum Einsatz unter Tage, als sogenannter Bergbau-Mörtel Einsatz finden kann.

5 Vor allem im Bergbau besteht ein dringendes Bedürfnis nach Mörteln, die preiswert sein sollen und in großen Mengen benötigt werden. Bekannte Zementqualitäten scheiden wegen ihres relativ hohen Preises aufgrund des großen Anteils an Portlandzementklinker aus. Für den Bergbau-
10 einsatz, zum Beispiel als Hinterfüllmaterial, brauchen die Mörtel und Betone nicht die Festigkeiten aufzuweisen, die zum Beispiel Zemente erreichen. Vielmehr wird aufgrund der zum Teil langen Transportwege verlangt, daß die entsprechenden Mörtel oder Betone ein einstellbares Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten aufweisen, um eine leichte und
15 sichere Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Diese Forderungen kann die genannte Mörtelmischung erfüllen, die überdies zum Abbau der in erheblichen Mengen bei der Rauchgasentschwefelung anfallenden Reststoffe beiträgt.

20 Dabei sollen die Reststoffe aus dem Sprühdabsorptions-Entschwefelungsverfahren in einem Gehalt zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, vorliegen.

25 Die Reststoffe, die auch einen Teil der bei der Verbrennung entstandenen Flugasche enthalten können, bestehen vor allem aus Calciumsulfat-Dihydrat und/oder Calciumsulfat-Halbhydrat und/oder Calciumsulfat und/oder Calciumsulfit-Halbhydrat. Für eine bevorzugte Mörtelmischung wird vor
30 allem Calciumsulfit-Halbhydrat eingesetzt.

Der gegebenenfalls in den Reststoffen mitgeführte Flugasche-Anteil kann durch separate Flugasche, also ein wei-

teres Reststoffprodukt, ergänzt werden. Die Flugasche dient dabei auch als hydraulischer Anreger und verbessert die Festigkeitsentwicklung und -eigenschaft des Mörtels zusätzlich.

5

Besonders bevorzugt ist auch ein Zusatz eines Grobkorns, sogenanntes Fegekorn, zum Beispiel Kalksteinsplitt oder Kies, vorzugsweise in der Körnung 1 bis 3 mm, um bei pneumatischem Transport Ablagerungen in den Förderwegen und
10 bei der Benetzung mit Wasser Anbackungen im Bereich des Austrags zu verhindern.

Schließlich können der Mörtelmischung auch weitere Zusatzstoffe, wie Verflüssiger oder Abbindeverzögerer, zum Beispiel oberflächenaktive Tenside, Ligninsulfonate oder
15 dergleichen zugesetzt werden. Weitere Merkmale ergeben sich aus den übrigen Patentansprüchen.

20

25

30

35

Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Calciumsulfat-Halbhydrat
in Alpha-Konfiguration aus einem industriellen Abfall-
stoff auf der Basis Calciumsulfat-Dihydrat mit folgenden
Schritten:
 - a) Aufgabe des Abfallstoffes in einen Autoklaven
 - 5 b) Entlüften des Autoklaven
 - c) Beschicken des Autoklaven mit gespanntem Wasserdampf
unter Einstellung einer Temperatur im Autoklaven
zwischen 105 und 180° C
 - d) Aufrechterhalten der hydrothermalen Bedingungen
10 gemäß c) bis zur vorzugsweise vollständigen Umwandlung
von Calciumsulfat-Dihydrat in Calciumsulfat-Halbhydrat
der Alpha-Konfiguration (sogenanntes Alpha-Halbhydrat)
 - e) Druckabsenkung im Autoklaven auf Normaldruck
 - f) Entnahme des gebildeten Alpha-Halbhydrates
 - 15 g) Befreien des Alpha-Halbhydrates von anhaftendem
Restwasser durch Trocknen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zum Entlüften des Autoklaven gemäß Schritt b) dieser mit Wasserdampf gespült wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Spülung mit Wasserdampf bei Atmosphärendruck erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zum Entlüften des Autoklaven gemäß Schritt b) dieser evakuiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Evakuierung mittels einer Vakuumpumpe erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Entlüften des Autoklaven gemäß Schritt b) durch folgende, kurzzeitig aufeinanderfolgenden Teilschritte erfolgt:
 - b1) Beschicken des Autoklaven mit Wasserdampf unter Einstellung eines Druckes von circa 2 bis 3 bar,
 - b2) Absenken des Druckes um mindestens 0,9 bar auf circa 1,1 bis 1,8 bar.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Temperatur gemäß Schritt c) zwischen 105 und 150° C, vorzugsweise 115 bis 130° C eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit der Maßgabe, daß als Abfallstoff ein Calciumsulfat-Dihydrat-träger aus der Rauchgasentschwefelung eingesetzt wird (sogenannter REA-Gips).

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei dem Abfallstoff vor der Autoklavierung Mineralisatoren, insbesondere Polycarbonsäuren, insbesondere Bernstein-, Apfel-, Malein-, Zitronen-, Methylbernsteinsäure oder deren Salze und/oder anorganische Sulfate, insbesondere Kaliumsulfat und Aluminiumsulfat, zugesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das gebildete Alpha-Halbhydrat vor der Entnahme aus dem Autoklaven gemäß Schritt f) während einer bestimmten Zeit im Autoklaven unter Aufrechterhaltung einer Naßdampfatosphäre bei 60 bis 100° C, vorzugsweise 90° C, verbleibt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Naßdampfatosphäre durch Zufuhr von Frisch- oder Abfalldampf und/oder von Trocknerab- oder frischer Heißluft eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Trocknung gemäß Schritt g) bei einer Temperatur zwischen 80 bis 150° C, vorzugsweise zwischen 100 und 130° C, vorgenommen wird.
13. Calciumsulfat-Halbhydrat in Alpha-Konfiguration mit stabförmiger, kompakter Kristallform, hergestellt nach dem Verfahren eines oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 12.
14. Mörtelmischung mit
1. Calciumsulfat-Halbhydrat der Alpha-Konfiguration gemäß Anspruch 13,
 2. einem oder mehreren Reststoffen aus einem Sprühadsorptions-Entschwefelungsverfahren sowie gegebenenfalls
 3. weiteren Zusatz- und Zuschlagstoffen.

15. Mörtelmischung nach Anspruch 14, wobei die Reststoffe aus dem SprühadSORPTIONS-Entschwefelungsverfahren in einem Gehalt zwischen 10 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, vorliegen.
16. Mörtelmischung nach Anspruch 14 oder 15, wobei die Reststoffe zu einem überwiegenden Teil aus Calciumsulfit-Halbhydrat bestehen.
17. Mörtelmischung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei der Gehalt an Calciumsulfat-Halbhydrat der Alpha-Konfiguration 40 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung beträgt.
18. Mörtelmischung nach einem der Ansprüche 14 bis 17 unter Zusatz eines Fegekorns, vorzugsweise eines Kalksteinsplittes.
19. Mörtelmischung nach Anspruch 18, wobei das Fegekorn in einer Körnung zwischen 1 und 3 mm vorliegt.
20. Mörtelmischung nach einem der Ansprüche 14 bis 19 unter Zusatz von Flugasche.
21. Mörtelmischung nach einem der Ansprüche 14 bis 20 unter Zusatz eines die Erstarrung der Mörtelmischung nach Wasserzugabe regulierenden und/oder verflüssigenden Additivs, vorzugsweise in einer Menge zwischen 0,1 und 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.