



Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche

Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche

1 Einleitung

Calciumsulfat-Fließestriche (im Folgenden Fließestriche genannt) haben sich seit Jahrzehnten im Innenbereich aufgrund vielfältiger technischer Vorteile bewährt.

Die herausragende Eigenschaft der Fließestriche ist die weitgehend fugenlose Verlegung selbst großer Estrichflächen in leicht und maschinell verarbeitbarer, fließfähiger Konsistenz.

Die entscheidende Voraussetzung hierfür liefert die charakteristische Eigenschaft des Bindemittels Calciumsulfat, das unter Ausbildung hoher Festigkeiten spannungsarm aushärtet und sich im Verlauf der Austrocknung kaum verformt.

Calciumsulfat ist im deutschen Sprachgebrauch unter dem Begriff „Gips“ bekannt (1), (2). Mit diesem Begriff wird allgemein das in der Natur vorkommende

Gipsgestein und das diesem entsprechende Produkt aus industriellen Prozessen bezeichnet. Darüber hinaus werden auch die weiter veredelten abbindefähigen Calciumsulfat-Produkte als Gips bezeichnet.

Calciumsulfat ist neben Kalk der älteste Bindebaustoff. Die vorgeschichtliche Verwendung von Calciumsulfat in Europa ist durch Funde (Zonenbechergrab Rottleben am Kyffhäuser, Gipsverfugungen an neolithischen Steinkistengräbern) belegt. In Ägypten wurde Calciumsulfat nicht nur als Baustoff, Mörtel, putzartiger Stuck zur Abdeckung von Mauerwerk sowie als Malgrund für die Seccotechnik (Theben, Cheopspyramide), sondern auch zur Herstellung von Plastiken und Überzügen verwendet.

Im frühen Mittelalter wurde Calciumsulfat im Harz in Form von Estrichgips als Mörtel (Stadtmauer vieler Harzstädte, Klosterruine Walkenried, Barbarossaturm am Kyffhäuser) und nach lombardischen

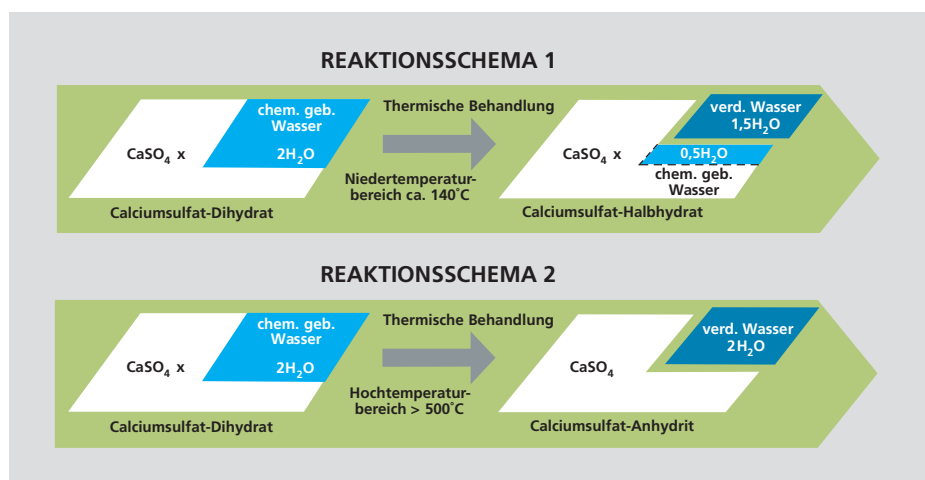


Abb. 1: Die Bildung von Calciumsulfat-Halbhydrat (1) und von Calciumsulfat-Anhydrit (2) aus Calciumsulfat-Dihydrat

Vorbildern zur plastischen Dekoration von Wänden, Gräbern und Denkmälern verarbeitet.

Heute werden Calciumsulfate nach einer Vielzahl von Verfahren zu mit Wasser abbindefähigen Bindern veredelt. Wenn Calciumsulfate nicht direkt in wasserfreier Modifikation vorliegen (Naturanhydrit, Synthetischer Anhydrit), wird dem Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) durch Calcinieren das chemisch gebundene Wasser teilweise oder vollständig ausgetrieben (Abbildung 1). So entstehen beispielsweise Calciumsulfat-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), auch als Stuckgips bezeichnet, oder Calciumsulfat-Anhydrit (CaSO_4).

Mit Wasser können diese Produkte wieder zu Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) umkristallisieren und dabei infolge inniger Kristallverwachsungen und -verfilzungen die für die Verwendung erforderliche Festigkeit ausbilden (Abbildung 2).

Abbindefähige Calciumsulfate werden heute zur Herstellung von Baugipsen, Gipsputzen, Gipsplatten, Gips-Wandbauplatten, Calciumsulfat-Estrichen sowie Modell- und Formgipsen verwendet.

Abhängig von der vorgesehenen Verwendung entstehen durch die unterschiedlichen Veredelungsverfahren abbindefähige Produkte mit sehr unterschiedlichem Zugabewasserbedarf.

Produkte mit hohen Anmachwassergehalten werden für ergiebige, geschmeidig verarbeitbare, poröse Endprodukte mit geringer Festigkeit, solche mit geringen Anmachwassergehalten für die Herstellung gering poröser hochfester Endprodukte, sogenannter Hartgipse oder Estrichgipse, benötigt.

Calciumsulfat-Fließestriche können nur mit hochfesten Calciumsulfat-Bindern hergestellt werden.

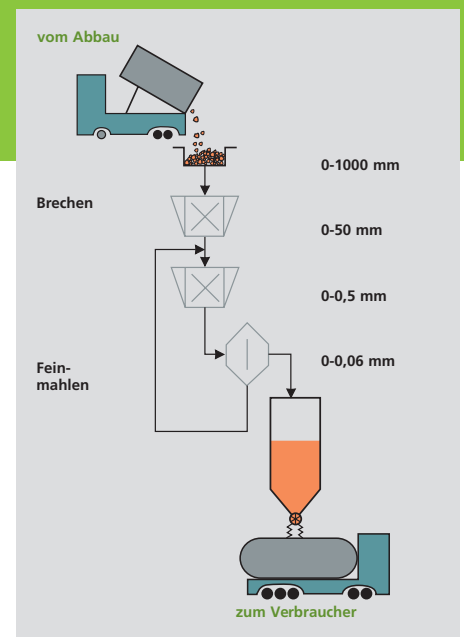


Abb. 3: Die Herstellung eines Calciumsulfat-Binders aus Naturanhydrit

2 Die Rohstoffe der Calciumsulfat-Binder

In Deutschland werden zur Herstellung von Calciumsulfat-Bindern natürliche und technische Rohstoffe verwendet. Es handelt sich dabei um ausgesuchte Rohstoffe, die den hohen Anforderungen an Qualität, Gleichmäßigkeit und langfristiger Verfügbarkeit genügen müssen.

Die Qualität schließt dabei insbesondere gesundheitliche Prüfungen und Beurteilungen durch unabhängige Institutionen, z.B. zu Gehalten an radioaktiven Stoffen, Schwermetallen und toxischen Verbindungen ein [3]. Die nachgewiesene Unbedenklichkeit der mit Calciumsulfat-Bindern hergestellten Calciumsulfat-Fließestriche wird von den Herstellern in Umweltproduktdeklarationen dokumentiert.

In dieser Informationsbroschüre werden nachfolgend Rohstoffe für Calciumsulfat-Binder beschrieben, die sich bei der Herstellung von Fließestrichen langjährig bewährt haben.

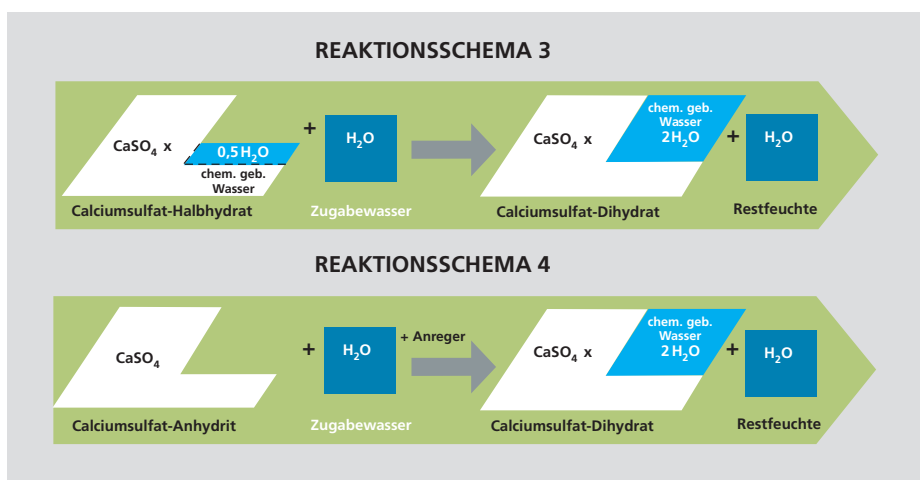


Abb. 2: Die Rückbildung (Festigkeitsbildung) von Calciumsulfat-Dihydrat aus Calciumsulfat-Halbhydrat (3) und Calciumsulfat-Anhydrit (4)



Abb. 5: Abbau von Naturanhydrit im Untertagebau (links) bzw. im Tagebau (rechts)

2.1 Naturanhydrit

Alle bekannten Naturgips- und Naturanhydritvorkommen gehen auf chemisch-sedimentäre Entstehung zurück. Bedeutende Lagerstätten sind an große salinare Sedimentationsbecken gebunden. Dabei ist Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) das primäre Fällungsprodukt bei der Eindunstung von Meerwasser nach der Carbonatausscheidung, häufig in Wechsellagerung mit Carbonaten (Kalkstein, Dolomit) oder mit Tonmineralen. Bei fortschreiten der Aufkonzentration der Lösungen kann unter den Bedingungen der Salzlagerrstättenbildung auch Calciumsulfat-Anhydrit (CaSO_4) den stabilen Bodenkörper bilden.

Die größten Salinarvorkommen der Erde wurden während des Perms gebildet. Hierzu gehören insbesondere die mächtigen Calciumsulfat-Ablagerungen des mitteleuropäischen Zechsteinbeckens, die vor ca. 240 Millionen Jahren entstanden und die in Deutschland vor allem auf den Norden beschränkt sind. Nach Süden hin

findet sich Naturanhydrit in den geologischen Formationen des Muschelkalkes, vor ca. 215 Millionen Jahren abgelagert sowie des Keupers, vor ca. 200 Millionen Jahren abgelagert.

Zu den natürlichen Begleitmineralien des Naturanhydrits zählen jene Sedimente, die während der Abscheidung aus dem Meer mit abgeschieden wurden, wie z. B. Kalkstein, Mergel, Ton, gelegentlich auch Sand, Bitumen oder Salze.

Für die Gewinnung des Naturanhydrits zur Fließestrichherstellung beschränkt sich der Abbau auf die reinsten Lagerstätten. Diese werden im Steinbruchbetrieb und untertägig abgebaut (Abbildung 5).

Die Veredelung des Naturanhydrits zu einem Calciumsulfat-Binder beinhaltet im Wesentlichen die Zerkleinerung und Feinvermahlung des Rohanhydrits aus dem Abbau (Abbildung 3). Die erforderlichen Anreger werden in Mörtelmischanlagen zugegeben, in denen der Fließestrich fertig konfektioniert wird.

2.2 Technisch erzeugte Calciumsulfate

Technisch erzeugte Calciumsulfate entstehen im Allgemeinen durch die Reaktion von Zwischen- und Endprodukten von Produktionsprozessen, z. B. Schwefeldioxid mit Calciumcarbonat (natürlicher gemahlener Kalkstein) oder Calciumhydroxid (Kalkhydrat) oder Schwefelsäure mit Flussspat.

Das so erzeugte Calciumsulfat fällt dabei in feucht-feinteiliger Form als Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder in stückiger, trockener Form als Calciumsulfat-Anhydrit (CaSO_4) an.

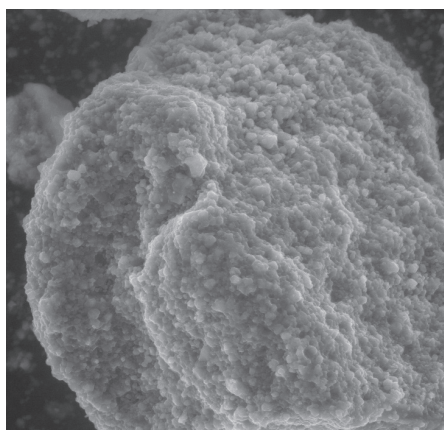
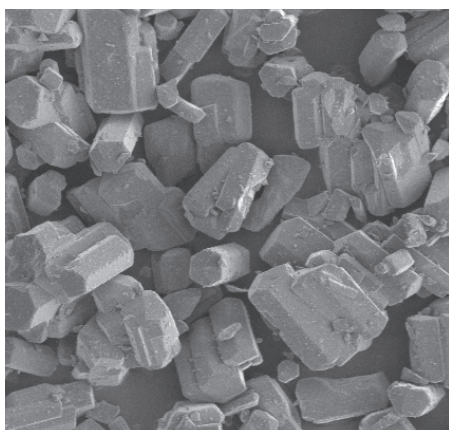


Abb. 4: REM-Aufnahme eines Alpha-Halbhydrats (links) und REM-Aufnahme eines synthetischen Anhydrits

2.2.1 REA-Gips

Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA-Gips) ist das feuchte, feinteilige und kristalline Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit hoher Reinheit. Es wird bei der nassen Rauchgasentschwefelung mit Kalk(stein)waschverfahren nach Oxidation mit Luft und anschließender Gipsaufbereitung gezielt gewonnen.

REA-Gips wird in Deutschland in mit Braun- und Steinkohle befeuerten Kraftwerken in sehr großen Mengen produziert [5].

Schematisch verläuft die REA-Gipsbildung wie in Abbildung 6 dargestellt.

In der anfallenden Form als Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) stellt der REA-Gips ein dem Naturgips vergleichbares Produkt dar, welches in speziellen Anlagen zu einem abbindefähigen Produkt calciniert wird.

REA-Gips wird von der Baustoffindustrie als Rohstoff für zahlreiche Baustoffprodukte verwendet.

Die Herstellung abbindefähiger Calciumsulfat-Binder für Fließestriche unter Verwendung von REA-Gips als Rohstoff erfordert spezielle Verfahren und Anlagen.

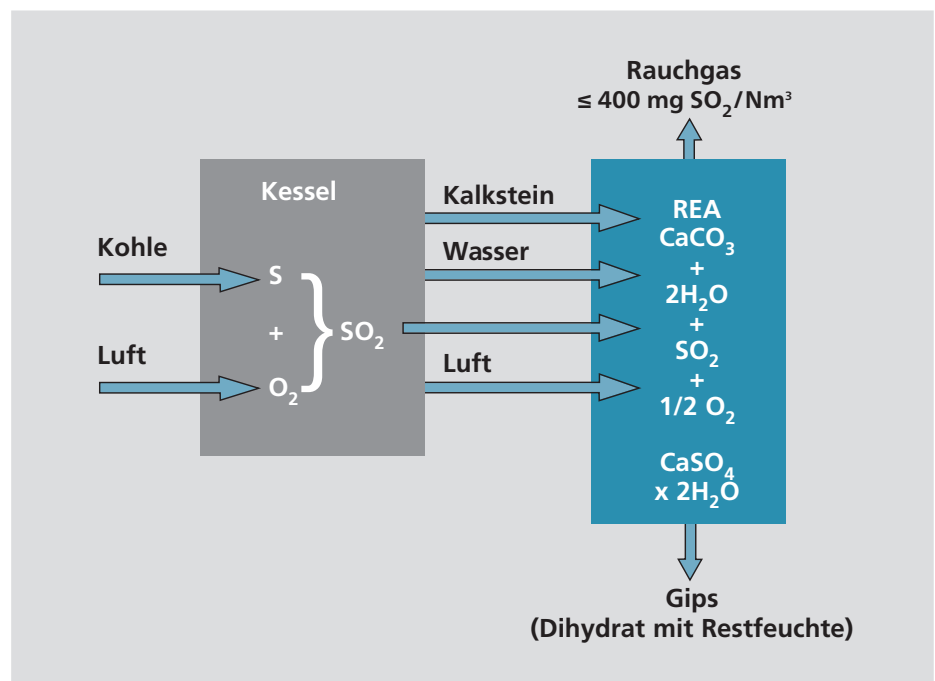


Abb. 6: Schematische Darstellung der REA-Gipsbildung in einem Kohlekraftwerk

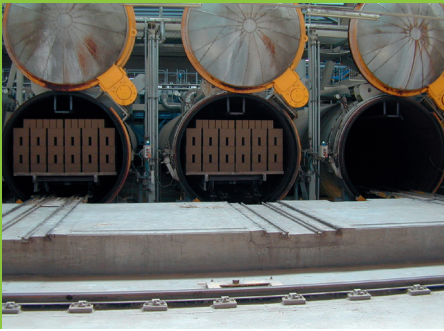
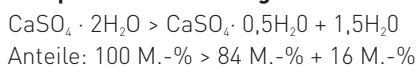


Abb. 7: Autoklaven zur Herstellung von Alpha-Halbhydrat

2.2.1.1 Alpha-Halbhydrat

Alpha-Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ist ein sehr reaktiver, hochfester Binder, der ohne Anreger innerhalb kurzer Zeit mit Wasser zu reagieren vermag. Anders als bei den Calciumsulfat-Bindern auf Anhydritbasis wird hier die Verarbeitungszeit durch Abbindeverzögerer geregelt. Die Herstellung von Alpha-Halbhydrat erfolgt nach folgendem Reaktionsschema:

Dampfdruckbehandlung



Dabei bedeutet:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = REA-Gips

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ = Alpha-Halbhydrat

$1,5\text{H}_2\text{O}$ = Restfeuchte, die verdampft wird

M.-% = Massenanteil in Prozent

In dem in Abbildung 8 beispielhaft beschriebenen Verfahren wird der feuchte, feinteilige REA-Gips über eine Aufbereitungsanlage geführt.

Danach werden Briketts geformt. Diese sind freistehend stapel- und transportierbar. Die Umkristallisation der REA-Gipsbriketts erfolgt in Autoklaven bei ca. 130 °C unter Druck (Abbildung 7). Nach vollständiger Umwandlung in Calciumsulfat-Halbhydrat wird die Restfeuchte durch Trocknung entfernt. Der pulverförmige Calciumsulfat-Binder ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) mit definierter Mahlfineinheit wird durch Brechen der Briketts und Feinmahlung hergestellt.

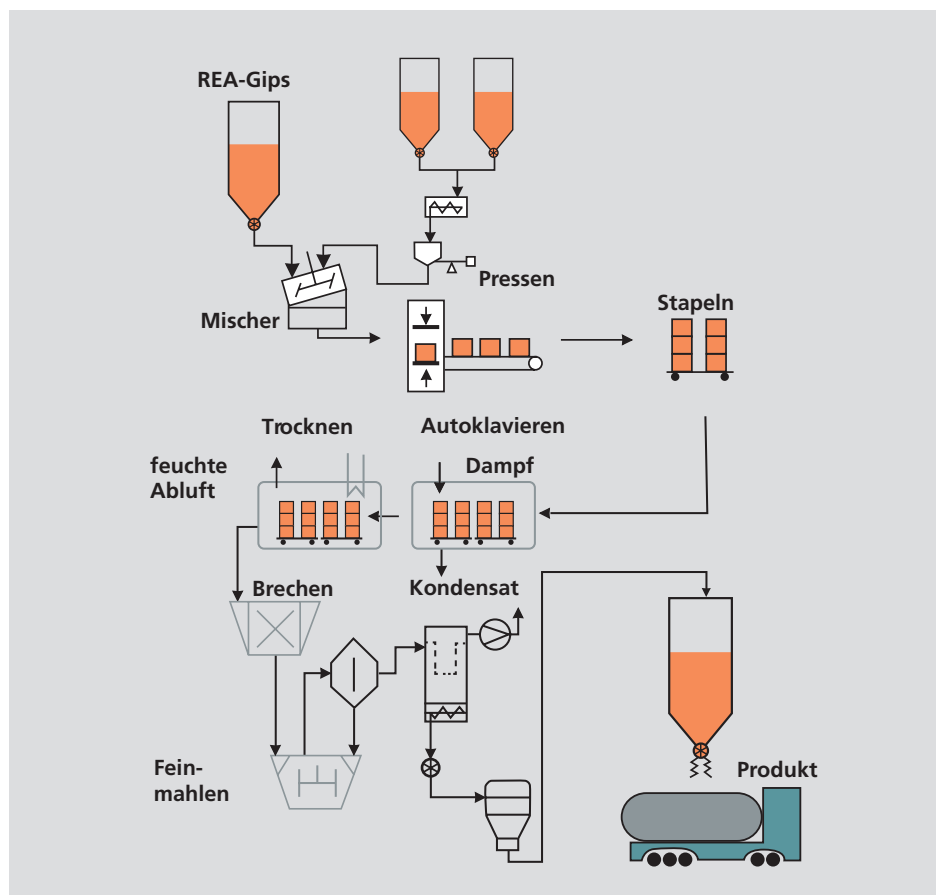


Abb. 8: Die Bildung von Calciumsulfat-Alpha-Halbhydrat aus REA-Gips

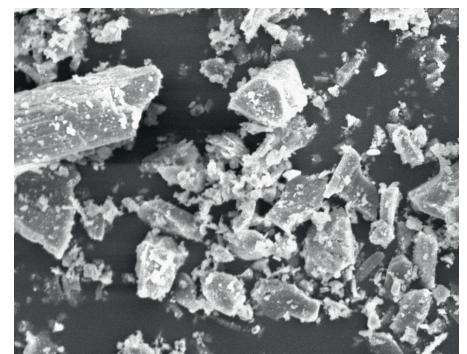
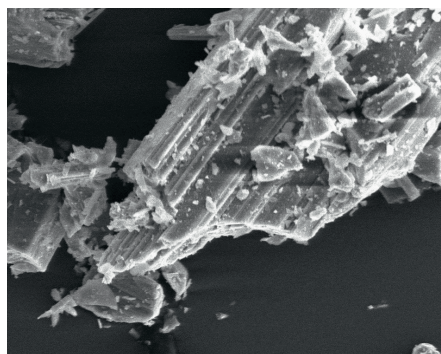


Abb. 9: REM-Aufnahmen von Alpha-Halbhydrat in einem handelsüblichen Fließestrich

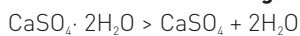


Abb. 10: Ausschnitt aus einer Produktionsanlage

2.2.1.2 Thermischer Anhydrit

Thermischer Anhydrit entsteht in einem Calcinierprozess, bei dem das Kristallwasser des REA-Gipses vollständig ausgetrieben wird und die Oberfläche des so gebildeten Anhydrits (CaSO_4) durch Versinterung auf einen günstigen Zugabewasserbedarf reduziert ist. Thermischer Anhydrit entsteht nach folgendem Reaktionsschema:

Thermische Behandlung



Anteile: 100 M.-% > 79 M.-% + 21 M.-%

Dabei bedeutet:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = REA-Gips

CaSO_4 = Thermischer Anhydrit

$2\text{H}_2\text{O}$ = verdampftes Kristallwasser

M.-% = Massenanteil in Prozent

In der Abbildung 11 wird beispielhaft die Herstellung von Thermischem Anhydrit schematisch beschrieben.

Vor dem Calcinierprozess wird der REA-Gips getrocknet. Danach gelangt er über ein Wärmeaustauschsystem in den eigentlichen Calcinator. In diesem wird dem REA-Gips das Kristallwasser bei ca. 800 °C vollständig entzogen.

Ein Kühlsystem kühlt das Calcinierprodukt auf eine Temperatur < 70 °C. Eine Mahlanlage stellt danach einen pulverförmigen Calciumsulfat-Binder mit definierter Mahlfeinheit her. Der erforderliche Anreger wird im Allgemeinen später in einem Mischwerk zudosiert und homogen vermischt.

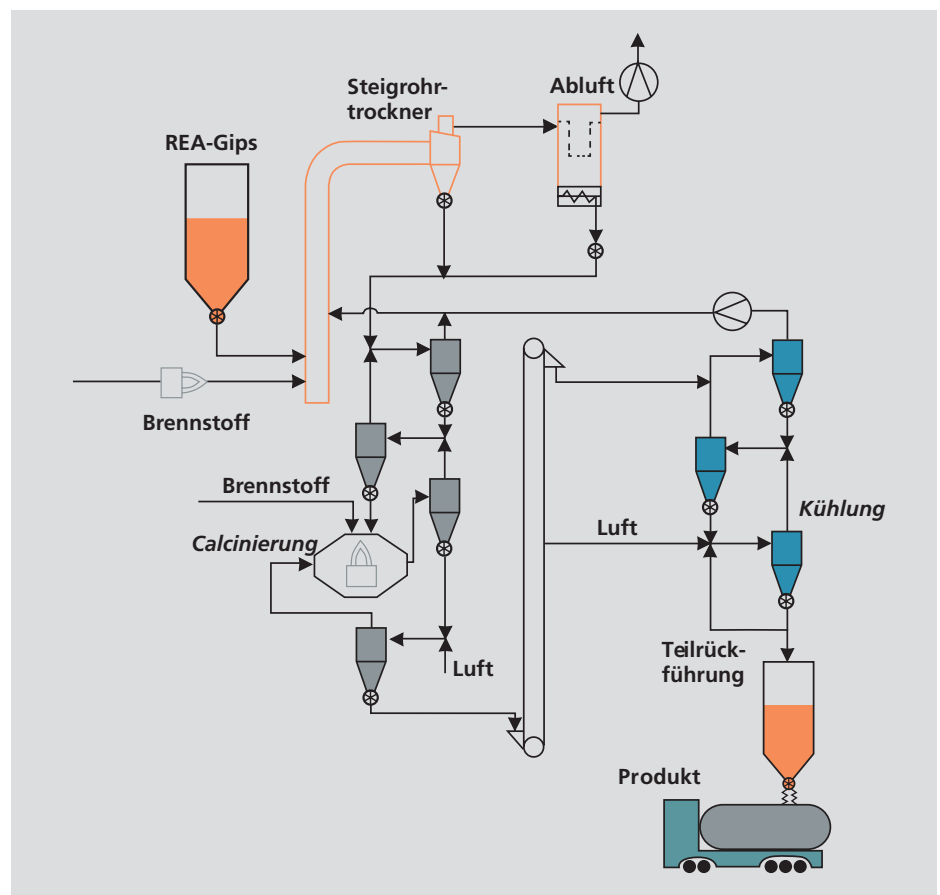


Abb. 11: Die Bildung von Thermischem Anhydrit aus REA-Gips



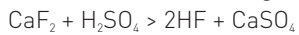
Abb. 12: Flussspat als Ausgangsstoff für Synthetischen Anhydrit

2.2.2 Synthetischer Anhydrit

Synthetischer Anhydrit entsteht als Koppelprodukt bei der Herstellung von Flusssäure. Ausgangsprodukte bei der Flusssäureherstellung sind Schwefelsäure und Flussspat, ein Mineral, dessen Farbgebung auch die spätere Farbe des Synthetischen Anhydrits beeinflusst (Abbildung 12).

Die Reaktion erfolgt bei 300 °C bis 600 °C in einem Drehrohrofen nach folgendem Reaktionsschema:

Thermische Behandlung



Anteile:

44 M.-% + 56 M.-% > 23 M.-% + 77 M.-%

Dabei bedeutet:

CaF_2	= Flussspat
H_2SO_4	= Schwefelsäure
HF	= Flusssäure
CaSO_4	= Anhydrit
M.-%	= Massenanteil in Prozent

Das Verfahrensbild zur Herstellung von Synthetischem Anhydrit ist beispielhaft in Abbildung 13 dargestellt.

Der in wasserfreier Form anfallende Synthetische Anhydrit wird mit Branntkalk oder Kalkhydrat neutralisiert. Anschließend wird das stückige Material gebrochen, nach Zugabe eines Anregers fein vermahlen und in Silos bevorratet.

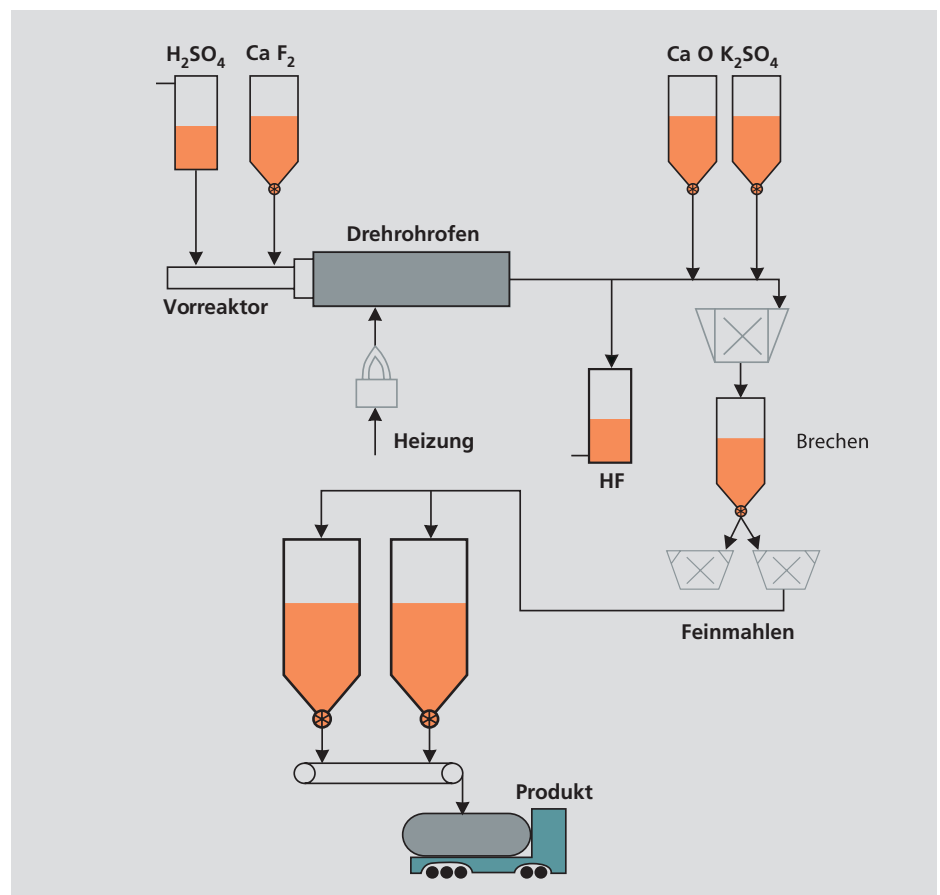


Abb.13: Bestandteile von Synthetischem Anhydrit bei der Herstellung von Flusssäure



Abb. 14: Gipskristalle

3 Die Bestandteile der Fließestriche auf Basis von Calciumsulfat

Die Bestandteile der Fließestriche untergliedern sich in

- Bindemittel
- Zusatzstoffe
- Zusatzmittel
- Zuschläge

Die Bindemittel enthalten Calciumsulfat in den beschriebenen unterschiedlichen Phasen, wie:

- Naturanhydrit
- Alpha-Halbhydrat
- Thermischer Anhydrit
- Synthetischer Anhydrit

Diese Calciumsulfat-Bindemittel werden allein oder in Abmischungen untereinander verwendet.

Die Bindemittel bilden zusammen mit Zusatzstoffen und Zusatzmitteln den Calciumsulfat-Binder.

Zusatzstoffe sind Zusätze, die der Hersteller dem Calciumsulfat-Binder oder der Mörtelmischung zur Beeinflussung der chemischen und/oder physikalischen Eigenschaften zusetzen kann. Beispielhaft hierfür stehen: Füllstoffe wie Kalksteinmehle, Puzzolane wie Trassmehl oder Flugasche.

Zusatzmittel sind anorganische oder organische Komponenten, die entweder bereits als Pulver dem Binder zugemischt sind oder erst beim Herstellen der Frischmörtelmischung zudosiert werden. Ihre Zugabemenge liegt im Allgemeinen unter 5 % bezogen auf den Binderanteil. Durch ihre chemische oder physikalische

Tabelle 1: Festigkeitsanforderungen für Calciumsulfat-Binder (CAB) und Calciumsulfat-Compositbinder (CAC)

Festigkeitsklasse¹	Minimalwert für die Biegezugfestigkeit β _{Bz} [N/mm²]		Minimalwert für die Druckfestigkeit β _D [N/mm²]	
	Prüfungsalter (in Tagen)			
	3	28	3	28
20	1,5	4,0	8,0	20,0
30	2,0	5,0	12,0	30,0
40	2,5	6,0	16,0	40,0

¹⁾ Das Binder/Zuschlagstoff-Verhältnis für die Binderprüfung beträgt 1:2

Wirkung, bzw. der Kombination aus beiden, können gezielt die Eigenschaften des Estrichmörtels eingestellt werden, wie z. B. Konsistenz, Verarbeitungszeit oder Erhärtungsverhalten. Zusatzmittel werden nach ihrer Hauptwirkung in Gruppen unterschieden. Typische Vertreter sind Anreger, z. B. Kaliumsulfat oder Portlandzement, Verzögerer auf Basis von Fruchtsäuren, Fließmittel aus Melamin- oder Naphthalinsulfonat oder Stabilisierer auf Basis synthetischer, fermentierter oder natürlicher Makropolymeren.

Die Anforderungen für Calciumsulfat-Binder sind in der europäischen Norm DIN EN 13454-1 [6] wie folgt definiert:

Calciumsulfat-Binder (CAB) enthalten mindestens 85 M.-% Calciumsulfat. Calciumsulfat-Compositbinder (CAC) enthalten mindestens 50 M.-%, jedoch weniger als 85 M.-% Calciumsulfat. Ihnen können Zusatzstoffe, z. B. Füller, Puzzolane, Pigmente oder Kunstharze beigegeben werden.

Der pH-Wert der Calciumsulfat-Binder CAB und Calciumsulfat-Compositbinder CAC mit Wasser angemischt ist $\geq 7,0$. Der

Versteifungsbeginn muss ≥ 30 Minuten das Versteifungsende ≤ 12 Stunden betragen. Die Festigkeiten der Bindemittel CAB und Compositbinder CAC müssen die in Tabelle 1 aufgeführten Anforderungen erfüllen.

Schwinden und Quellen von CAB und CAC liegen im Bereich $\leq 0,2$ mm/m.

Zuschläge (Gesteinskörnungen) sind mineralische Stoffe in ungebrochenem und/oder gebrochenem Zustand mit Kornverteilungen und Kornformen, die sich für die Herstellung von Fließestrich eignen. Weit verbreitet ist hier die Verwendung silikatischer Stoffe wie z. B. Quarzsande, karbonatischer Stoffe wie z. B. Kalksteinsplitt sowie sulfatischer Stoffe wie z. B. gebrochener Naturanhydrit.

Bewährt haben sich dabei – je nach Anwendungsfall – die Korngruppen 0/2 mm, 0/4 mm und 0/8 mm mit steigenden Sieblinien.

Der Zuschlag (die Gesteinskörnung) für Fließestriche sollte mindestens DIN EN 13139 [7] oder DIN EN 13055-1 [8] entsprechen.

Literatur

Alle Literaturangaben zu Normen, Merk- und Hinweisblättern sowie Fachinformationen beziehen sich auf das jeweils gültige Ausgabedatum.

(1) Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V.: „Gips Datenbuch“, Darmstadt 2009

(2) Wirsching, F.: „Gips“, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 12. Band, Weinheim 1976

(3) Beckert, J., Einbrodt, H. J. und Fischer, M.: „Vergleich von Naturgips und REA-Gips. Untersuchungen zur gesundheitlichen Beurteilung von Naturgips und REA-Gips aus Kohlekraftwerken im Hinblick auf deren Verwendung zur Herstellung von Baustoffen. Bericht und gutachterliche Stellungnahme“, VGB-Forschungstiftung, Essen und Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Darmstadt 1990

(4) Gottschalk, Peter-A.: „Gutachterliche Stellungnahme – Radionuklid-spezifische Analyse von Anhydrid-Proben“, Philipps-Universität-Marburg 1997

(5) VGB: „Verwertungskonzept für Rohstoffe aus Kohlekraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland – VGB-TW 702“, 1992

(6) DIN EN 13454-1 Calciumsulfat-Binder, Calciumsulfat-Compositbinder und Calciumsulfat-Werkmörtel für Estriche, Teil 1: Begriffe und Anforderungen

(7) DIN EN 13139 Gesteinskörnungen für Mörtel

(8) DIN EN 13055 Leichte Gesteinskörnungen

Merkblätter des Verbandes für Dämmsysteme, Putz und Mörtel e. V. (VDPM) und der Industriegruppe Estrichstoffe (IGE)

Die Rohstoffe für Calciumsulfat-Fließestriche

Calciumsulfat-Fließestriche – Hinweise für die Planung

Calciumsulfat-Fließestriche – Grundlagen, Eigenschaften und Anwendungen

Nr. 1 Calciumsulfat-Fließestriche in Feuchträumen

Nr. 2 Trocknung von Calciumsulfat-Fließestrichen

Nr. 3 Calciumsulfat-Fließestriche auf Fußbodenheizung

Nr. 4 Beurteilung und Behandlung der Oberflächen von Calciumsulfat-Fließestrichen

Nr. 5 Fugen in Calciumsulfat-Fließestrichen

Nr. 7 Calciumsulfat-Fließestriche für Sanierung, Renovierung und Modernisierung

Nr. 8 Leichtausgleichmörtel unter Fließestrichen

Nr. 9 Calciumsulfat-Fließestriche als Untergrund für großformatige Fliesen und Platten

Internetrecherche

Web-Adressen

www.pro-fliessestrich.de

Verband für Dämmsysteme, Putz und Mörtel e. V. (VDPM) und Industriegruppe Estrichstoffe (IGE) im Bundesverband der Gipsindustrie e. V.

www.vdpm.info

Verband für Dämmsysteme, Putz und Mörtel e. V. (VDPM)

www.gips.de

Bundesverband der Gipsindustrie e. V.

www.beb-online.de

Bundesverband Estrich und Belag e. V.

www.flaeichenheizung.de

Bundesverband Flächenheizungen und Flächenkühlungen e. V.

Herausgeber:

Verband für Dämmsysteme, Putz und Mörtel e. V. (VDPM)

Reinhardtstraße 14
D-10117 Berlin
Tel. +49 30 4036707-50
info@vdpm.info
www.vdpm.info



Industriegruppe Estrichstoffe (IGE) im Bundesverband der Gipsindustrie e. V.

Kochstraße 6-7
D-10969 Berlin
Tel. +49 30 31169822-0
info@gips.de
www.gips.de

