

Gipsrecycling – Entfernen von Siloxanen

Abstract: Gipskartonplatten sind in verschiedenen Branchen, insbesondere im Bauwesen, verbreitet. Hydrophobierte Varianten finden Einsatz in Feuchträumen wie Badezimmern, wobei Siloxane für wasserabweisende Eigenschaften dem Gips im Anmachwasser beigelegt werden. Eine Herausforderung im Recyclingverfahren alter Gipskartonplatten liegt in der Präsenz von Siloxanen. Aktuell werden diese Platten separat gesammelt und deponiert oder dem Recyclingprozess in geringen Mengen beigelegt. Siloxane agieren sowohl als Hydrophobierungsmittel als auch als Entschäumer und beeinträchtigen dadurch die Porenbildung des Recyclinggipses. Um auch hydrophobierte Gipskartonplatten recyceln zu können, müssten die Siloxane entfernt werden. Dafür werden zunächst einmal analytische Methoden benötigt, um Siloxane im Gips zu bestimmen, was sich aufgrund der Anwesenheit von Quarz (SiO_2) in Gipskartonplatten anspruchsvoll gestaltet, da eine reine Elementaranalytik auf Silicium kein eindeutiges Ergebnis liefert. Daher wurden unterschiedliche spezies- und phasenanalytische Verfahren getestet, jedoch eignete sich keine direkt zur Siloxanbestimmung, da die Si-Konzentrationen zu gering waren. Trotz der Herausforderungen wurden zwei Siloxanextraktionsansätze erforscht. Der Erfolg der Oxidation mit Natriumpersulfat konnte nicht bestimmt werden, während *n*-Heptan als Lösungsmittel die Anreicherung von Polymethylwasserstoffsiloxan zeigte, was mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Weitere Forschung ist erforderlich, um die Auswirkungen organischer Lösungsmittel auf den Recyclingprozess zu verstehen und eine Methode zu entwickeln, die die Siloxanbestimmung in quarzhaltigen Gipskartonplatten ermöglicht.

1 Einleitung

Der Beitrag widmet sich der umfassenden Analyse und Problematik des Minerals Gips (Calciumsulfatdihydrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), welches als Bindemittel Verwendung in Baustoffen findet. Deutschland beherbergt natürliche Gipsvorkommen, exemplarisch in Lüneburg oder Brandenburg. Gipsbaustoffe basieren auf Bindemitteln aus Calciumsulfatphasen, wobei der Gips durch Kochen oder Brennen im Nassbrennverfahren zu Anhydrit oder Halbhydrat weiterverarbeitet wird. Die kommerziell genutzten Gipsarten, Naturgips und REA-Gips (Rauchgasentschwefelungsgips), fungieren als gleichwertige Bindemittel. (Neroth und Vollenschaar 2011) Der Rückgang der REA-Gips-Produktion aufgrund des Kohleausstiegs bis 2038 erfordert alternative Versorgungswege, wobei die Substitution durch Recyclinggips (RC-Gips) als vielversprechender Ansatz betrachtet wird (VDPM und Bundesverband der Gipsindustrie e.V. 2020). Die Möglichkeit

der Gipsabfallnutzung durch Kalzinierung und Rehydratisierung zur Herstellung neuer Gipsprodukte erfordert reine Ausgangsstoffe. Die Forschungsfrage dieser Arbeit konzentriert sich darauf, wie Siloxane als Hydrophobiermittel aus Gipskartonplatten entfernt werden können, um ein effizientes Gipsrecycling zu ermöglichen. Durch die Erprobung und den Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung und Entfernung von Siloxanen in Gipskartonplatten soll die Basis für zukünftige Forschungsprojekte in diesem Bereich geschaffen werden. Die Hydrophobierung von Gipsplatten erfolgt mittels Siloxanen, insbesondere polymere Siloxane wie Polymethylwasserstoffsiloxan. Die Hydrophobierung erfolgt, um hydrophile Baustoffe wie Gips weniger benetzbar und wasserabweisend zu machen (Han et al. 2014).

2 Material und Methoden

2.1 Präparation

Für die Präparation wurden hydrophobierte und unbehandelte Gipsplattenstücke von Knauf AT verwendet. Die ummantelnde Kartonplatte wurde entfernt, da das Hydrophobiermittel nur im Gips enthalten war. Die Platten wurden auf 10 cm × 10 cm zugeschnitten, anschließend in kleinere Bruchstücke zerlegt und einige davon im Achatmörser zu Pulver gemahlen. Das Pulver wurde durch ein Kunststoffsieb mit 1 mm Maschenweite gesiebt, um die Partikelgröße an die im Recyclingprozess übliche Feinheit anzupassen. Durch das Sieben wurden kleine Papiereinheiten entfernt. Einzelne Platten wurden in dünnere Streifen geschnitten und in der Analyse am Rasterelektronenmikroskop verwendet.

2.2 Entfernen durch Oxidationsmittel

In den Oxidationsversuchen zur Beeinflussung des Polymethylwasserstoffsiloxans in Gipsproben wurden drei Versuchsreihen durchgeführt. Die Oxidation erfolgte mithilfe von Natriumpersulfat in wässriger Lösung. Das Natriumpersulfat (min. 99 % Reinheit) wurde in einem Verhältnis von ca. 1:25, 1:125 und 1:250 mit dem Siloxan im Gipspulver eingesetzt. Die Siloxan-Konzentration wurde auf Basis eines angenommenen Anteils von 1 Gew.-% Siloxan berechnet. Das Natriumpersulfat wurde in destilliertem Wasser gelöst und 5 g Gips wurden hinzugefügt. Die Probenentnahme erfolgte zu verschiedenen Zeitpunkten. Nach dem Versuch (30 min ≤ t ≤ 6 h) wurde die Probe filtriert (MN 615, d.h. 4 – 12 µm) und der Filterkuchen mit den Gipspartikeln getrocknet. Zusätzlich wurde eine Konzentration als Referenzsubstanz für die IR-Analyse in einem Rotationsverdampfer hergestellt.

2.3 Entfernen durch Lösungsmittel

Zusätzlich zur Oxidation wurde die Extraktion des Siloxans mittels n-Heptan (> 99 %, Carl Roth) als Lösungsmittel untersucht. Der Versuchsaufbau entspricht dem der Oxidationsversuche, wobei das Natriumpersulfat durch 10 ml n-Heptan ersetzt wurde. 5 g Gips wurden in 100 ml destilliertes Wasser gerührt, und nach Zugabe von n-Heptan wurde das Gemisch über Nacht bei 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in einen Scheidetrichter gegeben, wodurch sich aufgrund von Dichteunterschieden mehrere Phasen bildeten. Das Gipspulver setzte sich nicht vollständig ab, und Phasenübergänge wurden in der Analyse vernachlässigt. Vier Messreihen mit jeweils drei Proben wurden durchgeführt. Das Nutschverfahren wurde für die Trocknung und Aufbereitung der Proben verwendet, und die Ablagerungen auf den Filterpapieren wurden für Analysezwecke gesammelt.

2.4 Analytische Methoden

Die Rasterelektronenmikroskopie (samt EDX) wurde für alle untersuchten Gipsbruchstücke als auch Pulverproben verwendet. Zudem wurden die Infrarotspektroskopie, die Kernresonanzspektroskopie, die simultane thermische Analyse wie auch die Röntgendiffraktometrie wahlweise für die Pulverproben genutzt und dementsprechend präpariert. Generell ist das Ziel der analytischen Methoden die Gipsproben untereinander (hydrophobiert / nicht hydrophobiert) sowie Siloxan und Quarz zu unterscheiden. Zudem wurden die ursprünglichen Proben mit den Proben nach den Versuchen verglichen.

3 Ergebnisse

3.1 Nicht hydrophobierte und hydrophobierte Gipsplatten

Die REM- und EDX-Analysen zeigen, dass das unbehandelte Gipsbruchstück Sauerstoff, Schwefel, Calcium und Kohlenstoff enthält, während die hydrophobierte Probe zusätzlich Silicium und Aluminium aufweist. Das Gipspulver der unbehandelten Probe variiert leicht, enthält aber auch Silicium. Die REM-Aufnahmen zeigen poröses Material mit nadelartigen Kristallen, wobei hydrophobierte und unbehandelte Proben schwer zu unterscheiden sind. Aufladungseffekte konnten durch das Sputtern mit Platin ausgeglichen werden. Das hydrophobierte Gipsprodukt weist höhere Si-Werte auf, wobei der Ursprung von Silicium nicht eindeutig bestimmbar ist. Verunreinigungen und Kohlenstoffeintrag wurden festgestellt, welche teilweise auf den Probenträgerkopf und Papierfasern zurückzuführen sind. Das am REM / EDX diffus gemessene Si kann als Siloxan und konzentrierte Stellen als Quarz interpretiert werden. Die ^{29}Si -NMR- und FTIR-Messungen zeigten aufgrund der geringen Si-Konzentration kein Signal für Si bzw. Si-O oder Si-C-Bindungen. Die STA zeigte die Freisetzung von CO_2 und H_2O , wobei eine Zuordnung zu einer möglichen Zersetzung des Siloxans nicht möglich war. Die XRD zeigte die Anwesenheit von Quarz nur in der hydrophobierten Probe, was den Nachweis der Siloxane zusätzlich erschwert.

3.2 Oxidation

Die Ergebnisse lassen keine Aussage darüber zu, ob das Siloxan durch Natriumpersulfat oxidiert wurde, da Siloxane mit den genutzten Methoden weder vor noch nach dem Versuch messbar waren und sich der Si-Gehalt bei einer Oxidation der Siloxane nicht ändern sollte.

3.3 Lösungsmittel

Der Versuch der Entfernung des Polymethylwasserstoffsiloxans mit n-Heptan war erfolgreich. Der Scheidetrichter zeigte nach kurzer Zeit deutliche Schichten: abgesetztes Gipspulver (d), eine wässrige Gips suspension (c), eine transparente Lösung (b) und aufschwimmendes Gipspulver (a). REM/EDX-Analyse wurden für die unterste Phase (d) 0,1 Atomprozent Si und in der obersten Phase (a) 0,9 Atomprozent detektiert, welches für die Abwanderung des Siloxans in das Lösungsmittel n-Heptan spricht.



Abbildung 1 Si-Gehalte nach Lösungsmittel-Versuch

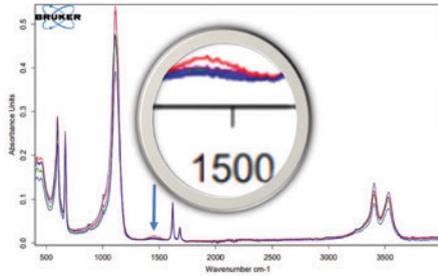


Abbildung 2 IR-Spektrum nach Lösungsmittel-Versuch

In den IR-Spektren der Proben aus den verschiedenen Phasen zeigt sich im Wellenzahlenbereich von 1500 cm^{-1} eine Abweichung. Die Probe (a), also der aufschwimmende, mit Heptan getränkte Gips, weist einen flach verlaufenden Peak bei etwa $1400 - 1500\text{ cm}^{-1}$ auf, wo gemäß der Referenzmessung einer Silikonölemission das Siloxan mit starkem Si-CH_3 -Signal erwartet wird. Die Probe (d), also der abgesunkene, inzwischen Heptan-freie Gips, zeigt diesen Peak nicht. Dies kann so interpretiert werden, dass das Heptan den suspendierten Gips infiltriert und dort das Siloxan gelöst hat. Beim Aufstieg des leichteren Heptans hat dieses einige Gipspartikel mitgerissen, die sich nun in der Probe (a) finden. Aufgrund des hohen Heptangehalts dieser Partikel ist auch der Siloxangehalt erhöht. Aus anderen Gipspartikeln ist das Heptan hingegen nach der Infiltration wieder ausgewaschen worden, sodass diese – nun mit geringeren Siloxankonzentrationen – auf den Boden des Reaktors absanken.

4 Zusammenfassung

In dem vorliegenden Beitrag wurde die Herausforderung des Recyclings hydrophobierter Gipskartonplatten, insbesondere mit Polymethylwasserstoffsiloxan, untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Siloxane durch Einsatz von n-Heptan aus Gips entfernt werden können. Weitere Forschung ist notwendig, um die Abtrennung des Heptans aus dem behandelten Gips und die Auswirkungen etwaiger Heptanreste auf die Qualität des RC-Gipses zu verstehen.

Danksagung

Vielen Dank der Firma KNAUF für die Bereitstellung der Proben.

Literatur/Quellen

- Auras, Michael (2010): Der Werkstoff Gips. Online verfügbar unter <https://journals.uni-heidelberg.de/index.php/icomoshefte/article/download/20443/14229>.
- Han, Z.; Fina, A.; Camino, G. (2014): Chapter 12 - Organosilicon Compounds as Polymer Fire Retardants. In: Constantine D. Papaspyrides und Pantelis Kiliaris (Hg.): Polymer green flame retardants. A comprehensive guide to additives and their applications. Burlington: Elsevier Science, S. 389–418. Online verfügbar unter <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444538086000123>.
- Neroth, Günter; Vollenschaar, Dieter (Hg.) (2011): Wendehorst Baustoffkunde. Wiesbaden: Vieweg+Teubner
- VDPM - Verband für Dämmsysteme, Putz und Mörtel e.V. und GIPs - Bundesverband der Gipsindustrie e.V. (2020): Rohstoffversorgung mit Gips muss schon jetzt gesichert werden! Hanning, Antje; Ortleb, Holger. Online verfügbar unter <https://www.vdpm.info/2020/rohstoffversorgung-mit-gips-muss-schon-jetzt-gesichert-werden/>, zuletzt geprüft am 14.05.2023

Kontakt

Prof. Dr. Daniel Vollprecht

Universität / Institution: Universität Augsburg

Tel.-Nr. +49 821 598 69130

E-Mail: daniel.vollprecht@uni-a.de

Homepage: <https://www.uni-augsburg.de/de/fakultaet/mntf/mrm/prof/reseng/>