

Duwe, Christian; Schnell, Alexander; Rübner, Katrin

Recycling-Baustoffe aus Shredder-Sanden

Einleitung

Bei der Aufbereitung von Rückständen aus der Zerkleinerung von Altfahrzeugen, weißer Ware und Mischschrotten, wie zum Beispiel durch das patentierte VW-SiCon-Verfahren [1, 2], fallen sogenannte Shredder-Sande an. Es handelt sich dabei um heterogene Gemische mit Korngrößen unter 5 mm. Bislang werden diese Shredder-Sande als inerter Reststoff im Bergeversatz verfüllt. Durch die Novellierungen im Kreislauf-Wirtschaftsgesetz ist fraglich, ob dieser Verwertungsweg in Zukunft noch als Recycling gewertet werden wird. So müssen sich Produkthersteller und Verwerter nun auch mit diesem Stoffstrom auseinandersetzen, um die für die Eingangsstoffe definierten Recyclingquoten erfüllen zu können. Dazu müssen neue Strategien zur Aufbereitung und Verwertung entwickelt werden, um aus dem heterogenen Stoffgemisch aus mineralischen, metallischen und organischen Bestandteilen wieder nutzbare Fraktionen zu erzeugen. Eine vereinfachte Darstellung des patentierten VW-SiCon-Verfahrens stellt Abbildung 1 dar.

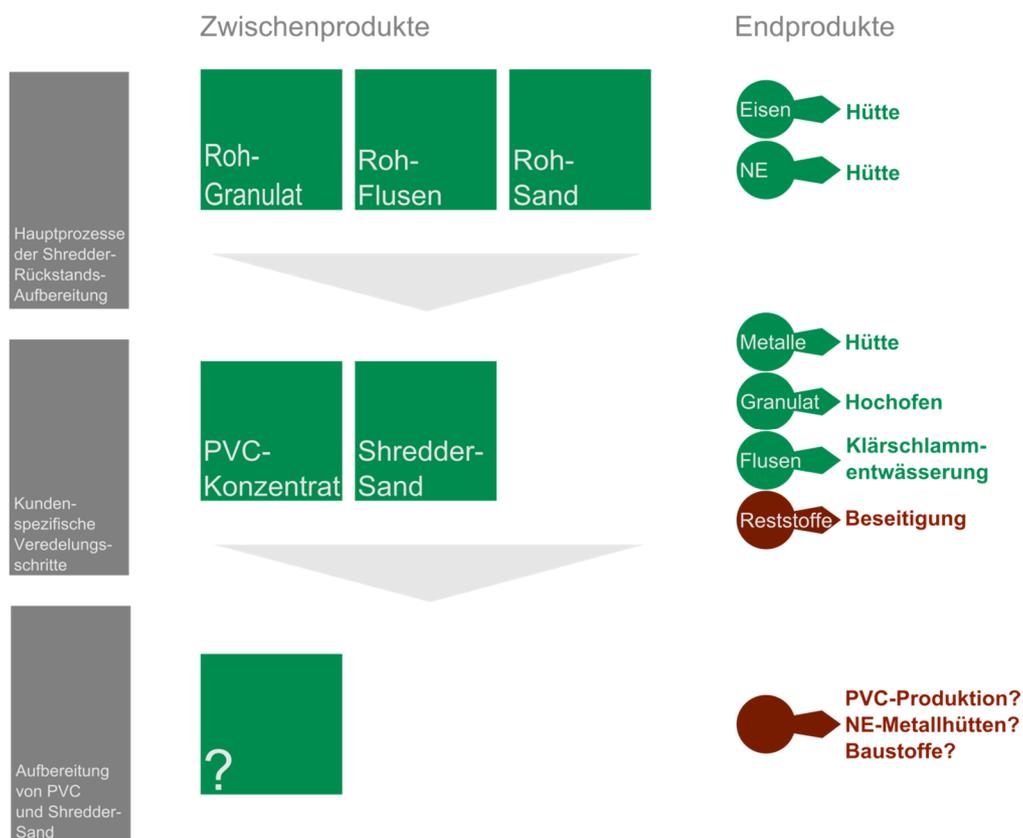


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des VW-SiCon-Verfahrens

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes „Shredder-Sand“ (FKZ: 033R001) der Projektpartner Volkswagen AG, SiCon GmbH, Recylex GmbH und dem Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) der Technischen Universität Clausthal wurde ein mögliches Aufbereitungsverfahren von feinkörnigen Shredder-Sanden (Korngrößen < 1 mm) aus dem VW-SiCon-Verfahren entwickelt. Dabei konnte ein Verfahrensweg entwickelt werden, der neben anderen Produktströmen auch einen mineralischen bzw. silikatischen Stoffstrom abtrennt, der weiteres Verwertungspotential aufweist. Durch die Zusammenarbeit des IFAD mit der Arbeitsgruppe Recycling der Professur Werkstoffe des Bauens am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar und dem Fachbereich Baustofftechnologie der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung konnte eine innovative und hochwertige Einsatzroute für die mineralische Fraktion aus Shredder-Sanden identifiziert werden, die ein neuartiges Verfahren zur Erzeugung von Blähgranulaten aus heterogenen feinkörnigen Bau- und Abbruchabfällen nutzt.

Untersuchungsgegenstand

Aus der Zusammenarbeit mit der SiCon GmbH und den in diesem Zusammenhang eingebrachten Erfahrungen aus der Arbeit mit den Materialien am Belgian Scrap Terminal konnte empirisch eine Shredder-Input-Zusammensetzung ermittelt werden, aus dem ein Shredder-Sand erzeugt werden konnte, der in seiner Zusammensetzung einem durchschnittlichen Jahresmittel gerecht wird. Der Input-Mix setzt sich aus 20 M.-% Altfahrzeuge (End of Life Vehicle: ELV) und 80 M.-% sonstigen Schrotten (72 M.-% Mischschrott und 8 M.-% weiße Ware) zusammen. Die Hauptelemente des daraus erzeugten Shredder-Sandes sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Hauptbestandteile einer Shredder-Sand-Probe aus einem Standard-Input-Mix (20 M.-% ELV, 72 M.-% Mischschrott und 8 M.-% weiße Ware)

Stoff	Anteil in M.-%
Eisen	25
Silizium	13
Kohlenstoff	11
Aluminium	1,5
Zink	1,1
Kupfer	0,6
Blei	0,15

Das so erzeugte Vormaterial wurde für die Untersuchungen bei 1 mm abgesiebt und der Sieb-Rückstand verworfen. Die Vorversuche zeigten, dass sowohl rund

60 % der Wertstoffe als auch rund 65 % der gesamten Masse im Korngrößenbereich < 1 mm zu finden sind. Der Sieb-Durchgang stellt den zu untersuchenden Shredder-Sand < 1 mm dar.

Aufbereitungsverfahren

Unter Berücksichtigung der Voruntersuchungen [3, 4] wurde eine Verfahrensführung entwickelt, die aus dem Shredder-Sand < 1 mm kaskadisch organische, mineralische und metallhaltige Bestandteile ausschleust. Es wurde dabei festgestellt, dass ein frühzeitiges Entfernen der im Material enthaltenen organischen Bestandteile eine verbesserte Aufbereitung ermöglicht. Im ersten Schritt wurde so eine pneumatische Flotation zur Abtrennung textiler Anteile entwickelt. Um den Verlust feinstkörniger Wertstoffe aus dem Flotat zu minimieren, wird das Flotat in einer nassen Stufe gesiebt. Der Siebrückstand stellt eine Metall abgereicherte, organische Fraktion dar, der Siebdurchgang besteht hauptsächlich aus metallischen und mineralischen Anteilen und wird wieder mit dem Flotationsrückstand vereinigt. Dieser vereinigte Materialstrom wird im Anschluss auf einem Nass-Trenntisch von verbliebenen organischen Bestandteilen befreit, die hauptsächlich aus Lack-, Holz-, und anderen größeren Partikeln bestehen und als Leichtgut vom Tisch abgetragen werden. Das verbleibende Schwergut wird im nächsten Schritt mehrstufig von magnetischen Bestandteilen befreit, wodurch als Produkt ein hüttengängiges Eisen-Konzentrat entsteht.

Die unmagnetische Fraktion, eine Mischung aus mineralischen und metallischen Bestandteilen wird im Anschluss durch eine walzende Mahlung beansprucht, wodurch sich durch die unterschiedlichen Materialcharakteristiken eine durch Siebung abtrennbare Kupfer-Fraktion erzeugen lässt. Durch den duktilen Charakter metallischer Bestandteile werden diese zunächst ausgewälzt und in ihrer Grundfläche vergrößert, wohingegen die mineralischen Bestandteile durch den spröden Charakter durch die mechanische Beanspruchung zerkleinert werden. Bereits in dieser Stufe wurden Produktspezifikationen identifiziert, die eine weitere Behandlung der mineralischen Fraktion mit dem in der Entwicklung befindlichen Verfahren zur Herstellung von leichter Gesteinskörnung durch thermische Porosierung zulässt. So wurde ein Material erzeugt, dass als Siebdurchlauf bei einem Siebschnitt von $100 \mu\text{m}$ anfällt. Durch den hohen Gehalt an Metallen war dieses Material allerdings nicht direkt als Input für die Herstellung von leichter Gesteinskörnung einsetzbar.

Im letzten Schritt des Aufbereitungsverfahrens wurde eine Laugung des Materials untersucht, die neben der Abreicherung von metallischen Bestandteilen aus der mineralischen Phase auch die Rückgewinnung der in der Lauge gelösten Metalle ermöglicht. Sowohl die Laugung als auch die Rückgewinnung der Metalle

sind durch eine salzsaure Laugung bei 90 °C, eine anschließende Fest-Flüssig-trennung und eine Neutralisationsfällung aus der salzsauren Lösung mittels Natronlauge (NaOH) technisch darstellbar.

Für die Summe des Shredder-Sandes < 1 mm wurde ein technisch umsetzbares Verfahren entwickelt, das die unterschiedlichen Bestandteile des Input-Stoffstrom in sechs Fraktionen aufkonzentriert. Die genauen Anteile sind in Abbildung 2 dargestellt. Neben zwei Fraktion aus organischen Bestandteilen, die einer energetischen Verwertung zugeführt werden könnten und zwei direkt verwertbarer Metall-Fraktionen, könnten so zwei Fraktionen erzeugt werden, für deren anschließenden Einsatz zunächst keine Lösungen vorhanden waren. Mit einem Massenanteil von rund 35 M.-% stellt dabei die Fraktion des mineralischen Konzentrats den größten Teilstoffstrom aus dem beschriebenen Aufbereitungsverfahren von Shredder-Sanden < 1 mm dar. Durch die vernetzte Arbeit der TU Clausthal, der BU Weimar und der BAM Berlin konnte ein innovativer Weg für eine mögliche weiterführende Verwertungsrouten des mineralischen Konzentrats aufgezeigt werden.

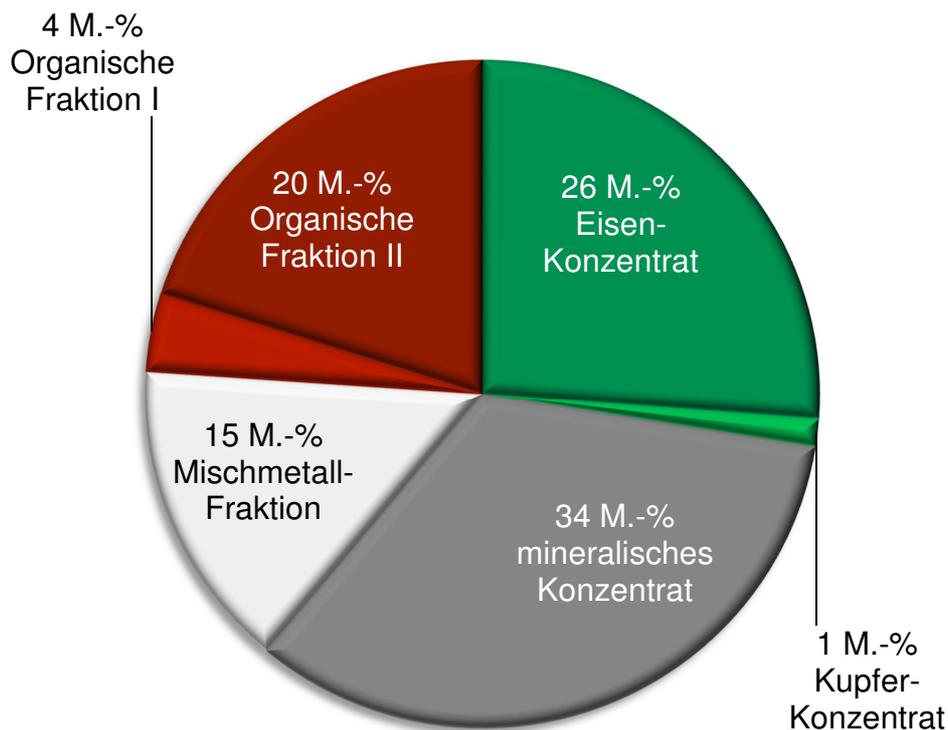


Abbildung 2: Anteile der nach dem neu entwickelten Aufbereitungsverfahrens erzeugbaren Materialfraktionen bezogen auf den Input aus Shredder-Sand < 1 mm

Chemisch-analytische Voruntersuchungen

Um die gelaugte mineralische Fraktion des Shredder-Sands im Hinblick auf die Verwendung als RC-Baustoff und insbesondere auf einen Einsatz als blähfähiges Material einordnen zu können, wurde zuerst ihre umweltanalytische und chemische Zusammensetzung untersucht. Dazu erfolgte eine Analyse der Schwermetalle im Feststoff mittels ICP-OES nach einem Königswasseraufschluss. Die wässrigen Eluate wurden mittels Schüttelversuch nach dem DEV-S4-Verfahren mit einem Verhältnis von Wasser zu Feststoff von 10:1 l/kg hergestellt. In den Eluaten wurden die Sulfat- und Schwermetallgehalte mittels ICP-OES und der Chloridgehalt mittels Ionenchromatografie ermittelt. Die chemische Vollanalyse der Hauptbestandteile erfolgte ebenfalls mittels ICP-OES an einer Lösung nach einem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ -Totalaufschluss in einem Mikrowellensystem. Der Chloridgehalt wurde mit potentiometrischer Titration nach einem salpetersauren Aufschluss ermittelt. Der Glühverlust wurde gravimetrisch nach dem Glühen der Probe unter Stickstoffatmosphäre bei 950 ± 25 °C bestimmt.

Die Ergebnisse der Umweltverträglichkeitsanalysen zu den Schwermetall- und Salzgehalten der mineralischen Fraktion sind in Tabelle 2 für den Feststoff und in Tabelle 3 für das wässrige Eluat zusammengestellt. Zur Bewertung sind den Ergebnissen die derzeit zu verwendenden Grenzwerte der LAGA M 20 gegenübergestellt [5-7]. Für eine Zulassung von Materialien aus Recycling-Stoffen gelten in Deutschland verschiedene gesetzliche Regelungen zur Bewertung der Umweltverträglichkeit. Für eine Zulassung von Bauprodukten, zu denen u.a. Gesteinskörnungen als Betonausgangsstoffe gehören, durch das Deutsche Institut für Bautechnik, gelten die Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser [5]. Diese beziehen sich bei der Beurteilung der Stoffgehalte im Eluat gegenwärtig auf die Zuordnungswerte Z 2 der jeweiligen abfallspezifischen technischen Regeln in der LAGA-Mitteilung M 20 [6]. Für die Stoffgehalte im Feststoff müssen noch bundeseinheitliche Zuordnungswerte als Obergrenze für den Abfalleinsatz in Produkten festgelegt werden, die sicherstellen sollen, dass es zu keiner Schadstoffanreicherung im Wertstoffkreislauf kommt. Solange diese noch nicht vorliegen, erfolgen derzeit Einzelfallprüfungen durch den DIBt-Sachverständigenausschuss "Gesundheits- und Umweltschutz", dabei werden unter anderem Werte der Eckpunkte der LAGA [7] herangezogen. Mit Ausnahme des sauren pH-Werts liegen die Gehalte der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands unterhalb der Grenzwerte für den Feststoff und das Eluat. Der pH-Wert kann aber durch Anpassungen im ursprünglichen Prozess in den notwendigen Bereich erhöht werden. Wie sich die pH-Wert-Änderung auf den Blähprozess auswirkt muss gegebenenfalls in Versuchen ermittelt werden.

Tabelle 2: Schwermetallgehalte im Feststoff der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands nach Königswasseraufschluss

Bestandteil in mg/kg	Mineralische Fraktion	Grenzwert ¹
As	16,2	150
Pb	634,5	700
Cd	6,0	10
Crges	280,2	600
Cu	81,4	400
Ni	126,3	500
V	17,9	
Zn	229,4	1500

Tabelle 3: Schwermetall- und Salzgehalte im wässrigen Eluat der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands (Schüttteleuat, Wasser/Feststoff = 10 : 1 l/kg)

Bestandteil und Einheit	Mineralische Fraktion	Grenzwert ²
pH	4,50	7-12,5
Leitfähigkeit $\mu\text{S/cm}$	114,4	3000
TOC mg/l	8,3	
Cl- mg/l	15,4	150
SO ₄ ²⁻ mg/l	14,3	600
As $\mu\text{g/l}$	5,35	50
Pb $\mu\text{g/l}$	8,14	100
Cd $\mu\text{g/l}$	3,30	5
Crges $\mu\text{g/l}$	1,31	100
Cu $\mu\text{g/l}$	6,46	200
Ni $\mu\text{g/l}$	14,79	100
V $\mu\text{g/l}$	1,20	
Zn $\mu\text{g/l}$	256,10	400

Des Weiteren wurde experimentell geprüft, ob das mineralische Konzentrat des Shredder-Sands zur Erzeugung einer leichten Gesteinskörnung nach dem im BMBF-Forschungsprojektes „Aufbaukörnung“ (FKZ 033R015) entwickelten Ver-

¹ Grenzwerte für Feststoffe nach EP der LAGA M 20, August 2004 für den Abfalleinsatz in Produkten [5, 7]

² Grenzwerte für Eluate nach LAGA M 20 für Zuordnungsklasse Z2 für RC-Baustoffe [5, 6] (auch nach DIN 4226-100 [8])

fahren verwendet werden kann. Vergleichsgrößen waren dabei sowohl die Zusammensetzung von blähfähigen Tonen, als auch die Zusammensetzung von Mauerwerkbruch, wie er zur Herstellung der Aufbaukörnungen eingesetzt wurde. Dabei entscheidend ist das Verhältnis der Hauptkomponenten Al_2O_3 - SiO_2 -Flussmittel ($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) des Inputmaterials. Die stoffliche Zusammensetzung der mineralischen Fraktion aus Shredder-Sanden ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Zusammensetzung einer gelaugten mineralischen Fraktion aus Shredder-Sand (Werte glühverlustfrei)

Element	Angegeben als	Anteil in M.-%
Silizium	SiO_2	72,08
Aluminium	Al_2O_3	4,06
Eisen	Fe_2O_3	10,75
Titan	TiO_2	1,18
Calcium	CaO	3,75
Magnesium	MgO	1,68
Natrium	Na_2O	4,67
Kalium	K_2O	1,00
Sulfat	SO_3	0,55
Chlorid	Cl^-	0,05
Glühverlust	GlV	4,70
Kohlenstoff	CO_2	4,05

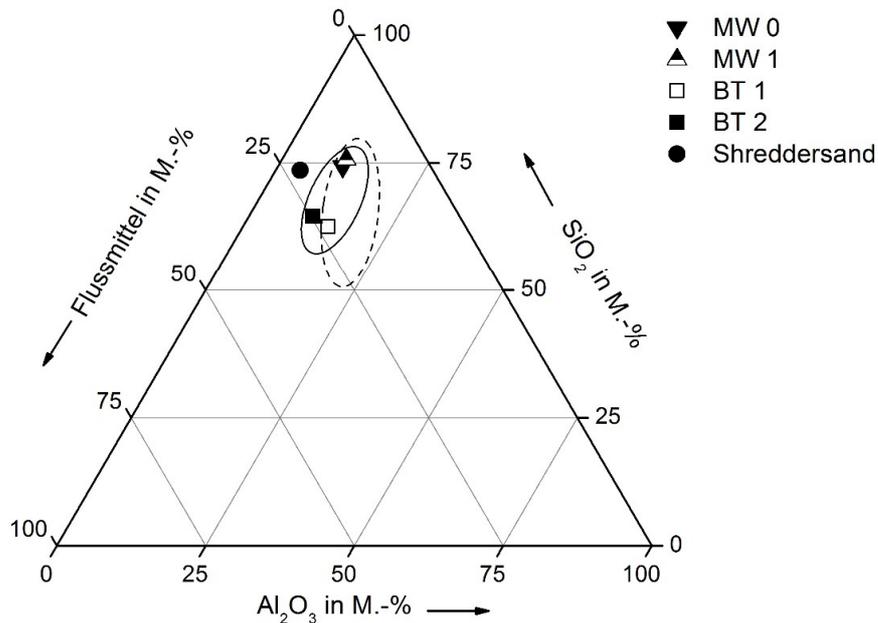


Abbildung 3: Chemische Zusammensetzung der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands (Shreddersand) im Vergleich zu der von Mauerwerkbruch (MW) und kommerziellem Blähton (BT) sowie zu den in etwa markierten Bereichen für blähfähige Tonrohstoffe nach Riley [9] (gestrichelte Linie) und Wilson [10] (durchgängige Linie) im Dreistoffsystem Al_2O_3 - SiO_2 -Flussmittel

Die Einordnung in das für blähfähige Materialien entscheidende Dreistoffsystem Al_2O_3 - SiO_2 -Flussmittel ist in Abbildung 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die mineralische Fraktion ohne weitere Zugabe von Stoffen oder weitere Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung bereits sehr nah an dem durch Wilson postulierten Bereich für blähfähige Tonrohstoffe heranreicht. Auch die bereits erfolgreich getesteten Mauerwerkbrüche und Blähtone liegen in diesem Bereich.

Thermische Porosierung

Die mineralische Fraktion aus Shredder-Sand wurde im weiteren Verlauf im Hinblick auf ihre Eignung zur Herstellung thermisch porosierter Leichtgranulate untersucht. Das Verfahren beruht auf dem Prinzip der Herstellung von Blähton. Ein feinkörniges Ausgangsmaterial wird unter Wasserzugabe mittels Granulierteller oder -mischer granuliert und anschließend in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von 1100 und 1200 °C gebrannt. In diesem Temperaturbereich führt die Viskosität des Materials in Verbindung mit freigesetzten Gasen zu einem Aufblähen der Granulate, die nach erfolgter Abkühlung erhärten.

Um das Material granulieren und thermisch porosieren zu können, müssen neben der chemischen Zusammensetzung auch Voraussetzungen an die Korngröße erfüllt werden. So muss das Material möglichst eine Korngröße von < 100 bis 150 µm aufweisen. Ebenso erweist sich ein multimodaler Verlauf der Partikelgrößenverteilung als günstig. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung. Das Material ist aus Sicht dieser Ergebnisse gut für die der Porosierung vorgeschalteten Granulierung geeignet. Es müssen keine weiteren Korngrößenanpassungen erfolgen.

Tabelle 5: Korngrößenbestimmung der gelaugten mineralischen Fraktion aus Shredder-Sand

Messwert	Korngröße in µm
Mittelwert	57,8
Medianwert	51,6
Maximum	80,1
10 % Durchgang	7,7
90 % Durchgang	116,6

Diese Ergebnisse konnten im Rahmen von Granuliersversuchen bestätigt werden. Die Granulierung erfolgte dabei unter Zugabe von 3 % SiC-Pulver. Der Mischung wurden etwa 20 % Wasser zugegeben. Nach dem Granuliertvorgang und einer Trocknung konnten die Grüngranulate abgeseibt werden. Es wurde festgestellt, dass sich das Material ohne Zugabe eines zusätzlichen Bindemittels für die Herstellung stabiler Grüngranulate der Korngruppe 1/4 mm, die für Brennversuche im Labordrehrohröfen eingesetzt wurden, eignet.

Vor den eigentlichen Brennversuchen mit den Granulaten wurde das Sinter- und Schmelzverhalten der mineralische Fraktion aus Shredder-Sand mittels Heitzschmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich das erste Sinterintervall des Materials von etwa 750 °C bis 950 °C erstreckt. Ein zweites Sinterintervall wurde im Temperaturbereich von 1000 °C bis 1180 °C ermittelt. Der Erweichungsbeginn liegt bei 1200 °C und damit im Vergleich zu Blähtonen bei um etwa 100 K geringeren Temperaturen.

Bei den Brennversuchen konnte bestätigt werden, dass vergleichsweise geringe Brenntemperaturen zur Porosierung der Granulate ausreichen. Die Herstellung der Granulate erfolgte bei etwa 1050 °C. Dieser Abschätzung zufolge könnte also der Energiebedarf bei der Herstellung von leichten Gesteinskörnungen aus der mineralischen Fraktion von Shredder-Sanden im Vergleich zu dem

Energiebedarf der Herstellung aus klassischen Blättonen um 10 % verringert sein.

Die geblähten Granulate wurden nach dem Brand in die Korngruppen 2/4 und 4/8 mm fraktioniert. Die Einzelkornfestigkeit wurde an 20 Granulaten dieser Korngruppen mittels Tablettenprüfgerät ermittelt. Die Rohdichte wurde mit einem Feststoffpyknometer bestimmt. Die Ergebnisse ergeben Kornfestigkeiten zwischen 2 und 5 MPa und Rohdichten von 830 bis 870 kg/m³. Damit würden die aus der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands hergestellten Blähgranulate den Anforderungen an eine leichte Gesteinskörnung für Beton genügen.

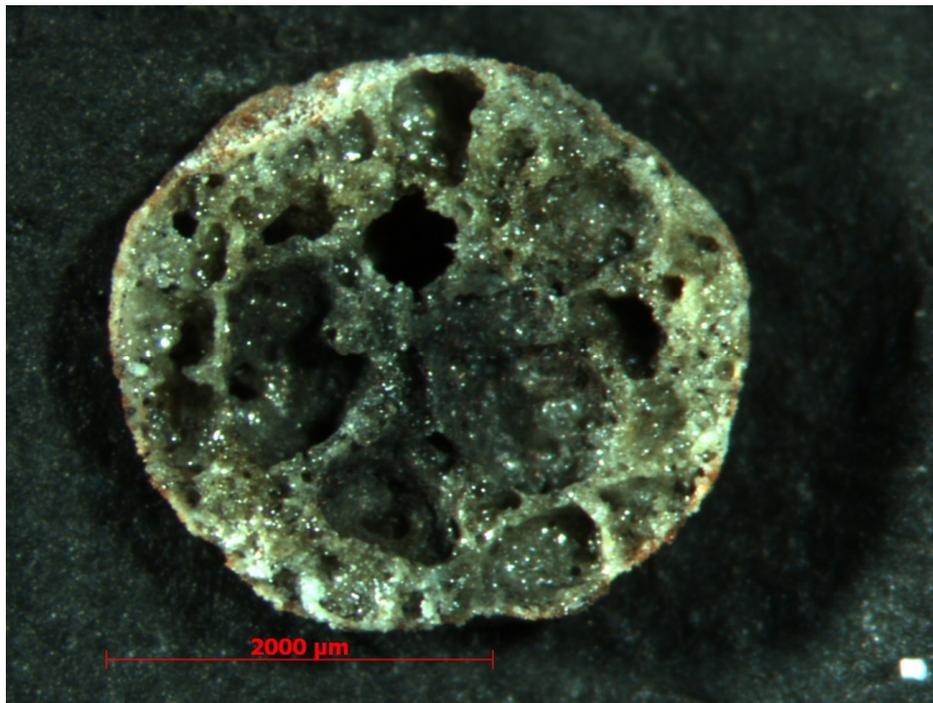


Abbildung 4: Leichtgranulat 2/4 mm aus der mineralischen Fraktion des Shredder-Sands

Ausblick

Durch die interdisziplinäre Forschung dreier Institutionen konnte dargestellt werden, dass es möglich ist, die mineralische Fraktion aus einem Verfahren zur Aufbereitung feinkörniger Shredder-Sande (< 1 mm) in ein Verfahren zur Herstellung leichter Gesteinskörnungen zu integrieren. Das Ausgangsmaterial sollte sich im Hinblick auf zulassungsrelevante Stoffgehalte als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Baustoffen eignen. Die durchgeführten Untersuchungen belegen, dass aus dem Ausgangsmaterial mittels Granulierung und eines nachgeschalteten thermischen Prozesses Leichtgranulate hergestellt werden können, deren Kornfestigkeit und Kornrohichte den Eigenschaften handelsüblicher Leichtgranulate

wie z.B. Blähton entsprechen. Um konkrete Aussagen über eine mögliche Eignung der Granulate als leichte Gesteinskörnung im Beton treffen zu können, ist es jedoch notwendig, weitere technologische Eigenschaften des Materials zu ermitteln sowie Mörtel- und Betonversuche einschließlich von Untersuchungen zum Verbund Leichtzuschlag/Zementmörtel durchzuführen.

Literatur

- [1] Volkswagen AG (2002): Anlage und Verfahren zur Aufbereitung von Shredder-Rückständen. Veröffentlichungsnr: PCT/EP01/10460.
- [2] Volkswagen AG (2002): Anlage und Verfahren zur Aufbereitung von Shredder-Rückständen und Verwendung einer erzeugten Sand-Fraktion. Angemeldet durch Volkswagen AG. Veröffentlichungsnr: PCT/EP01/10762.
- [3] Beyerbach, Hubertus (2007): Untersuchungen zur Aufbereitung von Shreddersand aus dem Volkswagen-SiCon-Verfahren. Diplomarbeit. Institut für Aufbereitung, Geomechanik und Deponietechnik der TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld.
- [4] Duwe, Christian (2009): Untersuchungen zur Entwicklung des Zink-Gehaltes in Shredder-Sanden und zur mineralogischen Spezifikation der Zinkpartikeln. Diplomarbeit. Hg. v. Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal. Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal. Clausthal-Zellerfeld.
- [5] Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt): Grundsätze zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser, Teile I und III, Mai 2009 und Teil II, Berlin, September 2011
- [6] LAGA-Mitteilung M 20, Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, November 1997
- [7] LAGA-Mitteilung M 20, Eckpunkte (EP) der LAGA für eine „Verordnung über die Verwertung von mineralischen Abfällen in technischen Bauwerken“. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, August 2004
- [8] DIN 4226-100: Gesteinskörnungen für Beton und Mörtel - Teil 100: Rezyklierte Gesteinskörnungen, Beuth Verlag, Berlin, Februar 2002
- [9] Riley C. Relation of chemical properties to the bloating of clays. J Am Ceram Soc 1951;34(4):121-128.
- [10] Wilson H. Lightweight aggregates for the construction industry. J Can Ceram Soc 1953;22:44-48.