

Aschen aus dem Altpapierrecycling

Katrin Rübner, Gregor J. G. Gluth, Maria Barthel, Toni Ihlenfeldt, Hans-Carsten Kühne
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Sortierrückstände, Faserreststoffe und Schlämme aus der Altpapieraufbereitung und dem Deinking werden gegenwärtig entweder deponiert oder einer energetischen Verwertung zugeführt. Es gibt Bemühungen, die Reststoffe kontrolliert bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C zu calcinieren, um dadurch direkt einen metakaolinhaltigen puzzolanisch wirkenden Zementbestandteil oder Betonzusatzstoff herzustellen [1-3]. Üblicherweise erfolgt die Verbrennung der Papierreststoffe aber beim Papierrecycler bzw. -hersteller in dezentralen Heizkraftwerken, in denen mittels Kraft-Wärme-Kopplung Strom, Wärme und Dampf erzeugt werden. Der auf die Strom- und Wärmeerzeugung optimierte Prozess verläuft bei Temperaturen von 950°C bis 1000 °C. Dabei bilden sich aus dem amorphen Metakaolin bereits wieder inerte Verbindungen. Pro Tonne verbranntem Papierreststoff fallen etwa 240 kg Papierasche (PA) in Form einer Mischung aus Kessel- und Elektrofilteraschen an [4]. Die Papierasche wird etwa zu 16 % in der Ziegelherstellung und zu 52 % in der Rohmehlproduktion der Zementindustrie kostenpflichtig entsorgt. Mit 26 % werden große Anteile der Papierasche deponiert [5, 6]. Mit den Zielen der Anhebung der Verwertungsquote der Papierasche, der Reduzierung der Entsorgungskosten und einer qualitativ höherwertigen Verwendung der Asche unter Ausnutzung ihrer spezifischen Eigenschaften, stehen Papieraschen im Mittelpunkt verschiedener Forschungsarbeiten.

Die in den Untersuchungen verwendete Papierasche liegt als feinkörniges Material in einem breiten Kornband mit Partikelgrößen zwischen 0,5 µm und 100 µm vor. In Abhängigkeit von der Materialcharge beträgt die Feststoffdichte der Asche 2,63-2,67 g/cm³ und ihre spezifische Oberfläche liegt bei 2,6-5,0 m²/g. Die Papierasche kommt mit den Anteilen der Hauptoxide von 49-59 M.-% CaO, 22-28 M.-% SiO₂ und 13-14 M.-% Al₂O₃ der Zusammensetzung eines Portlandzements nahe, sie ist jedoch etwas kalkärmer und tonerdereicher. In Abhängigkeit von der Herstellungs- und Lagerungshistorie enthält sie zwischen 3 M.-% und 15 M.-% Freikalk (CaO). Mittels Röntgenbeugungsanalyse werden Calcit (CaCO₃), Gehlenit (Ca₂Al(AlSi)O₇), Portlandit (Ca(OH)₂) und Belit (Ca₂SiO₄), Quarz (SiO₂) und Talk Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ als Hauptmineralphasen der Papierasche identifiziert. In einigen PA-Chargen werden zusätzlich Freikalk (CaO), Tricalciumaluminat (Ca₃Al₂O₆) und geringe amorphe Anteile gefunden. Aufgrund dieser Eigenschaften werden von der Papierasche auch hydraulische Eigenschaften erwartet, die eine Verwendung als Bindemittel allein oder Bindemittelkomponente im Gemisch mit Portlandzement oder anderen Zusatzstoffen nahe legen.

Erste Untersuchungen an der Papierasche dienten der mineralogischen, chemischen, umweltanalytischen und betontechnologischen Charakterisierung der Papierasche, von Zement-PA- und Flugasche-PA-Gemischen sowie der PA als Bodenverfestigungsmittel [7-9]. Eine umfangreiche Studie befasste sich mit dem Einsatz von Papierasche als Bindemittel. Untersucht wurde die Mineralphasen- und Festigkeitsentwicklung nach einer Aktivierung mit Wasser oder 2 mol/l NaOH- bzw. KOH-Lösungen [10].

In einer Arbeit zur Herstellung eines zementfreien reststoffbasierten Bindemittels wurde unter anderem die CaO-reiche Papierasche als Ausgangsmaterial ausgewählt. Durch eine hydrothermale Behandlung von PA-Wasser-Gemischen mit anschließender Calcinierung wird

die Asche hydraulischen aktiviert. Dabei bildet sich als Zwischenprodukt Calciumsilicathydrat (CSH), das durch die nachfolgende Calcinierung zu hydraulisch aktivem Belit dehydratisiert [11].

In einem anderen Anwendungspfad dient die Papierasche als alleiniger Ausgangsstoff oder als Kalklieferant im Gemisch Papierasche/Mauerwerkbruch zur Herstellung leichter Granulate mit Rohdichten von 1,5-2,0 g/cm³. Dabei erfolgt nach einer Granulierung des Ausgangsmehls eine Erhärtung in einem Autoklav bei 200 °C und 1,6 MPa in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre. Während des hydrothermalen Prozesses bilden sich CSH-Phasen, die die beim Granulieren vorgeprägte Mikrostruktur der Granulate weiter beeinflussen [12]. Neben der Verwendung als leichte Gesteinskörnung wird auch eine Anwendung als Speichermedium, Filtermaterial oder Adsorptions- bzw. Puffermittel getestet.

Im Vortrag werden die wesentlichen Ergebnisse der Forschungsarbeiten vorgestellt und die Einsatzmöglichkeiten der Papierasche als Baustoff im Hinblick auf ihre technologische und nachhaltigkeitsbezogene Eignung bewertet.

- [1] Banfill, P., Frias, M., Rheology and conduction calorimetric of cement modified with calcined paper sludge, *Cement Concrete Res* 37 (2007) 184-190
- [2] Vigil de la Villa, R., Frías, M., Sánchez de Rojas, M. I., Vegas, I., García, R., Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace, *Applied Clay Science* 36 (2007) 279-286
- [3] Pera J, Amrouz A., Development of highly reactive metakaolin from paper sludge, *Adv Cem Based Mater* 7 (1998) 2, 49-56
- [4] Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., Merkblatt DWA-M 731 Abwässer und Abfälle aus der Papierherstellung, DWA, Hennef 2011
- [5] Verband Deutscher Papierfabrikanten e.V., Verein Deutscher Zementwerke e.V., Gesellschaft für Papier-Recycling mbH, Leitfaden zum Einsatz von Rückständen aus der Zellstoff- und Papierindustrie in der Zementindustrie, Düsseldorf, Bonn 2002
- [6] H. Jung, J. Kappen, A. Hesse, B. Götz, Rückstandsumfrage 2013 - Aufkommen und Verbleib der Rückstände aus der Zellstoff- und Papierindustrie, *Wochenblatt für Papierfabrikation* 10 (2014) 628-630
- [7] Ramolla, S., Rübner, K., Meng, B., Untersuchungen zur Verwertung industrieller Reststoffe als Primärrohstoffsubstitut in Mörtel und Beton, *Tagung Bauchemie Siegen 2007*, GDCh-Monographie Bd. 37, , Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main 2007, S. 237-244
- [8] Rübner, K., Weimann, K., Herbst, T., Möglichkeiten der Nutzung industrieller Reststoffe im Beton, *Recycling und Rohstoffe*, Band 1, TK Verlag, Neuruppin 2008, S. 289-311
- [9] Ihlenfeldt, T., Entwicklung von Bindemitteln mit reduzierter CO₂-Bilanz aus Reststoffen der Papierindustrie, *Masterarbeit Fachhochschule Potsdam* 2015
- [10] Gluth, G. J. G., Lehmann, C., Rübner, K., Kühne, H.-C., Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis, *Cement Concrete Comp* 45 (2014) 82-88
- [11] Barthel, M., Peplinski, B., Rübner, K., Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung, 19. Internationale Baustofftagung ibausil 2015, Band 1, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2015, 1011-1018
- [12] Adolphs, J., Rübner, K., Schnell, A., Prinz, C., Peplinski, B., Hempel, S., Porenstruktur hydrothermal erhärteter Granulate aus Mauerwerkbruch, 19. Internationale Baustofftagung ibausil 2015, Band 2, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar 2015, 291-298