



Projektverbund ForCycle – Ressourcenstrategie für Bayern unter
besonderer Berücksichtigung von Sekundärrohstoffen

Abschlussbericht

Produktgestaltung mit Sekundärrohstoffen in der Baustoff- und Keramikindustrie – BauKera

Laufzeit: 01.03.2014 – 31.12.2016

ausgeführt durch:

Prof. Dr. Ulrich Teipel,

Kevin Hefele, M.Eng.

Technische Hochschule Nürnberg,
Fakultät Verfahrenstechnik,
Mechanische Verfahrenstechnik/ Partikeltechnologie,
Wassertorstraße 10,
90489 Nürnberg,
Tel.: 0911-5880-1471,
E-Mail: Ulrich.Teipel@th-nuernberg.de

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT),
Joseph-von-Fraunhofer Straße 7,
76327 Pfinztal

Industriepartner:

Porzellanfabrik Walküre GmbH & Co. KG
Gravenreutherstr. 5,
95445 Bayreuth

Nürnberg, Januar 2017



Inhalt

Abstract.....	3
1. Aufgabenstellung.....	4
2. Stand der Technik.....	4
3. Arbeitsvoraussetzungen	5
4. Planung und Ablauf.....	6
5. Gesamtprobelmatik.....	8
5.1. Umweltverträglichkeit der RC – Baustoffe	8
5.2. Herstellung von Ziegelbruch-Keramik-Agglomeraten	8
6. Methoden.....	11
6.1. Partikelcharakterisierung.....	11
6.1.1. Bildanalysesensor „QICPIC“	11
6.1.2. Laserbeugung	11
6.1.3. Weitere Messsysteme zur Partikelcharakterisierung.....	12
6.2. Granulierteller.....	13
6.3. Intensivmischer	14
6.4. Thermische Stabilisierung	15
6.4.1. Hydrothermale Härtung.....	15
6.4.2. Brennen.....	15
6.5. Druckfestigkeit.....	16
6.6. Wärmeleitung.....	16
6.7. Thermogravimetrie.....	17
6.8. Selektive Zerkleinerung	18
6.9. Schadstoffmessungen.....	20
6.9.1. DIN 38414	20
6.9.2. DIN 38405-D5.....	22
6.9.3. DIN 19528	23
7. Fortschritte	24
8. Ergebnisse und Anwendbarkeit	25
8.1. Schadstoffanalyse – Sulfatwerte.....	25
8.2. Herstellung von Ziegelbruch-Keramik-Agglomeraten	34
9. Zusammenfassung.....	43



10. Ausblick.....	44
Literatur.....	45
Abbildungen.....	47
Tabellen.....	49



Abstract

Durch das Projekt: „Produktgestaltung mit Sekundärrohstoffen in der Baustoff- und Keramikindustrie“ sollten neue Wege für das Recycling von Abfällen aus der Keramik- und Baustoffindustrie gefunden werden. In der Bauindustrie wird bisher nur ein geringer Teil der mineralischen Bestandteile einem Recycling zugeführt. Gleichzeitig ist es der Industriezweig mit dem höchsten Abfallaufkommen in Bayern. Ziel des Projektes war es deshalb bisher nicht betrachtete Bauabfälle einem Recycling zuzuführen. Zusammen mit dem Projektpartner Porzellanfabrik Walküre sollte eine technische Grundlage für ein kombiniertes Recycling von Keramik- und Mauerziegelbruch geschaffen werden. Hierzu konnte eine Prozesskette, bestehend aus verschiedenen Zerkleinerungsschritten, einem Agglomerationsprozess und der notwendigen thermischen Stabilisierung geschaffen werden. Für die Stabilisierung wurde sowohl ein in der Keramikherstellung üblicher Brennprozess, als auch alternativ die hydrothermale Härtung, welche bei der Herstellung von Kalksandstein Anwendung findet, untersucht. Durch Messung wichtiger Prozessparameter wie der Partikelgröße und -form, sowie der thermischen und mechanischen Eigenschaften der erzeugten Granulate konnte der Prozess überprüft und optimiert werden. In Rücksprache mit fränkischen Recyclingfirmen wurde weiterhin ein Messsystem zur Analyse von Sulfat aufgebaut und typische Baustoffe auf diesen, im Recycling hinderlichen Schadstoff hin geprüft. Ferner wurden Möglichkeiten zur Verringerung des Sulfats im Recycling eruiert.



1. Aufgabenstellung

Mineralische Bauabfälle und Böden stellen mit einem Gesamtaufkommen von etwa 192 Mio. t jährlich den größten Abfallstrom in Deutschland dar [5]. Allein auf Bayern entfielen damit im Jahr der Datenerhebung 2012 rund 46 Mio. t, wobei circa 8 Mio. t als Bauschutt zu bewerten sind. Dieser besteht hauptsächlich aus Beton, Ziegel und weiteren mineralischen Bestandteilen [3]. Während Recyclingbeton inzwischen vermehrt Anwendung in der Bauindustrie findet, werden Ziegel und weitere Bauabfälle wie etwa Porenbeton oder Kalksandstein bisher kaum einem hochwertigen Recycling zugeführt. Diese Abfälle werden aktuell meist im Straßen- oder Erdbau eingesetzt oder deponiert. In Hinblick auf die Verknappung von Ressourcen und Deponieraum müssen neue Wege im Umgang mit Bauabfällen gefunden werden. Die in den mineralischen Bauabfällen enthaltenen Schadstoffe, wie etwa Sulfat erschweren das Recycling dabei zusätzlich. In diesem Vorhaben werden deshalb Schadstoffuntersuchungen von typischen Baustoffen und Wege der Wiederverwendung dieser vorgestellt.

2. Stand der Technik

Im Jahr 2012 fielen in Bayern 45.579.000 t Bauabfälle an, die aus Bodenaushub, Straßenaufbruch, Baustellenabfällen und Abfällen auf Gipsbasis sowie zu einem erheblichen Anteil von 20% aus Bauschutt bestehen. Dieser Anteil wurde zu 61% von Bauschuttrecyclinganlagen aufbereitet, wobei der überwiegende Teil der Erzeugnisse im Straßen- und Wegebau eingesetzt wurde [11]. Damit ist das übergeordnete Ziel der Kreislaufwirtschaftsgesetzgebung der geschlossenen Stoffkreisläufe nicht erreicht, denn der Bauschutt aus dem Hochbau wird somit über das Recycling in den Tiefbau eingebracht. Hinzu kommt in diesem Fall ein Sättigungseffekt, da der Straßenaufbruch bereits nahezu vollständig direkt recycelt wird [2]. Demnach kann ein Einbau im Wesentlichen nur in neu angelegten Straßen erfolgen, wobei das Aufkommen der Erzeugnisse bei weitem den Materialbedarf übersteigt [12]. Einer höherwertigen stofflichen Nutzung im Sinne einer Weiterverarbeitung wurden 18,3% der etwa 9 Mio. t zugeführt, wobei auch hier mit dem Großteil ein Downcycling über Asphaltmischanlagen betrieben wird. 273.000 t und damit nur 3 % des 2012 angefallenen Bauschutts konnte im Sinne der Kreislaufwirtschaftsgesetzgebung als Betonzuschlag in den Hochbau zurückgeführt werden [4]. Folgende Abbildung zeigt die Zusammensetzung und Verwendung von Bauabfällen in Bayern:

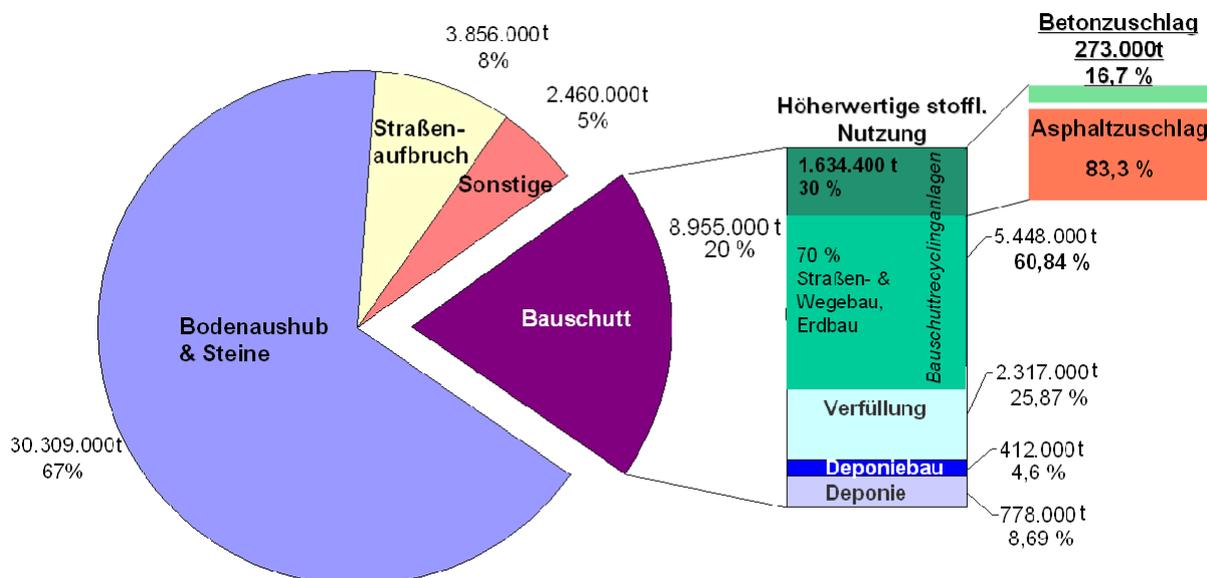


Abbildung 2-1: Bauabfälle in Bayern 2012 (gesamt 45.579.000 t) [3].

Die Datenlage zeigt den großen Handlungsbedarf, der im Bereich sekundärer Baustoffe besteht. Durch neue Technologien und die Erschließung verschiedener Anwendungsfelder sollen Produkte auf Basis sekundärer Rohstoffe auf Bauschuttbasis entstehen. Dabei sind messtechnische Qualitätssicherungsmaßnahmen im Sinne einer klaren Produktpositionierung am Markt zu definieren. An dieser Stelle ist aufgrund des anzustrebenden möglichst hohen Upcycling-Niveaus (insbesondere RC-Material für den Hochbau wie Betonzuschlagstoffe) auf eine frühzeitige Erkennung von Störstoffen Wert zu legen um ggf. mit der Abtrennung und parallelen Aufbereitung von Produktqualität gefährdenden Bestandteilen reagieren zu können. Dabei kann die Produktgefährdung sowohl von der Kontamination mit Schadstoffen als auch von Stoffen, die wichtige Gütekriterien wie Druck- oder Abriebfestigkeit gefährden, ausgehen. Unter diesem Gesichtspunkt könnten auch Maßnahmen wie eine gezielte Anreicherung mit dem nachgefragten sortenreinen Betonbruch oder u. U. mit Primärmaterialien erwägt werden, um damit die erforderliche Produktgüte bei gleichzeitiger Erhöhung der Upcycling-Quote zu erreichen.

3. Arbeitsvoraussetzungen

Das Projekt wurde an der Technischen Hochschule Nürnberg (THN), Fakultät Verfahrenstechnik in der Forschergruppe Partikeltechnologie, Rohstoffinnovationen und Ressourceneffizienz in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal und der Porzellanfabrik Walküre GmbH & Co. KG in Bayreuth durchgeführt. Die Projektleitung oblag hierbei die THN. Das Projekt begann am 01.03.2014 und endet am 31.12.2016. Ein Arbeitsprogramm wurde zu Beginn festgelegt und ist inklusive thematisch bedingter Änderungen nachfolgend in Tabelle 4-1 ersichtlich.



4. Planung und Ablauf

Die Produktgestaltung in der Partikeltechnologie hat zum Ziel, durch Änderung der Mikrostruktur eines Eduktes ein neues Eigenschaftsprofil des Produktes herbeizuführen. Diese Änderung wird durch Prozesse und Verfahren erzielt, die entsprechend der vorgegebenen Edukteigenschaften und der zu erzielenden Dispersitätseigenschaften zu wählen oder ggf. zu entwickeln sind. Dabei gilt es eine geeignete Übertragungsfunktion, bestehend aus Prozess- und Materialfunktion, zu bestimmen. Die Parameter der Materialfunktion sind die makroskopischen Stoffeigenschaften wie Rohdichte, Porosität, Zusammensetzung gerade auch im Hinblick auf Stör- oder Schadstoffe wie Sulfat (Beeinflussung des Aushärteverhaltens von Beton), Druck- und Granulatfestigkeit, Wasseraufnahmeverhalten wie auch die Agglomerationsstruktur sowie die mikroskopische Stoffeigenschaften der Dispersion wie Partikelgröße und -verteilung, Morphologie, Gefüge- und Kristallstruktur bzw. Oberflächenenergie. Die Prozessfunktion wird durch den nötigen Beanspruchungszustand, der durch die Prozessparameter wie Drehzahl, Temperatur, Füllungsgrade, Strömungsgeschwindigkeit oder Verweilzeit beeinflusst wird, bestimmt. Die Beschaffenheit des Mauerwerksbruchs macht ein Pre-Processing, bestehend aus Brechen, Sortieren und Klassieren erforderlich. Für das Ziel Produkte für Hochbauanwendungen mit poröser Struktur, wie Zuschlagstoffe für Leichtbeton, Materialien zur Wärmedämmung oder für den Schallschutz oder auch Trägermaterial für Pflanzennährstoffe herzustellen wurde eine Prozesskette aus Zerkleinerung, Homogenisierung, Formgebung und Thermischer Stabilisierung identifiziert. Dazu wurden das Zerkleinerungs- und das Benetzungsverhalten von Mauerwerksbruch (MWB) untersucht.

Des Weiteren ist im Projektverlauf eine Störstoffproblematik für den Sulfatträger Gips aufgetreten, die sowohl für den Tiefbau als auch für den Hochbau relevant ist. Für die Produktqualifizierung ist in beiden Fällen die gesicherte Einhaltung von Sulfatgrenzwerten sicherzustellen. Deshalb ist das Arbeitspaket Zerkleinerung zur Untersuchung der selektiven Zerkleinerung im Sinne der Produktqualifizierung erweitert worden. Als Konsequenz daraus muss der Keramikprojektteil um ein Quartal zurückgestellt werden.



Tabelle 4-1: Arbeitsprogramm/Zeitplan. Projektjahr 1: Dauer 1-4, Projektjahr 2: Dauer 5-8, Projektjahr 3: Dauer 9-12. TH Nürnberg (Blau), Fraunhofer ICT (Grün), Firma Walküre (gelb). Schraffur- bzw. Rasterfüllungen: Verschiebung der AP wegen hinzugekommenem AP 1.1

Arbeitsprogramm/Zeitplan		Projektdauer/											
		1 (1M.)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
AP 1	Zerkleinerung der Bauschuttfractionen	Blue	Blue	Blue	Blue								
AP 1.1	Selektive Zerkleinerung (incl. Sulfatproblematik)				Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue			
AP 2	Charakterisierung der Zerkleinerungsfractionen		Blue	Blue	Blue	Green	Green						
AP 3	Klassierung			Blue	Blue	Blue	Blue						
AP 4	Granulatherstellung Baustoffe			Blue	Blue	Blue	Blue	Blue					
AP 5	Granulatcharakterisierung				Blue	Blue	Green	Green	Green	Green			
AP 6	Stabilisierung: Thermisch			Yellow	Yellow	Yellow	Yellow						
AP 7	Stabilisierung: Hydrothermal			Green	Green	Green	Green	Green					
AP 8	Charakterisierung der Keramikfractionen				Blue								
AP 9	Mischung von Keramik und Bauschutt				Blue								
AP 10	Schlickerherstellung				Blue								
AP 11	Schlickercharakterisierung					Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue		
AP 12	Formgebung und Trocknung					Yellow	Yellow	Yellow	Blue	Blue	Blue		
AP 13	Produktherstellung (Brennprozess)						Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	
AP 14	Berichte und Präsentationen			Blue				Blue				Blue	Blue
AP 15	Projektleitung	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue	Blue



5. Gesamtprobelmatik

Um ein hochwertiges und umfassendes Recycling von Baustoffen gewährleisten zu können, ist neben der Identifikation und Durchführung des Recyclingprozesses auch eine Umweltverträglichkeitsprüfung durchzuführen. Für den Prozess hat sich dabei vor allem Sulfat als entscheidend herausgestellt. Sowohl der Prozess, als auch die Umweltverträglichkeitsprüfung werden deshalb im Folgenden getrennt erläutert.

5.1. Umweltverträglichkeit der RC – Baustoffe

Um eine definierte Aussage über die Umweltverträglichkeit von RC- Baustoffen und den Bauschutt machen zu können, sind Bestimmung der Konzentrationen und Inhaltsstoffe der Eluate notwendig. Hier sind verschiedene Messmethoden und Normen zur Versuchsdurchführung etc. verfügbar. Die im Rahmen dieses Projektes verwendeten DIN Normen werden im Folgenden vorgestellt. Zum ersten die DIN 38414 „Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)“: Sie beschreibt die Elution mit einem Überkopfschüttler. Sie zeigt Übereinstimmungen mit dem Merkblatt vom Bayerischen Landesamt für Umweltschutz (Lfu-Lfw-Merkblatt: Untersuchung von Bodenproben für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Gewässer). Die zweite Norm DIN 38405-D5 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Anionen (Gruppe D) Bestimmung von Sulfat-Ionen (D 5)“ beschreibt die Vorgehensweise Sulfat nachzuweisen und ist auch in dem Merkblatt des Bayerischen Landesamt für Umweltschutz zu finden. Die dritte Norm DIN 19528 „Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen“. Hier wird die Elution durch die sehr langsame Durchströmung der Baustoffschüttung mit Wasser in Glassäulen erreicht. Die Normen werden in Kapitel 6 näher erläutert.

5.2. Herstellung von Ziegelbruch-Keramik-Agglomeraten

In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Porzellanfabrik Walküre GmbH & Co. KG entstand die Idee einen hybriden Wertstoff durch Mischen von Ziegel- und Keramikbruch zu schaffen. Dieser soll zum einen im Hochbau, als Zuschlagstoff für Leichtbeton, zur Wärmedämmung, für den Schallschutz oder auch als Trägermaterial für Pflanzennährstoffe eingesetzt werden. Weiterhin soll durch Herstellung eines gießfähigen Schlickers aus den beiden Abfallströmen ein günstiges und daher besonders konkurrenzfähiges Keramikprodukt entstehen. An der TH-Nürnberg konnte dabei die notwendige Prozesskette zur Herstellung eines Keramik- oder Baustoffproduktes entwickelt werden. Diese besteht aus verschiedenen Zerkleinerungsschritten des Ausgangsmaterials, simultaner Partikelcharakterisierung und anschließender Formgebung durch Agglomerieren der Stoffströme. Die so entstandenen Grüngranulate wurden bei der Porzellanfabrik Walküre bei verschiedenen Temperaturen thermisch stabilisiert. Als Alternative zum klassischen Brennen der Grünkörper wurde außerdem beim Projektpartner Fraunhofer ICT das Verfahren der

hydrothermalen Härtung, welches beispielsweise beim Herstellen von Kalksandstein Anwendung findet, eingesetzt. Die so erzeugten Granulate wiesen bei beiden Verfahren gute mechanische Eigenschaften auf. Im Folgenden ist der Gesamtprozess dargestellt:

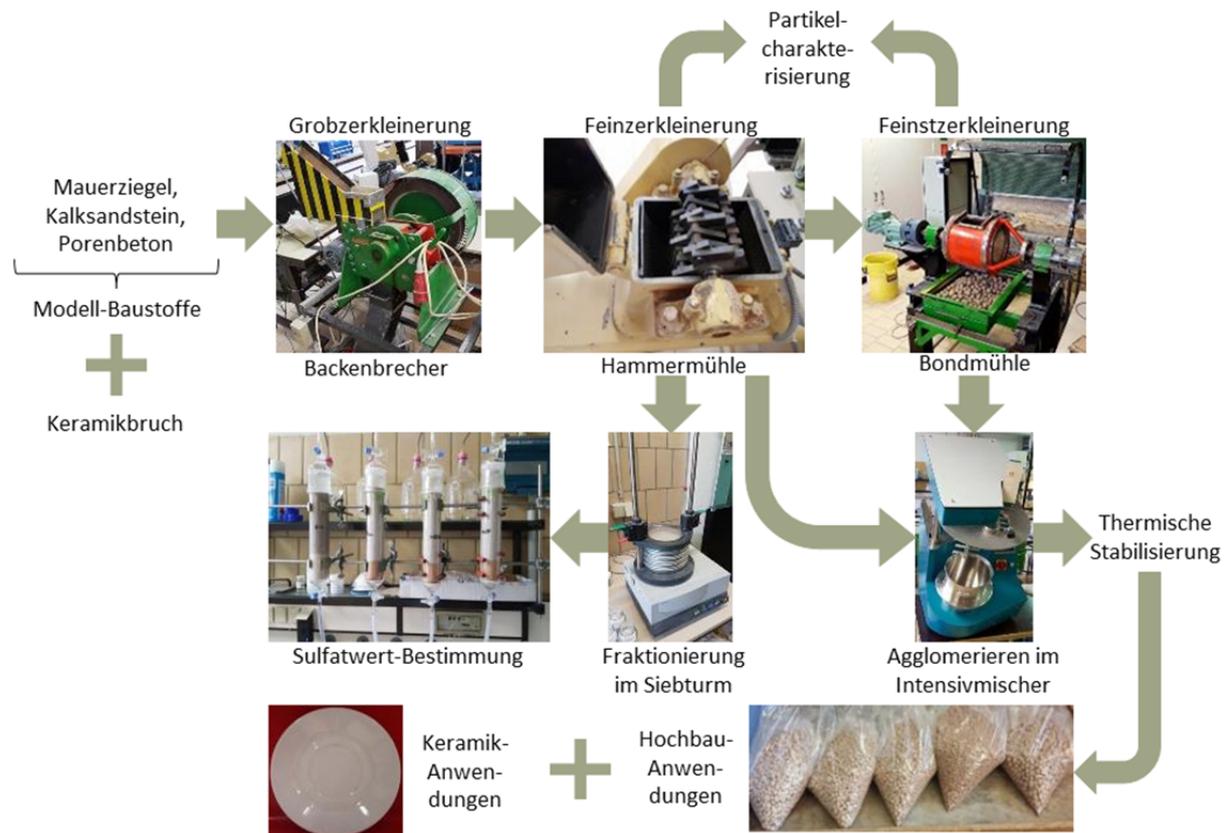


Abbildung 5-1: Prozesskette zur Herstellung von Hochbau- und Keramikanwendungen aus Modellbaustoffen und Keramikbruch.

Zu Beginn des Prozesses müssen die Baustoffe sowie der Keramikbruch auf eine definierte Partikelgröße gebracht werden. Als erster Prozessschritt ist deshalb eine Grobzerkleinerung im Backenbrecher nötig. Brecher werden typischerweise bei der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe und großvolumiger Abfallstoffe eingesetzt. Im Backenbrecher wird das Brechgutpartikel dabei zwischen einer feststehenden und einer hin- und herschwingenden Brechbacke gebrochen [17]. Die maximale Größe des Aufgabeguts betrug im Laborversuch etwa 5 cm, weshalb größere Baustoffe wie etwa ganze Ziegel oder Porenbetonplatten vorher manuell zerkleinert werden mussten. Bei einer großtechnischen Anwendung von Backenbrechern könnte auf die manuelle Vorzerkleinerung jedoch verzichtet werden, da die zulässige Partikelgröße des Aufgabeguts hier einen Meter oder mehr betragen darf [17]. Die maximale Partikelgröße nach Zerkleinerung im Brecher ist abhängig von der Spaltbreite am Auslass und betrug im Versuch etwa 2 cm, die meisten Partikel wiesen jedoch eine deutlich geringere Korngröße auf.



Für die gewünschte Granulat-Erzeugung aus den Mischfraktionen Ziegel- und Keramikbruch, sowie der Sulfatwert-Bestimmung der Modell-Baustoffe im angestrebten Partikelgrößenbereich kleiner 1 mm ist jedoch eine weitere Zerkleinerung der Stoffe nötig. Für die untersuchten Materialien erwies sich dabei besonders die Hammermühle als geeignet. Diese besteht aus einer Rotortrommel mit horizontaler Achse und gelenkig gelagerten Hämmern. Die Aufgabe erfolgt von oben. Durch eine kombinierte Prall- und Scherbeanspruchung können dabei Feinheiten von bis zu 5 μm entstehen [17].

Das Feingut soll sowohl eine geeignete Partikelgröße für die fraktionierte Sulfatwert-Bestimmung, als auch für den Agglomerierprozess aufweisen. Es sollte eine möglichst breite Partikelgrößenverteilung erreicht werden, um ausreichend Probenmaterial in den einzelnen Fraktionen der Siebung mittels Siebturm anzureichern. Die gewählten Maschenweiten der verwendeten Siebe betragen hierbei: $w > 0,71 \text{ mm}$, $w > 0,56 \text{ mm}$, $w > 0,224 \text{ mm}$ und $w < 0,224 \text{ mm}$. Partikel mit einem Durchmesser $> 1 \text{ mm}$ wurden abgetrennt, da die Sulfatanreicherung vor allem in den Feinfraktionen der Baustoffe vermutet wurde. Anschließend wurde eine Sulfatwert-Bestimmung, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, durchgeführt.

Für die Aufbauagglomeration des Keramik- und Ziegelbruch Wertstoffs im Intensivmischer wurde eine mittlere Partikelgröße von $x_{90,3} < 100 \mu\text{m}$ angestrebt. Bereits in früheren Forschungsarbeiten zur Aufbereitung von sekundären Baurohstoffen durch Agglomeration konnte gezeigt werden, dass eine mittlere Partikelgröße von $x_{90,3} < 100 \mu\text{m}$ für den Prozess besonders günstig ist [16].

Während bei der Zerkleinerung der ungebrannten Keramik in der Hammermühle bereits mittlere Partikelgrößen von $x_{90,3} < 100 \mu\text{m}$ erzeugt werden konnten, musste der Ziegelbruch in einer Kugelmühle Nachzerkleinert werden.

Zunächst wurde versucht Granulate aus der Ziegel-Keramik-Mischfraktion in einem Granulierteller der Firma: „Erweka AR 400“ mit einem Durchmesser von 400 mm und einer Randhöhe von 100 mm zu erzeugen. Als Bindemittel kam dabei Wasser zum Einsatz. Dieses wurde zunächst mittels einer druckluftbetriebenen 2-Stoffdüse zu dosiert. Hierbei konnten jedoch keine Agglomerate erzeugt werden, da durch den Überdruck der 2-Stoffdüse das Aufgabegut zu stark verwirbelt wurde. Deshalb wurde die Düse durch eine feinerstäubende 1-Stoff-Axial-Hohlkegeldüse getauscht. Die für den Vorgang relevanten Parameter, wie etwa Tellerneigung, -drehzahl und Zugabeort des Bindemittels und Feststoffes sowie Bindemittelmenge wurde entsprechend variiert um möglichst feste und gleichmäßig große Agglomerate zu erzeugen. Jedoch konnten auch hiermit keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, weshalb die Granulate im Folgenden mittels eines Intensivmischers der Firma Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH hergestellt wurden. Dieser verfügt ein Rührwerk (Wirblerwerkzeug) welches sich im, wahlweise gegen oder gleichläufig rotierendem, Mischbehälter befindet. Die Wirblerdrehzahl kann stufenlos bis 3500 min^{-1} verstellt werden. Das Füllvolumen des Mischers beträgt 5 Liter [9].

Bei der Agglomeration von reinem Keramikmehl mit Wasser kam es jedoch, aufgrund des scherverdickenden Verhaltens des Schlickers unter mechanischer Beanspruchung zu Beschädigungen am Wirblerwerkzeug. Dieses musste getauscht werden, wodurch der Mischer einige Wochen nicht verwendet werden konnte. Das Beschädigte Wirblerwerkzeug ist im Anhang abgebildet. Um das Fließverhalten der zu erzeugenden Schlicker, unterschiedlicher Keramik- und Ziegelbruch Konzentrationen besser zu



verstehen wurden hierzu Rheologische Untersuchungen durchgeführt. Es konnten, nach Erhalt eines neuen Wirblerwerkzeugs, jedoch ausreichend feste Agglomerate im Intensivmischer hergestellt werden, um diese thermisch zu härten und anschließend auf Druckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit hin zu untersuchen.

6. Methoden

Die im Projekt angewandten wissenschaftlichen und technischen Methoden werden im Folgenden näher erläutert.

6.1. Partikelcharakterisierung

Als Grundlage der Produktgestaltung mit Recyclingbaustoffen, sowie der Schadstoffuntersuchung der einzelnen Ausgangsstoffe dient eine Charakterisierung der, durch die einzelnen Zerkleinerungsschritte erzeugten, Partikel. Um einen definierten und reproduzierbaren Recyclingprozess zu entwerfen, müssen Aussagen über die Partikelform und -größe sowie die Oberflächeneigenschaften und Dichten der hergestellten Haufwerke getroffen werden. Die hierbei verwendeten Messmethoden werden nachfolgend vorgestellt.

6.1.1. Bildanalysesensor „QICPIC“

Das QICPIC ist ein Präzisionsmessgerät der Firma Sympatec GmbH zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und Partikelform mittels Bildanalyse. Im Projekt wurde es verwendet um die Sphärizität der erzeugten Partikel zu bestimmen. Diese Daten konnten sowohl als Grundlage der Laserbeugungsmessungen, als auch zur Bewertung der Agglomerierbarkeit der Keramik- und Ziegelbruch Hybridwertstoffe verwendet werden. Das Gerät verwendet zur Messung Licht aus einer Punktlichtquelle, welches mittels Strahlenaufweitung zu einem parallelen Lichtstrahl gestreut wird. Die Partikel werden durch die enge Lichtebeugung geleitet, in der sie mit dem Lichtstrahl interagieren. Die Partikel werden vorher mittels der Trockendispergiereinheit „RODOS/L“ vereinzelt. Mittels Optikmodulen wird das Streulicht detektiert und von einem Bildsensor an den PC übertragen. Somit können auch Aufnahmen von Einzelpartikeln zur Analyse gemacht werden. Durch die Kombination dreier Linsen zur Strahlauflösung liegt der Messbereich bei 1 µm bis 30 mm. Die technisch maximal mögliche Partikelgröße lag jedoch bei 2 mm. Größere Partikel mussten abgesiebt werden um ein Verstopfen der Dispergiereinheit zu vermeiden. [20]

6.1.2. Laserbeugung

Im Projekt wurde die Partikelgrößenverteilung mittels des Laserbeugungsgeräts „HELOS/R“ der Firma Sympatec GmbH bestimmt. Die Beugung des Laserlichts resultiert hierbei aus der Wechselwirkung des Lichts mit den Partikeln und wurde im Versuch



mathematisch auf Grundlage der Fraunhofer-Theorie ausgewertet. Die Laserbeugung ist das führende Messprinzip in der Partikelgrößenanalyse und soll hier nicht näher erläutert werden. Im Versuch konnte die Partikelgrößenverteilung gegenüber dem Bildanalysesensor „QICPIC“ in einem wesentlich größeren Messbereich, von 0,1 μm bis 8,75 mm gemessen werden. Zur Vereinzelung der Partikel wurde die Nassdispergiereinheit „QUIXEL“ desselben Herstellers verwendet. Diese hat außerdem gegenüber der Trockendispargierung den Vorteil, dass keine Partikel abgesiebt werden mussten. Bedingt durch das Messprinzip, ist jedoch eine Bestimmung der Partikelform nicht möglich. Aus diesem Grund wurden beide Verfahren im Projekt zur Partikelcharakterisierung verwendet. [19]

Folgende Abbildung zeigt das verwendete Laserbeugungsspektrometer:



Abbildung 6-1: Zur Partikelcharakterisierung verwendete Laserbeugungsspektrometer Helos KR mit Nassdispergiereinheit QUIXEL.

6.1.3. Weitere Messsysteme zur Partikelcharakterisierung

Die Dichte der erzeugten Partikel wurde mittels eines Gaspyknometers der Firma Micromeritics Instrument Corporation bestimmt. Die Gaspyknometrie ist ein standardisiertes Verfahren und wird in DIN 66137-2: „Bestimmung der Dichte fester Stoffe - Teil 2: Gaspyknometrie“ beschrieben. Die garantierte Messgenauigkeit des verwendeten Gerätes lag dabei bei $\pm 0,2 \%$ des Messbereichs von 0,5 bis 5 g/cm^3 . [13]

Zusätzlich wurden die Morphologie der erzeugten Partikel mittels Lichtbild- und Rasterelektronenmikroskopie betrachtet. Dies sollte Rückschlüsse auf mögliche Zerkleinerungseffekte und die Homogenität der Baustoffe nach dem Zerkleinern ermöglichen. Die Untersuchungen fanden an der Fakultät „Allgemeinwissenschaften“ der TH-Nürnberg statt. Die zu Untersuchenden Proben wurden auf einem leitfähigen Probenträger aufgebracht und mit einer selbstklebenden Kupferfolie fixiert. Anschließend wurden sie mittels „Sputter Coater“ mit Gold beschichtet. Diese Messungen fand unter Hochvakuum statt.



Die Agglomerate wurden mittels dynamischer Bildanalyse mit dem „Camsizer P4“ der Firma Retsch Technology vermessen. Hierbei handelt es sich ebenfalls um ein optisches Verfahren, ähnlich dem Bildanalysesensor „QICOIC“, es können jedoch hiermit auch Agglomerate mit bis zu 30 mm zuverlässig auf Partikelform und -größe analysiert werden. Folgende Abbildung zeigt das Bildanalyse-System:



Abbildung 6-2: Zur Partikelgrößenanalyse verwendetes Messsystem „Camsizer P4“ der Firma Retsch Technology.

6.2. Granulierteller

Verwendet wurde ein Granulierteller „Erweka AR 400“ mit einer variablen Drehzahl. Dieser hat einen Tellerdurchmesser von 400 mm und eine Tellerrandhöhe von 100 mm. Im Versuchsaufbau für den kontinuierlichen Betrieb wurden vor dem Teller eine Axial-Hohlkegeldüse mit einem angegebenen Volumenstrom von 0,021 l/min und eine Vibrationsrinne, zur Schüttgutdosierung, mit einem eingestellten Volumenstrom von $4,97 \cdot 10^{-2}$ kg/min aufgebaut. Der Einstoffdüse wurde kontinuierlich Wasser zugeführt. Zwei Schaber hielten die Oberfläche des Granuliertellers frei von Ablagerungen. Durch die konstante Drehung wurden die Granulate ausgetragen und von einer Metallschale aufgefangen. Im diskontinuierlichen Versuch wurde die gewünschte Menge Pulver im Teller vorgelegt und anschließend die benötigte Menge Wasser mit einer Sprühflasche hinzugegeben, während sich der Teller drehte. Folgende Abbildung zeigt den Aufbau:



Abbildung 6-3: Im Versuch verwendeter Granulierteller zur Aufbauagglomeration mit Ziegelmaterial. Oben im Bild sind zwei Schaber, links die Wasserdüse, rechts die Vibrationsrinne und unten der Auffangbehälter zu erkennen.

6.3.Intensivmischer

Der zur Agglomeration verwendete Intensivmischer „Eirich R01“ hat ein Gesamtvolumen von 5 L. In diesem konnten die Ausgangsmaterialien direkt zum homogenisieren eingefüllt werden. Die Drehzahl des Mixers ist stufenlos bis 3500 min^{-1} einstellbar und der Mischbehälter kann im Gleich- und Gegenlauf zum Rührwerk gefahren werden. Das Wasser wird hierbei, anders als bei der kontinuierlichen Tellergranulation, chargenweise durch eine Öffnung im Deckel zugegeben. Der Intensivmischer ist nachfolgend abgebildet:



Abbildung 6-4: Im Versuch zur Aufbauagglomeration verwendeter Eirich-Intensivmischer.

6.4. Thermische Stabilisierung

Die Thermische Stabilisierung der mittels Intensivmischer erzeugten Agglomerate erfolgte durch hydrothermale Härtung am Fraunhofer ICT und durch Brennen im Tunnelofen bei der Porzellanfabrik Walküre.

6.4.1. Hydrothermale Härtung

Die hydrothermale Härtung wurde in einem 250 ml Autoklav in einer Technikumsanlage beim Projektpartner Fraunhofer ICT durchgeführt. Bei der Anlage handelt es sich um einen Eigenbau des Instituts. Zur Härtung wurden 7 g demineralisiertes Wasser im Autoklav vorgelegt und die Granulate in einen Probenbehälter in den Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklavs wurde dieser auf 200°C temperiert und somit ein Druck von 12 bar im Behälter erzeugt. Es wurde für jede Probe zwei Haltezeiten von 90 Minuten und 120 Minuten untersucht und anschließend der Autoklav bei einer Dauer von 12 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Prüfbericht der Hydrothermalen Härtung ist im Anhang enthalten.

6.4.2. Brennen

Die Härtung mittels Brennofen erfolgte bei der Porzellanfabrik Walküre GmbH in einem Durchlaufofen. Hierzu wurden zunächst Vorversuche bei verschiedenen, für reines Porzellan typischen Temperaturen von 900 °C, 1170 °C und 1400 °C durchgeführt, um für den Hybridwertstoff eine geeignete Brenntemperatur zu finden. Hierzu wurde ein Teil der Proben in Porzellanschalen gegeben und während des normalen



Betriebsablaufs mitgebrannt. Aufgrund der Ergebnisse der Voruntersuchungen konnte die geeignete Brenntemperatur auf 900 °C bestimmt werden. Die Nachfolgende Härtung der Proben erfolgte bei dieser Temperatur.

6.5. Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeit wurde mit der Zug- und Druck-Universalprüfmaschine „81801“ der Firma „Karl Frank GmbH“ mit einer Maximalkraft von 10 kN durchgeführt. Für die Messung wurden Agglomerate mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet und je Probe neun davon vermessen, um einzelne Messfehler ausschließen zu können. Es wurden je fünf Proben der hydrothermalen Härtung beider Haltezeiten (90 min und 120 min), fünf Glühbrand-Proben mit einer Brenntemperatur von 900 °C, sowie fünf ungebrannte Proben mit jeweils dem gleichen Mischungsverhältnis untersucht. Außerdem konnten von der 90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung ein Druckfestigkeitsvergleich der drei Ofentemperaturen 900 °C, 1170 °C und 1400 °C durchgeführt werden. Die Messung der Druckfestigkeit erfolgte an der Fakultät für Werkstofftechnik der TH-Nürnberg. Als Abbruchkriterium der Messung galt ein Kraftabfall von 10 N. Bei diesem Wert ist davon auszugehen, dass das Korn bricht. Die Universalprüfmaschine zeigt Abbildung 6-5:



Abbildung 6-5: Frank Universalprüfmaschine zur Druckfestigkeitsbestimmung der erzeugten Agglomerate.

6.6. Wärmeleitung



Die Messung der Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung erfolgte mittels Wärmeleitfähigkeits-Messgerät „Taurus-Instruments TLP 300“ (Abbildung 6-6). Die zuvor im Trockenschrank über Nacht getrocknete Schüttung wird in einen 30 mm dicken Styroporrahmen gegeben und anschließend von handelsüblicher Adhäsionsfolie umschlossen, damit die Agglomerate nicht herausfallen können. Um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten wurde jede Probe drei Mal in den Rahmen gefüllt und vermessen. Ebenso wurde der leere Styroporrahmen mit Kunststoffolie gemessen, um diesen später von den Ergebnissen der Schüttungen abzuziehen und somit das Ergebnis der reinen Schüttung zu erhalten. Es konnte aufgrund der Messdauer einer einzelnen Probe, sowie der zu geringen Probenmenge aus der hydrothermalen Härtung, lediglich zwei Proben aus der 900 °C Brenntemperatur Messreihe untersucht werden, die 10/90 Ma% und die 90/10 Ma% Porzellan/Ziegel-Mischung. Die Messungen fanden an der Fakultät für Werkstoffkunde der TH-Nürnberg statt.



Abbildung 6-6: Taurus instruments TLP 300 zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, Styroporrahmen mit Probe in Probenkammer.

6.7. Thermogravimetrie

Die Messung der Masseänderung in Abhängigkeit der Temperatur wurde mit einer Thermo-Mikrowaage „TG 209 F1 Iris“ der Firma Netzsch durchgeführt. Hierzu wurden 5 Proben im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 1000 °C bei einer Aufheizrate von 5 K pro Minute gemessen. Die Untersuchungen fanden an der Fakultät Angewandte Chemie der TH-Nürnberg



6.8. Selektive Zerkleinerung

Ziel der selektiven Zerkleinerung ist die reproduzierbare An- bzw. Abreicherung von Störstoffen in bestimmten Partikelgrößenfraktionen, die anschließend gezielt abgetrennt werden können. Um die Machbarkeit in Bezug auf Gips und damit Sulfathaltige Bestandteile des Ziegelbruchs zu untersuchen sind die Modellsysteme Mauerziegel, Kalksandziegel und Porenbeton jeweils einseitig 10 mm verputzt und als Referenzmaterial Gipsputzkugeln hergestellt worden (siehe Abbildung 6-7). Um eine wohldefinierte Beanspruchung sicherzustellen, ist in diesem ersten Schritt der Untersuchung die Hammermühle ohne Siebeinsatz verwendet und damit für alle drei Modellsysteme die qualitativ gleiche bimodale Partikelgrößenverteilung wie in Abbildung 6-8 dargestellt erzielt worden.



Abbildung 6-7: Modellsysteme Gipsputzkugel, gipsputzverputzter Porenbeton, Tonziegel und Kalksandstein (von links nach rechts)

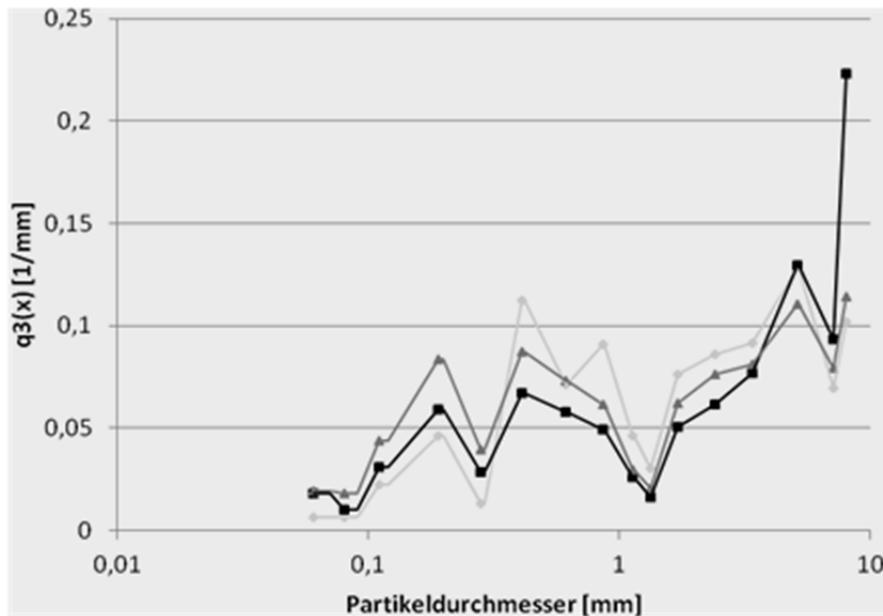


Abbildung 6-8: Partikelgrößenverteilung Tonziegel (Raute), Kalksandstein (Dreieck) und Porenbeton (Quadrat) jeweils verputzt

Dabei konnte mithilfe von IR-Spektroskopie die Anreicherung des Gipsputzes in den Feinfraktionen, wie in Abbildung 6-9 beispielhaft für das Modellsystem Kalksandstein gezeigt, beobachtet werden. Die Ausprägung der für den Gipsputz charakteristischen Reflexe bei 650, 850, 1100, 1600, 3500 cm^{-1} wird mit zunehmender Feinheit der Partikel stärker. Umgekehrt nimmt das Spektrum mit abnehmender Feinheit immer stärker die Charakteristik des Siliciumdioxides als ein Hauptbestandteil des Kalksandsteins an.

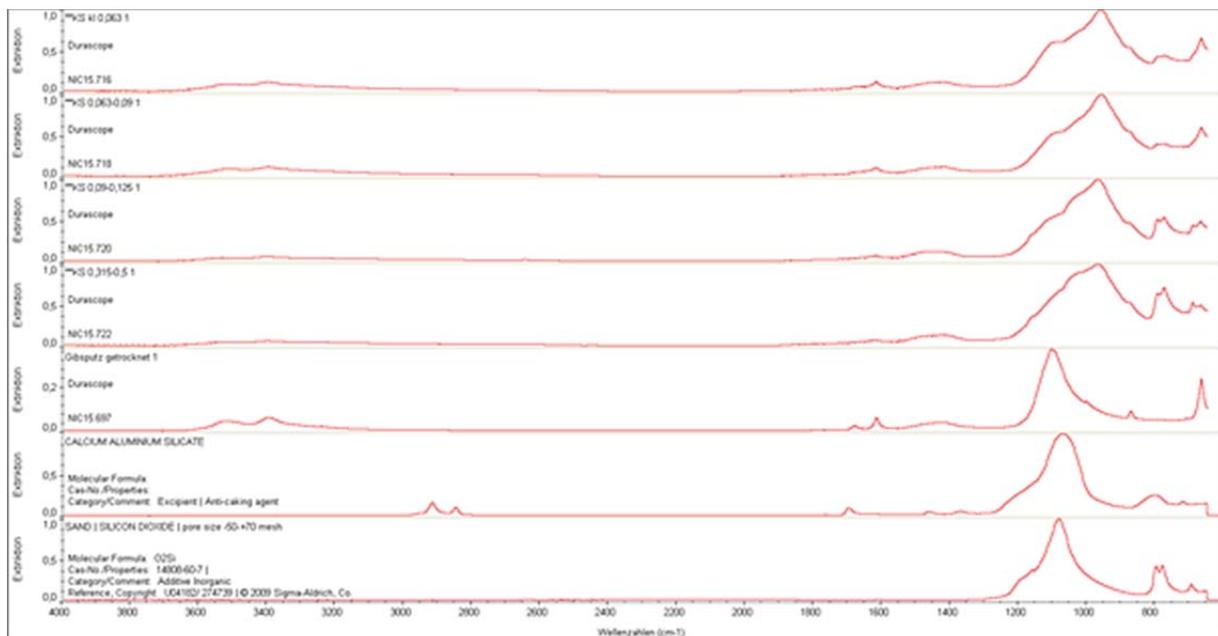


Abbildung 6-9: IR-Spektrum der Feinkornanteile des Modellsystems Kalksandstein

Eine genauere auch quantitative Analyse ist durch die nachfolgend beschriebene Sulfatmessung entstanden. Diese liefert auch die Grundlage für eine sinnvolle Abtrennung der störstoffenthaltenden Fraktionen.

6.9. Schadstoffmessungen

Im Folgenden werden die Normen, auf deren Basis die Sulfatwerte, der untersuchten Baustoffe gemessen wurden, näher erläutert.

6.9.1. DIN 38414 (Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung mit Wasser (S4))

Die DIN 38414 beschreibt ein Verfahren zur Untersuchung von Materialien, hinsichtlich ihrer Lösung von Stoffen in Wasser. Es wird angewendet um auf Gefährdungen von Gewässern, durch Art und Menge des sich lösenden Stoffes, zu schließen. Angewendet wird es auf feste, pastöse und schlammige Materialien. [6]

Probenvorbereitung: Es wird dem zu untersuchenden Material eine repräsentative Teilprobe entnommen. Das Material soll in unverändertem Zustand untersucht werden. Erst wenn seine Partikelgröße größer als 10 mm ist, wird der Anteil über 10 mm zerkleinert und der Probe wieder beigemischt. Die Einwaage der Probe zur Elution wird so bemessen, dass in ihr 100 g Trockenmasse enthalten ist.

Versuchsdurchführung: 100 g der Probe werden in eine Weithalsflasche, Nennvolumen 2000 ml, eingefüllt und mit 1000 g Wasser versetzt (Wasser/Feststoffverhältnis 10/1). Die Flasche wird verschlossen und in den Überkopfschüttler eingespannt und dann für 24 Stunden bei Raumtemperatur mit 5 bis 10 Umdrehungen pro Minute gedreht um



Abrieb möglichst zu vermeiden. Nach Ablauf der Elutionsdauer wird das Eluat dekantiert, Leitfähigkeit und pH-Wert werden bestimmt. Bei Bedarf wird dem Rückstand in der Weithalsflasche erneut 1 Liter Wasser zugesetzt und die Elution wird wiederholt. Das enthaltene Eluat wird durch einen Membranfilter, Porenweite 0,45 µm filtriert. Die Konzentrationen der gelösten Stoffe werden nach den Verfahren der Wasseranalytik bestimmt.

Auswertung: Der auf die Originalschüttung bezogene Massenanteil eines eluierten Stoffes w_{ES} wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$w_{ES} = \frac{\beta \cdot V_E}{m_S} \quad (1)$$

Hierin sind:

w_{ES}	Massenanteil eines aus der wasserhaltigen Schlammprobe eluierten Stoffes, in mg/kg
β	Massenkonzentration des eluierten Stoffes im Eluat, in mg/l
V_E	Volumen des filtrierten Eluats, in l
m_S	Masse

Bezieht man den Massenanteil auf den Trockenrückstand der Probe kommt Gleichung (2) zum Einsatz.

$$w_{ET} = \frac{w_{ES} \cdot f}{w_T} \quad (2)$$

Hierin sind:

w_{ET}	Massenanteil des eluierten Stoffes im getrockneten Rückstand der untersuchten Probe, in mg/kg
w_T	Trockenrückstand der untersuchten Probe, in %
f	Faktor zur Umrechnung: $f = 100\%$

Für das Verhältnis vom eluierbaren Teil des Stoffes zum Gesamtgehalt dieses Stoffes im Trockenrückstand gilt Gleichung (3).

$$w_R = \frac{w_{ET} \cdot f}{w_{GT}} \quad (3)$$

Hierin sind:

w_R	Massenanteil des eluierbaren Stoffes, bezogen auf dessen Gesamtanteil im Trockenrückstand der Probe, in %
w_{GT}	Gesamtmassenanteil des Stoffes im nicht eluierten Trockenrückstand der Probe, in mg/kg; er ist durch getrennte Untersuchung zu bestimmen



Außerdem ist die Art der Probenvorbehandlung, die Zahl der Elutionen, Elutionstemperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Eluats zu bestimmen.

6.9.2. DIN 38405-D5 (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Anionen (Gruppe D) Bestimmung von Sulfat-Ionen (D 5))

Die DIN 38405-5 beschreibt zwei Verfahren für die Bestimmung von Sulfat-Ionen. Im ersten Teil werden die Sulfat-Ionen mittels komplexometrischer Titration nach Kationen-Austauscher bestimmt, was bei Konzentrationen von 20 bis 300 mg/l angewendet wird. Im zweiten Teil kommt die gravimetrische Bestimmung von Sulfat-Ionen zum Einsatz, welches für Konzentrationen der Sulfat-Ionen > 100 mg/l geeignet ist. Im Weiteren wird auf die Gravimetrische Bestimmung eingegangen, da die Sulfat-Ionen Konzentration unserer Eluate über 300 mg/l liegt. [7]

Gravimetrische Bestimmung von Sulfat-Ionen DIN 38405-D5-2: Das Verfahren eignet sich für Wässer und Abwässer die eine Sulfat-Ionen Konzentration von über 100 mg/l aufweisen. Die Grundidee der gravimetrischen Bestimmung basiert auf der Fällung von Bariumsulfat. Dabei wird Bariumchlorid mit Salzsäure angesäuert, in das Eluat gegeben und Sulfat als Bariumsulfat gefällt. Störungen bei der Bestimmung können durch Kieselsäure > 25 mg/l, Organische Stoffe CSB > 30 mg/l und Eisen(III)-Ionen > 10 mg/l auftreten. Verwendet werden Chemikalien mit dem Reinheitsgrade „zu Analyse“ und destilliertes Wasser oder Wasser mit gleichem Reinheitsgrades.

Versuchsdurchführung: Es werden 100 ml des Eluats neutralisiert und mit 1 mL Salzsäure angesäuert. Anschließend wird die Lösung zum Sieden erhitzt und unter Umrühren mit 25 mL Bariumchlorid-Lösung versetzt. Das Eluat wird einige Minuten gekocht und dann 15 Minuten heiß gehalten. Nach 2 Stunden durch einen ausgewaschenen Papierfilter abfiltrieren. Den Filtrückstand solange mit Wasser waschen, bis keine Chlorid-Ionen im Filtrat vorhanden sind. Als letzter Schritt wird der Niederschlag in einem Platin- oder Porzellantiegel bei 700 °C geglüht.

Auswertung: Die Masse an Sulfat-Ionen im Eluat wird mit der Gleichung (4) berechnet.

$$\beta = \frac{m \cdot f}{V_p} \quad (4)$$

Hierin sind:

β	Massenkonzentration der Wasserprobe an Sulfat-Ionen, in mg/l
m	Masse an Bariumsulfat, in mg
f	Äquivalenzfaktor: /= 0,4115
V_p	angewandtes Volumen der Wasserprobe, in l



6.9.3. DIN 19528 (Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen)

Das Verfahren der Perkolationsverfahren von Wasser, beschrieben in der DIN 19528, eignet sich für alle wasserdurchlässigen Feststoffe und für die Bestimmung von anorganische sowie organische Stoffe im Eluat. Dabei wird Wasser im Aufwärtsstrom durch eine mit Feststoff gefüllte Säule, mit einer bestimmten Kontaktzeit, geschickt. Das Freisetzungverhalten der organischen und anorganischen Stoffe wird in 3 Kategorien unterteilt: „Grundlegende Charakterisierung“, „Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung“ und „Verifizierung vor Ort“. In der Norm DIN 19528 wird auf die „Grundlegende Charakterisierung“, sowie auf das „Verfahren zur Übereinstimmungsuntersuchung“ eingegangen. [8]

Probennahme: Für die Herstellung einer Probe ist auf die jeweiligen geeigneten stoffspezifischen Verfahren zurück zu greifen. Die Probe muss im Originalzustand untersucht und darf alleine für die Notwendigkeit bei der Probenvorbereitung Luftgetrocknet (< 40 °C) werden. Zu untersuchende Feststoffe mit Partikeln $x > 32$ mm ist dieser Anteil abzutrennen und zu zerkleinern. Das zerkleinerte Gut muss fraktioniert und Partikel mit einer Körnung 16-32 mm abgetrennt werden. Das erhaltene Partikelkollektiv wird Mengenanteilig dem Ausgangsstoff zugeführt. Eine Teilmenge wird für die Bestimmung des Wassergehaltes entnommen und bei 105 °C (± 5 °C) getrocknet. Der Wassergehalt wird nach Gleichung (5) bestimmt.

$$w = \frac{M_F - M_T}{M_F} \quad (5)$$

Hierin sind:

- w der Wassergehalt, dimensionslos
- M_F die Masse der ungetrockneten Probe in Gramm
- M_T die Trockenmasse in Gramm

Versuchsaufbau:

- 1 Vorratsgefäß
- 2 Eluent
- 3 Pumpe (variabel einstellbar)
- 4 Quarzsandbett
- 5 Säule mit zu untersuchendem Feststoff
- 6 Säulenverschlusskappe
- 7 Leitungen
- 8 Entlüftungskanüle
- 9 Schraubverschluss
- 10 Eluat
- 11 Sammelgefäß

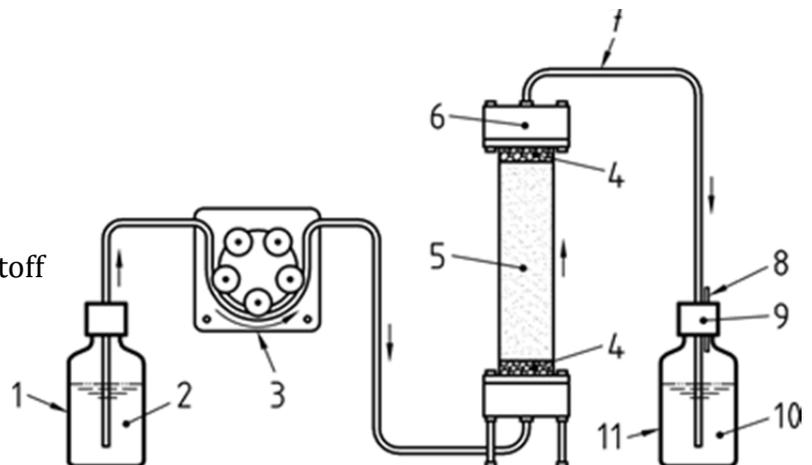


Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des Säulenversuchs aus DIN 19528



Versuchsdurchführung: Der Versuch ist in drei Schritte unterteilt: Packung der Säule, Aufsättigung und Perkolation: Die Packung der Säule (5) wird gegen die spätere Anströmrichtung des Eluenten aufgebaut. Es wird empfohlen die Glassäule (5) an einem Stativ zu montieren, welches es ermöglicht sie um 180° Grad zu drehen. Mit montierter Säulenverschlusskappe (6) und nach unten weisenden Probenauslass, ist zuerst etwas Quarzwolle und dann eine 2 cm hohe Quarzsandschicht einzufüllen ($\pm 0,5$ cm). Danach folgt das Lagenweise (jeweils 5 cm Schichten) einfüllen, leicht verdichten und glätten des Feststoffes. Das restliche Volumen der Säule (5) wird mit Quarzsand aufgefüllt, leicht verdichtet und geglättet. Anschließend ist die Säule zu verschließen um 180° zu drehen und Leitungen zu montieren. Nach der Packung der Säule, beginnt die Aufsättigung des Feststoffes mit Wasser. Das Wasser wird von unten nach oben in die Säule gedrückt. Die Dauer des Sättigungsvorganges beträgt 2 Stunden, woraus der Durchfluss q entsprechend Gleichung (6) berechnet wird.

$$q = \frac{l * \pi * r^2 * n}{t * 60} \quad (6)$$

- q der Durchfluss in Milliliter je Minute
- r der Innenradius der Säule in Zentimeter
- l die Länge des mit dem zu untersuchenden Feststoff befüllten Säulenabschnittes in Zentimeter
- n der Porenanteil (bzw. die Porosität) des zu untersuchenden Feststoffs in der Säule, dimensionslos
- t die Sättigungsdauer (2 h) bzw. Kontaktzeit während der Elution (5 h) in Stunden

Als letzter Schritt ist die Perkolation durchzuführen. Sie beginnt genau nach der Aufsättigung und beträgt 5 Stunden. Die Abweichung des Durchflusses darf höchstens 10 % betragen. Das Eluat ist zu entnehmen wenn das gewünschte Wasser/Feststoff (W/F) Verhältnis erreicht ist. Berechnet werden Durchfluss, Wasser/Feststoffverhältnis und die Kontaktzeit. Die gesamt Eluat-Menge bis zum W/F-Verhältnis 2,0 wird aufgefangen und mit den einzelnen Fraktionen verglichen.

7. Fortschritte

Der Ansatz der selektiven Zerkleinerung konnte auch für das Projekt Recycling von Metall-Kunststoffverbunden und Hybridwerkstoffen genutzt werden. Hier ist in der Zusammenarbeit mit der von Herrn Dr. Schlummer (Fraunhofer IVV) geleiteten Projektgruppe die Machbarkeit der Anreicherung von Galvanikschichtmaterial im Feinkorn während der Zerkleinerung von verchromten ABS Ausschussteilen gezeigt worden. Dieser viel versprechende Ansatz soll zur Rückgewinnung des ABS Matrixmaterials und Abtrennung der Galvanikschichtbestandteile weiter verfolgt werden. Untersuchungen zum Verhalten des feinzerkleinerten Bauschutts in Extraktionslösungen werden aktuell mit dem von Herrn Prof. Zollfrank (TU München) und Herrn Prof. Kunz (Uni Regensburg) geleiteten Projekts „Neuartige biogene



Hybridpolymere aus Cellulose und Chitin“ sowie dem von Herrn Prof. König (Uni Regensburg) geleiteten Projekts „Niedrig schmelzende Zucker-Harnstoff Gemische zur Extraktion von Metallen und anderen Wertstoffen“ durchgeführt.

In einem Workshop am 16.07.14 in Nürnberg mit Teilnehmern aus dem Verband Baustoffrecycling Bayern konnte die Einbeziehung der Teilnehmer, Die Grünen Engel Aufbereitungszentrum Nürnberg, BG Göhlbau, EZF Entsorgungszentrum Franken, FBR Franken Recycling und Firma Schickert, ins Projekt vereinbart werden. Die Qualitätssicherung der RC-Baustoffprodukte ist für die Marktakzeptanz enorm wichtig. Dabei ist insbesondere die Einhaltung der Zuordnungswerte nach LAGA Mitteilung 20, speziell für Sulfat sicherzustellen. Dem wird im weiteren Projektverlauf durch Aufbau von Messtechnik nach den Technischen Regeln (Eluatverfahren) an der TH und der Bestimmung von Einflussfaktoren und Erarbeitung von Lösungsansätzen Rechnung getragen. Des Weiteren wurde das Projekt auf dem 10th European Congress of Chemical Engineering in Nizza/Frankreich im Septmeber 2015 vorgestellt.

8. Ergebnisse und Anwendbarkeit

Nachfolgend werden alle im Projekt erzielten, relevanten Ergebnisse dargestellt und ihre praktische Anwendbarkeit erläutert. Ferner wird in diesem Zusammenhang auf die Unternehmenskooperation im Projekt eingegangen.

8.1.Schadstoffanalyse – Sulfatwerte

In diesem Abschnitt werden die, auf Grundlage der erläuterten Normen, ermittelten Sulfatwerte der Baustoffe: Kalksandstein, Porenbeton und Mauerziegel dargestellt. Die Modellbaustoffe wurden wie beschrieben verputzt und unverputzt durch selektive Zerkleinerung in die Fraktionen: > 0,71 mm, > 0,56 mm, > 0,224 mm und < 0,224 mm aufgeteilt und mittels zweier Elutionsverfahren auf ihre Sulfatwerte hin untersucht. Aufgrund der Vielzahl und der damit verbundenen zeitlichen Dauer der Messungen wurden zu jedem Messpunkt nur Einzelmessungen durchgeführt. Um beide Verfahren der normgerechten Eluaterzeugung vergleichen zu können, wurde zusätzlich eine Elementaranalyse der Baustoffe durchgeführt. Der Wert des Sulfatgehalts wurde aus dem Schwefelgehalt der Analyse hochgerechnet. Die Elementaranalyse wurde vom Projektpartner Fraunhofer ICT durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Anhang enthalten. Die Sulfatwerte der Elementaranalyse wurden mittels des, im Versuch gleichbleibenden Wasser-Feststoffverhältnisses bei der Elution in Masse-Sulfat pro Volumen Eluat umgerechnet und sind in den nachfolgenden Abbildungen jeweils als Grenzwerte enthalten.

Die Normen wurden zur besseren Vergleichbarkeit, sowie aufgrund von gewonnenen Erkenntnissen, welche noch erläutert werden, in den Untersuchungen leicht modifiziert. Alle Veränderungen gegenüber der Norm sind in Tabelle 8-1 dargestellt:



Tabelle 8-1: Veränderungen in der der Durchführung der Elution im Versuch gegenüber der Vorschriften der Norm. Darstellung der Veränderungen in der rechten Spalte gegenüber der Normvorschriften in der Linken.

DIN 38414	Anwendung/Umsetzung
Teilprobe unverändert bis 10 mm Korngröße, zerkleinert bei über 10 mm	Selektive Zerkleinerung des Materials in 5 Fraktionen: > 1 mm, > 0,71 mm, > 0,56 mm, > 0,224 mm, < 0,224 mm
Probennahme nach 24 h	Probennahme nach 1, 5, 8, 24 h. Danach alle 24 h bis Sulfatkonzentration unterhalb Messgenauigkeit
DIN 19528	Anwendung/Umsetzung
Teilprobe unverändert bis 32 mm Korngröße, zerkleinert bei über 32 mm	Selektive Zerkleinerung des Materials in 5 Fraktionen: >1mm, >0,71 mm, >0,56 mm, >0,224 mm, <0,224 mm
Probennahme bei W/F-Verhältnis 0,3 l/kg, 1,0 l/kg, 2,0 l/kg, 4,0 l/kg	Probennahme alle 5 h. Erstmals bei W/F von 10 kg/kg, analog DIN 38414

Neben der bereits beschriebenen selektiven Zerkleinerung wurde vor allem die Dauer bis zur Probennahme in beiden Verfahren leicht verändert. Im Falle des Überkopfschüttlers (DIN 38414) konnte festgestellt werden, dass bei Proben mit hohem, zu erwartendem Sulfatgehalt, wie etwa in den Feinkornfraktionen von Porenbeton mit Putz, bereits nach einer Stunde kein Sulfat mehr im Eluat aufgenommen werden kann. In diesem Fall würde eine Elutionsdauer von 24 h, wie sie die Norm vorsieht, zu einer Verzerrung der Messergebnisse führen. Die so gefundene Löslichkeitsgrenze des Sulfats im Wasser betrug in den Versuchen etwa 1,6 g/l. Dies führte dazu, dass die erste Probenahme bereits nach einer Stunde erfolgte, die nächste nach fünf Stunden, nach acht Stunden und erst dann regelmäßig alle 24 Stunden. Somit war ein kontinuierliches Lösen des Sulfats im Eluat gewährleistet. Die Probenahme bei der Perkolation (DIN 19528) wurde immer bei einem festen Wasser-/Feststoffverhältnis (W/F) von 10 kg/kg durchgeführt, damit eine Vergleich mit dem Verfahren nach DIN 38414, welches beim selben W/F –Verhältnis durchgeführt wurde, möglich ist.

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Sulfatbestimmungen dargestellt und diskutiert:

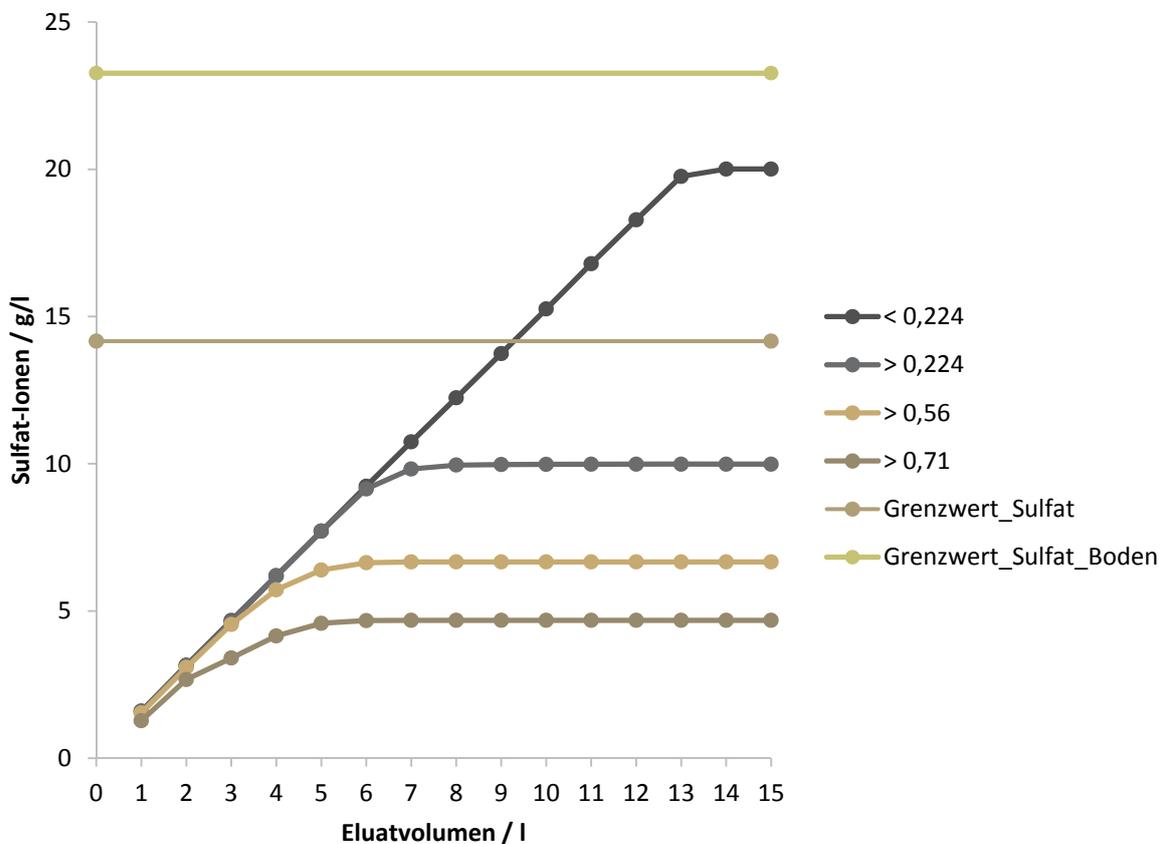


Abbildung 8-1: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton mit Putz im Überkopfschüttler über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfractionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ist in den Fraktionen mit den größeren Partikeldurchmessern (> 0,71 mm, > 0,56 mm und > 0,224 mm) jeweils ab einem Auswaschen mit etwa 8 l Eluat im Versuch nach DIN 38414 „Überkopfschüttler“ keine Änderung der Sulfatkonzentration mehr festzustellen. In der Feinkornfraktion (< 0,224 mm) sind hingegen etwa 15 l Eluat zum Auswaschen des Sulfats notwendig. Betrachtet man ferner die beiden, mittels Elementaranalyse bestimmten Grenzwerte, des in der Gesamtprobe enthaltenen Sulfats („Grenzwert_Sulfat“) und des ebenfalls analysierten Sulfatgehalts in der kleinsten Fraktion („Grenzwert_Sulfat_Boden“), so fällt auf, dass sich der für die kleinste Feinkornfraktion gefundene Wert genau dazwischen befindet. Dies bedeutet, dass, wie vermutet, eine deutliche Anreicherung des Sulfats in der Feinkornfraktion stattfindet. Insgesamt konnten im Versuch 20,008 g/l aus der kleinsten Fraktion des Porenbetons mit Putz herausgelöst werden. Der mittels Elementaranalyse ermittelte Sulfatwert für diese Fraktion liegt hingegen bei 23,263 g/l. Dies lässt vermuten, dass sich nicht das Gesamte, im Baustoff gebundene Sulfat durch Auswaschen in das Eluat überführen lässt und ein geringer Teil des Schadstoffes unlösbar im Baustoff verbleibt. Jedoch wurde der Wert des im Gesamten, nicht fraktionierten Baustoff erhaltenen Sulfats („Grenzwert_Sulfat“) mit 20,008 g/l gegenüber 14,162 g/l deutlich überschritten. Betrachtet man die restlichen Fraktionen,



so stellten sich bei diesen im Versuch durchweg gegenüber dem Erwartungswert („Grenzwert_Sulfat“) geringere Sulfatwerte ein. Für die Fraktion $> 0,224$ mm betrug der Endwert der Sulfatkonzentration $9,986$ g/l, für $> 0,56$ mm $6,664$ g/l und für die größte Fraktion mit einer Partikelgröße zwischen $0,71$ mm und 1 mm $4,682$ g/l. Dies zeigt deutlich, dass eine Anreicherung des Sulfats bei verputztem Porenbeton über die schwindende Korngröße in den Fraktionen stattfindet.

Die so gewonnenen Daten können mit denen aus dem Messverfahren nach DIN 19528 „Perkolation“ verglichen werden:

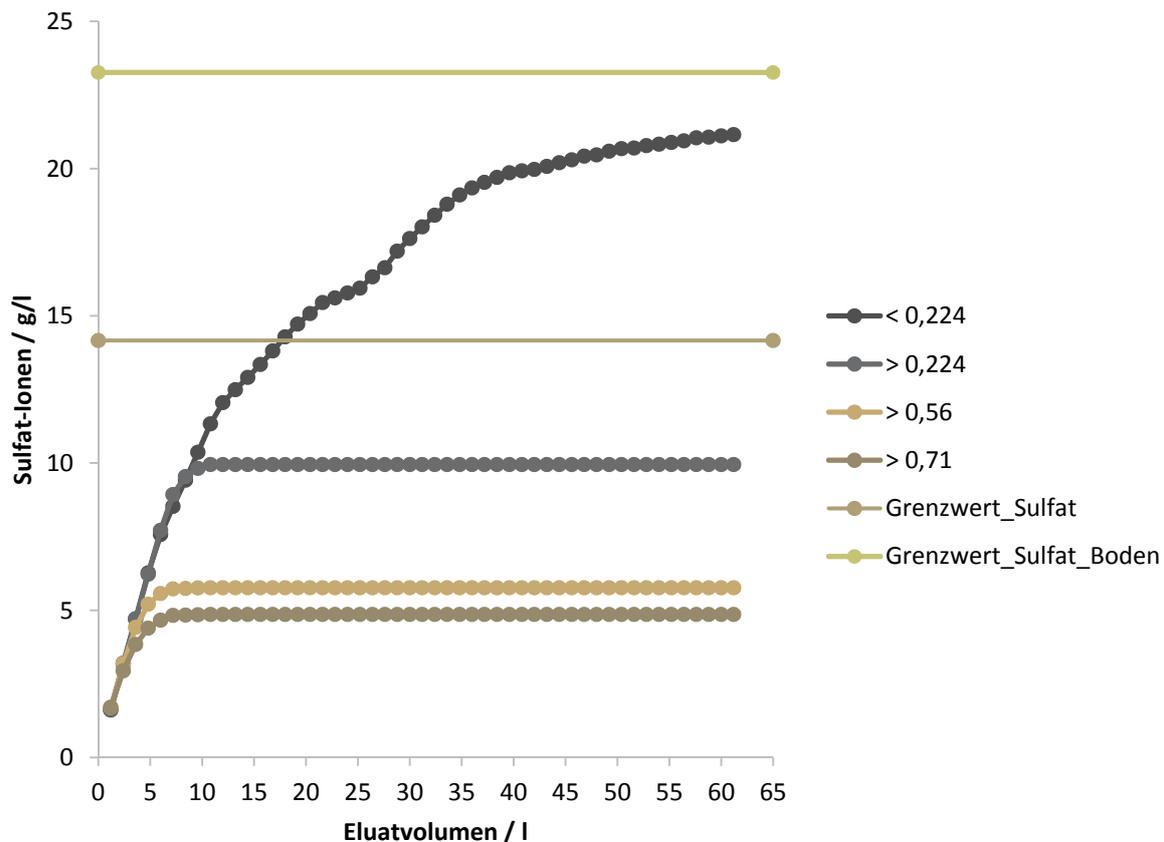


Abbildung 8-2: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton mit Putz in den Perkolationssäulen über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfractionen ($< 0,224$ mm, $> 0,224$ mm, $> 0,56$ mm, $> 0,71$ mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.

Vergleicht man Abbildung 8-1 mit Abbildung 8-2 fällt auf, dass mittels der Perkolation ähnlich viel Sulfat aus den Baustoffen gelöst und ins Eluat überführt werden kann, jedoch hierfür deutlich mehr Eluatvolumen notwendig ist. Bei den Fraktionen größer $0,224$ mm Partikeldurchmesser und mehr unterscheidet sich das notwendige Eluatvolumen mit etwa 11 l gegenüber 8 l im Überkopfschüttler nur marginal. Für die sulfatreiche Feinfraktion ($< 0,224$ mm) ist das notwendige Eluatvolumen mit etwa 61 l gegenüber 20 l aus dem Versuch Überkopfschüttler um den Faktor 3 erhöht. Dies ist vermutlich durch die schlechtere Durchmischung in der statischen Säule gegenüber dem intensiven Kontakt der Probe mit dem Eluat im Überkopfschüttler bedingt. Sollte ein Auswaschen des Sulfats zur Reduzierung des Sulfatgehalts in Recyclingbaustoffen



angestrebt werden, so wäre eine Methode mit intensivem Lösemittelkontakt, im Sinne des geringen Lösemittelverbrauchs vorzuziehen. Alternativ wäre in solch einem Verfahren eine Eluatrückführung zur optimalen Nutzung des Lösemittels denkbar. Aufgrund der unterschiedlichen Intervalle der Probenahme, welche in Tabelle 8-1 dargestellt sind, ergibt sich jedoch eine ähnliche Gesamtversuchsdauer für beide Verfahren. Diese betrug für den Versuch im Überkopfschüttler 288 h und die Perkolation 256 h. Die Darstellung der beiden Versuche über die Versuchsdauer ist im Anhang enthalten.

Im Folgenden sind die gemessenen Werte für Porenbeton ohne Putz dargestellt.

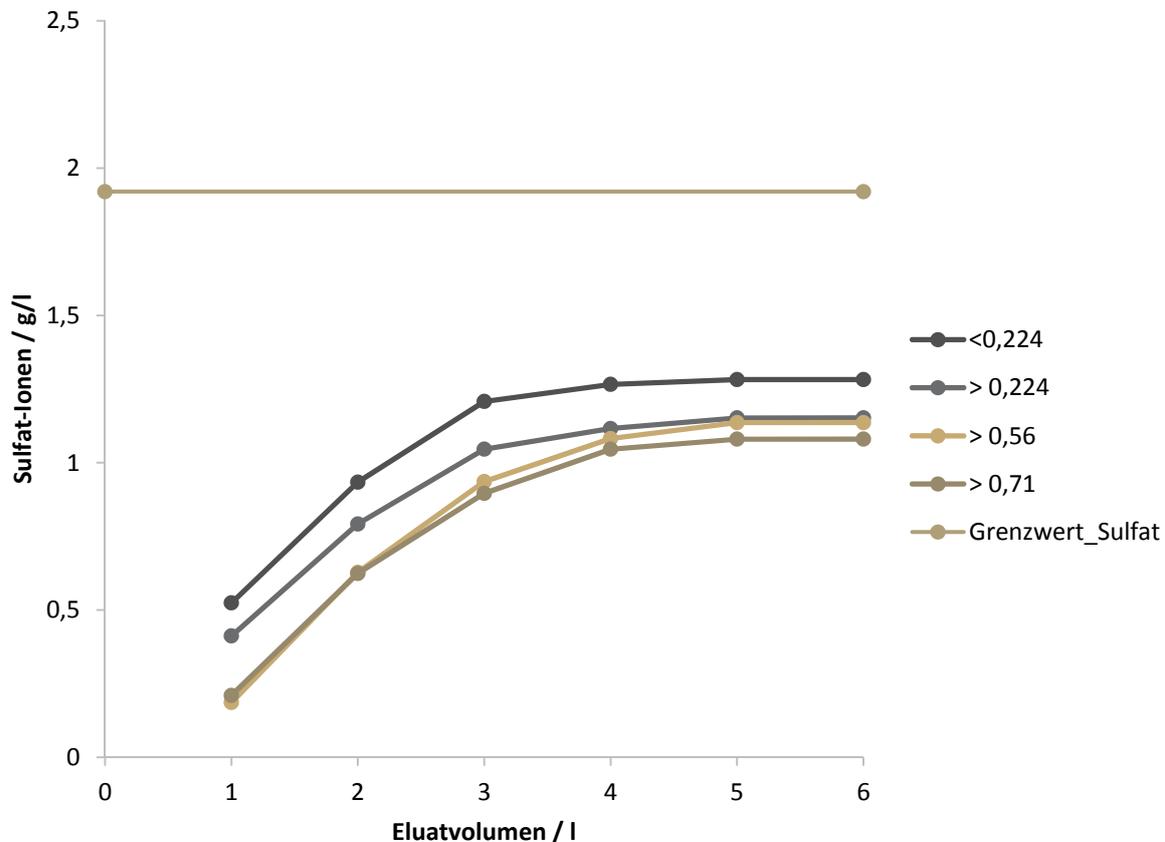


Abbildung 8-3: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton ohne Putz im Überkopfschüttler über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfractionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.

Wie in obiger Darstellung zu erkennen ist, tritt bei sortenreinem Porenbeton, ohne den Hauptsulfatträger Gips ebenfalls eine Anreicherung des Sulfats in den Feinkornfraktionen auf. Vergleicht man die hier dargestellten Werten mit denen aus Abbildung 8-1 (Porenbeton mit Putz im Überkopfschüttler), so sind diese erwartungsgemäß aufgrund des fehlenden Hauptsulfatträgers deutlich geringer. Der höchste gemessene Wert bei Porenbeton mit Putz gegenüber Porenbeton ohne Putz ist jeweils in der Feinkornfraktion aufgetreten und beträgt 20,008 g/l gegenüber 1,282 g/l. Der geringste gemessene Wert analog dazu circa 4,682 g/l gegenüber 1,08 g/l. Eine mögliche Ursache, für die Sulfatanreicherung in der Feinkornfraktion bei sortenreinem



Porenbeton könnte die höhere Oberfläche des Fein- gegenüber dem Grobkorn und die damit verbundene bessere Benetzung der Probe mit Lösemittel sein. Betrachtet man die Differenz der Sulfationenkonzentration zwischen den Messpunkten für alle Fraktionen über den Versuch hinweg, so fällt auf, dass diese annähernd konstant war. Da für jede Fraktion jeweils dieselbe Proben- und Lösemittelmasse verwendet wurde, wäre zu erwarten, dass aufgrund der höheren Kontaktfläche der Feinkornfraktion das enthaltene Sulfat schneller ausgewaschen werden würde. Die Versuche zeigen jedoch, dass erst beim fünften Messdurchgang (entspricht 5 l Eluatvolumen) das gesamte wasserlösliche Sulfat in allen Fraktionen ausgewaschen wurde. In einem Vorversuch wurde ferner eine Kalksandsteinprobe mehrfach zerkleinert und jeweils mit derselben Methode auf den Sulfatgehalt untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Feinheit des Kornes keine erhöhte Sulfatkonzentration gemessen werden konnte [1]. Es ist daher anzunehmen, dass auch bei sortenreinem Porenbeton eine gewisse Anreicherung des Sulfats in den Feinkornfraktionen stattfindet. Dies könnte durch eine Inhomogenität des untersuchten Materials verursacht worden sein. Durch die fraktionierte Zerkleinerung könnte eine Aufteilung der verschiedenen Bestandteile des Porenbetons stattgefunden haben. Betrachtet man jedoch den, mittels Elementaranalyse ermittelten Erwartungs- bzw. Grenzwert des Sulfats im untersuchten Porenbeton, so ist dieser deutlich höher als der im Eluat gemessene Wert. Dies lässt darauf schließen, dass nicht das Gesamte Sulfat im Baustoff durch Auswaschen mit Wasser gelöst werden kann. Folgende Abbildung zeigt die mittels Perkolation ermittelten Sulfatwerte:

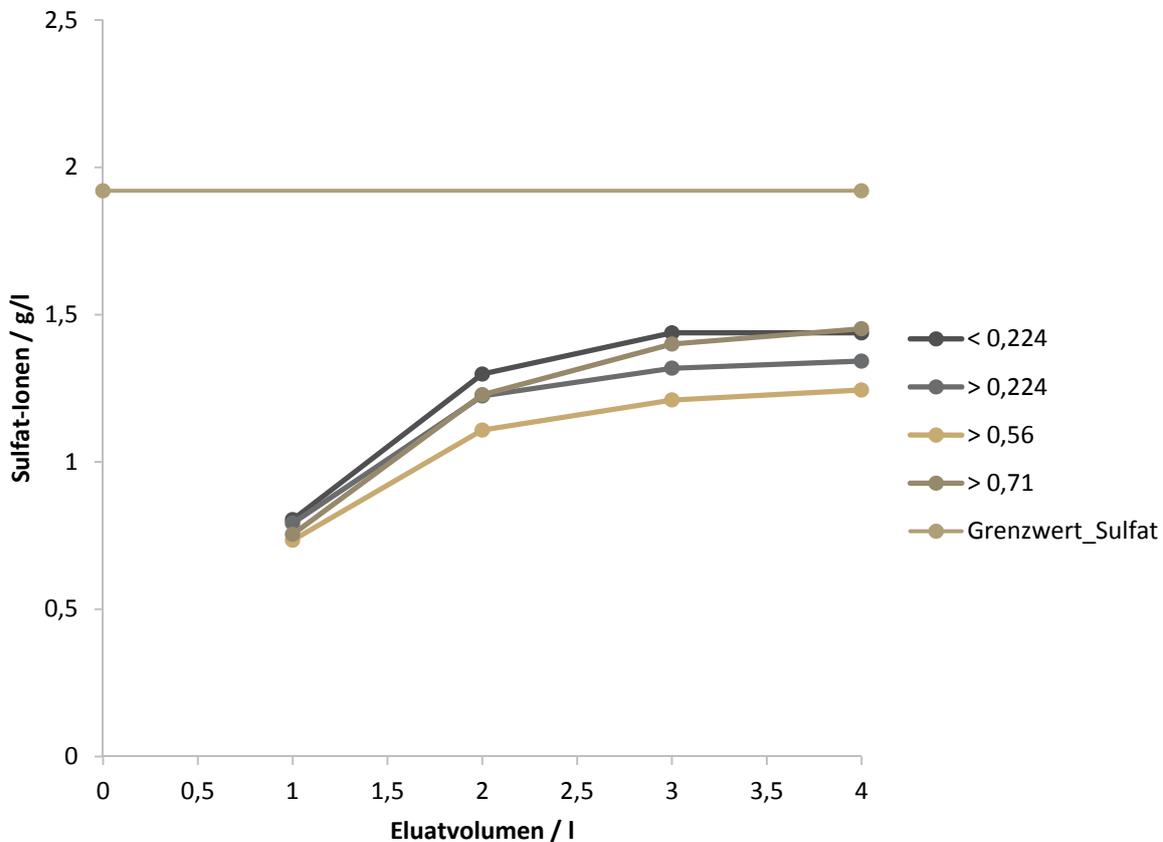


Abbildung 8-4: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton ohne Putz in den Perkolationssäulen über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfractionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.

Vergleicht man die hier gezeigten Werte mit denen aus Abbildung 8-3 fällt auf, dass auch bei der Perkolation eine Anreicherung des Sulfats in den Feinfraktionen messbar ist. Lediglich die Werte für die Fraktion mit einer Korngröße > 0,71 mm sind größer, als erwartet. Bei dieser Messung war der Pumpendurchlauf durch technische Probleme deutlich verringert, was eine erhöhte Messzeit und damit eine längere Kontaktzeit des Lösemittels mit den Porenbeton Proben bedeutet. Ferner trat, aufgrund von Undichtigkeiten in der Perkolationssäule (Aufbau siehe Abbildung 6-10), während der Messung Eluat aus, was einen Probenverlust zur Folge hatte. Dies könnte eine Verzerrung der Messwerte gegenüber dem tatsächlichen Sulfatwert in der Fraktion bedeuten.

Beim Mauerziegelbruch mit Putz konnte im Überkopfschüttler erneut eine deutliche Anreicherung des Sulfats in der Feinkornfraktion festgestellt werden. So betrug der Sulfatwert in der Feinstfraktion (< 0,224 mm) zum Ende der Messung 6,124 g/l. Damit liegt das Ergebnis sowohl über dem der Elementaranalyse (3,385 g/l) als auch deutlich über dem der nächst größeren Fraktion (> 0,224 mm) mit 3,322 g/l. Bei der Perkolation konnte der Grenzwert aus der Elementaranalyse nicht erreicht werden. Es fand zwar ebenfalls eine deutliche Anreicherung des Sulfats mit abnehmender Korngröße in den Fraktionen statt, der Endwert der Feinstkornfraktion betrug jedoch nur 3,603 g/l.



Für Mauerziegelbruch ohne Putz konnte ebenfalls eine Anreicherung des Sulfats beim Überkopfschüttler in der kleinsten Fraktion beobachtet werden. Beim Perkolationsversuch konnte hingegen keine eindeutige Verteilung des Sulfats in den Fraktionen des Mauerziegelbruchs festgestellt werden. Eine mögliche Ursache könnte hier die schlechtere Durchmischung der Probe mit dem Eluent, gegenüber dem Schüttelverfahren sein. Generell enthielten die untersuchten Ziegelbruchproben deutlich weniger Sulfat. Dies liegt zum einen daran, dass sowohl der Mauerziegel laut den Ergebnissen der Elementaranalyse weniger Sulfat enthält (Porenbeton 19,17 mg/g gegenüber Ziegelbruch mit 6,95 mg/g), als auch an der anteilig höheren Putzschicht auf den Baustoffen. Die Putzschicht hatte beim verputzten Porenbeton einen Massenanteil von 28,56 %, beim Ziegelbruch jedoch nur 7,36 %. Dies liegt vor allem an der geringen Dichte des Porenbetons. Kalksandstein enthielt am wenigsten Sulfat im Baustoff, mit 0,69 mg/g laut Elementaranalyse, als auch aufgrund seiner hohen Dichte den geringsten Putzanteil mit 3,27 Ma%. Entsprechend waren auch die mittels Elution gemessenen Wert hier am geringsten. Sowohl im Überkopfschüttler, als auch in der Perkolations konnte für Kalksandstein mit Putz eine Anreicherung des Sulfats in die Feinkornfraktionen festgestellt werden. Da jedoch der Sulfatgehalt im Kalksandstein sehr gering ist, enthielten alle putzhaltigen Fraktionen mehr Sulfat, als für das sortenreine Material mittels Elementaranalyse ermittelt wurde. Die Sulfatkonzentrationen beider Verfahren unterschieden sich in den Fraktionen jedoch nur gering voneinander. Die Sulfatwert-Bestimmung des unverputzten Materials erwies sich indes aufgrund des geringen Sulfatanteils als schwer. Alle Messergebnisse von Kalksandstein und Mauerziegelbruch sind in Diagrammform im Anhang enthalten. Zur besseren Übersicht sind alle Endwerte der Sulfatmessungen nachfolgend in der Tabelle aufgelistet:



Tabelle 8-2: Zusammenfassung und Vergleich der bestimmten Analysewerte des Sulfatgehalts in g/l für die Baustoffe Kalksandstein, Ziegelbruch und Porenbeton. Alle Proben wurden verputzt und unverputzt im Überkopfschüttler (SV) und mittels Perkolation (PK) untersucht. Darstellung der Endwerte jedes Versuchs, bei dem kein Sulfat mehr aus den Proben gelöst wurde. Auflistung über alle Korngrößenfraktionen und Vergleich der Werte mit denen aus der Elementanalyse.

Partikelgrößenfraktion	Kalksandstein				Ziegelbruch				Porenbeton			
	mit Putz		ohne Putz		mit Putz		ohne Putz		mit Putz		ohne Putz	
	SV	PK	SV	PK	SV	PK	SV	PK	SV	PK	SV	PK
< 0,224 mm	4,678	4,694	0,048	0,058	6,124	3,603	0,406	0,296	20,008	21,154	1,282	1,438
> 0,224 mm	3,852	3,626	0,056	0,060	3,322	2,224	0,316	0,368	9,986	9,950	1,152	1,342
> 0,56 mm	3,086	2,808	0,068	-	1,692	1,292	0,308	0,308	6,664	5,768	1,136	1,224
> 0,71 mm	2,560	-	0,066	-	1,556	0,944	0,318	0,416	4,628	4,862	1,080	1,452
Elementaranalyse	1,472		0,070		3,849		0,695		14,162		1,920	

Vergleicht man die oben dargestellten Werte mit denen, aus der Mitteilung 20, der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), welche in leicht aktualisierter Form in Bayern gilt, so sind die Messwerte meist deutlich über den Grenzwerten. Je nach Zuordnungswert betragen diese in der Mitteilung zwischen 50 mg/l (Z0) und 150 mg/l (Z2) bis 600 mg/l (in Ausnahmefällen in Z2). [15]

Eine Übersicht über die verschiedenen Zuordnungswerte liefert folgende Abbildung:

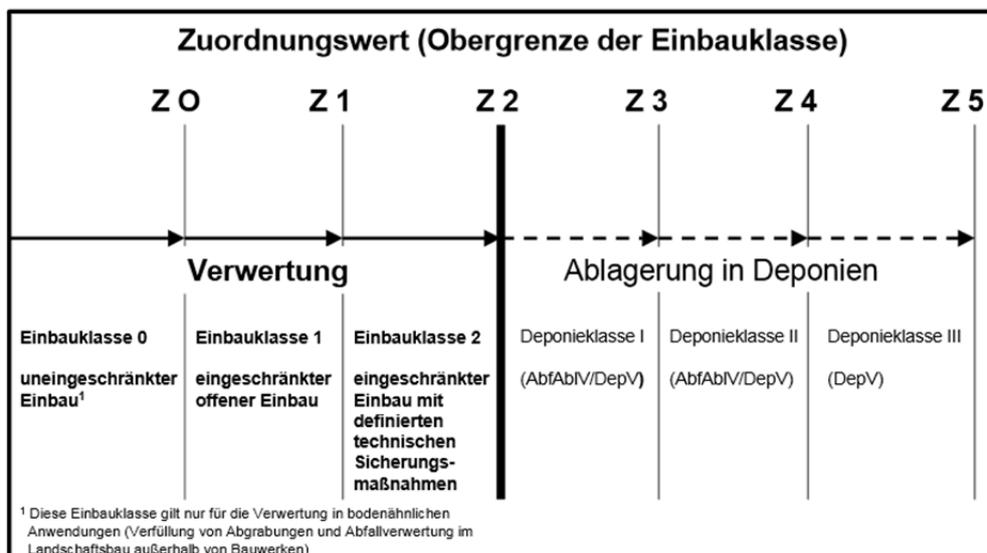


Abbildung 8-5: Zusammenhang zwischen Zuordnungswert und Einbauklasse in der LAGA M20. [10]



Betrachtet man nun die Sulfatwerte aus Tabelle 8-2 wird ersichtlich, dass lediglich unverputzter Kalksandstein einem eingeschränkten Einbau nach Z1.2 zugeführt werden darf. Hierzu ist jedoch zu erwähnen, dass die Messungen gegenüber dem genormten Messverfahren (Tabelle 8-1) so verändert wurden, dass möglichst das Gesamte im Baustoff enthaltene Sulfat gemessen werden kann. Ziel der Untersuchung war es eine Bewertungsgrundlage hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der beiden Messverfahren und der Umweltgefährdung beim Recycling von Baustoffen zu schaffen. Die Ergebnisse zeigen, welche der drei typischen Baustoffe im Hochbau welche Sulfatbelastung innehalten und wie verlässlich die mittels Perkolation und Überkopfschüttler, als typische Prüfverfahren, gewonnenen Daten sind.

8.2. Herstellung von Ziegelbruch-Keramik-Agglomeraten

Bei der Herstellung der Ziegelbruch-Keramik-Agglomerate wurde eine Partikelgröße von $x_{90,3} < 100 \mu\text{m}$ angestrebt. Hierbei konnten in Vorversuchen die besten Ergebnisse der Agglomeration erzielt werden. Für die ungebrannte Keramik wurde der angestrebte Partikelgrößenbereich bereits mit der Zerkleinerung in der Hammermühle erreicht. Für den Ziegelbruch war eine Nachzerkleinerung in der Bondmühle notwendig. Die mittels Laserbeugung gemessenen Partikelgrößen nach der Zerkleinerung sind im Anhang dargestellt.

Bei der Aufbauagglomeration im Teller konnten keine guten Resultate erzielt werden. Für den Einsatz der Granulate im Hochbau, als Zuschlagstoff für Leichtbeton, zur Wärmedämmung, für den Schallschutz oder auch als Trägermaterial für Pflanzennährstoffe ist ein Durchmesser von 4 bis 8 mm ideal. Bei der Agglomeration mittels Teller wurde jedoch eine breite Größenverteilung mit Agglomeraten von bis zu 4 cm Größe erreicht. Das Verfahren konnte daher zur Granulaterzeugung ausgeschlossen werden. Es zeigte sich jedoch bereits hier, dass der Prozess sehr sensibel auf das Wasser-/Feststoff-Verhältnis reagiert. Mit der bestehenden Anlage konnte jedoch weder der Feststoff Massenstrom mittels Vibrationsrinne, noch der Wasserstrom mittels Einstoff-Düse ausreichend genau eingestellt werden um gute Resultate zu erzielen. Folgende Abbildung zeigt, die mittels Aufbauagglomeration im Teller erzeugten Agglomerate:

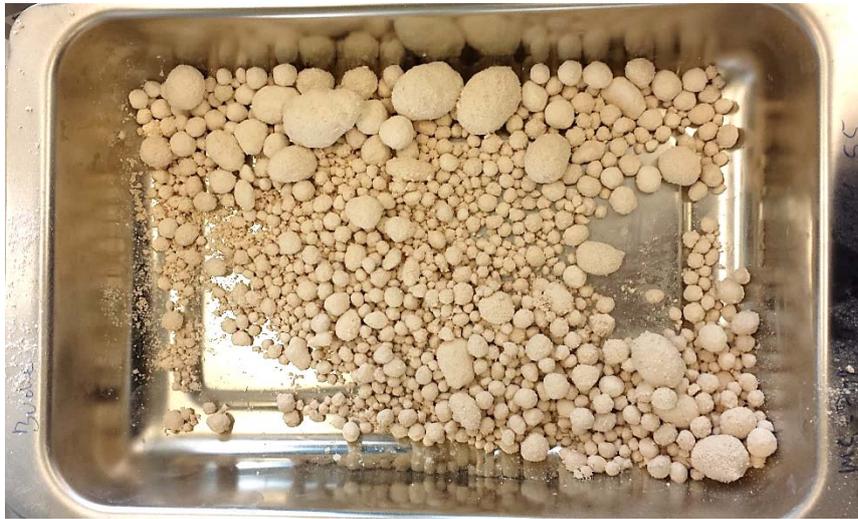


Abbildung 8-6: Agglomerate aus reinem Porzellanpulver, hergestellt mittel Aufbauagglomeration im Teller.

Die Herstellung der Agglomerate erfolgte deshalb im Eirich-Intensivmischer. Hier konnten 10 verschiedene Granulate verschiedener Keramik-Ziegelbruch Zusammensetzung hergestellt werden. Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Hergestellten Agglomerate:

Tabelle 8-3: Übersichtstabelle über die im Intensivmischer hergestellten Agglomerate inklusive ermittelter Feuchtigkeitsgehalte nach dem Agglomerieren und der mittels Camsizer gemessenen Durchmesser.

Porzellan/Ziegel- Mischung	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50	60/40	70/30	80/20	90/10
Massenanteil	19,92	21,16	20,83	21,20	21,15	20,81	19,76	20,38	20,67	21,09
Wasser / %										
$x_{10,3} / \text{mm}$	3,070	4,815	5,065	4,866	4,070	2,917	2,754	2,833	2,971	2,908
$x_{90,3} / \text{mm}$	6,892	7,508	8,606	8,622	9,862	6,615	7,087	8,198	8,049	8,524

Die Herstellung von Agglomeraten aus reinem Keramikpulver war nicht möglich. Aufgrund des scherverdickenden Verhaltens der Keramik-Wasser-Mischung (Massenanteil Wasser ähnlich der Agglomerate in obiger Tabelle) kam es zu Beschädigungen des Rührers im Eirich-Intensivmischer. Ferner blieben die Agglomerate aufgrund des rheologischen Verhaltens nur unter mechanischer Beanspruchung Formstabil und zerflossen anschließend.

Aus den übrigen Keramik-Ziegel-Mischungen konnten Agglomerate hergestellt werden. Folgende Abbildung zeigt einige der erzeugten Granulate:



Abbildung 8-7: Abbildung einiger mittels Intensivmischer hergestellten Agglomerate, nach dem Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank. Massenanteil Keramik/Ziegelbruch in Prozent von links nach rechts: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50.

Um Aussagen über den Abrieb der erzeugten Granulate beim Transport, sowie zu erwartender Beschädigungen durch die thermische Härtung der Agglomerate zu erhalten, wurden diese sowohl vor der Lieferung zum Projektpartner im ungehärteten Zustand, als auch nach der Rücklieferung im Camsizer analysiert. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Messung der Partikeldurchmesser:

Tabelle 8-4: Vergleich der Partikelgröße der erzeugten Agglomerate vor und nach dem Transport und Brennen bei 900 °C.

Porzellan/Ziegel- Mischung	20/80	20/80	40/60	40/60	20/80	40/60
	ungebrannt	gebrannt	ungebrannt	gebrannt	Abweichung / %	Abweichung / %
$x_{10,3} / \text{mm}$	5,065	4,470	4,070	4,238	13	4
$x_{90,3} / \text{mm}$	8,606	7,868	9,862	9,249	9	7

Wie zu erkennen ist, änderte sich die Partikelgröße der gehärteten Agglomerate gegenüber den Grünkörpern bei den hier gezeigten Proben kaum. Dies konnte auch optisch bei der Begutachtung der Proben beobachtet werden. Für den Prozess bedeutet dies, dass die Grünkörper bereits nach dem Agglomerieren ausreichend fest sind, um in einem nachgeschalteten Härtungsvorgang verwendet werden zu können. Mit einem allzu großen Verlust ist also selbst bei einem örtlich getrennten Agglomerier- und Brennprozess nicht zu rechnen. Die Beobachtete Änderung der Partikelgröße ist größtenteils durch den Wasserverlust im Brennprozess bedingt. Bei der Analyse der restlichen Proben waren ähnliche Veränderungen der Partikelgröße zu beobachten.

Um die mechanischen Eigenschaften der erzeugten Agglomerate besser beurteilen zu können, wurden weiterhin Druckfestigkeitsmessungen durchgeführt. Gemessen wurden je Agglomerate mit einem Partikeldurchmessern von etwa 4 mm unterschiedlicher Keramik-/Ziegel-Zusammensetzung, sowohl im ungebrannten Zustand, nach dem



Brennen bei 900 °C im Tunnelofen und nach der hydrothermalen Härtung (Haltezeit 90 und 240 Minuten).

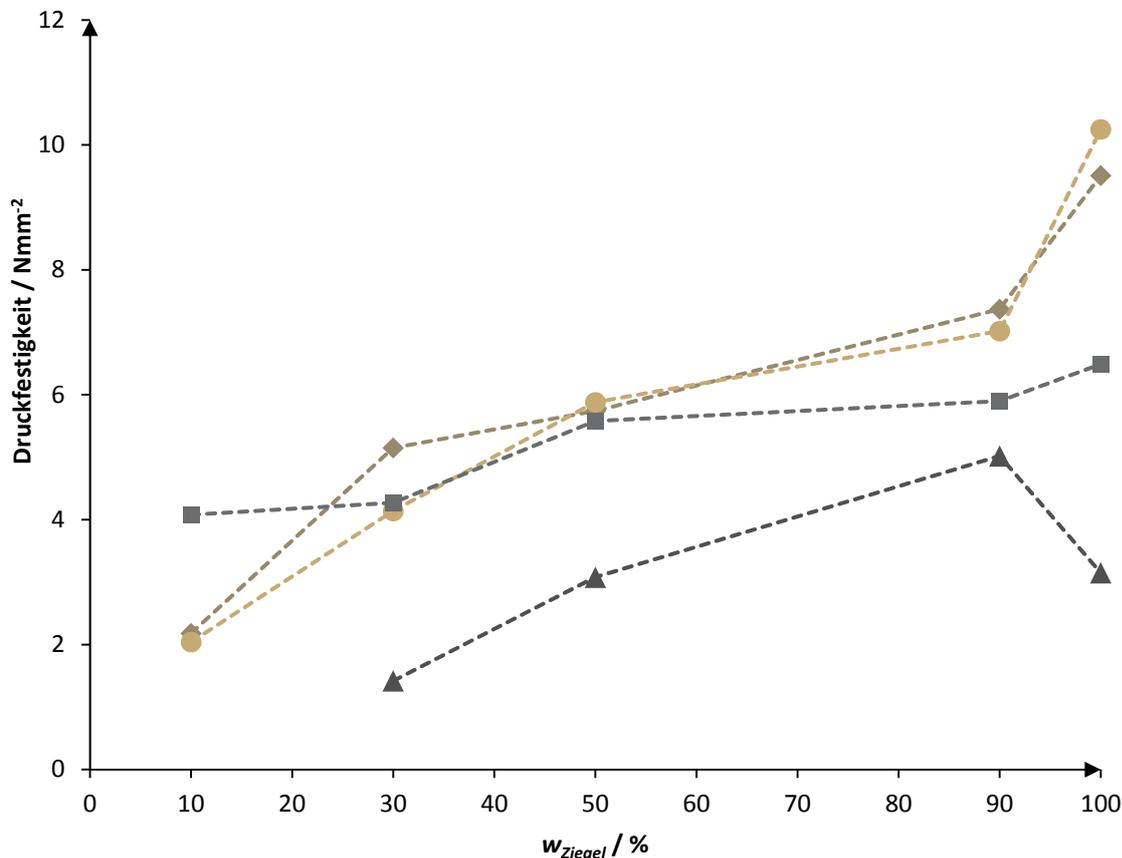


Abbildung 8-8: Darstellung der Druckfestigkeit über der den Ziegelmassenanteil der erzeugten Agglomerate. Werte der ungebrannten Granulate als Dreiecke (Dunkelgrau), der bei 900 °C gebrannten als Vierecke (Hellgrau), der hydrothermal Gehärteten bei 90 Minuten Haltezeit als Kreis (Hellbraun) und bei 240 Minuten Haltezeit als Raute (Dunkebraun).

Die geringste Druckfestigkeit konnte bei allen Zusammensetzungen erwartungsgemäß bei den ungebrannten Agglomeraten beobachtet werden. Bei hohen Ziegelanteilen ist die gewünschte, hohe Druckfestigkeit vor allem bei den Proben aus der hydrothermalen Härtung zu erkennen. Für geringe Ziegelanteile zeigten hingegen die bei 900 °C gebrannten Granulate die höchste Druckfestigkeit. Ist also ein hoher Anteil an Ziegelbruch für den Recyclingprozess vorgesehen, so ist eine Härtung der Grünkörper für den späteren Einsatz als Schüttung von Vorteil. Für Anwendungen mit hohen Keramikanteilen (90 Ma% und mehr) ist jedoch ein, in der Keramikindustrie typisches Verfahren, wie das Brennen (hier bei 900 °C) für möglichst feste Agglomerate von Vorteil. Ferner kann beobachtet werden, dass mit höherem Ziegelanteil in den gehärteten Proben höhere Druckfestigkeiten erreicht werden. Bei den ungehärteten Proben nimmt die Druckfestigkeit der Agglomerate jedoch für reinen Ziegelbruch gegenüber dem Hybridwertstoff mit 90 % Massenanteil an Ziegel ab. Generell ist ein hoher Ziegelanteil in den Agglomeraten also von Vorteil. Die Abnahme der Festigkeit bei ungebrannten Agglomeraten mit reinem Ziegelbruch kann durch die größere



Partikelgröße des Ziegelpulvers gegenüber dem Keramikpulver bedingt sein. Es ist zu vermuten, dass sich bei der Mischung von Ziegel- und Keramikpulver ein dichteres und damit festeres Agglomerat durch die unterschiedlichen Partikelgrößen der beiden Stoffe ausbildet.

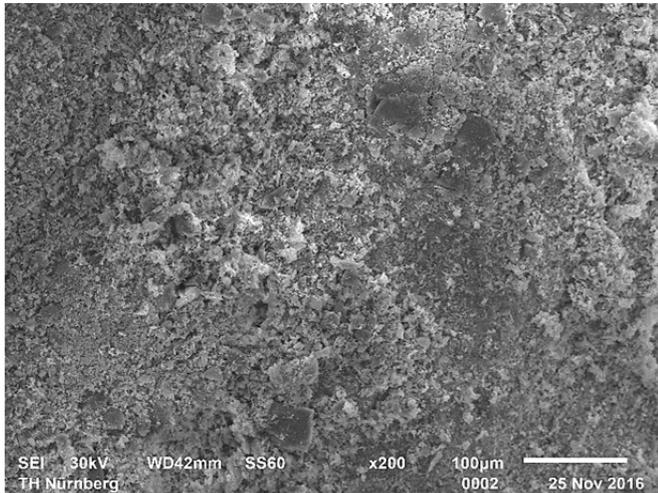
Die erzeugten Agglomerate unterschiedlicher Zusammensetzung wurden in einem Vorversuch bei 900 °C, 1170 °C und 1400 °C gebrannt. Bei höheren Brenntemperaturen verflüssigten sich die Agglomerate jedoch, was vermutlich durch den enthaltenen Ziegelbruch bedingt war. Lediglich bei der Probe mit einem Keramikanteil von 90 % konnten feste Granulate erzeugt werden. Aus diesem Grund wurde eine Brenntemperatur von 900 °C für die Versuche festgelegt.



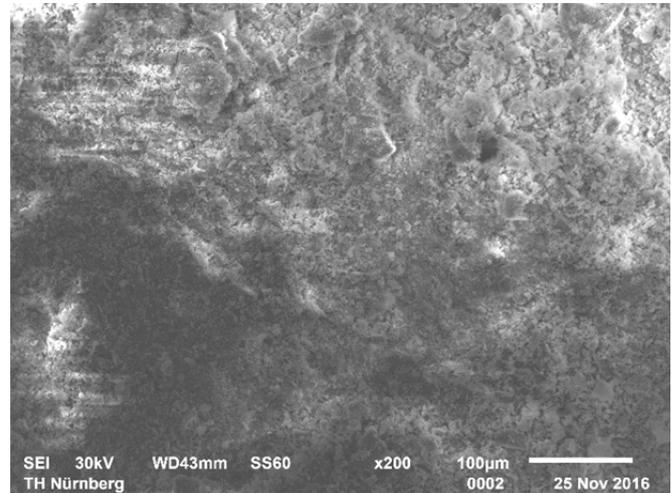
Abbildung 8-9: Gebrannte Agglomerate aus Keramik- und Ziegelbruch. Abbildung der Zusammensetzungen mit von links nach rechts zunehmendem Keramikanteil. Von rechts: 90 %, 80%, 70%, 60%, 50 % Massenanteil Keramikbruch, reiner Ziegelbruch. Abnahme der Brenntemperatur von oben nach unten. Von oben: 1400 °C im Tunnelofen, 1170 °C im Drehrohrofen, 900 °C im Glühofen.

Die Druckfestigkeit der 90/10 Porzellan/Ziegel Mischung konnte dennoch auf die Druckfestigkeit, in Abhängigkeit von der Brenntemperatur untersucht werden. Die Agglomerate bei einer Brenntemperatur von 900 °C hatten dabei eine Druckfestigkeit von 4,08 N/mm, bei 1170 °C eine Druckfestigkeit von 33,79 N/mm und bei 1400 °C eine Druckfestigkeit von 198,91 N/mm. Vergleicht man diese Werte mit denen aus Abbildung 8-8, fällt auf, dass die Druckfestigkeit bei 1170 °C und 1400 °C deutlich über den Werten bei 900 °C liegt. Soll also ein Agglomerat mit hohem Keramikanteil hergestellt werden, ist unbedingt die richtige Brenntemperatur zu wählen. Diese sollte abhängig von der gewünschten Zusammensetzung gewählt werden. Bei der untersuchten Zusammensetzung von 90/10 Massenanteil Keramik/Ziegelbruch ist demnach eine um etwa den Faktor 50 größere Druckfestigkeit feststellbar.

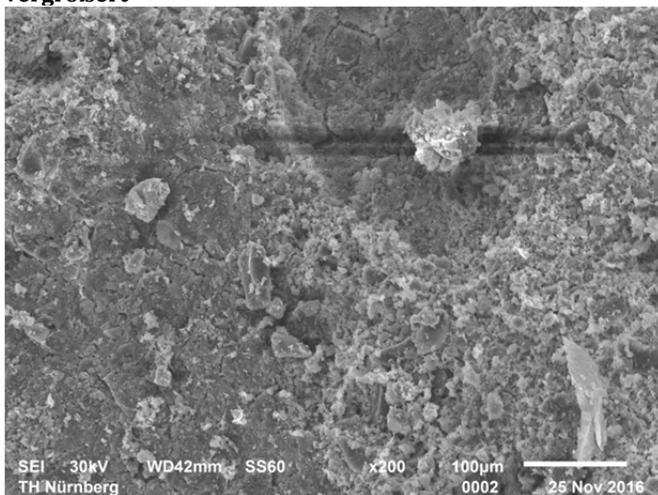
Unter dem REM wurde die Oberfläche der 90/10 Massenanteil Porzellan/Ziegel-Mischung nach dem Brennen bei den drei verschiedenen Temperaturen (900 °C, 1170 °C und 1400 °C) untersucht. Außerdem wurden die ungebrannten und bei 105 °C getrockneten Agglomerate betrachtet:



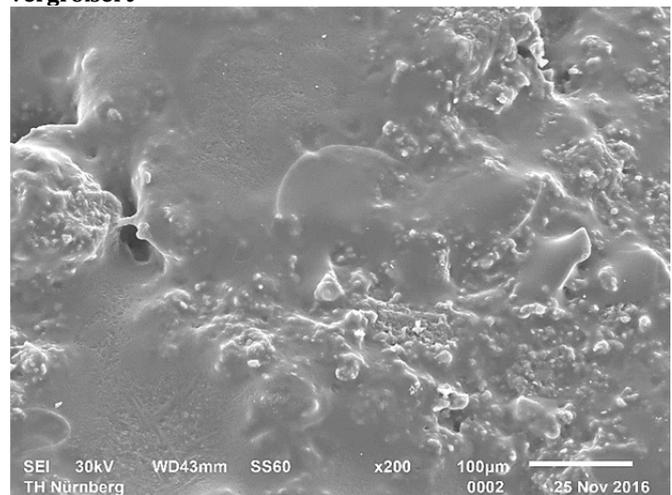
90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung ungebrannt, 200-fach vergrößert



90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung 900 °C, 200-fach vergrößert



90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung 1170 °C, 200-fach vergrößert



90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung 1400 °C, 200-fach vergrößert

Abbildung 8-10: Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen der Agglomerate mit 90/10 Porzellan/Ziegel Mischung bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, sowie als ungebrannte Grünkörper



Hierbei sind keine Unterschiede der Oberfläche zwischen den ungebrannten und bei 900 °C im Glühofen gebrannten Agglomeraten zu erkennen. Die Oberfläche ist bei beiden Proben nicht glatt und besteht ausschließlich aus einzelnen agglomerierten Partikeln, daher sind teilweise Aufladungen der Probe, als Bildartefakte zu beobachten. Bei 1170°C ist bereits eine Matrix entstanden. Es sind weniger einzelne Partikel zu erkennen. Bei 1400°C besteht das Agglomerat bereits vollständig aus einer Ton Matrix. Auch einzelne Partikel die noch zu erkennen sind, sind fest in diese Matrix gebettet. Außerdem können Mullit-Nadeln unter dem REM beobachtet werden.

Die Agglomerate unter dem Lichtmikroskop bei 50-facher Vergrößerung lassen die unterschiedliche Zusammensetzung erkennen:

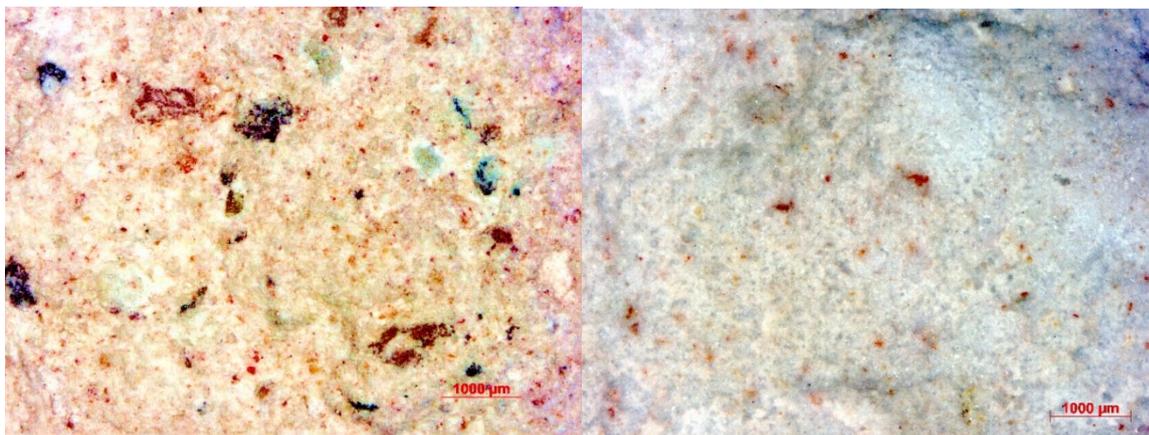


Abbildung 8-11: Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop, links 10/90 Porzellan/Ziegel-Mischung 900 °C 50-fach vergrößert, rechts 90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung 900 °C 50-fach vergrößert

Die Farbe der Agglomerate mit hohem Porzellananteil wird vor allem durch die weißen Pulver Kaolin und Feldspat bestimmt. Die Quarzkristalle sind transparent und reflektieren daher das Licht im Mikroskop. Die rote Färbung beziehungsweise die rostbraunen Flecken entstehen durch die Fe_2O_3 -haltigen Tonminerale des Ziegels.

Um den Massenverlust beim Brennen der Partikel genauer zu untersuchen wurden thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Diese sind in Folgender Abbildung dargestellt:

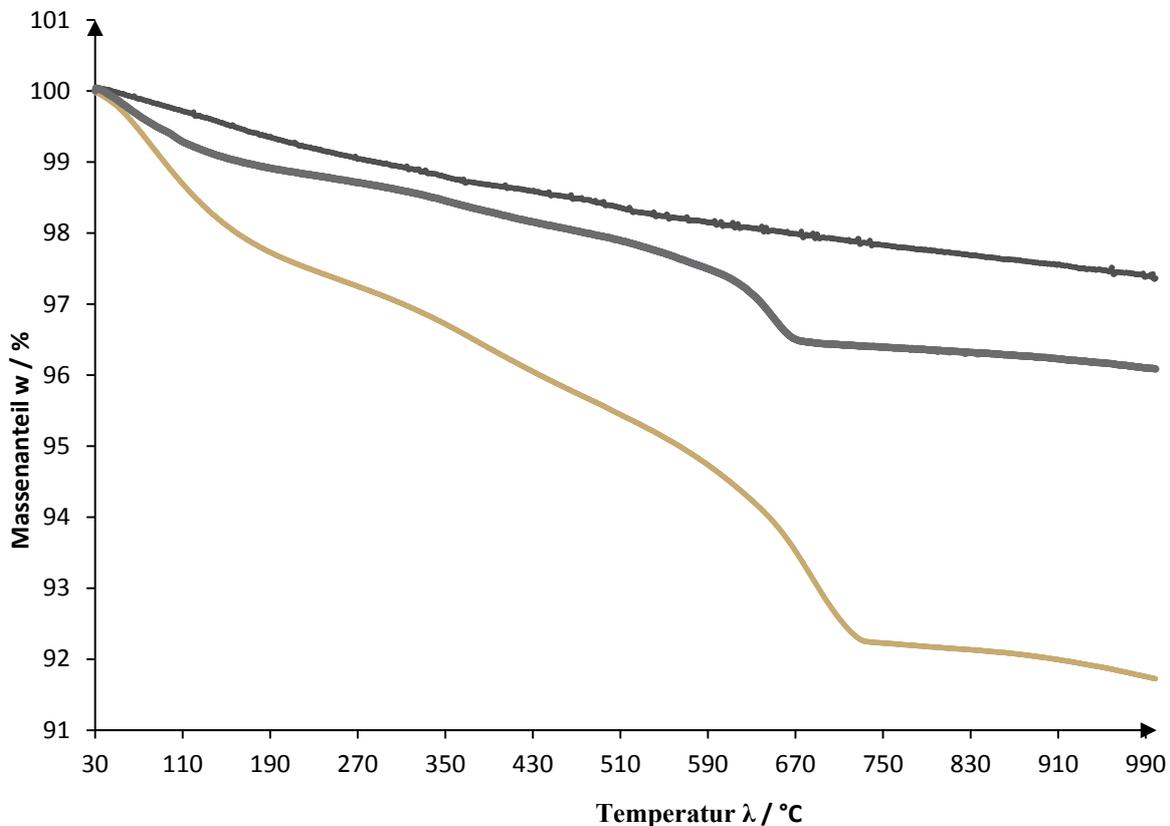


Abbildung 8-12: Darstellung des Massenanteils w in Prozent über die Temperatur bei der thermogravimetrischen Analyse der ungebrannten Agglomerate, reiner Ziegelmischung (hellbraun), reiner Keramik (Dunkelgrau) und einer 50/50 Porzellan/Ziegel Mischung.

Für das reine Porzellanpulver wurde ein Massenverlust von 2,6 % und bei reinem Ziegelpulver von 8,3 % gemessen. Dazwischen liegt der Masseverlust von 3,9 % der 50/50 Porzellan/Ziegel Mischung. Mit zunehmendem Ziegelgehalt steigt somit auch die Abnahme der Masse bis 1000 °C. Der Masseverlust von Porzellan verhält sich sehr linear und lässt sich ausschließlich auf geringe Mengen austretendes Wasser zurückführen. Der Masseverlust der Ziegelproben lässt sich im Anfangsbereich bis etwa 200 °C auf entweichendes Hüllen- und Porenwasser der Tonminerale zurückführen. Der größere Sprung zwischen 600 °C und 750 °C lässt sich durch das Austreten von Kristallwasser der Tonminerale begründen. Eine Messung bis 1400 °C war mit dem verfügbaren Messgerät nicht möglich. Hiermit hätten die Effekte, welche beim Schmelzen des Stoffgemisches, bzw. des enthaltenen Ziegels auftreten untersucht werden können.

Da die Agglomerate auch als Materialien zur Wärmedämmung eingesetzt werden sollen, wurde die Wärmeleitfähigkeit λ einiger Agglomerate bestimmt. Um bestimmen zu können, wie sich ein hoher Keramik- oder Ziegelanteil auf die Wärmedämmeigenschaften der Agglomerate auswirkt, wurden 10/90 und 90/10 Porzellan-/Ziegel-Massenanteil Agglomerate gemessen, das Mittel aus drei Messungen gebildet und nach DIN EN 12667 für die mittlere Prüftemperatur (25 °C) angegeben. [14]



In Tabelle 8-5 sind die Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Messungen dargestellt. Die entsprechenden Messprotokolle sind im Anhang dargestellt.

Tabelle 8-5: Auflistung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten λ der Agglomerate unterschiedlicher Zusammensetzung bei 25 °C und des Blindwerts ohne Agglomerate sowie des errechneten Mittelwerts.

Probe	10/90 Porzellan/Ziegel-Mischung	90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung	Blindwert
Messung 1 $\lambda_{25} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,145	0,126	0,145
Messung 2 $\lambda_{25} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,147	0,127	0,148
Messung 3 $\lambda_{25} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,147	0,127	0,149
Mittelwert $\lambda_{25} / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,146	0,127	0,147

Um den genauen Wert der Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, müssen die Schüttungen um den Blindwert bereinigt werden. In letzterem sind die Wärmeleitfähigkeit der Adhäsionsfolie und der Luft im Aufbau enthalten. Wie zu erkennen ist, wurde für den Blindwert ein höhere Wärmeleitfähigkeit, als für die Schüttungen gemessen. Hierbei ist ein Messfehler aufgetreten, weshalb die Werte der Schüttungen wie gemessen angegeben werden. Eine Wiederholung der Messung war nicht möglich. Der erwartete Wert des Blindwertes sollte etwas über dem Wärmeleitfähigkeitswert der Luft liegen, da die dünne Adhäsionsfolie die Wärmeleitfähigkeit nur geringfügig erhöht. Die Wärmeleitfähigkeit der Luft bei 25 °C beträgt $0,026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. [18]

Die Wärmeleitfähigkeit λ_{25} der 10/90 Porzellan/Ziegel-Mischung beträgt $0,146 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ und die der 90/10 Mischung $0,127 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Es ist zu erkennen, dass die Probe mit höherem Ziegelanteil einen um $0,019 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ höheren Wärmeleitfähigkeitswert besitzt. Dies bedeutet, dass durch den Einsatz von Keramik in Agglomerat-Schüttungen eine bessere Wärmedämmung erreicht werden kann.

In der Literatur wird ein typischer Hochloch-Ziegel mit einem Wärmeleitfähigkeitswert von etwa $0,5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ angegeben [18]. Die Schüttung erreicht hierbei mit $0,146$, bzw. $0,127 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ eine wesentlich geringere Wärmeleitfähigkeit. Dies zeigt, dass die erzeugten Agglomerate als Schüttung im Hochbau aufgrund ihrer guten Wärmedämmenden Eigenschaften verwendet werden können.



9. Zusammenfassung

Im Projekt: „Produktgestaltung mit Sekundärrohstoffen in der Baustoff- und Keramikindustrie“ konnten erfolgreich neue Recyclingmöglichkeiten für Abfälle aus der Keramik- und Baustoffindustrie gefunden werden. Dies wurde durch das Herstellen von Agglomeraten für Hochbauanwendungen mit poröser Struktur, wie Zuschlagstoffe für Leichtbeton, Materialien zur Wärmedämmung, für den Schallschutz oder auch Trägermaterial für Pflanzennährstoffe geschafft.

Die erzeugten Granulate wiesen gute thermische und mechanische Eigenschaften auf. Durch Untersuchungen von Agglomeraten unterschiedlicher Zusammensetzung an Keramik und Ziegelmaterial konnte eine breite Bewertungsgrundlage für den Einsatz, bzw. das Recycling der Stoffe gefunden werden. Der hierfür notwendige Gesamtprozess, bestehend aus verschiedenen Zerkleinerungsprozessen, der Agglomeration im Intensivmischer sowie der thermischen Stabilisierung, konnte identifiziert und mittels Partikelcharakterisierung optimiert werden.

Durch den Vergleich eines konventionellen Brennverfahrens für Keramik mit der, in der Herstellung von Kalksandstein üblichen, hydrothermalen Härtung wurden zwei geeignete Verfahren zur Härtung der Agglomerate gefunden, welche, wie gezeigt werden konnte, abhängig von der Zusammensetzung der Agglomerate spezifische Vor-, bzw. Nachteile bieten. Auf dieser Grundlage kann abhängig von der Zusammensetzung des Abfallstroms das geeignete Verfahren ausgewählt und aufbauend auf den im Projekt vorgestellten Ergebnissen durchgeführt werden.

Zusammen mit dem Projektpartner Porzellanfabrik Walküre konnte der Einsatz von Ziegelbruch in der Keramikindustrie erprobt und als vielversprechend herausgestellt werden.

Durch die selektive Zerkleinerung wurde außerdem eine Möglichkeit geschaffen, das in den typischen Baustoffen Hochlochziegel, Porenbeton und Kalksandstein enthaltene, schädliche Sulfat auszuwaschen oder aus dem Prozess auszuschleusen. Die vorgestellten Sulfatwerte der Baustoffe können Recyclingfirmen eine Auskunft über den zu erwartenden Sulfatgehalt geben. Durch eine Zerkleinerung der Baustoffe, bzw. dem Entfernen der enthaltenen Feinfraktionen im Bauschutt kann somit eine deutliche Reduzierung des Sulfatgehalts erreicht werden.



10. Ausblick

Das vorliegende Projekt und die Diskussion haben gezeigt, dass mit Recyclingfirmen noch weitere, im Recycling relevante Schadstoffe diskutiert und in typischen Baustoffen oder mineralischen Bauschutt mit den, an der TH-Nürnberg bestehenden Anlagen gemessen werden sollten. In den Zuordnungswerten der LAGA Mitteilung 20, welche in Bayern in leicht abgeändert Form Anwendung findet, sind noch weitere Schadstoffe enthalten, die für eine Schadstoffanalyse der Baustoffe bedeutsam sind. Hier wäre das Messen von beispielsweise Polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) oder Chlorid sinnvoll um für die Schadstoffproblematik im Recycling noch ein weiteres positives Fundament zu schaffen.

Im Bereich des Produktdesigns, als wichtiges Element des Recyclings wären weitere Einsatzzwecke für Recyclingmaterial aus Produktionsausschuss im Baustoffgewerbe oder von Bauabfällen zu eruieren. Denkbar wäre hier neben dem Herstellen von Granulaten aus Ziegel- und Keramikbruch als Zuschlagstoff für Leichtbeton, zur Wärmedämmung, für den Schallschutz oder als Trägermaterial für Pflanzennährstoffe auch das Fertigen von Recyclingprodukten für andere Bereiche mit Bedarf an mineralischen oder keramischen Materialien, wie der Fliesenherstellung oder der Fertigung von Sanitärkeramik denkbar. Sinnvoll wäre es, einen vorsortieren Baustellenabfall, welcher hauptsächlich aus mineralischen Bestandteilen besteht für die Herstellung eines Produktes im Baubereich, wie der Ziegelherstellung zu verwenden.

Für den Einsatz als Wärmedämmmaterial sind Agglomerate mit poröser Struktur von Vorteil. Hierzu könnte ein Porosiermittel, wie Aluminiumpaste bei der Agglomeration zugegeben werden, welches beim Brennen der Grünkörper Poren in den Granulaten entstehen lässt. Die so entstandenen Hohlräume könnten die Wärmedämmeigenschaften der Agglomerate nochmals deutlich verbessern.

Im Projekt konnte ein gießfähiger Schlicker aus dem Hybridwertstoff Keramik- und Ziegelbruch hergestellt werden. Bei der anschließenden Formgebung und dem damit verbundenen Trocknen kam es jedoch aufgrund des enthaltenen Ziegelbruchs immer wieder zu Problemen, sodass kein stabiles Keramikprodukt entstehen konnte. Dieser Schritt ist jedoch essentiell bei der Herstellung von Recyclingkeramik. Hier besteht dringend weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Es könnte beispielsweise ein Ziegelhersteller in das Vorhaben mit einbezogen werden, sodass gemeinsam mit diesem eine Möglichkeit zum Trocknen und ggf. Härten der Formteile gefunden werden kann.



Literatur

- [1] Alexander Klotz. 11.02.216. *Aufbereitung von mineralischen Sekundärrohstoffen durch Zerkleinerung. Abschlussarbeit zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science (B.Sc.)*. Technische Hochschule Nürnberg - Georg Simon Ohm, Nürnberg.
- [2] *Bauabfälle*. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/abfall-kreislaufwirtschaft/entsorgung-verwertung-ausgewaehlter-abfallarten/bauabfaelle>. Accessed 24 November 2016.
- [3] Bayerisches Landesamt für Statistik und Datenverarbeitung. 2012. *Entsorgung von Bauabfällen in Bayern 2012. Statistische Berichte*.
- [4] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V. *Mineralische Bauabfälle Monitoring 2008. Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2008*.
- [5] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V. *Mineralische Bauabfälle Monitoring 2012. Bericht zum Aufkommen und zum Verbleib mineralischer Bauabfälle im Jahr 2012*, Berlin.
- [6] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN German Institute for Standardization. 1984-10-00. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4)*. Beuth Verlag GmbH, 38414-4.
- [7] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN German Institute for Standardization. 1985-01-00. *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung der Sulfat-Ionen (D5)*. Beuth Verlag GmbH, 38405-5.
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN German Institute for Standardization. 2009-01-00. *Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen*. Beuth Verlag GmbH, 19528.
- [9] Gustav Eirich Maschinenfabrik GmbH & Co. KG. *Mischtechnik - Mischer - Intensivmischer / EIRICH*. <http://www.eirich.de/>. Accessed 20 December 2016.
- [10] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall. 2003. Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20. Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen (Nov. 2003).
- [11] *Landesamt für Statistik - 46 Millionen Tonnen Bauabfälle im Jahr 2012 entsorgt*. https://www.statistik.bayern.de/presse/archiv/2014/97_2014.php. Accessed 24 November 2016.
- [12] LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg. *Recyclingbaustoffe in Baden-Württemberg*.
- [13] Micromeritics Instrument Corporation. *MultiVolume Pycnometer 1305*. http://www.micromeritics.com/Repository/Files/MultiVolume_Pycnometer_1305_Brochure_and_Specifications.pdf. Accessed 3 January 2017.
- [14] Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V. 2001-05-00. *Wärmetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wärmedurchlasswiderstandes nach dem Verfahren mit dem Plattengerät und dem Wärmestrommessplatten-Gerät - Produkte mit hohem und*



- mittlerem Wärmedurchlasswiderstand; Deutsche Fassung EN 12667:2001.* Beuth Verlag GmbH, DIN EN 12667 (2001-05-00).
- [15] Preußner, J. Verfüllung von Gruben, Brüchen und Tagebauen. Leitfaden zu den Eckpunkten vom 21.06/13.07.2001.
- [16] Schindhelm, S., Schnell, A., Hennig, M., Schwieger, B., Müller, A., and Teipel, U. 2012. Aufbereitung von sekundären Baurohstoffen durch Agglomeration. *Chemie Ingenieur Technik* 84, 10, 1798–1805.
- [17] Schubert, H. 2012. *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. John Wiley & Sons, Hoboken.
- [18] Schweizer. *Stoffdaten*. http://www.schweizer-fn.de/stoff/start_stoff.php. Accessed 25 January 2017.
- [19] Sympatec GmbH, Ed. *HELOS/R Bedienungsanleitung* 2009, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D - 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.
- [20] Sympatec GmbH, Ed. *QICPIC Bedienungsanleitung* 2006, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhaus 1, D - 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.



Abbildungen

Abbildung 2-1: Bauabfälle in Bayern 2012 (gesamt 45.579.000 t) [3].	5
Abbildung 5-1: Prozesskette zur Herstellung von Hochbau- und Keramikanwendungen aus Modellbaustoffen und Keramikbruch.	9
Abbildung 6-1: Zur Partikelcharakterisierung verwendete Laserbeugungsspektrometer Helos KR mit Nassdispergiereinheit QUIXEL.	12
Abbildung 6-2: Zur Partikelgrößenanalyse verwendetes Messsystem „Camsizer P4“ der Firma Retsch Technology.	13
Abbildung 6-3: Im Versuch verwendeter Granulierteller zur Aufbauagglomeration mit Ziegelmaterial. Oben im Bild sind zwei Schaber, links die Wasserdüse, rechts die Vibrationsrinne und unten der Auffangbehälter zu erkennen.	14
Abbildung 6-4: Im Versuch zur Aufbauagglomeration verwendeter Eirich-Intensivmischer.	15
Abbildung 6-5: Frank Universalprüfmaschine zur Druckfestigkeitsbestimmung der erzeugten Agglomerate.	16
Abbildung 6-6: Taurus instruments TLP 300 zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, Styroporrahmen mit Probe in Probenkammer.	17
Abbildung 6-7: Modellsysteme Gipsputzkugel, gipsputzverputzter Porenbeton, Tonziegel und Kalksandstein (von links nach rechts)	18
Abbildung 6-8: Partikelgrößenverteilung Tonziegel (Raute), Kalksandstein (Dreieck) und Porenbeton (Quadrat) jeweils verputzt.	19
Abbildung 6-9: IR-Spektrum der Feinkornanteile des Modellsystems Kalksandstein.	20
Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des Säulenversuchs aus DIN 19528	23
Abbildung 8-1: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton mit Putz im Überkopfschüttler über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfraktionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.	27
Abbildung 8-2: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton mit Putz in den Perkolationsäulen über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfraktionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.	28
Abbildung 8-3: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton ohne Putz im Überkopfschüttler über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfraktionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.	29
Abbildung 8-4: Darstellung der gemessenen Sulfationenkonzentration im Eluat bei der Untersuchung von Porenbeton ohne Putz in den Perkolationsäulen über dem benötigten Eluatvolumen zum Messzeitpunkt. Abbildung der einzelnen Siebfraktionen (< 0,224 mm, > 0,224 mm, > 0,56 mm, > 0,71 mm), sowie der mittels Elementaranalyse bestimmten „Grenzwerte“ des Sulfatgehalts.	31
Abbildung 8-5: Zusammenhang zwischen Zuordnungswert und Einbauklasse in der LAGA M20. [10].	33



Abbildung 8-6: Agglomerate aus reinem Porzellanpulver, hergestellt mittel Aufbauagglomeration im Teller.....	35
Abbildung 8-7: Abbildung einiger mittels Intensivmischer hergestellten Agglomerate, nach dem Trocknen bei 105 °C im Trockenschrank. Massenanteil Keramik/Ziegelbruch in Prozent von links nach rechts: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50.....	36
Abbildung 8-8: Darstellung der Druckfestigkeit über der den Ziegelmasseanteil der erzeugten Agglomerate. Werte der ungebrannten Granulate als Dreiecke (Dunkelgrau), der bei 900 °C gebrannten als Vierecke (Hellgrau), der hydrothermal Gehärteten bei 90 Minuten Haltezeit als Kreis (Hellbraun) und bei 240 Minuten Haltezeit als Raute (Dunkebraun).....	37
Abbildung 8-9: Gebrannte Agglomerate aus Keramik- und Ziegelbruch. Abbildung der Zusammensetzungen mit von links nach rechts zunehmendem Keramikanteil. Von rechts: 90 %, 80%, 70%, 60%, 50 % Massenanteil Keramikbruch, reiner Ziegelbruch. Abnahme der Brenntemperatur von oben nach unten. Von oben: 1400 °C im Tunnelofen, 1170 °C im Drehrohrofen, 900 °C im Glühofen.....	38
Abbildung 8-10: Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen der Agglomerate mit 90/10 Porzellan/Ziegel Mischung bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, sowie als ungebrannte Grünkörper	39
Abbildung 8-11: Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop, links 10/90 Porzellan/Ziegel-Mischung 900 °C 50-fach vergrößert, rechts 90/10 Porzellan/Ziegel-Mischung 900 °C 50-fach vergrößert.....	40
Abbildung 8-12: Darstellung des Massenanteils w in Prozent über die Temperatur bei der thermogravimetrischen Analyse der ungebrannten Agglomerate, reiner Ziegelmischung (hellbraun), reiner Keramik (Dunkelgrau) und einer 50/50 Porzellan/Ziegel Mischung.....	41



Tabellen

Tabelle 4-1: Arbeitsprogramm/Zeitplan. Projektjahr 1: Dauer 1-4, Projektjahr 2: Dauer 5-8, Projektjahr 3: Dauer 9-12. TH Nürnberg (Blau), Fraunhofer ICT (Grün), Firma Walküre (gelb). Schraffur- bzw. Rasterfüllungen: Verschiebung der AP wegen hinzugekommenem AP 1.1	7
Tabelle 8-1: Veränderungen in der der Durchführung der Elution im Versuch gegenüber der Vorschriften der Norm. Darstellung der Veränderungen in der rechten Spalte gegenüber der Normvorschriften in der Linken.	26
Tabelle 8-2: Zusammenfassung und Vergleich der bestimmten Analysewerte des Sulfatgehalts in g/l für die Baustoffe Kalksandstein, Ziegelbruch und Porenbeton. Alle Proben wurden verputzt und unverputzt im Überkopfschüttler (SV) und mittels Perkolation (PK) untersucht. Darstellung der Endwerte jedes Versuchs, bei dem kein Sulfat mehr aus den Proben gelöst wurde. Auflistung über alle Korngrößenfraktionen und Vergleich der Werte mit denen aus der Elementaranalyse.	33
Tabelle 8-3: Übersichtstabelle über die im Intensivmischer hergestellten Agglomerate inklusive ermittelter Feuchtigkeitsgehalte nach dem Agglomerieren und der mittels Camsizer gemessenen Durchmesser.	35
Tabelle 8-4: Vergleich der Partikelgröße der erzeugten Agglomerate vor und nach dem Transport und Brennen bei 900 °C.	36
Tabelle 8-5: Auflistung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten λ der Agglomerate unterschiedlicher Zusammensetzung bei 25 °C und des Blindwerts ohne Agglomerate sowie des errechneten Mittelwerts.	42