

Charakterisierung und Störstoffanalyse von rückgewonnenen Stoffströmen aus Wärmedämmverbundsystemen

Thomas Fehn^{1,*}, Felix Kugler², Beatrice Tübke³, Rainer Schweppe³, Phillip Mebert¹, Wolfgang Krcmar² und Ulrich Teipel^{1,3,4}

DOI: 10.1002/cite.202000215

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Aufgrund steigender energetischer Anforderungen ist der Anteil an verbauten Wärmedämmverbundsystemen (WDVS) in den vergangenen 50 Jahren deutlich gestiegen. Trotz der Langlebigkeit dieser Systeme fallen zunehmend WDVS-Abfälle an, deren Nutzungsphase beendet ist. Aufgrund der komplexen Bauweise sowie einer Vielzahl an unterschiedlich verbauten Materialien der vergangenen Generationen bestehen viele Unsicherheiten und Probleme bei der sortenreinen und schadstoffarmen Aufbereitung solcher Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Aufbereitungsverfahren für WDVS entwickelt. Damit gelingt eine weitestgehende Rückgewinnung verwertbarer Werkstofffraktionen. Diese wurden auf etwaige Stör- und Schadstoffe wie Flammschutzmittel sowie auf deren Reinheit untersucht.

Schlagwörter: Aufbereitung, Hexabromcyclododecan, Recycling, Schadstoffe, Wärmedämmverbundsysteme

Eingegangen: 06. Oktober 2020; *revidiert:* 12. Januar 2021; *akzeptiert:* 05. Februar 2021

Characterisation and Impurity Analysis of Recovered Material Flow from External Thermal Insulation Composite Systems

Due to the growing energy requirements, the proportion of external thermal insulation composite systems (ETICS) installed has increased significantly during the past 50 years. Due to the longevity of these systems, ETICS waste is currently accumulating. Owing to the complex construction as well as a multitude of differently installed materials and substances of the past generations, there are many uncertainties and problems with the clean and low-pollutant processing of such systems. In the frame of this work, the ETICS were processed and sorted before being screened for ingredients or pollutants as well as for the purity of the recovered material fractions.

Keywords: External thermal insulation composite systems, Hexabromocyclododecane, Pollutants, Processing, Recycling

1 Einleitung

Im Rahmen der Energiewende wurde 2012 das Ressourceneffizienzprogramm, Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen (ProgRess) der Bundesrepublik Deutschland verabschiedet, das 2016 und 2020 mit ProgRess II und III fortgeschrieben wurde. Einen zentralen Punkt nehmen die Kreislaufwirtschaft sowie die Energieeinsparung in baugewerblichen Bereichen ein [1–3]. Einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung im Gebäudebestand leistet die Verringerung des Transmissionswärmeverlusts durch Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) an Gebäudewänden. WDVS besitzen einen mehrschichtigen Aufbau, der z. B. aus einer Dämmschicht, gewebeverstärktem Armierungsputz und einer Oberputzschicht bestehen kann [4]. Die Anteile an unterschiedlichen

¹Thomas Fehn, Phillip Mebert, Prof. Dr. Ulrich Teipel
thomas.fehn@th-nuernberg.de

Technische-Hochschule Nürnberg, Fakultät Verfahrenstechnik, Fraunhofer Forschungsgruppe Partikeltechnologie und Rohstoffinnovation (FPR), Wassertorstraße 10, 90489 Nürnberg, Deutschland.

²Felix Kugler, Prof. Dr. Wolfgang Krcmar
Technische-Hochschule Nürnberg, Fakultät Werkstofftechnik, Forschungsgruppe „Energieeffiziente Werkstoffe/Energie Campus Nürnberg“, Wassertorstraße 10, 90489 Nürnberg, Deutschland.

³Dr. Beatrice Tübke, Rainer Schweppe, Prof. Dr. Ulrich Teipel
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), Umwelt-Engineering, Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal, Deutschland.

⁴Prof. Dr. Ulrich Teipel
Universität Ulm, Institut für Chemieingenieurwesen, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Deutschland.

Gewebe- und Putzschichten, Befestigungsmaterialien und deren jeweilige Schichtstärken variieren. Seit den 1970er Jahren wurden in Deutschland nahezu 900 Mio. m² WDVS an Fassaden appliziert. Seit 1982 wurden ca. 5 Mio. t Styropor (EPS) verbaut [5–7]. Der Marktanteil von EPS als Dämmstoff in WDVS beträgt ca. 66 % [8]. Die WDVS erreichen in naher Zukunft ihre maximale Standzeit und stellen zukünftig einen neuen, nicht unerheblichen und stetig steigenden Abfallstrom dar. Gegenwärtig fallen in Deutschland jährlich ca. 14,4 Mio. t Baustellenabfälle (Stand 2018) an, wovon ca. 35 000 t Dämmstoffmaterialien sind [9]. In den vergangenen Jahren hat sich gezeigt, dass hinsichtlich des Recyclings von WDVS große Probleme in der Abfallwirtschaft bestehen. Dies resultiert aus den komplexen Werkstoffverbänden und darin enthaltenen Schad- sowie groben Störstoffen [10]. Es gibt bis heute keine etablierte Aufbereitungstechnologie zur stofflichen Trennung der in WDVS enthaltenen Materialien, wodurch ein erhebliches Recyclingpotenzial verloren geht und damit die Ziele der Kreislaufwirtschaft nicht erreicht werden.

Aktuell werden WDVS-Abbruchmaterialien in Deutschland überwiegend thermisch verwertet [11, 12]. Erschwerend enthält das EPS das seit 2016 verbotene und gesundheitsschädliche Flammschutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) [13]. HBCD wurde bereits im Wasser, in Böden sowie in Sedimenten, Klärschlamm und Fischbeständen nachgewiesen. Im Jahr 2008 wurde es als persistenter, bioakkumulativer und toxischer Stoff (PBT-Stoff) klassifiziert. 2013 wurde das Flammschutzmittel in die Liste der persistenten organischen Schadstoffe (POP) aufgenommen. Seit 2016 gilt für HBCD ein weltweites Herstellungs- und Anwendungsverbot. Im Jahr 2016 kam es in Deutschland zu einem „Entsorgungsnotstand“ beim Anfall HBCD-haltiger Dämmstoffabfälle, der durch eine Änderung in der POP-Verordnung herbeigeführt wurde. Dabei kam es zu einer Deklaration von HBCD-haltigem EPS als „gefährlicher Abfall“, wodurch eine thermische Verwertung blockiert wurde. Seit 2017 sind diese Abfälle erst ab einem HBCD-Gehalt von 3 Ma.-% als „gefährlicher Abfall“ eingestuft [14–16]. An der TH-Nürnberg konnten im Rahmen eines Forschungsvorhabens, das vom Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft in Baden-Württemberg gefördert wurde, bereits erste Recyclingwege für WDVS-Modellsysteme aufgezeigt werden [17]. Inzwischen konnten mit finanzieller Unterstützung des bayerischen Staatsministeriums für Umwelt- und Verbraucherschutz im Projektverbund ForCYCLE II erste Chargen an WDVS-Abbruchmaterialien aufbereitet und analysiert werden und es konnte ein funktionabler Recyclingweg entwickelt werden. In der Vergangenheit konnten für das WDVS-Recycling erste Erfolge im Bereich der selektiven Zerkleinerung, Sieb- und Strömungsklassierung sowie der Aufbereitung der Stoffströme erzielt werden [10, 17, 18]. Die erhaltenen Sekundärrohstoffe sollen für neue innovative Hochbauanwendungen wie Schüttungen für den Wärme- und Schallschutz oder neuartige Geopolymer-Produkte eingesetzt und verwertet werden

[19–23]. Damit die rückgewonnenen Fraktionen als Sekundärrohstoffe genutzt werden können, wurden WDVS auf ihre HBCD-Gehalte und etwaige Inhaltsstoffe untersucht. Zusätzlich wurde die Sortenreinheit der aufbereiteten Stoffströme einer WDVS-Charge aus dem Jahr 1970 ermittelt und deren Inhaltsstoffe detektiert.

2 Material und Methoden

2.1 Materialien

Die WDVS-Reststoffe stammen aus den Jahren 1970, 1997 und 2000. Diese zeigten keine Sortenreinheit, bestanden aus unterschiedlichen Schichtungen und es waren Befestigungsmaterialien wie Dübel, Metallschienen-Verbindungen und Klebstoffe enthalten. Der Dämmstoff EPS wies starke Verunreinigungen durch Witterungsspuren, Anhaftungen und grobe Störstoffe auf. Es wurden mehrere verschiedene Gewebeschnitten, unterschiedliche Grundierungen und Klebstoffe zwischen den WDVS-Schichtfolgen festgestellt (Abb. 1).

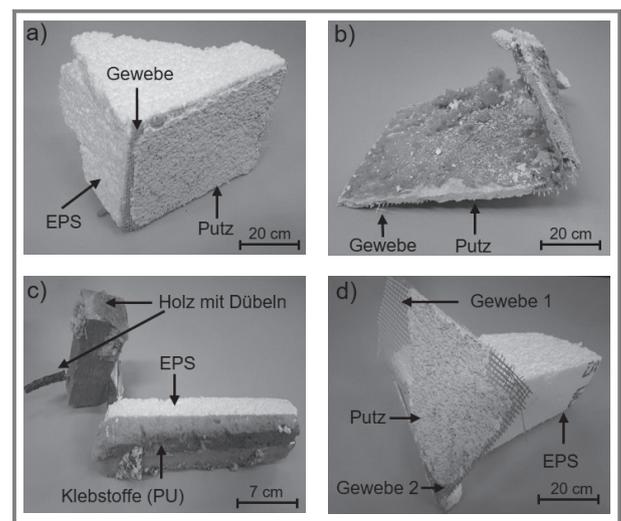


Abbildung 1. WDVS-Reststoffe aus den Jahren 1970, 1997 und 2000. a) WDVS-Segment, b) Witterungsspuren an der Putzschicht, c) Holzstück mit Dübel und Klebstoff am EPS, d) mehrere Gewebeschnitte im WDVS.

Tab. 1 gibt Aufschluss über die einzelnen Schichten der WDVS-Reststoffe und deren jeweilige Schichtstärke s , die über die verschiedenen WDVS-Generationen variieren. Dazu wurden die Schichtstärken des Armierungs- und Oberputz gemeinsam betrachtet.

2.2 Messmethoden und Probenvorbereitung

2.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde ein RFA-Gerät (Typ Axios) von der Firma PANalytical eingesetzt. Es

Tabelle 1. Schichtstärken s der untersuchten WDVS aus den Jahren 1970, 1997 und 2000.

WDVS-Schicht	Schichtstärke s [cm]		
	WDVS (Jahr 2000)	WDVS (Jahr 1997)	WDVS (Jahr 1970)
Dämmstoff (EPS)	24,2	22,4	19,6
Armierungsputz, Oberputz	3,0	4,1	2,2
Grundierung	1,4	–	–
Gewebe 1	< 1	< 1	< 1
Gewebe 2	–	< 1	–
Klebstoffschicht	–	1,2	–

handelt sich um ein wellenlängendispersives Sequenzspektrometer (WDXRF) mit einer Rhodium-Anode. Die zu untersuchenden mineralischen Proben wurden in Form von Schmelztabletten analysiert. Dazu wurden die pulverförmigen Proben mit Dilithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) vermengt und in einem Platin-Tiegel auf 1070°C erhitzt. Die so hergestellten Schmelztabletten wurden nach dem Auskühlen mit dem RFA-Analysegerät vermessen. Die RFA-Analyse wurde bei den rückgewonnenen mineralischen Stoffströmen eingesetzt. Zur Bestimmung des Brom-Gehalts der WDVS-Schichten wurde ein RFA-Handspektrometer (Modell Nition XLt WZ 797 10095) mit Silber-Anode als Röntgenröhre verwendet. Die Betriebswerte lagen bei 40 kV und $25\ \mu\text{A}$. Der Strahlenempfänger (Detektor) ist eine Si-pin-Diode.

2.2.2 Röntgendiffraktion

Mittels der Röntgendiffraktometrie (XRD) kann die mineralogische Zusammensetzung einer Probe ermittelt werden. Die zu messenden Proben wurden im Backloading-Verfahren präpariert. Bei dem eingesetzten Röntgendiffraktometer handelte es sich um das Gerät X'Pert PRO von der Firma PANalytical. Die Generatoreinstellung lag bei 40 mA und 45 kV . Als Kathodenröhre wurde eine Kupfer-Anode eingesetzt. Die erhaltenen Röntgenpeaks wurden mittels einer Datenbank ausgewertet, so dass eine Einteilung der mineralogischen Probenzusammensetzungen in Haupt-, Neben- und Spurenanteile möglich war.

2.2.3 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Die Bestimmung von Spurenelementen im Eluat ist notwendig, um eine definierte Aussage über die Umweltverträglichkeit der mineralischen rückgewonnenen Stoffströme treffen zu können. Das durchgeführte Eluationsverfahren wurde nach DIN 38414 durchgeführt. Mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) kann nach Probeneluation eine Spurenelement-

bestimmung durchgeführt werden. Dazu wurde hier das Modell iCAP 6300 der Firma Thermo Scientific verwendet.

2.2.4 Gaschromatographie

Ein Pyrolyse-Gaschromatograph (GC) mit eingebautem Massenspektrometer wurde genutzt, um das Flammschutzmittel HBCD eindeutig identifizieren zu können. Die EPS-Proben der untersuchten WDVS wurden mit Aceton und *n*-Hexan im Verhältnis 3:1 aufgelöst und vorhandene Reste ggf. abfiltriert [24]. Eine quantitative Bestimmung war mit dem eingesetzten Pyrolyse-GC/MS vom Typ NexION 2000 der Firma PerkinElmer nicht möglich.

2.2.5 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Gewichtsabnahme einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Mit der verwendeten Thermowaage Netzsch TG 209 F1 Iris können Gewichtsabnahmen mit einer Genauigkeit von $0,1\ \mu\text{g}$ erfasst werden. In der hier vorgestellten Untersuchung erfolgte eine stetige Erhöhung der Ofentemperatur von 25 bis auf 950°C mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} .

3 HBCD-Analyse unterschiedlicher WDVS-Abbruchmaterialien

Neben der HBCD-Analyse wurden die EPS-Bestandteile der verschiedenen WDVS-Reststoffe auf ihre etwaigen Gehalte weiterer bromierter bzw. nicht-bromierter cyclischer Verbindungen analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass aufgrund steigender Temperaturen während des GC-Aufheizprogramms HBCD einer mehrstufigen Eliminierungsreaktion unterliegt (Abb. 2).

Die thermische Trennung der bromierten cyclischen Dodecane erfolgte durch das eingestellte Temperaturprogramm am GC, wobei die Temperatur zunächst über einen Zeitraum von 1 min bei 80°C gehalten wird. Im Anschluss wird die Temperatur in Schritten von 10°C bis auf 300°C erhöht und diese über einen Zeitraum von weiteren 10 min konstant gehalten. Während dieser Temperaturbehandlung wandelt sich das HBCD anteilig in die drei cyclischen Verbindungen Tetrabromcyclododecen (Peak II), Dibromcyclododecadien (Peak III) und Cyclododecatrien (Peak IV) um. Aufgrund der Dibromierungselimination ist das HBCD (Peak I) nicht vollständig als isolierter Peak im Chromatogramm nachweisbar. Die während der Temperaturbehandlung entstandenen Zwischenprodukte wurden über das Auswerteprogramm erfasst und durch Literaturangaben bestätigt [25, 26]. Diese Peak-Konstellationen im Gaschromatogramm wurden bei der HBCD-Analyse aller EPS-Proben der untersuchten Abbruchmaterialien aus unterschiedlichen Generationen (Abb. 3) qualitativ nachgewiesen. Somit konnte HBCD bei allen EPS-Proben eindeutig detektiert werden. Spuren anderer bromierter Flammschutzmittel konnten nicht festgestellt werden.

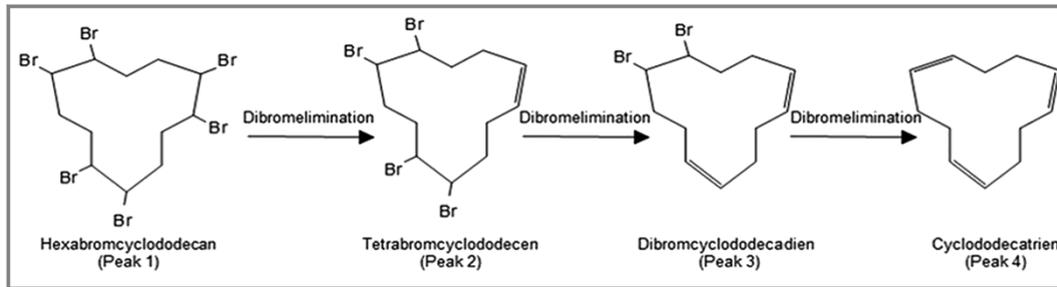


Abbildung 2. Schematische Darstellung der schrittweisen, temperaturabhängigen Eliminierungsreaktion des Flammschutzmittels HBCD unter Schutzgasatmosphäre [25].

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die individuellen Schichtfolgen der WDVS-Reststoffe aus unterschiedlichen Generationen mit dem RFA-Handspektrometer auf deren jeweilige Bromgehalte analysiert (Tab. 2). Mittels stöchiometrischer Berechnungen kann vom detektierten Bromgehalt auf die enthaltene Konzentration des Flammschutzmittels HBCD in den jeweiligen Schichtfolgen der WDVS-Reststoffe geschlossen werden.

Aus der Untersuchung ging hervor, dass der HBCD-Gehalt der EPS-Dämmstoffe zwischen 6110 und 7616 mg kg^{-1} liegt, also unter dem Grenzwert von 3 Ma.-% . Der in der Literatur angegebene durchschnittliche HBCD-Gehalt im EPS-Dämmstoff liegt bei ca. 7000 mg kg^{-1} . Außerdem konnten in einigen der untersuchten WDVS-Schichten jeweils

geringe Mengen an Brom nachgewiesen werden. Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um das Brom aus dem HBCD handelt, das während der Standzeit des WDVS aus dem EPS in die individuellen Werkstoffschichten diffundiert [14, 15, 27, 28].

4 Mechanische Aufbereitung von WDVS-Abbruchmaterialien

Die für diese Arbeit untersuchten WDVS-Abbruchmaterialien sollten künftig im Sinne der Kreislaufwirtschaft und in Bezug auf ökonomische sowie ökologische Aspekte aufbereitet und verwertet werden. Hierfür wurde ein

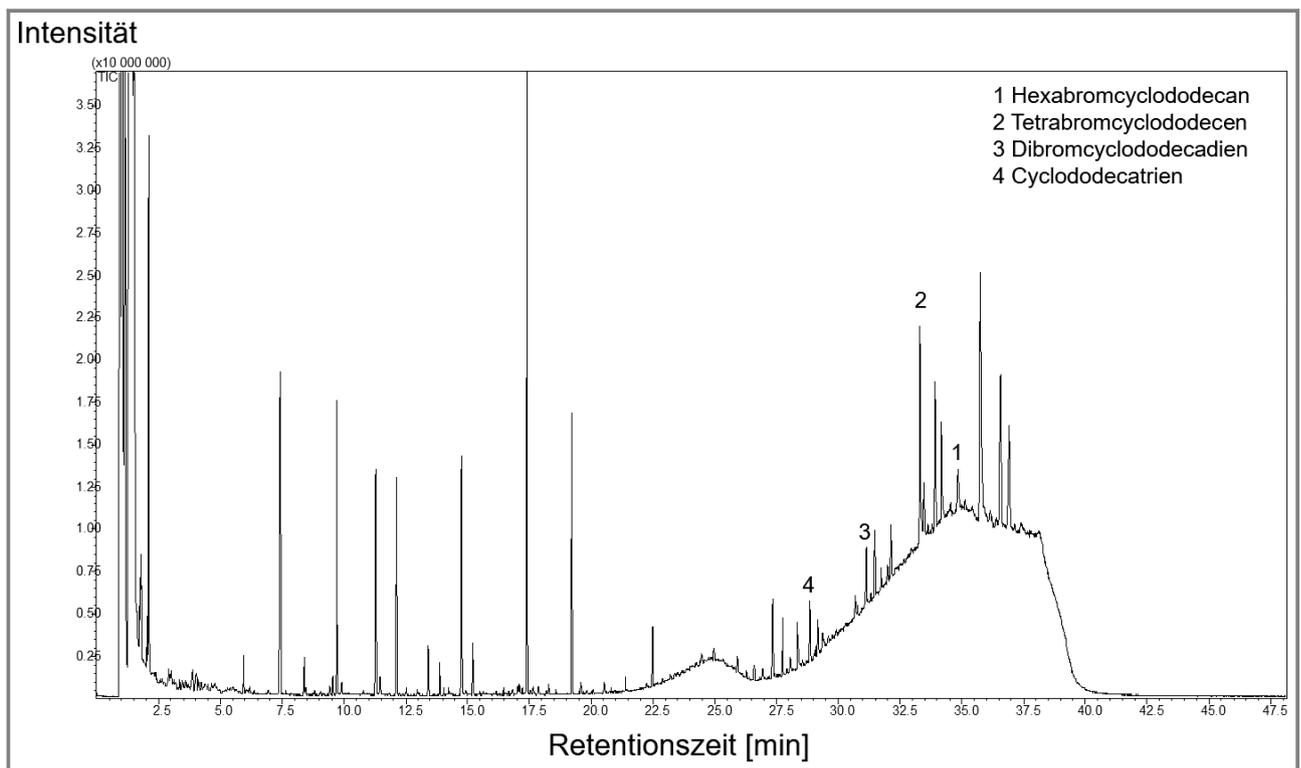


Abbildung 3. GC/MS-Chromatogramm nach der Pyrolyse von EPS-Bestandteilen aus WDVS-Reststoffen aus dem Jahr 1970. (1) Hexabromcyclododecan, (2) Tetrabromcyclododecen, (3) Dibromcyclododecadien, (4) Cyclododecatrien.

Tabelle 2. TG-Analyse bis 950 °C der rückgewonnenen Fraktionen aus WDV-Abbruchmaterial des Jahres 1970.

Stoffstrom	Masse [Ma.-%]		
	Zersetzungs- bereich 1 (300–450 °C)	Zersetzungs- bereich 2 (500–750 °C)	Restmasse nach 950 °C
<i>Reinstoffe</i>			
EPS	93,2	5,2	1,6
Armierungsputz	–	35,4	65,1
Außenhaftputz	–	32,2	64,0
Gewebe	19,1	–	78,9
<i>Rückgewonnene Stoffströme</i>			
EPS (GF)	91,6	4,7	3,7
Putz (GF)	1,2	34,2	64,6
Gewebe (GF)	21,7	2,2	76,1
Putz (FF)	2,7	33,8	63,5
Mischfraktion (FF)	7,8	32,4	58,8

verfahrenstechnischer Ansatz für eine neue Recyclingstrategie entwickelt, die in Bezug auf WDV-Modellsysteme getestet und weiterentwickelt wurde [10, 17]. Anschließend wurde die überarbeitete Strategie auf WDV-Abbruchmaterialien angewandt, um aufbereitete Werkstofffraktionen zu gewinnen [18]. Der aktuelle Stand der Recyclingstrategie für WDV-Abbruchmaterialien ist in Abb. 4 dargestellt, wobei die in Aufbereitungsbetrieben typische Anlagentechnik

eingesetzt werden kann. Die Verwertungsstrategie beinhaltet verfahrenstechnische Prozessschritte, wie die Zerkleinerung, Sieb- und Strömungsklassierung mit Partikelgrößencharakterisierung sowie ein Extraktionsverfahren und Schadstoffanalysen. Nach dem Abbruch der WDV befinden sich innerhalb der Schichten grobe Störstoffe, die überwiegend mit Dämmstoffschnidern entfernt werden sollten, da diese in den nächsten Stufen der Aufbereitungstechnik hinderlich wären. Da die WDV-Abfälle überwiegend in großen Segmenten anfallen, wird zunächst mit einer Vorzerkleinerung begonnen. Hierdurch werden bereits erste Teilkomponenten aus dem Komposit aufgeschlossen. Anschließend erfolgen Zerkleinerungsprozesse mit variierenden Massenströmen \dot{m} und Rostmaschenweiten w_{Ein} . Die Maschenweiten richten sich nach den gewünschten Produktdimensionen.

Üblicherweise zeigen Zerkleinerungsprodukte von Kompositmaterialien eine relativ breite Partikelgrößenverteilung mit einem hohen Feingutanteil. Aus diesem Grund wurde als nächster Prozessschritt eine Siebklassierung implementiert. Anschließend konnten mittels eines Zickzacksichters aus den erhaltenen Grob- (GF) $x > 1 \text{ mm}$ und Feinfraktionen (FF) $x < 1 \text{ mm}$ verwertbare Sekundärrohstoffe generiert werden. Hierbei sind Strömungsgeschwindigkeiten von 0,76 bis $6,3 \text{ m s}^{-1}$ notwendig. Der Massenanteil der Grobfraktion von den zerkleinerten WDV liegt bei ca. 75 Ma.-%. Für die WDV-Abbruchmaterialien aus dem Jahr 1970 wurden mit dem vorgestellten Verfahren die Recyclingprodukte EPS-Dämmstoff, Putz sowie Glasfasergewebe aus der Grob- und Feinfraktion rückgewonnen. Die Feinfraktionen konnten aufgrund der starken Haftkräfte des Styropors und der geringen Partikelgröße nur teilweise separiert werden. Abb. 5 zeigt die rückgewonnenen Materialfraktionen, die u. a. in

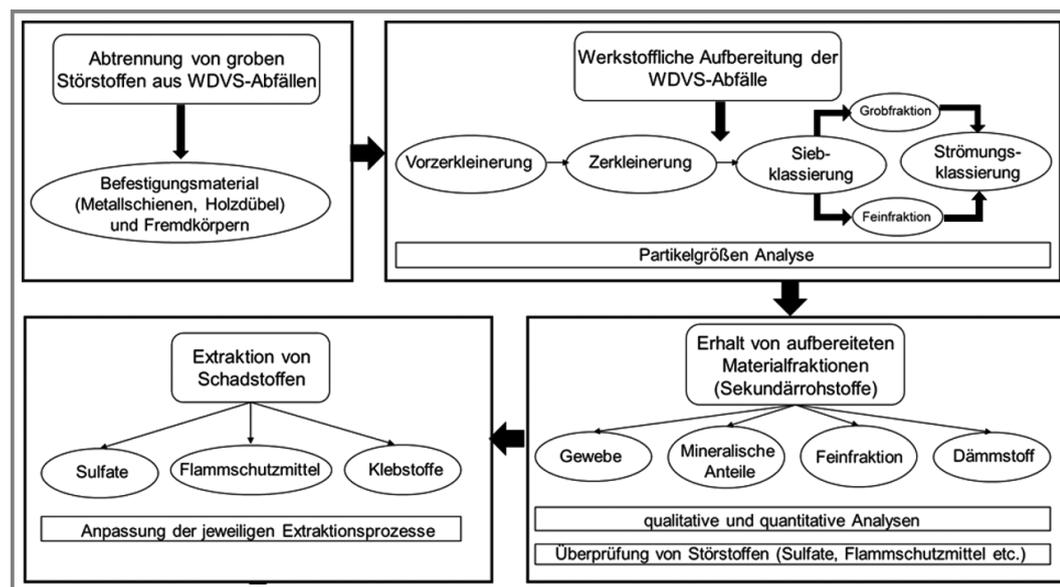


Abbildung 4. Aktueller Stand und Vorschlag für eine neuentwickelte Recyclingstrategie zur Aufbereitung von WDV aus Abbruchmaterialien.

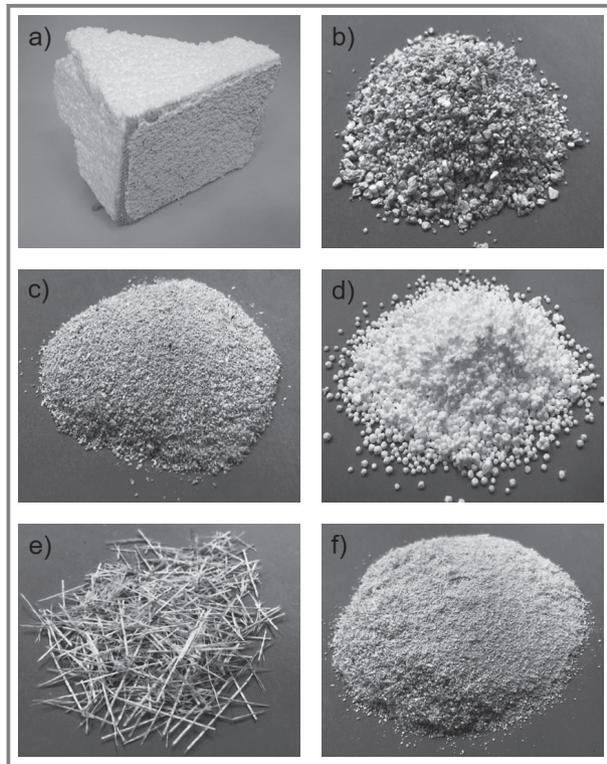


Abbildung 5. a) Ausgangsmaterial WDVS 1970; rückgewonnene Materialfraktionen: b) Putz aus GF, c) Putz aus FF, d) EPS aus GF, e) Glasfasergewebe aus GF, f) schwer trennbare Mischfraktion aus FF.

dieser Arbeit auf ihren Reinheitsgrad und die Inhaltsstoffe untersucht wurden.

5 Analyse der rückgewonnenen Stoffströme aus WDVS-Abbruchmaterialien

Die rückgewonnenen Stoffströme wurden in einem ersten Schritt mittels einer TGA untersucht. Die quantitative Untersuchung von organischen und anorganischen Inhaltsstoffen in den Fraktionen gestaltete sich als sehr komplex. Aufgrund der Überlagerungen von Ergebnissen der temperaturabhängigen Zersetzungsstufen des Ober- und Armierungsputzes können die beiden Putzsorten nur als ganze Einheit bewertet werden. Außerdem gestaltete sich die Unterscheidung des Glasfasergewebes ebenfalls aufgrund der Überlagerung von Ergebnissen temperaturabhängiger Zersetzungsstufen als schwierig. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse der TGA der in Abschn. 4 beschriebenen Sekundärrohstoffe. Als Referenz wurden Reinstoffproben der jeweiligen Schicht der WDVS-Abbruchmaterialien mit der TGA untersucht, die aus WDVS-Abbruchmaterial vor der Zerkleinerung entnommen wurden.

Der erste auftretende Zersetzungsbereich zwischen 350 und 450 °C wird durch die Zersetzung des EPS bestimmt, da sich in diesem Temperaturfenster organische Bestandteile

zersetzen. Der zweite auftretende Zersetzungsbereich findet zwischen ca. 500 und 750 °C statt. Hier zersetzen sich mineralische Verbindungen wie Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Magnesiumcarbonat (MgCO_3). Die dabei entstehenden Zersetzungsprodukte sind Wasser, Kohlenstoffdioxid und Metalloxide. Die Restmassen der nach einer Temperaturbehandlung bei 750 °C noch vorhandenen Proben verhielten sich auch bei einer Temperatur von 950 °C nichtflüchtig. Dieser Anteil setzt sich hauptsächlich aus Metalloxiden zusammen, die zuvor als Kationen in den mineralischen WDVS-Bestandteilen enthalten waren. Der hohe Massenanteil der Zersetzungsstufe 1 des rückgewonnenen EPS (Abb. 5d) ist ein klarer Hinweis darauf, dass diese EPS aus der GF hauptsächlich aus EPS besteht. Bei der Restmasse, die auch noch bei höchsten TGA-Temperaturen über 950 °C übrig bleibt, handelt es sich um Metalloxide sowie um schwerflüchtige Pyrolyseprodukte der Kohlenstoffverbindungen. Die Putz-Bestandteile aus der Grobfraction (Abb. 5b) nehmen nur einen geringen Massenanteil in der Zersetzungsstufe 1 ein, was auf einen geringen Anteil an EPS oder Gewebe zurückzuführen ist. Eine ähnliche Zusammensetzung weist die FF-Putzfraktion (Abb. 5c) auf, wobei der organische Anteil höher liegt.

Die GF-Gewebefraktion (Abb. 5e) besteht optisch betrachtet aus Fasern und einigen Dämmstoffpartikeln. Durch Vergleich der Massenanteile der Zersetzungsprodukte der rückgewonnenen Glasfaserfraktion mit den Massenanteilen im Reinstoff zeigen sich jeweils nur geringe Abweichungen. Es kann deshalb angenommen werden, dass die rückgewonnenen Stoffströme relativ einheitlich und nur geringfügig mit Bestandteilen anderer Fraktionen verunreinigt sind. Die Mischfraktion (Abb. 5f) scheint überwiegend aus mineralischen Anteilen zu bestehen und könnte später als Zuschlagstoff genutzt werden, sofern keine hohen Reinheiten gefordert sind. Die Untersuchung zeigt, dass der favorisierte Recyclingweg auf das hier eingesetzte WDVS-Abbruchmaterial aus dem Jahr 1970 angewandt werden kann und in einem ersten Schritt Sekundärrohstoffe mit hoher Reinheit erzeugt werden können.

Die rückgewonnenen Materialfraktionen sollen in einem weiteren Schritt als Sekundärrohstoffe zur Herstellung von Baustoffen für Hochbauanwendungen genutzt werden. Die Glasfasern könnten als Faserverstärkung für Bauprodukte verwendet werden. Das rückgewonnene EPS liegt mit dem ermittelten HBCD-Gehalt (Tab. 3) im Rahmen des gesetzlich zugelassenen Grenzwerts. So kann das rückgewonnene EPS beim sog. POROTON-Verfahren zur Herstellung hochwärmedämmender Mauerziegel als Porosierungsmittel und Sekundärbrennstoff eingesetzt werden. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 450 °C zersetzt sich das Styropor und hinterlässt Luftporen zur verbesserten Wärmedämmung der Ziegel. Da praktisch alle Ziegelwerke über eine thermische Nachverbrennung verfügen, spielt u. a. das im EPS enthaltene HBCD keine Rolle [31]; es wird thermisch zu CO_2 und H_2O zersetzt. Aktuell werden auch For-

Tabelle 3. HBCD-Gehalte in verschiedenen Schichten unterschiedlicher WDVS-Reststoff-Generationen aus den Jahren 1970, 1997 und 2000.

WDVS-Schicht	HBCD [mg kg ⁻¹]		
	WDVS (Jahr 2000)	WDVS (Jahr 1997)	WDVS (Jahr 1970)
Dämmstoff (EPS)	7232 ± 68	6110 ± 60	7616 ± 97
Armierungsputz	53 ± 6	18 ± 4	28 ± 6
Oberputz	25 ± 6	17 ± 4	36 ± 7
Grundierung	21 ± 6	–	–
Gewebe 1	8 ± 2	8 ± 2	9 ± 2
Gewebe 2	–	12 ± 3	–
Klebstoffschicht	–	16 ± 4	–

schungsarbeiten in Bezug auf die Extraktion von HBCD aus EPS durchgeführt, die in Verbindung mit dem Fraunhofer IVV im ForCYCLE II-Projekt erfolgen. Damit könnte das EPS auch für eine nichtthermische Verwertung nutzbar gemacht werden. Die rückgewonnenen mineralischen Putzfraktionen aus der Grob- und Feinfraktion wurden am genauesten analysiert, um diese für Hochbauanwendungen nutzen zu können. Hierfür wurde ein Gemisch aus beiden Fraktionen (GF und FF) betrachtet, was auch für die spätere Weiterverarbeitung sinnvoll ist. Es wurde ein Eluationstest am mineralischen Gemisch nach DIN 38414 durchgeführt. Für die Wiederverwendung der erhaltenen Sekundärrohstoffe in neuen Bauprodukten spielen die Schwermetallgehalte, u. a. Chrom, Cadmium, Kupfer, Nickel, Quecksilber, Blei und Zink, eine entscheidende Rolle. Außerdem sind schwankende Schwefel- bzw. Sulfat-Gehalte als Störstoff bei der Herstellung sowie Nutzung von RC-Baustoffen zu betrachten. Das erhaltene Eluat wurde mittels ICP-OES untersucht (Tab. 4).

Bis auf Quecksilber konnten alle genannten Elemente in den jeweiligen Fraktionen nachgewiesen werden. Die Gehalte an ermittelten Spurenelementen liegen bis auf Sulfat unter den vorgeschriebenen Richtwerten in Bayern für Recyclingbaustoffe [32]. Jedoch ist eine Überschreitung des Sulfat-Wertes zulässig, unter der Bedingung, dass die Calcium-Konzentration im Eluat mindestens der 0,43-fachen Sulfatkonzentration entspricht. In diesem Fall darf der Grenzwert überschritten werden. Damit der rückgewonnene Putz erneut als Sekundärrohstoff für neuartige Baupro-

Tabelle 4. ICP-OES-Analyse von Spurenelementen in der rückgewonnenen mineralischen Putz-Fraktion aus WDVS-Abbruchmaterial des Jahres 1970.

Element	Ca [mg L ⁻¹]	Cr [µg L ⁻¹]	Cu [µg L ⁻¹]	Cd [µg L ⁻¹]	Ni [µg L ⁻¹]	Hg [µg L ⁻¹]	Pb [µg L ⁻¹]	Zn [µg L ⁻¹]	SO ₄ [mg L ⁻¹]
Grenzwert RW1	–	50,0	50,0	8,0	50,0	0,5	40,0	100,0	250,0
Gehalt	964,2	9,0	1,0	6,0	14,0	–	2,0	18,0	416,2

dukte genutzt werden kann, ist eine genauere Untersuchung der elementaren Zusammensetzung notwendig. Tab. 5 zeigt die mittels RFA ermittelten oxidischen Gehalte der rückgewonnenen Putzfraktionen. Dabei betrug der bei einer Temperatur von 950 °C ermittelte Glühverlust 36,31 Ma.-%. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei hauptsächlich um freigesetztes CO₂ und möglicherweise um geringe Mengen Wasser, z. B. aus dem Portlandit (Ca(OH)₂), handelt.

Tabelle 5. RFA-Analyse der rückgewonnenen Putz-Fraktion aus dem WDVS-Abbruchmaterial des Jahres 1970.

Oxid-Gehalt	Anteil [Ma.-%]
SiO ₂	9,16
Al ₂ O ₃	1,37
Fe ₂ O ₃	0,61
CaO	43,15
MgO	8,22
SO ₃	0,73
K ₂ O	0,19
TiO ₂	0,07
Na ₂ O	0,06
Cr ₂ O ₃	0,01
ZnO	0,01
P ₂ O ₅	0,03
Mn ₃ O ₄	0,05
BaO	0,02

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen erfolgte an der gemischten Putzfraktion eine XRD-Analyse. Abb. 6 zeigt das XRD-Diffraktogramm der rückgewonnenen Putzfraktion.

In der aus mehreren Inhaltsstoffen bestehenden, mehrphasigen Putzprobe können spezifische Reflexe eindeutig mineralogischen Bestandteilen zugeordnet werden. Weitere Reflexe konnten infolge von Überlagerungen nicht eindeutig bestimmt werden. Mit einer hohen Übereinstimmung konnten jedoch Calcit, Quarzit, Dolomit (CaMg(CO₃)₂) und Portlandit nachgewiesen werden. Die durchgeführte RFA bestätigt die in der XRD-Analyse ermittelten Ergebnis-

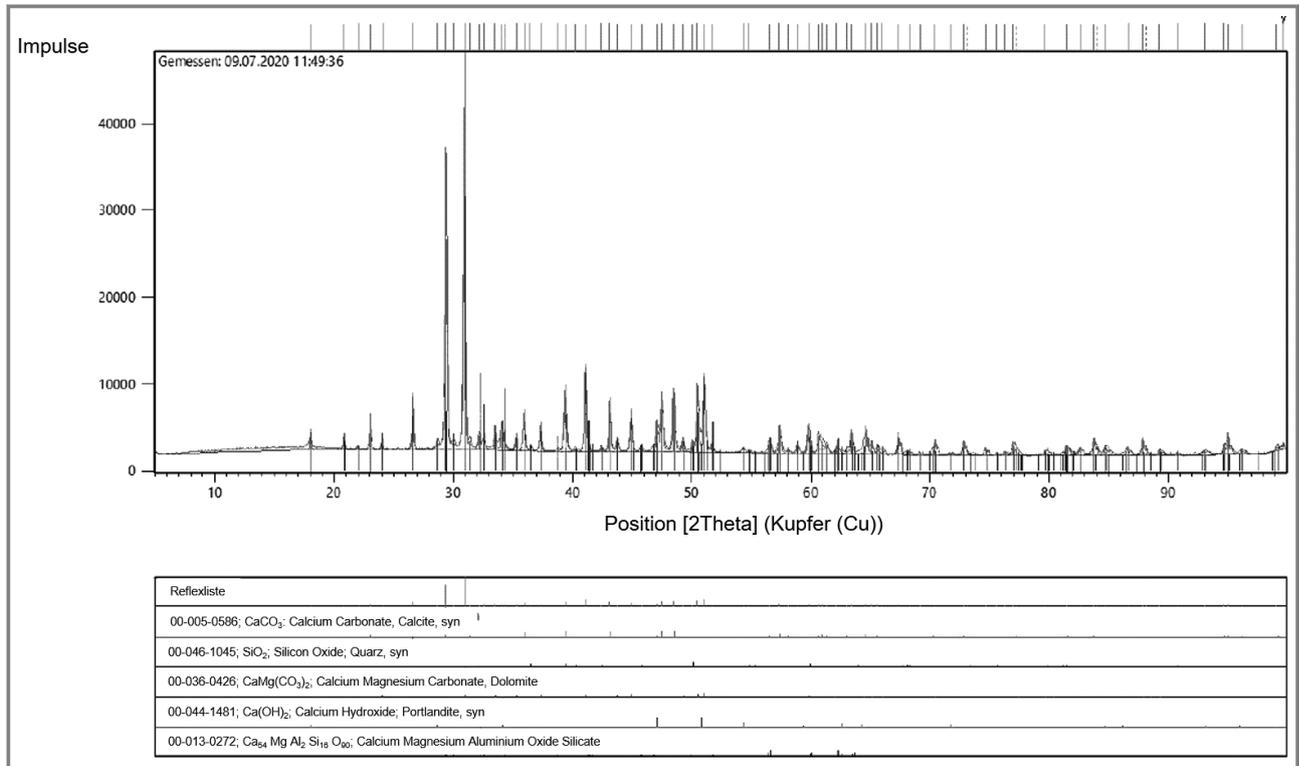
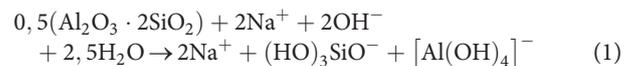


Abbildung 6. XRD-Diffraktogramm der rückgewonnenen Putz-Fraktion aus dem WDVS-Abbruchmaterial des Jahres 1970.

se. Als Hauptbestandteil wurde in der Putzprobe CaO mit einem Gehalt von 43,15 Ma.-% ermittelt. Unter der Annahme, dass es sich bei dem Glühverlust von 36,31 Ma.-% um abgespaltenes CO₂ handelt, kann gefolgert werden, dass der Putz als Hauptbestandteil Calciumcarbonat (CaCO₃) und Dolomit enthält. Außerdem wurden 9,16 Ma.-% SiO₂ festgestellt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich dabei um Quarzit, möglicherweise aber auch anteilig um andere silikatische Bestandteile handelt. Darüber hinaus wurden auch 8,22 Ma.-% MgO gefunden, ein Bestandteil von Dolomit. Die bestehende Diskrepanz zwischen den Gewichtsanteilen des CaO-Gehalts und dem Glühverlust kann durch enthaltenes Portlandit erklärt werden. Um einen geschlossenen Verwertungskreislauf zu generieren, sollten die rückgewonnenen WDVS-Fractionen zur Herstellung neuer Produkte eingesetzt werden. Aktuell werden von einer gemeinsamen Arbeitsgruppe der Fakultäten Verfahrenstechnik und Werkstofftechnik der TH Nürnberg Forschungsarbeiten für das Upcycling der rückgewonnenen WDVS-Fractionen durchgeführt. Ziel ist u. a. die Verwendung geeigneter WDVS-Fractionen als Sekundärrohstoffe zur Herstellung neuartiger Geopolymer-Wandbaustoffe. Bei den Geopolymeren handelt es sich um kalt erhärtende dreidimensionale Netzwerke aus sich abwechselnden Silikat- und Aluminat-Tetraedern, die durch alkalisch aktivierte Polykondensationsreaktionen hergestellt werden können (Gl. 1) [22, 23].



Die zur Herstellung der Geopolymere benötigten Aluminium- bzw. Siliziumverbindungen sind in hoher Konzentration in Flugaschen aus Kohlekraftwerken enthalten, die ebenfalls als Sekundärrohstoff in den hier vorgeschlagenen Verwertungskreislauf integriert werden können. Die untersuchten Putzfraktionen enthalten vergleichsweise geringere Aluminium- und Silizium-Gehalte, können aber dennoch als Zuschlagstoff für die Geopolymer-Reaktion genutzt werden. Auch ein Einsatz der aufbereiteten Glasfasern als Verstärkung sowie der Einsatz des EPS als Porosierungsmittel für eine bessere Wärmedämmung der Geopolymer-Steine, ist denkbar.

6 Zusammenfassung

Bisher gibt es keine etablierte Recyclingstrategie zur Aufbereitung und Verwertung der verbauten und nun in steigendem Maße anfallenden WDVS-Abbruchmaterialien. Um die Ziele der Kreislaufwirtschaft umzusetzen, besteht aber auch für rückgebaute WDVS-Bauteile die Notwendigkeit, ein machbares Aufbereitungsverfahren zu entwickeln, durchzuführen und die rückgewonnenen Wertstofffraktionen zur Herstellung neuer Produkte einzusetzen. In der hier vorgestellten Arbeit erfolgte die Untersuchung von

WDVS-Abbruchmaterialien aus drei Generationen. Außerdem wurde an einer rückgewonnenen Putzfraktion exemplarisch deren chemische und mineralogische Zusammensetzung ermittelt. Das umweltgefährdende Flamm- schutzmittel HBCD wurde in allen drei rückgebauten WDVS-Generationen nachgewiesen. Mit der hier vorge- schlagenen Recyclingstrategie für WDVS-Abbruchmaterialien besteht die Möglichkeit, durch verfahrenstechnische Prozessschritte verwertbare Stoffströme aus den komplexen Altkompositen zu gewinnen. Im Rahmen werkstofftech- nischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die hier im Technikumsmaßstab entwickelte Aufbereitungsstrategie sehr geeignet erscheint, um Sekundärrohstoffe von großer Homogenität und Reinheit zu generieren. So konnten nur geringe Verunreinigungen durch andere WDVS- Schichten in den rückgewonnenen Fraktionen festgestellt werden. In zukünftigen Forschungsarbeiten sollten unterschiedliche WDVS-Abbruchmaterialien aufbereitet, analysiert und u. a. für den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Verwertungsweg zur Herstellung von Geopolymer-Steinen eingesetzt werden. Zukünftig soll der Recyclingweg im Rahmen des ForCYCLE II-Projektes in Bezug auf dessen Wirtschaftlichkeit in der Abfallindustrie bewertet werden. Hierdurch kann der Stoffkreislauf aufbereiteter WDVS langfristig geschlossen werden.

Die Autoren bedanken sich bei dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten in den Jahren 2017 und 2018 innerhalb des Programms BWPLUS und bei dem Bayerischen Staatsministerium für Umwelt- und Verbraucherschutz für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten ab 2019 innerhalb des Forschungsverbands ForCYCLE II. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Formelzeichen

\dot{m}	[kg s ⁻¹]	Massenstrom
s	[cm]	Schichtstärke
T	[°C]	Temperatur
w_{Ein}	[m]	Einlegrostmaschenweite
x	[m]	Partikelgröße

Literatur

- [1] *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm I – Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Berlin 2012.
- [2] *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm II – Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Berlin 2016.
- [3] *Deutsches Ressourceneffizienzprogramm III – Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), Berlin 2020.
- [4] T. Steiner, *Praxishandbuch Innendämmung: Planung – Konstruktion – Details – Beispiele*, Rudolf-Müller-Verlag, Köln 2016.
- [5] H. Oberhaus, F. Frössel, W. Haegle, *Wärmedämm-Verbundsysteme: Von der Thermohaut bis zur transparenten Wärmedämmung*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2008.
- [6] W. Albrecht, C. Schwitalla, *Rückbau, Recycling und Verwertung von WDVS: Möglichkeiten der Wiederverwertung von Bestandteilen des WDVS nach dessen Rückbau durch Zuführung in den Produktionskreislauf der Dämmstoffe bzw. Downcycling in die Produktion minderwertiger Güter bis hin zur energetischen Verwertung*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2015.
- [7] W. Albrecht, in *Bauphysik Kalender 2019*, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin 2019, 121–138. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783433609842.ch4>
- [8] N. Heller, S. Flamme, Entwicklung und Modellierung von Entsorgungswegen für WDVS-Abfälle, in *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 4: Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Berlin 2017.
- [9] N. Heller, M. Simons, Entsorgung von Wärmedämmverbundsystemen mit EPS, *recovery* 2018, 3, 16–24.
- [10] T. Fehn, U. Teipel, Werkstoffliche Aufbereitung von Wärmedämmverbundsystemen, *Chem. Ing. Tech.* 2020, 92 (4), 431–440. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201900124>
- [11] B. Schneider, *Recycling-Informationssysteme*, Deutscher Universitätsverlag, Wiesbaden 1999.
- [12] *Umwelt: Abfallentsorgung*, Fachserie 19, Reihe 1, Statistisches Bundesamt (Destatis), Wiesbaden 2017.
- [13] H. Fromme, B. Hilger, E. Kopp, M. Miserok, W. Völkel, Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs), Hexabromocyclododecane (HBCD) and “Novel” Brominated Flame Retardants in House Dust in Germany, *Environ. Int.* 2014, 64, 61–68. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.11.017>
- [14] Weltweites „Aus“ für Flammenschutzmittel HBCD, Pressemitteilung 23/2013, Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau 08.05.2013. www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/weltweites-aus-fuer-flammenschutzmittel-hbcd
- [15] *Answers to Frequently Asked Questions to Hexabromocyclododecane (HBCD)*, Umweltbundesamt (UBA), Dessau-Roßlau 2017.
- [16] *Schadstoffe in WDVS: Womit muss man rechnen und was ist beim Rückbau entsprechend zu beachten*, Institut für Umweltgeologie und Altlasten GmbH (LGA), Nürnberg 2019.
- [17] T. Fehn, U. Teipel, R. Schweppe, D. Schulz, *Abschlussbericht – Recycling von Wärmedämmverbundsystemen (WDVS)*, Technische Hochschule Nürnberg, Nürnberg 2019.
- [18] T. Fehn, U. Teipel, Recycling von Wärmedämmverbundsystemen, *ReSource* 2019, 32 (4), 18–22.
- [19] U. Teipel, Aufbereitung von Sekundärrohstoffen der Bau- und Keramikindustrie, *Keram. Z.* 2020, 72 (3), 36–42. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42410-020-0130-3>
- [20] K. Hefe, U. Teipel, *Abschlussbericht-ForCYCLE I: Produktgestaltung mit Sekundärrohstoffen in der Baustoff- und Keramikindustrie – BauKera*, Technische Hochschule Nürnberg, Nürnberg 2017.
- [21] U. Teipel, Produktgestaltung mit Sekundärrohstoffen aus der Baustoff- und Keramikindustrie, in *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle: Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Berlin 2014.
- [22] J. Davidovits, Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 1991, 37 (8), 1633–1656. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

- [23] J. Garcia, F. Kugler, W. Krcmar, *LIFE HYPOBRICK – Development of Non-fired Building Materials Based on Wastes: Monitoring of Environmental and Administrative Legislation*, EU-Project-No. Life 18 CCM/ES/001114, Technische Hochschule Nürnberg, Nürnberg **2019**.
- [24] Y. Zhong, D. Li, X. Zhu, W. Huang, P. Peng, Solvent Effects on Quantitative Analysis of Brominated Flame Retardants with Soxhlet Extraction, *Environ. Geochem. Health* **2018**, *40*, 1955–1964. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9979-5>
- [25] Y. Zhong, H. Wang, Z. Yu, X. Geng, C. Chen, D. Li, X. Zhu, H. Zhen, W. Huang, D. E. Fennell, L. Y. Young, P. Peng, Diastereoisomer-Specific Biotransformation of Hexabromocyclododecanes by a Mixed Culture Containing *Dehalococcoides mccartyi* Strain 195, *Front. Microbiol.* **2018**, *9*, 1713–1728. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01713>
- [26] Y. Zhong, P. Peng, Z. Yu, H. Deng, Effects of Metals on the Transformation of Hexabromocyclododecane (HBCD) in Solvents: Implications for Solvent-based Recycling of Brominated Flame Retardants, *Chemosphere* **2010**, *81* (1), 72–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.061>
- [27] F.-W. Wittbecker, M. Giersig, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 107, Springer, New York **2001**.
- [28] A. Leisewitz, H. Kruse, E. Schramm, *Substituting Environmentally Relevant Flame Retardants: Assessment Fundamentals*, Texte 40/2001, Umweltbundesamt (UBA), Berlin **2001**.
- [29] F. Frössel, *Lexikon der Putz- und Stucktechnik*, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart **1999**.
- [30] M. Müller, *Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfathydrat*, Kassel University Press, Kassel **2007**.
- [31] E. K. Jung, W. Krcmar, Porosifiers for the Production of Lightweight Bricks, *Tile Brick Int.* **1997**, *13* (1), 7–12.
- [32] *Einstufung nach RC-Leitfaden Bayern: Richtwerte nach ZTV wwG des Leitfadens „Anforderungen an die Verwertung von Bauschutt in technischen Bauwerken“*, Geo, Umwelt-und Baudienstleistungen, Nürnberg **2018**.

DOI: 10.1002/cite.202000215

Charakterisierung und Störstoffanalyse von rückgewonnenen Stoffströmen aus Wärmedämmverbundsystemen

T. Fehn, F. Kugler, B. Tübke, R. Schweppe, P. Mebert, W. Krcmar, U. Teipel*

Forschungsarbeit: In ersten Versuchen konnten Wärmedämmverbundsysteme durch mechanische Prozessschritte aufgeschlossen und der komplexe Verbund getrennt werden. Damit die erhaltenen Sekundärrohstoffe für eine Wiederverwertung geeignet sind, wurden die individuellen erhaltenen Stoffströme auf Sortenreinheit, Spurenelemente wie Schwermetalle und etwaige Schadstoffe wie das Flammschutzmittel HBCD überprüft. ■

