

# Aufschluss, Trennung und Rückgewinnung von Metallen aus Rückständen thermischer Prozesse – Verdoppelung der Metallausbeute aus MVA-Rostasche –

Franz-Georg Simon und Olaf Holm

1.	Einleitung .....	297
2.	Zusammensetzung von MVA Rostasche .....	298
3.	Aufbereitungstechnik für MVA Rostasche .....	300
4.	Erhöhung der Metallausbeute .....	302
5.	Zusammenfassung .....	306
6.	Literatur .....	308

In den Rückständen thermischer Verfahren sind bedingt durch den Verbrennungsprozess Metalle sowohl in elementarer wie auch in chemisch gebundener Form enthalten. Früher wurde Eisenschrott vor allem deshalb mit Magneten abgetrennt, weil sonst die Verwertung als Baustoff erschwert war. Nichteisen-Metalle, bei Rostasche aus einer Müllverbrennungsanlage (MVA) sind dies hauptsächlich Kupfer und Aluminium, können mit der Wirbelstromtechnik abgetrennt werden. Auf diese Weise sinken auch die Gehalte an umweltrelevanten Schwermetallen. Allerdings werden die kleinen Korngrößen und die chemische gebundenen Metallen (z.B. Oxide oder Carbonate) bisher in der Aufbereitung nicht erfasst. Der Beitrag befasst sich mit den verfahrenstechnischen Potenzialen zur Erhöhung der Metallausbeute.

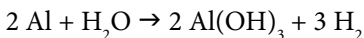
## 1. Einleitung

In Deutschland werden jährlich etwa 16 Millionen Tonnen Abfälle verbrannt [1]. Dabei entstehen etwa 4 Millionen Tonnen Rostasche. Die Zusammensetzung der Aschen hängt von vielen Faktoren ab. Typische Werte sind Mineralgemisch etwa 90 % (220 kg/t Abfall), Eisenschrott 9 % (23 kg/t) und NE-Metalle (2 kg/t, hauptsächlich Kupfer und Aluminium) 1 % [2]. Nach einer Studie im Auftrag des Umweltbundesamts werden davon mehr als 90 % verwertet, vor allem bei Straßenbaumaßnahmen und im Deponiebau [3]. Die aussortierten Metalle sind inzwischen sehr begehrt. Für die NE-Metalle werden pro Tonne Erlöse zwischen 1.000 und 1.500 Euro erzielt [4]. Das war vor gut 100 Jahren anders. In seinem Buch Elektrizität aus Kehrlicht berichtet der Königlich Ungarische Hofrat Etienne de Fodor über die Verbrennungsanlage in Stockholm [5]. Dort wurden in den Jahren 1908 und 1909 aus jeweils rund 19.000 Tonnen

Abfall zur Verbrennung jeweils gut 40 Tonnen Alteisen und Altmetall aussortiert. *Wir sehen aber ferner auch, dass der aus dieser Sortierung erzielte Reingewinn ein minimaler ist und kontinuierlich abnimmt.* Diente die Abfallverbrennung früher vornehmlich der Hygienisierung und Inertisierung, werden in modernen Anlagen Fernwärme und Strom erzeugt, sowie metallische und mineralische Rohstoffe gewonnen. Für die Rückgewinnung von Ressourcen stellt der Prozess der Abfallverbrennung ein Verfahren zur Stoffkonzentration dar [6]. Metalle mit einem vollständigen Transfer in die Rostasche werden durch die Verbrennung um den Faktor 4 (genau 4,08 bei 245 kg Rostasche pro Tonne Abfall, s.o.) angereichert. Darüber hinaus werden störende Anhaftungen oder Verbunde mit brennbaren Materialien (Lacke, Beschichtungen, Kunststoffe usw.) beseitigt. Die Abtrennung der Metalle ist dann auch für die Verwertung der Mineralik förderlich.

## 2. Zusammensetzung von MVA Rostasche

Rostasche ist ein inhomogenes Stoffgemisch mit metallischen und mineralischen Anteilen. Die Schlacken werden meist durch ein Wasserbad (Nassentschlacker) aus der Anlage ausgetragen, so dass der Wassergehalt des Materials etwa 20 % beträgt. Der mineralische Anteil besteht in der Hauptsache aus den Oxiden von Silicium, Aluminium sowie den Oxiden und Carbonaten der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium. Der Gehalt an Erdalkalioxiden prägt das chemische Verhalten von Rostasche mit Wasser. Calcium- und Magnesiumoxid werden von Wasser zu den entsprechenden Hydroxiden gelöst ( $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Mit Wasser stellt sich daher ein pH-Wert von über 12 ein (12,4 beim Erreichen der maximalen Löslichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Diese hohen pH-Werte führen zur Oxidation unedler Metalle. Aluminium setzt dabei Wasserstoff frei:



Wasserstoffbildung wird folgerichtig auf Deponien mit abgelagerter Rostasche beobachtet [7]. Die hohen pH-Werte führen auch zu einer Mobilisierung von chemisch gebundenen Schwermetallen, die Bestandteil der mineralischen Fraktion sind. Die Gesamtgehalte verschiedener Metalle im mineralischen Anteil der Schlacken sind großen Schwankungen unterworfen, wie Tabelle 1 zeigt. In einer früheren Studie wurden Aschen aus 6 verschiedenen MVAs untersucht [8]. Die gefundenen Konzentrationen liegen im Bereich typischer Werte für MVA-Rostaschen [9].

Der mobilisierbare Anteil von Schwermetallen als Funktion des pH-Werts kann mit standardisierten Auslaugtests gemessen werden, wobei unterschiedliche Auslaugverfahren zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Bild 1 zeigt die Ergebnisse von Auslaugtests von Rostaschen. In den Tests wurden die gleichen 6 Aschen wie in Tabelle 1 eingesetzt. Die Werte zwischen pH 10 und 12,5 sind die Ergebnisse des Schüttelversuchs mit einem Flüssigkeit/Feststoff-Verhältnis von 10 (24 Stunden über Kopf schütteln, L/S=10). Man erkennt, dass die hohen Konzentrationen bei hohen pH-Werten gefunden werden. Grund ist die Bildung von gut löslichen Schwermetall-Hydroxokomplexen (z.B.  $\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$ , mit Me als zweiwertiges Metallion). Hohe pH-Werte im Kontakt

mit Wasser werden bei Rostaschen gefunden, die unmittelbar am Entaschungssystem genommen werden. Mit zunehmender Lagerungszeit reagieren die Erdalkalihydroxide (s.o) mit  $\text{CO}_2$  aus der Luft oder dem Regenwasser zu den entsprechenden Carbonaten ( $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ). In der Folge werden bei den Auslaugtests niedrigere pH-Werte und niedrigere Schwermetallkonzentrationen registriert. Dieses Verhalten ist der Grund, dass vor der Verwertung von Rostaschen z.B. als Baustoff eine dreimonatige Lagerung vorgeschrieben ist. In dieser Zeit sollen die Carbonatisierung und die Oxidation von Aluminium weitgehend abgeschlossen sein. In der Grafik sind weiterhin gemessene Konzentrationen bei pH-Werten um 6 eingezeichnet. Hier wurde der in der Schweiz gebräuchliche Auslaugtest mit künstlichem Regenwasser (kontinuierliche Beaufschlagung des Auslaugmediums Wasser mit  $\text{CO}_2$ , L/S=10) angewendet. Die Konzentrationen sind vergleichsweise hoch. Gründe sind die erhöhte Löslichkeit von Schwermetallen auch schon bei schwach sauren pH-Werten sowie die Bildung von gut löslichen Carbonato-Komplexen (z.B.  $\text{Me}(\text{CO}_3)_4^{2-}$ ). Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis einer Modellrechnung mit einem geochemischen Simulationsprogramm (MinteqA2 [10]) dar. Sie zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung. Ein Minimum der Löslichkeit wird bei Kupfer und auch bei weiteren Schwermetallionen bei pH-Werten um 10 erwartet. Die Grafik zeigt auch, dass mit den wasserbasierten Auslaugverfahren nur ein geringer Bruchteil der vorhandenen Schwermetallverbindungen mobilisiert wird (0,1 mg/l entspricht 1 mg/kg Rostasche bei L/S=10). Der Gesamtinhalt liegt bei Cu, Zn und Pb um den Faktor 1.000 und mehr darüber.

Beide beschriebene Auslaugtests bilden die Vorgänge in der Natur, also z.B. bei Verwertungsmaßnahmen, nur unzureichend ab. Für die geplante Ersatzbaustoffverordnung des Bundes sollen daher neue Auslaugverfahren zum Einsatz kommen, ein Schütteltest mit L/S=2 und ein Säulenperkolationsverfahren. Eine detaillierte Beschreibung der Verfahren findet sich in der Arbeit von Kalbe et al. [11].

Tabelle 1: Gesamtgehalte verschiedener Metalle in der mineralischen Fraktion von Rostaschen aus 6 MVAs im Vergleich mit typischen Werten

Anlage	1	2	3	4	5	6	Typ. Wert
	mg/kg						
Ca	77.000	105.000	77.000	79.000	79.000	62.000	76.800
Mg	9.700	9.700	9.000	7.500	5.600	5.000	9.400
Zn	3.700	2.900	2.400	5.500	2.100	1.800	4.700
Pb	710	950	1.700	1.300	1.100	450	2.000
Cu	3.400	2.800	1.800	4.400	1.700	7.000	2.100
Cr	110	150	100	150	100	190	1.200
Ni	71	120	110	120	70	130	210
Cd	3,9	7,5	3,5	4,5	7,5	4,9	21
Na	8.000	7.700	5.400	7.800	6.200	9.100	23.400
K	4.000	4.300	4.800	4.200	3.500	3.800	9.600

Quelle: Faulstich, M.: Schmelzen von Rückständen aus der Müllverbrennung -Integrieren oder Nachschalten? In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): Reaktoren zur thermischen Abfallbehandlung, S. 175-188, Berlin: EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, 1993

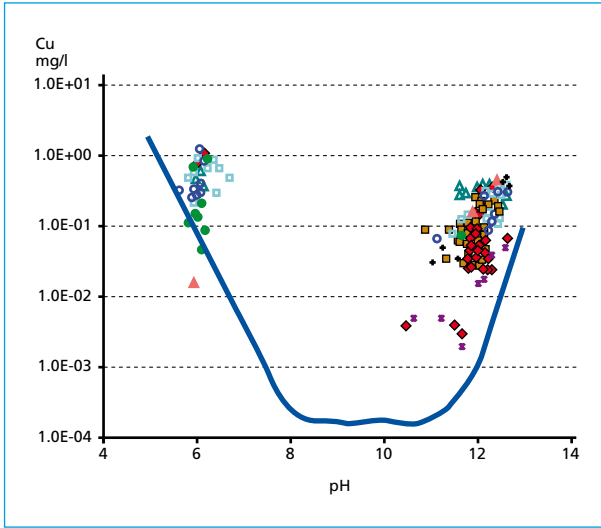


Bild 1:

Ergebnisse von Auslaugversuchen mit Rostaschen unterschiedlicher Herkunft (acht Anlagen in Deutschland und Schweiz, gekennzeichnet durch verschiedene Symbole) und berechneter Konzentrationsverlauf

### 3. Aufbereitungstechnik für MVA Rostasche

Durch die Verbrennung sind die Ziele Hygienisierung und Volumenreduktion der Haushaltsabfälle erreicht. Von einer Tonne Abfall verbleiben nach der thermischen Behandlung nur rund 300 kg feste Rückstände (Rostasche, Filterasche und Abgasreinigungsprodukte), das Volumen wurde um rund 90 % reduziert.

Die Rostasche als größte Rückstandsfraktion ist dabei nach einer gewissen Lagerungszeit soweit inertisiert, dass eine obertägige Ablagerung auf einer Deponie möglich ist. Die Zuordnungswerte für Deponieklasse I oder II werden im Regelfall unterschritten. Für eine Deponierung kann auf die Abtrennung der metallischen Anteile verzichtet werden. Es gibt Untersuchungen, die belegen, dass metallisches Eisen beim Oxidierungsprozess als Speicher für Schwermetallverbindungen dienen kann und so die Freisetzung von Schwermetallionen weiter herabsetzt [12]. Bei einer Verwertung als Ersatzbaustoff stören die metallischen Anteile und müssen separiert werden, was heute mit allen Rostaschen auch mehr oder weniger effektiv geschieht.

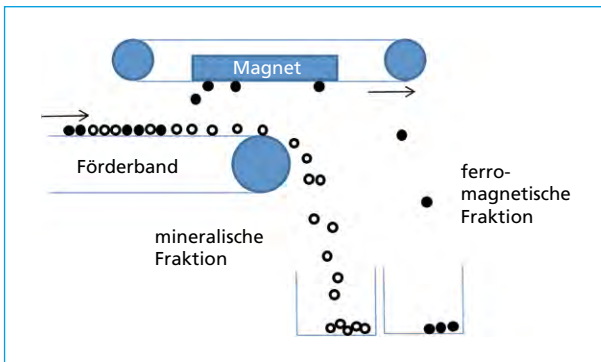


Bild 2:

Skizze eines Überbandmagnets

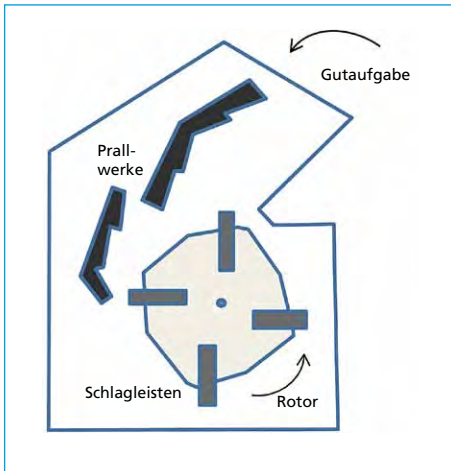


Bild 3: Skizze einer Prallmühle

Nach der Nassentschlackung (s.o.) und anschließenden Lagerung werden die Aschen einer Aufbereitungsanlage zugeführt. Dabei existieren zahlreiche Verfahrensvarianten mit Brechern, Sieben und Abscheideaggregaten. Eisenmetalle können mit Trommelmagneten oder Überbandmagneten (Bild 2) abgetrennt werden.

Bei nass ausgetragener Asche führt der Eisenschrott Verunreinigungen mit Kalkhydrat und Quarz reagieren ähnlich wie bei der Bildung von Beton durch hydraulische Reaktionen zu stabilen Hydraten ( $\text{CaO} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), die störende mineralische Anhaftungen an den Metallen

bilden [13]. Durch den Einsatz von Prallmühlen (Bild 3) können die mineralischen Anhaftungen weitgehend beseitigt werden. Duktiles Metall verformt sich, während spröde Mineralik abplatzt. Allerdings ist mit einer vermehrten Bildung von feinem mineralischen Material zu rechnen.

Nach Mahlung und Abtrennung der Eisenmetalle erfolgt die Separierung der NE-Metalle mit der Wirbelstromtechnik (Bild 4).

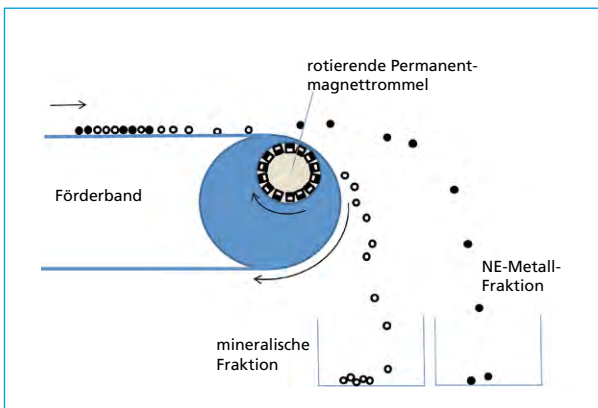


Bild 4:

Skizze der NE-Metall-Abtrennung mit der Wirbelstromtechnik. In der exzentrisch rotierenden Trommel sind Permanentmagnete mit alternierender Ausrichtung von magnetischen Nord- und Südpolen angeordnet.

Die NE-Metallfraktion besteht hauptsächlich aus Aluminium, Kupfer und Messing. Eine Trennung in die verschiedenen Metalle ist durch die unterschiedliche Dichte möglich. Für die abgetrennten Metalle werden zum Teil hohe Erlöse erzielt. Dies liegt zum Teil auch an den in den letzten zehn Jahren stark gestiegenen Preisen für metallische Rohstoffe. Die Abtrennung der Metalle entlastet aber auch die Umwelt. Die Herstellung von Eisen, Kupfer und Aluminium aus Sekundärressourcen spart Energie, da die bei Herstellung aus Erzen notwendige chemische Reduktion entfällt

(z.B. Schmelzflusselektrolyse im Falle des Aluminiums). Es wird deutlich weniger Energie benötigt, siehe Tabelle 2. Eine Tonne recycelter Stahl spart neben 23 GJ Energie auch 1.131 kg Eisenerz, 633 kg Kohle und 54 kg Kalkstein [14]. Die Materialeinsparungen sind noch deutlich höher, wenn nicht verwertete Rohstoffentnahmen im Bergbau und Abfälle bei der Herstellung wie z.B. Schlacken und Stäube miteinbezogen werden. Durch die Einbeziehung dieser versteckten Flüsse (hidden flows) erhält man den Globalen Materialaufwand (GMA; Total Material Requirement TMR) und damit eine gute Näherung für mögliche Umweltbelastungen bei der Nutzung natürlicher Ressourcen. Eine detaillierte Darstellung des Parameters GMA findet sich an anderer Stelle [15].

	Fe		Cu		Al	
	prim.	sek.	prim.	sek.	prim.	sek.
Energie E (GJ/t)	140	117	169	63	470	24
$E_{\text{prim.}}/E_{\text{sek.}}$	1,2		2,7		19,6	
Material ( $t_{\text{prim.}}/t_{\text{sek.}}$ )	19,2		613,7		11,2	

Tabelle 2:

Einsparungen durch die Verwendung von Sekundärressourcen für die Herstellung von jeweils 1 Tonne Eisen, Kupfer und Aluminium

Der hohe Wert für die Materialeinsparung bei Kupfer liegt an der großen Menge an nicht verwertbarer Rohstoffentnahme (ökologischer Rucksack [18]) in der Herstellungskette. In der Arbeit von Ayres [17] wurde die Erzkonzentration mit 0,6 % angenommen und allein für den Abraum im Bergbau 395 t/t Cu ermittelt. So ist die Verwertung von elementaren Metallen aus MVA Rostasche ökonomisch wie ökologisch vorteilhaft.

## 4. Erhöhung der Metallausbeute

Die Abtrennung von Metallen aus Rostaschen der Hausmüllverbrennung erfolgt heute bevorzugt in der Kornfraktion > 4 bis 5 mm. In den meisten Aufbereitungsanlagen werden mittlerweile 3 bis 4 Sieblinien gefahren, um die Effizienz der Metallausbringung im Grobkornbereich mit den oben genannten Verfahren zu steigern. Die Fraktion kleiner < 4 bis 5 mm wird derzeit in der Regel keiner weiteren Verwertung zugeführt und meistens deponiert. Bereits die Einbeziehung dieser feineren Rostaschefraktionen führt zu einer Erhöhung der Metallausbeute. In diesen Aschen sind Kupferverbindungen in Konzentrationen enthalten, die an die von Erzen heranreichen [19]. Die etablierten Verfahren sind hierfür nicht geeignet und müssen entweder weiterentwickelt oder durch weitere methodische Ansätze ergänzt werden. Bei der Verfahrensauswahl kann sich der Erfahrungen aus dem Bergbau bedient werden, wo ähnliche Korngrößen und Wertstoffgehalte vorliegen.

### Flotation

Flotation ist ein selektiver Prozess zur Abtrennung definierter Bestandteile aus einem Feststoffgemisch. Die Anreicherung erfolgt dabei aus einer Trübe. Zwar kann die Trennung auch über unterschiedliche Flüssigkeiten (z.B. mit Öltropfen und Wasser) erfolgen, im Allgemeinen wird jedoch der Begriff Flotation mit der weit verbreiteten Schaumflotation gleichgesetzt. Dabei werden Gasblasen in eine zumeist wässrige Trübe eingebracht und bilden Korn-Blase-Aggregate mit den zu flotierenden Partikeln.

Diese Aggregate steigen auf und lagern die Feststoffpartikel im aufschwimmenden Schaum ab. Der feststoffbeladene Schaum kann dann mechanisch abgezogen werden. Die Selektivität beruht dabei auf unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften der zu trennenden Partikeln. Aus der genannten Konfiguration ergibt sich, dass die bei der Schaumflotation zu sammelnden Partikel hydrophob sein müssen. Wasserlösliche und hydrophile Partikel bilden keine Korn-Blase-Aggregate und setzen sich auf dem Boden der Flotationseinheit ab. In den allermeisten Fällen reicht der hydrophobe Charakter der Partikel jedoch nicht aus, so dass Chemikalien, sogenannte Sammler, zugesetzt werden, die auf der Oberfläche der zu flotierenden Partikel adsorbieren und deren Hydrophobizität erhöhen. Die Sammler bringen bisweilen ausreichende Schaumwirkung mit sich, so dass in diesen Fällen auf die Zugabe eines expliziten Schäumers verzichtet werden kann. Neben Sammlern und Schäumern, die in fast allen Flotationskonfigurationen eingesetzt werden, kann der Einsatz weiterer Chemikalien sinnvoll sein, z.B. um die Hydrophobizität unerwünschter Begleitpartikel zu senken (Drücker) und deren parallele Anreicherung im Schaum zu minimieren.

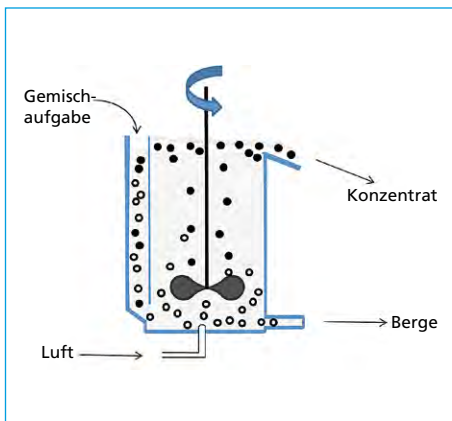


Bild 5: Skizze einer Flotationszelle

Die Flotation als Dreiphasen-System wird durch unzählige Faktoren beeinflusst und gilt bis heute als nicht vollständig verstanden [20]. Ergänzend zu den unterschiedlichsten Partikeleigenschaften (Größe, Dichte, Oberfläche usw.) und vielfältigen Flotationschemikalien (auch Dosierung, Wechselwirkungen usw.) seien an dieser Stelle noch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Trübe (pH-Wert, el. Leitfähigkeit, Redoxpotential usw.), die Gasflussraten, die Blasengröße und -verteilung, die Trübedichte und der Trübedurchsatz (in kontinuierlichen Anwendungen) sowie die Schaumeigenschaften erwähnt.

Einmal richtig eingestellt, lässt sich mit einem Flotationsprozess ein sehr hoher Reinheitsgrad der Konzentrate und somit eine hohe Anreicherung erzielen. Aus diesem Grund findet die Flotation bereits seit Anfang des 19. Jahrhunderts in der Aufbereitung von Mineralen aus dem Bergbau breite Anwendung. Die Herausforderung hier liegt in der mechanischen Vorbehandlung der Erze. Vor allem die Freilegung der Minerale von der restlichen Gesteinsmatrix durch Brechen und Mahlen bestimmt maßgeblich die resultierende Ausbeute, erfordert aber auch einen erheblichen Energieeintrag. Die Anreicherungsfaktoren der Flotationsprozesse haben sich im Laufe der Jahre zunehmend verbessert. Zudem ist die Bauwürdigkeit vorhandener Lagerstätten stetig gesunken. Die abgereicherten Reste (Berge) sind mengenmäßig erheblich und enthalten z.T. noch relevante Mengen an Wertmineralien, so dass folgerichtig nach und nach auch die bereits abgelagerten Halden der Berge wieder wirtschaftlich interessant werden.



Der bisherige Einsatz der Flotation in der Aufbereitung von Stoffgemischen aus der Abfallwirtschaft und der Sekundärrohstoffgewinnung fokussiert sich vor allem auf die Abtrennung von Störsubstanzen. Beispiele sind die Entfernung von PCB, Chlorbenzolen und unverbrannten Kohlenstoffresten aus Flugaschen [21] und anderen Verbrennungaschen oder von Druckerschwärze und Tinte aus Recyclingpapier [22]. Anders als in der Mineralaufbereitung stellen hier jedoch die Berge das gewünschte Produkt dar und nur die kleine Menge Konzentrat den Abfall.

Die Flotation von Rostaschen ist eine besondere Herausforderung. Zu den oben genannten Einflussfaktoren kommt die Heterogenität der Aschen als Ausgangssubstrat. Das gilt sowohl für die Korngrößenverteilung als auch für die Anzahl unterschiedlicher Bestandteile. Die Oberflächenbelegung dieser Bestandteile ist hingegen durch die nachträgliche Mineralneubildung nach der Nassentschlackung weitgehend einheitlich (s.o.). Ohne vorbereitende Aufbereitungsschritte ist demnach eine Anreicherung von Wertstoffen aus Rostaschen mittels Flotation wenig erfolgsversprechend. Unter Umständen führt aber die Abreicherung von Schadstoffen dazu, dass die Berge als Produkt interessant werden könnten. Die aktuellen Aktivitäten zielen jedoch zunächst auf die Gewinnung von Wertstoffen.

Da ein Großteil der Erzlagerstätten sulfidisch gebundene Metalle beherbergen, existieren entsprechend viele Erfahrungen mit der Flotation sulfidischer Bestandteile. Oxide werden häufig sulfidiert (z.B. mit  $\text{Na}_2\text{S}$  oder  $\text{NaHS}$ ) und dann analog zu oder gar in einem gemeinsamen Schritt mit den Sulfiden flотиert [23]. Seltener sind Anwendungsbeispiele bei denen die Oxide direkt flотиert werden. So existieren zur direkten Flotation oxidisch vorliegender kupferbestandteile lediglich Ansätze [24, 25] und ein Patent [26] zur Flotation Malachit-haltiger Erze. Vorteil dieser Verfahrensansätze ist der vorgegebene alkalische pH-Wert, der sich in einer Rostaschentrübe schon von alleine einstellt und im Bereich minimaler Löslichkeit von Kupfer liegt (s. Bild 1). Um den Milieubedingungen vieler publizierter Verfahrensansätze gerecht zu werden, müsste sonst der pH-Wert der Trübe in den sauren Bereich verschoben werden, wodurch relevante Mengen Kupfer in Lösung gehen könnten.

## Dichtesortierung

Zur Charakterisierung der Bindungsformen sind in der Feststoffanalytik z.T. höhere Gehalte erforderlich als in den Rostaschen enthalten sind. Um eine analysierbare, kupferreichere Fraktion zu erhalten, wurden in einer Untersuchung daher aus fünf verschiedenen Mischungsverhältnissen von Tetrabrommethan und Tetrachlorkohlenstoff Dichtelösungen im Bereich von 2,28 bis 2,96 g/cm<sup>3</sup> hergestellt, mit denen auf < 0,4 mm zerkleinerte Rostasche getrennt wurde. Im Ergebnis war zwar der Kupfergehalt mit 3,3 mg/kg in der Fraktion mit der größten Dichte > 2,96 g/cm<sup>3</sup> am höchsten, jedoch fanden sich in den anderen Dichtefractionen Gehalte von 1,86 bis 2,96 mg/kg, die zudem über 83 % des Massenanteils der Asche darstellten. Somit konnte keine nennenswerte Anreicherung erzielt werden. [27]



Grundsätzlich liegen nicht nur die Dichten von reinem Kupfer und Kupferlegierungen sondern auch die der Kupferoxide mit  $\text{CuO} \sim 6 \text{ g/cm}^3$  und  $\text{CuO}_2 \sim 6,5 \text{ g/cm}^3$  in einem Bereich, der eine Dichtesortierung gegenüber der restlichen Mineralik zulässt. Allerdings liegt Kupfer z.T. auch mineralischer gebunden (z.B. als Chalcopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , Dichte  $\sim 4,2 \text{ g/cm}^3$ ) und vor allem vergesellschaftet mit anderen Aschebestandteile vor [28]. Allein die Oberflächenbelegung verringert die Gesamtdichte des Partikels und erschwert somit eine Dichtesortierung, was durch die dargestellten Ergebnisse von Augsburg et al. bestätigt wird. Der Trennschnitt bei  $2,96 \text{ mg/kg}$  ist allerdings auch vergleichsweise gering. Ein Trennschnitt bei höherer Dichte (z.B. durch Anwendung von Polywolframaten) führt unter Umständen zu einer deutlich höheren Kupferkonzentration, verbunden allerdings mit einer geringe Massenausbringung. Um diese zu steigern ist, entsprechend zur Flotation, auch für die Dichtesortierung eine Vorbehandlung der Asche sinnvoll. Im technischen Maßstab werden Dichtesortierung nicht im Schwimm-Sink-Verfahren durchgeführt, sondern durch den Einsatz von Setzmaschinen [29].

### Biolaugung

Bei der Biolaugung werden unlösliche Metallverbindungen in eine wasserlösliche Form überführt. Zum Einsatz kommen dabei unterschiedliche Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze, Archaeen, aber auch Enzyme. Das Biomining, also der Einsatz von Mikroorganismen zur Gewinnung von Metallen aus Erzen, ist besonders für Materialien mit geringen Wertstoffgehalten wie Armerze oder Halden von sekundären Erzen geeignet. Angesichts der stetig sinkenden Bauwürdigkeit und steigenden Anzahl an Bergbauhalden gewinnt das Biomining zunehmend an Bedeutung. 2010 wurden bereits 8 % der Primärförderung von Kupfer durch Biomining gewonnen. Der überwiegende Teil der Anwendungen basiert auf der Oxidation von Metallsulfiden. Dabei entstehen in Folgeprozessen auch nennenswerte Mengen an Schwefelsäure, die zu einer Versauerung der Prozesswässer und damit zu einer Entsorgungsproblematik führen. Die gleichen Prozesse laufen auch ungewollt ab und erzeugen an vielen Bergbaustandorten erhebliche Umweltbelastungen. [30]

Analog zur Flotation und Dichtesortierung existieren nur wenige Veröffentlichungen die sich gezielt mit der Biolaugung aus HMVA-Rostaschen beschäftigen. Untersuchungen zur Biolaugung von Flugaschen sind dagegen zahlreicher. Zum Einsatz kommen hier vor allem Pilze (z.B. *Aspergillus niger* [31]). Der Fokus dieser Arbeiten richtet sich jedoch ebenfalls nicht auf die Rückgewinnung von Wertstoffen sondern auf die Freisetzung von Schwermetallen unter dem Gesichtspunkt der Verwertung bzw. der Einhaltung von Grenzwerten der mineralischen Rückstände. Da sich biologische Prozesse nach dem Einbau der Materialien fast überall etablieren, werden Versuchsansätze mit Mikroorganismen häufig zur Beurteilung des Langzeitverhaltens von Sekundärrohstoffen eingesetzt. Allein durch die Veränderung/Senkung des pH-Wertes im Substrat in Folge mikrobieller Aktivität gehen viele Schwermetalle in Lösung (andere wie Al werden jedoch auch festgelegt) [32]. Andererseits wurde nachgewiesen, dass durch die Bildung von Biofilmen die Auslaugung von Schwermetallen aus HMVA verzögert

werden kann [33].  $\text{CO}_2$  aus mikrobieller Aktivität (z.B. aus dem Abbau der Restorganik) führt in frischer Asche zur Verstärkung der Carbonatisierung [32] und wirkt daher ebenfalls einer gezielten Auslaugung entgegen. Gegenüber anderen Materialien und Erzen (reduzierte Eisen- und Schwefelverbindungen) mangelt es der Rostasche an geeigneten Energiequellen für die Mikroorganismen. Aus den genannten Gründen erscheint vor allem der Einsatz von Enzymen für die Freisetzung von Metallen aus Rostaschen sinnvoll.

### Hydrothermalverfahren

Die natürliche Alterung und das Waschen von Rostaschen aus der Hausmüllverbrennung bzw. dessen hydrothermale Behandlung führt zu Veränderungen in ihrer mineralischen Zusammensetzung. So entstehen bei alkalischen Bedingungen unter Zugabe von NaOH mit erhöhten Temperaturen vermehrt Zeolithe, Tobermorite und andere Minerale, denen ein hohes Potential zur Immobilisierung von Schwermetallen zugesprochen wird. Unter hydrothermalen Bedingungen löst sich vermehrt das metallische Aluminium und es entsteht Wasserstoff. Außerdem erhöht sich bei den genannten Vorgängen die spezifische Oberfläche der Asche. Daher wird in der hydrothermalen Behandlung eine Chance gesehen, die Asche zu stabilisieren. [34, 35, 36]

Weitreichender Versuche wurden auch zu diesen Aspekten mit Flugaschen durchgeführt. Dabei kommen zusätzlich Additive zum Einsatz, die die Immobilisierung von Schwermetallen unterstützen sollen [37], aber auch der Zerstörung von Dioxinen und Furanen (z.B. Eisen, [38]) dienen. Andererseits zielen einige Arbeiten darauf ab Schwermetalle aus der Asche herauszulösen. Zu diesem Zweck wurden u.a. die Zugaben unterschiedlicher Säuren getestet, so dass diese Versuche unter sauren pH-Bedingungen durchgeführt wurden [39]. Gegenüber Umgebungstemperaturen wurde unter hydrothermalen Bedingungen beobachtet, dass unter Zugabe von Salzsäure Partikel zerstört werden und somit die Schwermetalle zugänglich gemacht werden. Das führte zu einem verringerten Säureverbrauch. Allerdings bilden sich nach einiger Zeit wieder Präzipitate, so dass die Menge gelöster Schwermetalle wieder zurückgeht.

## 5. Zusammenfassung

In den Kornfraktionen  $< 4$  mm von MVA Rostaschen liegen die Metalle sowohl metallisch als auch in unterschiedlichen Formen chemisch gebunden vor. Untersuchungen zur Bestimmung der jeweiligen Anteile liegen so gut wie nicht vor. In der Regel werden Gesamtgehalte angegeben. So findet sich lediglich eine Veröffentlichung, die sich mit der Speziierung von Aluminium in der Feinfraktion beschäftigt [40]. Aus dieser geht hervor, dass rund 15 % des Aluminiums in metallischer Form vorliegt. Wie dargestellt, wird Aluminium unter den gängigen Milieubedingungen aufgrund seines unedleren Charakters, schneller oxidiert. Andere NE-Metalle wie Kupfer dürften daher einen höheren metallischen Anteil aufweisen. Dass Kupfer jedoch auch als Oxid und mineralisch gebunden vorliegt, ist erwiesen [27]. Die Spezifikation der Metalle ist aber

maßgeblich für die Auswahl und den Erfolg der einzelnen Aufbereitungsmethoden. Wie dargestellt wurde, erscheinen Verfahren wie die Flotation und die Dichtesortierung zudem aufgrund der Materialeigenschaften (Oberflächenbelegung, Heterogenität) ohne vorgeschaltete Aufbereitungsschritte wenig erfolgversprechend.

Eigene Untersuchungen zu den Gesamtgehalten offenbarten zwar Anreicherungen bestimmter Metalle in den feineren Kornfraktionen (nicht so Kupfer), diese fallen jedoch auch mit Bezug zu den Massenanteilen (siehe Bild 6) gering aus, dass sich durch reine Klassierungen weder Wertstoff anreichern noch Schadstoffgehalte maßgeblich senken lassen.

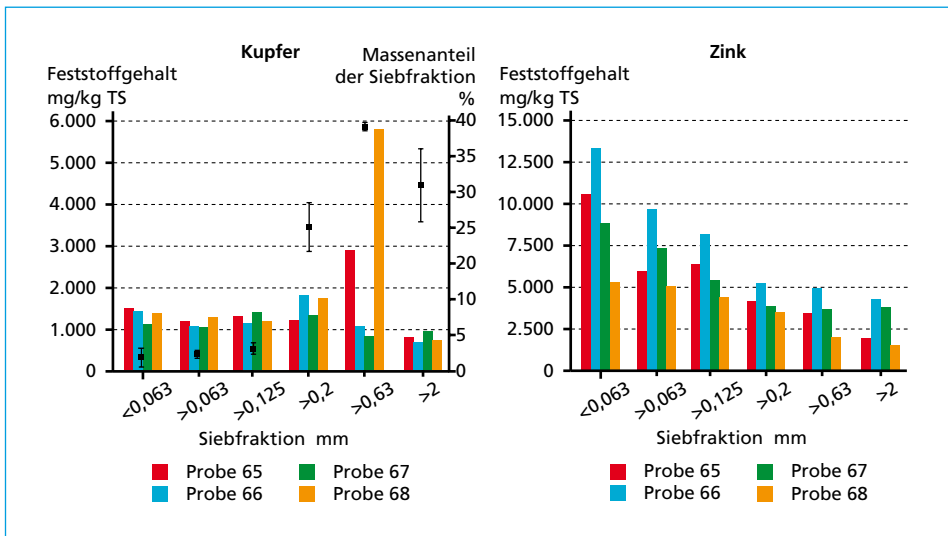


Bild 6: Gehalte von Kupfer (links) und Zink (rechts) in Siebfraktionen von MV-Rostasche. In der linken Grafik wird der Massenanteil durch geschlossene Quadrate angezeigt (rechte y-Achse).

Bei der Flotation muss die Asche in eine Trübe überführt werden. Je nach Milieubedingungen geht daher ein Anteil in Lösung, der nicht im Flotat angereichert wird. Die Ausbeute einer Dichtesortierung hängt im besonderen Maße von der Bandbreite der Korngröße ab. Bei einer hydrothermalen Behandlung finden Mineralumbildungen/-neubildungen statt, die unter Umständen Metalle stärker adsorbieren oder gar okkludieren können. Die Biolaugung ist ein vergleichsweise langsamer Prozess, zudem wirken Verwachsungen und Oberflächenbelegungen hemmend. Hinzu kommt, dass sich die Metalle unter den Bedingungen der genannten Applikationen z.T. gänzlich unterschiedlich verhalten können. Diese Aspekte stellen nur einen Auszug an Einflüssen dar, die bei der Aufbereitung von MVA Rostaschen beachtet werden müssen.

Insgesamt muss das Wissen über die Spezierung der Metalle vertieft werden. Verbunden mit Erfahrungen aus der Pilotanwendung unterschiedlicher Methoden, können dann einzelne, sich ergänzende Schritte unter Umständen zu einem sinnvollen

Treatment Train zusammengeführt werden. Die Anwendung einzelner etablierter Verfahren dürfte für die feinen Kornfraktionen wenig zielführend sein. Ob ein solcher Treatment Train dann auch wirtschaftlich ist, kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden.

## 6. Literatur

- [1] Statistisches Bundesamt (2011): Umwelt. Abfallbilanz 2009, Erhebung über Haushaltsabfälle
- [2] Zwahr, H. (2006): Eigenschaften mineralischer Abfälle, Stand der Aufbereitungstechnik und Untersuchungsverfahren von MVA-Schlacken, Workshop Anforderungen an die ordnungsgemäße und schadlose Verwertung mineralischer Abfälle, Bonn, 13.-14.2.2006, Bundesministerium für Umwelt
- [3] Alwast, H.; Riemann, A.: Verbesserungen der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Texte, 50/2010
- [4] Simon, F.G.; Adam, C.: Ressourcen aus Abfall. Chemie Ingenieur Technik 84(7), S. 999-1004, 2012
- [5] de Fodor, E.: Elektrizität aus Kehrriecht. Nachdruck von 1989 durch MABEG Gesellschaft für Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik (Herne): Budapest, 1911
- [6] Rechberger, H.; Brunner, P.H.: Die Methode der Stoffkonzentrierungseffizienz (SKE) zur Bewertung von Stoffbilanzen in der Abfallwirtschaft. In: Hösel, G.; Bilitewski, B.; Schenkel, W.; Schnurer, H. (Hrsg.): Müll-Handbuch, S. 8506.1, 1-19, Berlin: Erich Schmidt Verlag, 2002
- [7] Heuss-Aßbichler, S.; Magel, G.; Fehr, K.T.: Abiotic hydrogen production in fresh and altered MSWI-residues: Texture and microstructure investigation. Waste Management 30(10), 2010 S. 1871-1880
- [8] Simon, F.G.; Schmidt, V.; Carcer, B.: Alterungsverhalten von MVA-Schlacken. Müll und Abfall 27(11), 1995, S. 759-764
- [9] Faulstich, M.: Schmelzen von Rückständen aus der Müllverbrennung -Integrieren oder Nachschalten? In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): Reaktoren zur thermischen Abfallbehandlung, S. 175-188, Berlin: EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, 1993
- [10] Allison Geoscience Consultants und HydroGeoLogic: MinteqA2 for Windows, 2003
- [11] Kalbe, U.; Berger, W.; Eckardt, J.; Simon, F.G.: Evaluation of leaching and extraction procedures for soil and waste. Waste Management 28, 2008, S. 1027-1038
- [12] Lichtensteiger, T.: Müllschlacken aus petrologischer Sicht. Geowissenschaften 14(5), 1996, S. 173-179
- [13] Speiser, C.; Baumann, T.; Niessner, R.: Morphological and chemical characterization of calcium hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash. Environmental Science & Technology 34(23), 2000, S. 5030-5037
- [14] Clean Up Australia Ltd: Steel and Aluminium Fact Sheet. [www.cleanup.org.au](http://www.cleanup.org.au), 2009
- [15] Czichos, H.; Skrotzki, B.; Simon, F.G.: Ressourcennutzung und Umweltauswirkungen, Materialflüsse in der Wirtschaft. In: Czichos, H.; Hennecke, M. (Hrg.), Hütte – Das Ingenieurwissen, S. D51-D54, Berlin, Heidelberg: Springer 2009
- [16] Griemes, S.; Donaldson, J.; Gomez, G.C.: Report on the environmental benefits of recycling. Bureau of International Recycling (aisbl), Brussels, 2008
- [17] Ayres, R.U.: Metals recycling: economic and environmental implications. Resources, Conservation and Recycling 21, 1997, S. 145-173
- [18] Schmidt-Bleek, F.: Das MIPS-Konzept. München: Droemer Knaur, 1998

- [19] Mudd, G.M.: An analysis of historic production trends in Australian base metal mining. *Ore Geology Reviews* 32, 2007, S. 227-261
- [20] Shean, B.J.; Cilliers, J.J.: A review of froth flotation control. *International Journal of Mineral Processing* 100(3-4), 2011, S. 57-71
- [21] Huang, Y.; Takaoka, M.; Takeda, N.: Chlorobenzenes removal from municipal solid waste incineration fly ash by surfactant-assisted column flotation. *Chemosphere* 52(4), 2003, S. 735-743
- [22] Vashisth, S.; Bennington, C.P.J.; Grace, J.R.; Kerekes, R.J.: Column Flotation Deinking: State-of-the-art and opportunities. *Resources Conservation and Recycling* 55(12), 2011, S. 1154-1177
- [23] Lee, K.; Archibald, D.; McLean, J.; Reuter, M.A.: Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors. *Minerals Engineering* 22(4), 2009, S. 395-401
- [24] Rao, S.R.; Finch, J.A.: Base metal oxide flotation using long chain xanthates. *International Journal of Mineral Processing* 69(1-4), 2003, S. 251-258
- [25] Buckley, A.N.; Goh, S.W.; Skinner, W.M.; Woods, R.; Fan, L.J.: Interaction of cuprite with dialkyl dithiophosphates. *International Journal of Mineral Processing* 93(2), 2009, S. 155-164
- [26] Geyer, G.: Flotation nichtsulfidischer Kupfererze. Deutsches Patentamt, DE 2429428, 1974
- [27] Augsburg, A.; Köster, R.; Amme, M.; Eberle, S.H.: Mobilität und Festphasenspezifikation von Kupfer aus Schlacken der Hausmüllverbrennung. *Müll und Abfall* (3), 1997, S. 144-153
- [28] Speiser, C.: Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie, Technischen Universität München, Doktorarbeit, 2001
- [29] Weimann, K.; Giese, L.B.; Mellmann, G.; Simon, F.G.: Building materials from waste. *Materials Transactions* 44(7), 2003, S. 1255-1258
- [30] Glombitza, F.; Berger, W.; Kothe, E.; Ondruschka, J.; Pinka, J.; Schippers, A.; Willscher, S.; Zehndorf, A.; Brandl, H.: Rückstände aus Industrie und Umwelt – Aufbereitung mittels Geobiotechnologie. In: Schlömann, M.; Schippers, A. (Hrsg.): *Geobiotechnologie, Stand und Perspektiven*, 2013, S. 23-28, Frankfurt/M.: DECHEMA
- [31] Bosshard, P.P.; Bachofen, R.; Brandl, H.: Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. *Environmental Science & Technology* 30(10), 1996, S. 3066-3070
- [32] Bayard, R.; Pestre, C.; Gourdon, R.: Aerobic microbial activity in fresh and aged bottom ashes from municipal solid waste incineration (MSWI). *International Biodeterioration & Biodegradation* 63(6), 2009, S. 739-746
- [33] Aouad, G.; Crovisier, J.L.; Damidot, D.; Stille, P.; Hutchens, E.; Mutterer, J.; Meyer, J.M.; Geoffroy, V.A.: Interactions between municipal solid waste incinerator bottom ash and bacteria (*Pseudomonas aeyuginosa*). *Science of the Total Environment* 393(2-3), 2008, S. 385-393
- [34] Pena, R.; Guerrero, A.; Goni, S.: Hydrothermal treatment of bottom ash from the incineration of municipal solid waste: Retention of Cs(I), Cd(II), Pb(II) and Cr(III). *Journal of Hazardous Materials* 129(1-3), 2006, S. 151-157
- [35] Penilla, R.P.; Bustos, A.G.; Elizalde, S.G.: Zeolite synthesized by alkaline hydrothermal treatment of bottom ash from combustion of municipal solid wastes. *Journal of the American Ceramic Society* 86(9), 2003, S. 1527-1533
- [36] Jing, Z.Z.; Jin, F.M.; Yamasaki, N.; Ishida, E.H.: Hydrothermal synthesis of a novel tobermorite-based porous material from municipal incineration bottom ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(8), 2007, S. 2657-2660

- [37] Jing, Z.Z.; Ran, X.Q.; Jin, F.M.; Ishida, E.H.: Hydrothermal solidification of municipal solid waste incineration bottom ash with slag addition. *Waste Management* 30(8-9), 2010, S. 1521-1527
- [38] Hu, Y.Y.; Zhang, P.F.; Chen, D.Z.; Zhou, B.; Li, J.Y.; Li, X.W.: Hydrothermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash for dioxin decomposition. *Journal of Hazardous Materials* 207, 2012, S. 79-85
- [39] Zhang, F.S., Itoh, H.: Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process. *Journal of Hazardous Materials* 136(3), 2006, S. 663-670
- [40] Biganzoli, L.; Ilyas, A.; Praagh, M.v.; Persson, K.M.; Grosso, M.: Aluminium recovery vs. hydrogen production as resource recovery options for fine MSWI bottom ash fraction. *Waste Management* 33(5), 2013S. 1174-1181

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Aschen • Schlacken • Stäube**

– aus Abfallverbrennung und Metallurgie –

Karl J. Thomé-Kozmiensky.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2013

ISBN 978-3-935317-99-3

ISBN 978-3-935317-99-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2013

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,  
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Ginette Teske, Ina Böhme, Petra Dittmann, Cordula Müller,  
Fabian Thiel, Martin Schubert

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Foto auf dem Buchdeckel: Dipl.-Ing. Daniel Böni, KEZO Kehrrechtverwertung Zürcher  
Oberland

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.