

## Is it Possible to Use the Mineral Fraction of Fine Bottom as Raw Material in the Cement Industry?

Rüdiger Deike, Bartosz Smaha, Bettina Vennemann, Aneta Knöpfelmacher and Volker Hoenig

In Germany, approximately 26 million tonnes of waste were energetically recovered in 2017. Since 2005 it has been prohibited due to Technical Instructions for the Disposal of Municipal Solid Waste (TASi) to landfill untreated municipal solid waste. According to ITAD, approx. 5.9 million tonnes of slag were produced in 2017, from which approx. 7.7 % iron and 1.3 % non-ferrous metals could be recovered. The main components of bottom ash are calcium-aluminium-silicates which also contain large amounts of iron. The natural raw materials limestone, chalk and clay are mainly used for the production of cement. The main components required for the raw material mixture are calcium oxide (CaO) and silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) as well as aluminium oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in smaller quantities. In the work presented here, the separation of metals from the fine fraction of bottom ash (< 3 mm grain size) and the subsequent possible use of the remaining mineral fraction in the cement industry were investigated.

The results of these investigations show that softer non-ferrous particles are essentially formed into flat particles by crushing and optimized grinding in a first process stage. In this structure they are relatively easy to separate from the remaining fraction by a sieving process. In a second process step, the magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and the metals dissolved in it can be separated by a magnetic separation process. In a third process step, elements such as copper, lead and manganese can be further reduced by a washing process with a biodegradable complexing agent (GLDA). Nevertheless, the fine fractions of bottom ash processed in this way do not yet meet the total cement industry's requirements with regard to the composition of the main and secondary elements. But clinker fires on a laboratory scale have shown that clinker qualities can be produced which make further work in this field useful.

# Kann die mineralische Fraktion der Feinfraktion der MVA-Schlacke in der Zementindustrie als Rohstoff eingesetzt werden?

Rüdiger Deike, Bartosz Smaha, Bettina Vennemann, Aneta Knöpfelmacher und Volker Hoenig

1.	Stand der Wissenschaft .....	190
2.	Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele .....	193
3.	Ergebnisse der bisherigen Arbeiten.....	194
4.	Zusammenfassung .....	199
5.	Literatur .....	199

In Deutschland wurden im Jahr 2017 etwa 26 Millionen Tonnen Abfälle [11] energetisch verwertet, da es aufgrund der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) seit dem Jahr 2005 verboten ist, nicht vorbehandelten Siedlungsabfall auf Deponien zu lagern. Dabei sind nach Angaben der ITAD im Jahr 2017 etwa 5,9 Millionen Tonnen Schlacke angefallen, aus der etwa 7,7 % Eisen und 1,3 % Nichteisenmetalle zurückgewonnen werden konnten. Der weitaus größte Teil der Schlacke entfällt auf die mineralische Fraktion (89 %), in der die Metalle mit einer hohen Sauerstoffaffinität (Calcium, Aluminium, Magnesium usw.) in oxidischer Form in der Schlacke gebunden sind und unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht wieder in metallischer Form zurückgewonnen werden können. In ihren Zusammensetzungen aber ähneln diese Oxide Rohstoffen, die zur Herstellung von Zement verwendet werden.

Für die Herstellung von Zement werden überwiegend die natürlichen Rohstoffe Kalkstein, Kreide und Ton eingesetzt. Die erforderlichen Hauptbestandteile für die Rohmaterialmischung sind Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) sowie in geringeren Mengen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Im Jahr 2014 wurden zur Herstellung von 32,1 Millionen Tonnen Zement in Deutschland etwa 50,1 Millionen Tonnen Rohstoffe (davon 8,0 Millionen Tonnen über alternative Materialien) verwendet [24]. Eine Verwendung von MV-Schlacke bei der Zementherstellung findet trotz verschiedener Untersuchungen zu diesem Thema [12,21] in Deutschland derzeit nicht statt, da MV-Schlacken neben den oxidischen Komponenten insbesondere in der Feinfraktion Schwermetalle enthalten, die zu einer Überschreitung zulässiger Grenzwerte führen würden.

Dennoch kann die Tatsache, dass in den mineralischen Fraktionen der MV-Schlacken  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  enthalten sind, für die Zementherstellung unter Umständen interessant sein, da die MV-Schlacken einem Heißprozess (Feuerraumtemperaturen von etwa  $900^\circ\text{C}$ ) entstammen und die Calciumkomponente bereits teilweise bzw. weitgehend in entsäuerter

Form vorliegt. Gegenüber dem Einsatz natürlicher Rohstoffe, die im Klinkerbrennprozess komplett entsäuert werden müssen, wird bei der Restentsäuerung der Schlacke weniger  $\text{CO}_2$  freigesetzt. Das in der MV-Schlacke enthaltene  $\text{SiO}_2$  würde außerdem dazu führen, dass weniger Sand, der überwiegend aus  $\text{SiO}_2$  besteht, eingesetzt werden muss, ein mineralischer Rohstoff der weltweit in großen Mengen (etwa 16 Mrd. t/a) [25] verwendet wird und dessen Abbau in verschiedenen Regionen der Welt mit nicht unerheblichen Umweltschäden einhergeht [20]. Auch wenn in Deutschland nicht Sand, sondern eher Kies und Schotter knapp werden könnten [8], macht es auch in Deutschland Sinn, sich Gedanken darüber zu machen, ob und wie  $\text{SiO}_2$  unter wirtschaftlichen Bedingungen in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden kann, da große Teile der Sand-, Kies- und Natursteinvorkommen in Deutschland durch konkurrierende Nutzungen wie Schutzgebiete, Wohn- und Gewerbegebiete sowie Straßen und Eisenbahnlinien nicht nutzbar sind.

In der hier vorgestellten Arbeit ist die Abtrennung von Metallen aus der Feinfraktion der MV-Schlacke ( $< 3$  mm Korngröße) und die anschließende mögliche Verwendung der restlichen mineralischen Fraktion in der Zementindustrie untersucht worden. Die hier untersuchte Feinfraktion der MV-Schlacke entspricht etwa 1 bis 1,5 Millionen Tonnen der jährlich anfallenden Menge und zeichnet sich dadurch aus, dass sie mit 0,3 bis 0,4 % so viel Kupfer [7] enthält, wie heute in einem armen Kupfererz enthalten ist, das aus natürlichen Lagerstätten auf der Welt abgebaut wird. Im Vergleich zu den natürlichen Rohstoffen bieten die MV-Schlacken noch den Vorteil, dass das darin enthaltene Kupfer bereits metallisch ist und nicht aus oxidischen oder sulfidischen Verbindungen abgetrennt werden muss. Neben Kupfer können in der Feinfraktion der MV-Schlacke noch Gold, Silber und andere Edelmetalle [4] in unterschiedlichen Gehalten vorhanden sein, die bis zu 70 % der Erlöse aus der Feinfraktion ausmachen können. Da die kleinen Metallpartikel in der Feinfraktion einer konventionell aufbereiteten MV-Schlacke zu einem nicht unerheblichen Anteil mit der mineralischen Fraktion verwachsen sind, ist vor dem Hintergrund einer möglichst weitgehenden Abtrennung und damit Gewinnung der Metalle eine Zerkleinerung der MV-Schlacke durch Brechen und Mahlen bis zum Aufschlusspunkt, das bedeutet der Korngröße, von der ab eine Trennung der Metalle von der mineralischen Matrix auf mechanischem Weg möglich ist, zu untersuchen. Die Wirtschaftlichkeit der Metallgewinnung ist unter diesen Bedingungen aber nur dann zu realisieren ist, wenn die restliche mineralische Fraktion den qualitativen Anforderungen der Zementindustrie als Rohmaterialkomponente zur Klinkerherstellung entspricht.

## 1. Stand der Wissenschaft

Bei MV-Schlacken handelt es sich im Wesentlichen um Calcium-Aluminium-Silikate [2,17] in denen außerdem noch größere Mengen an Eisen enthalten sind. Untersuchungen von Schlacken an fünf verschiedenen Müllverbrennungsanlagen [13] haben gezeigt, dass sowohl in den Grob- als auch in den Feinfraktionen auf die Silikate neben den Carbonaten und den Oxiden die Hauptanteile der kristallinen Phasen entfallen. Im Rahmen der Arbeit der *International Ash Working Group* [5] werden die Ergebnisse von vier Untersuchungen vorgestellt, die sich mit den mineralischen Strukturen von Schlacken beschäftigen. Dabei werden besonders die mineralischen Phasen beschrieben, die mit einer Verfestigung der Schlacke im Verlauf der Alterung im Zusammenhang stehen.

Nach [17] werden in der Feinfraktion von MV-Schlacken in der Regel, Sulfate, Chloride sowie Carbonate angereichert, die auf die Schlackenbestandteile verfestigend wirken und die vergesellschaftet mit Schwermetallen vorliegen. Demgegenüber sind in der Grobfraktion verstärkt Silikate und Oxide wie Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ), Akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) usw. enthalten. Da die MV-Schlacke mit  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Verbindungen enthält, die für die Produktion von Zementklinker benötigt werden, ist der Einsatz von MV-Schlacke in diesem Zusammenhang in verschiedenen Teilen der Welt [9,16,18] untersucht worden. In Japan [1,10,19] hat es Entwicklungen (ecocement) gegeben, Klinker rein aus alternativen Rohstoffen mit hohen Anteilen an MV-Schlacke herzustellen. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, auf diese Weise Klinker herzustellen. Verschiedene Anlagen haben dies großtechnisch durchgeführt, aber in der Zwischenzeit ist diese Art der Klinkerproduktion wieder aufgegeben worden. Aufgrund der Schwermetallgehalte hätten Klinker dieser Art in Deutschland, durch die Grenzwertüberschreitungen keine Verwendung gefunden. Andere Ergebnisse [14] zeigen aber auch, dass bei dem Einsatz unvorbehandelter MV-Schlacke damit zu rechnen ist, dass aufgrund der höheren Chloridgehalte eine verstärkte Ansatzbildung in den Drehrohren stattfindet und mit einer verstärkten Korrosion in den Wärmetauschern zu rechnen ist

Dennoch erscheint der Einsatz von MV-Schlacke insbesondere vor dem Hintergrund der aktuellen Klimadiskussion interessant, da die Möglichkeit besteht, den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß und den Energieverbrauch bei der Zementherstellung zu reduzieren, da für das mit der MV-Schlacke eingebrachte  $\text{CaO}$  kein  $\text{CaCO}_3$  mehr zersetzt werden muss. Über eine Reihe von Produkten auf der Basis von MV-Schlacke, angefangen von Zementklinker über vorgemischten Beton bis hin zu Betonsteinen und Bitumengemischen, die unter dem Markennamen *Matrix Family* vertrieben werden, wird von [26] berichtet. Aus zwei Anlagen zur Aufbereitung von MV-Schlacken, mit einer Produktionskapazität von insgesamt 500.000 t/a werden Zementwerke in Italien beliefert.

Demgegenüber führt die direkte Zugabe von MV-Schlacke als Bestandteil des Zements zu Problemen, durch die Reaktion zwischen dem in der MV-Schlacke enthaltenen Aluminium und dem Zement. Aluminium weist eine sehr hohe Korrosionsrate auf, wenn es mit basischen Lösungen (pH 13) in Kontakt kommt, die im Verlauf der Hydratation des Zements entstehen, so dass dadurch Wasserstoff entsteht, der zur Rissbildung und zum Schwellen führt. Probleme dieser Art haben dazu geführt, dass bisher nach [3] der Einsatz von un behandelter MV-Schlacke zur Herstellung von Zement nicht in großem Maße stattgefunden hat

Wird allerdings die MV-Schlacke als Rohmaterialkomponente dem Klinkerbrennprozess zugegeben, kann davon ausgegangen werden, dass das Aluminium oxidiert und in die mineralische Matrix als Aluminiumoxid in unterschiedlichen Verbindungen eingebaut wird. Im Zementwerk werden die im Steinbruch gewonnenen Rohmaterialien zunächst vorzerkleinert, homogenisiert und dann in der Rohmühle zu Rohmehl (Bild 1) gemahlen, bevor es dem Klinkerbrennprozess zugegeben wird. Alternative Rohmaterialien werden in der Regel über die Rohmühle, in manchen Fällen auch direkt dem Drehrohrofen (i.d.R. am Ofeneinlauf) zugeführt.

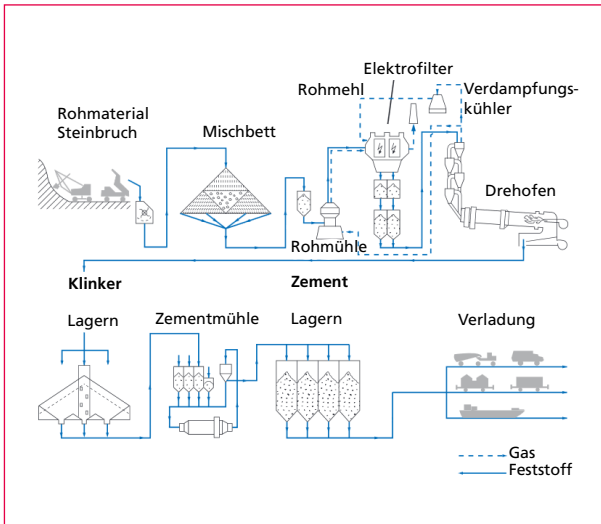


Bild 1:

Schematischer Verfahrensablauf der Zementherstellung

Quelle: Verein Deutscher Zementwerke e.V.: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, Berichtsjahr 2014, Düsseldorf, 2015

Im Vorwärmer der Drehofenanlage wird das Mehl vom entgegenströmenden Abgas bis auf etwa 850 °C erhitzt und bei dieser Temperatur entsäuert. Durch weiteres Erhitzen bis auf 1.450 °C wird das Mehl im Drehrohrföfen zu dem Zwischenprodukt Zementklinker gebrannt. Dabei entstehen Calciumsilikate und Calciumaluminat, die als Klinkerphasen bezeichnet werden und dem Zement die charakteristischen Eigenschaften bei der hydraulischen Aushärtung verleihen. Hier spielt das Tricalciumsilikat ( $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , inkongruent schmelzend bei 2.150 °C), das sich durch eine chemische Reaktion aus dem CaO und  $\text{SiO}_2$  bei Temperaturen von etwa 1.250 ° bildet, eine besondere Rolle, da es im Kontakt mit Wasser schnell erhärtet und dadurch eine entsprechend hohe Härte erreicht. Da die Bildung des Tricalciumsilikats erst in Gegenwart einer Schmelze stattfindet, die aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht, sind diese Verbindungen für die Zementherstellung wichtig und müssen unter Umständen zusätzlich dem Rohstoffgemisch als Korrekturstoffe zugegeben werden. Neben dem Tricalciumsilikat liegt ebenfalls in mehr oder weniger hohen Gehalten Dicalciumsilikat ( $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , kongruent schmelzend bei 2.130 °C) vor, das wesentlich langsamer aushärtet, aber nach längerer Zeit durchaus höhere Festigkeiten als das Tricalciumsilikat erreichen kann. Die für die Entsäuerung und das Klinkerbrennen benötigte Energie wird dem Prozess über Brennstoffe zugeführt. Der im Drehrohrföfen gebrannte Zementklinker wird anschließend in Zementmühlen unter Zusatz von Calciumsulfat zu Zement vermahlen.

Unter den Bedingungen des Klinkerbrennprozesses werden die natürlichen, nichtflüchtigen Elemente (Antimon, Arsen, Chrom, Kobalt, Kupfer, Mangan, Nickel und Vanadium) vollständig in den Klinker eingebunden [24]. Elemente wie Blei und Cadmium reagieren bevorzugt mit den im Überschuss zur Verfügung stehenden Chloriden und Sulfaten zu schwerflüchtigen Verbindungen. Aufgrund des hohen Oberflächenangebots kondensieren diese Verbindungen bei Temperaturen zwischen 700 °C und 900 °C und verbleiben damit praktisch vollständig im Klinker.

## 2. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Dass Innovationspotenzial dieses Projektes ist darin zu sehen, dass es derzeit keinen großtechnischen Prozess gibt, mit dem die Metalle insbesondere aus der Fraktion < 3 mm, bei einer gleichzeitigen sicheren Gewährleistung der Verwertung der restlichen mineralischen Fraktion zurückgewonnen werden können. Die Verwertung einer feingemahlene restlichen mineralischen Fraktion in Form eines Produktes, ist aber entscheidend für die Wirtschaftlichkeit des Recyclings von Metallen aus der Feinfraktion einer MV-Schlacke. Die Frage der Verwertung der mineralischen Fraktion wird davon abhängen, inwieweit es gelingen kann sie unter wirtschaftlichen Bedingungen von Metallen wie Blei, Chrom, Kobalt, Nickel, Vanadin und Zink sowie von Chlor und Schwefel zu befreien, so dass diese Fraktion in der Zementindustrie [15] einsetzbar ist, womit die MV-Schlacke dann für die Zementindustrie eine permanente zukünftige Rohstoffquelle wäre.

Der prinzipielle Ablauf der hier durchgeführten Untersuchungen zur metallischen Entfrachtung der MV-Schlacke und der daraus resultierenden Aufbereitung der restlichen mineralischen Fraktion ist in Bild 2 dargestellt.

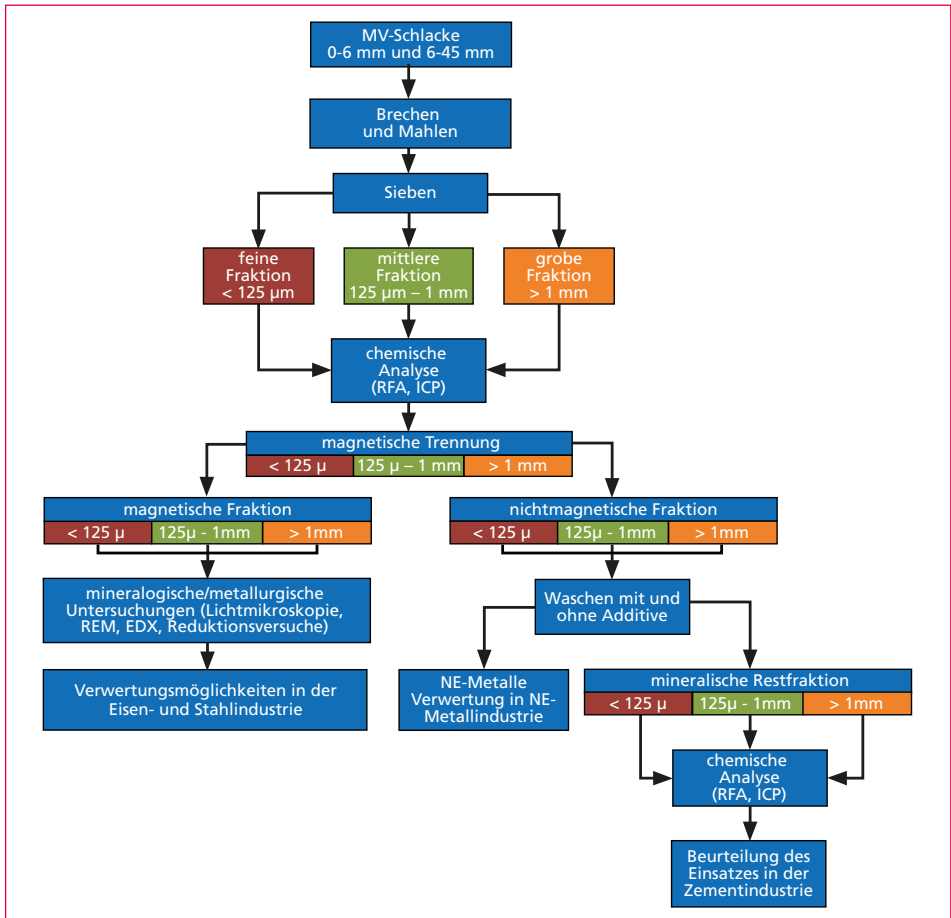


Bild 2: Prinzipieller Ablauf der durchgeführten Untersuchungen zur Entfernung der Metalle aus der MV-Schlacke und der Aufbereitung der restlichen mineralischen Fraktion

### 3. Ergebnisse der bisherigen Arbeiten

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden drei MV-Schlacken verschiedener Unternehmen aus Deutschland miteinander verglichen, die MV-Schlacken nach unterschiedlichen Ablagerungszeiten verarbeiten. Das Unternehmen A verarbeitet die MV-Schlacke nach etwa drei Monaten, das Unternehmen B nach etwa 1 bis 2 Wochen und das Unternehmen C sofort nach der Anlieferung. Die Schlacken wurden im Labor getrocknet und anschließend erfolgte die manuelle Aussortierung von größeren Metallkörpern. Im Anschluss daran wurde die MV-Schlacke gebrochen, gemahlen und durch Siebung in die folgenden Korngrößenklassen aufgeteilt. Die Korngrößenverteilung war bei allen drei Unternehmen nahezu identisch:

- $< 0,125$  mm, (A = 22 %, B = 31 %, C = 28 %)
- 0,125 bis 1 mm, (A = 75 %, B = 68 %, C = 71 %)
- $> 1$  mm, (A = 3 %, B = 2 %, C = 1 %)

Die Zusammensetzungen der Schlacken im Ausgangszustand bezüglich ihrer Hauptkomponenten kann der Tabelle 1 entnommen werden. Aus den Daten ist erkennbar, dass sich die Analysen der drei Schlackenaufbereitungsunternehmen nicht sehr wesentlich voneinander unterscheiden. Die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte sind mit Abstand die höchsten Gehalte in den Schlacken, gefolgt von den CaO-Gehalten.

Oxid	Schlacke A	Schlacke B	Schlacke C	Durchschnitt
	Gew.-%			
CaO	11,7	10,8	11,6	11,4
$\text{SiO}_2$	61,0	57,5	64,9	61,1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6,9	8,4	7,0	7,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,0	9,1	2,5	6,2
MgO	1,7	1,7	1,8	1,7
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,09	0,15	0,07	0,10
$\text{TiO}_2$	1,0	1,3	0,66	1,01
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,54	0,49	0,52	0,52
$\text{SO}_3$	0,25	0,31	0,08	0,21
$\text{K}_2\text{O}$	1,0	1,1	1,3	1,1
$\text{Na}_2\text{O}$	6,1	5,2	7,8	6,4

Tabelle 1:

Schlackenzusammensetzung im Ausgangszustand bezüglich der Hauptkomponenten

Im Verlauf der Untersuchung konnte festgestellt werden, dass sich die metallischen Partikel durch das Mahlen verformt haben (Bild 3) und auf diese Weise mit einem Siebschnitt  $> 500 \mu\text{m}$  relativ leicht abgetrennt werden konnten. Besonders leicht verformen sich Nichteisenpartikel, da diese Metalle weicher sind.

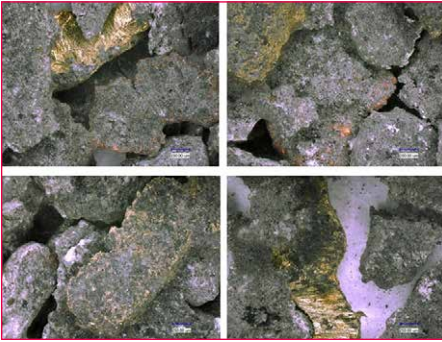


Bild 3: Durch das Mahlen abgeflachte metallische Partikel (Messbalken = 250  $\mu\text{m}$ ) mit angebrochenen Kanten

Quelle: Ulum, R.M.: Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2017

Damit stellt das Mahlen eine sehr wichtige Prozessstufe dar, durch die kleinere Metallpartikel relativ einfach aus der Feinfraktion der MV-Schlacke, entfernt werden können. Diese Prozessstufe ist auch großtechnisch relativ leicht umsetzbar. Hierbei hat sich jedoch gezeigt [23], dass bei einem zu intensiven Mahlen aus den Kanten der abgeflachten Partikel kleinere Partikel herausbrechen, die damit in die feine mineralische Restfraktion übergehen und somit im Hinblick auf die Aufbereitung dieser Fraktion dann eine kontraproduktive Wirkung haben. Von daher kommt der Optimierung des Mahlprozesses eine ganz besondere Bedeutung zu.

Nach dem Mahlen und Sieben wurden die unterschiedlichen Kornfraktionen im Labor magnetisch getrennt. Aus Bild 4 ist zu entnehmen, dass aus den Schlacken der Aufbereitungsunternehmen A und B etwa 10 bis 12 % magnetische Anteile abgetrennt werden konnten. Die magnetischen Anteile in der Fraktion 0,125 bis 1 mm sind tendenziell höher als in der Fraktion < 0,125 mm. Demgegenüber sind die magnetischen Anteile in der Schlacke des Aufbereitungsunternehmens C deutlich geringer. Da der Korngrößenanteil > 1 mm in allen drei Fällen sehr gering war, wurde hier keine magnetische Trennung vorgenommen.

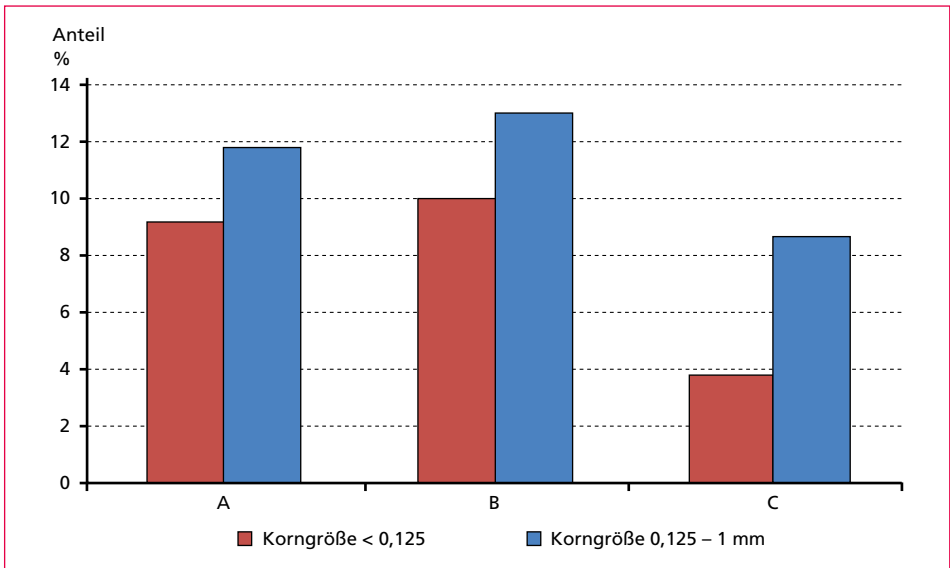


Bild 4: Magnetische Anteile in den mineralischen Fraktionen in Abhängigkeit von der Korngröße nach dem Sieben



Diese magnetische Trennung ist im Hinblick auf die Aufbereitung der mineralischen Fraktion relevant, da in der Feinfraktion das Eisen vollständig oxidiert ist und hauptsächlich als Eisenoxid in Form des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) vorliegt, der sehr oft mit anderen Oxiden verwachsen ist. Im Hinblick auf die verschiedenen Möglichkeiten der Metallabscheidung ist die Existenz des Magnetits von besonderer Bedeutung [6], da der Magnetit eine höhere Löslichkeit [22] für andere Metalle aufweist. Aufgrund der Spinellstruktur des Magnetits können  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen durch  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  Ionen ersetzt werden, so dass der Magnetit als Sammler für die genannten Elemente wirkt. In Bild 5 ist dargestellt, wie die Spurenelemente Co, Ni und Cr durch die Abtrennung des Magnetits aus der Schlacke mit entfernt werden können.

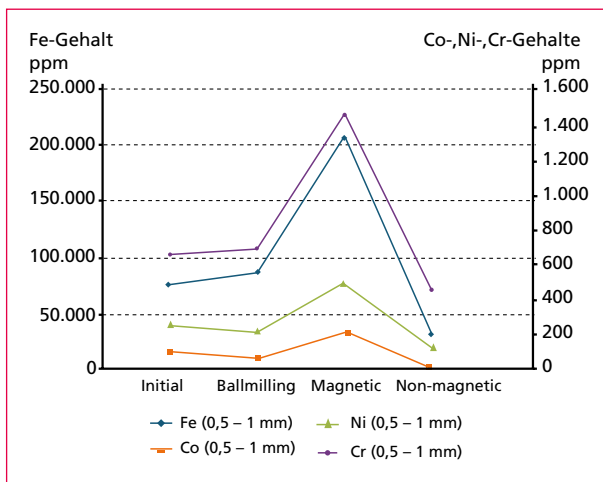


Bild 5:

Anreicherung von Ni, Co und Cr in der magnetischen Fraktion und dadurch die Entfernung aus der mineralischen Fraktion

Quelle: Deike, R.; Ulum, R.; Schubert, D.; Foppe, M.; Gellermann, C.; Lutz, S.: Mining the Technosphere Drivers and Barriers, Challenges and Opportunities, TU Wien, 02.10.2015

Im Anschluss an die magnetische Trennung wurde im Weiteren untersucht, inwieweit in der nicht magnetischen Fraktion, durch einen Waschprozess die Metallgehalte weiter reduziert werden können. Zu diesem Zweck wurden die mineralischen Fraktionen in einem Feststoff zu Flüssigkeitsverhältnis von 1:10 bei einer Rührzeit von 60 Minuten mit drei unterschiedlichen Lösungen gewaschen:

1. GLDA ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_8\text{Na}_4$ ), einem aus Aminosäure abgeleiteten leicht biologisch abbaubaren Komplexbildner (pH 2,5) der in Form eines Pulvers in Wasser gelöst wird,
2. Zitronensäure (pH 2,5) und
3. Natronlauge (pH 10).

Die Ergebnisse dieser Waschprozesse sind in Bild 6 dargestellt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass insbesondere die Kupfer-, Mangan- und Bleigehalte durch das Waschen mit dem Komplexbildner GLDA in allen drei Schlacken nahezu halbiert werden konnten. Das Waschen mit Zitronensäure führt ebenfalls zu den Abnahmen der Kupfer- und Bleigehalte, ist aber tendenziell nicht so effektiv wie das Waschen mit GLDA.

Demgegenüber führt das Waschen mit Zitronensäure im Vergleich zum Waschen mit GLDA zu geringeren Gehalten des Mangans. Das Waschen mit Natronlauge führt zu höheren Kupfer-, Mangan und Bleigehalten was möglicherweise im Zusammenhang mit der Bildung von Oxidhydroxiden zu sehen ist, wobei hier allerdings noch weitergehende Untersuchungen notwendig sind.

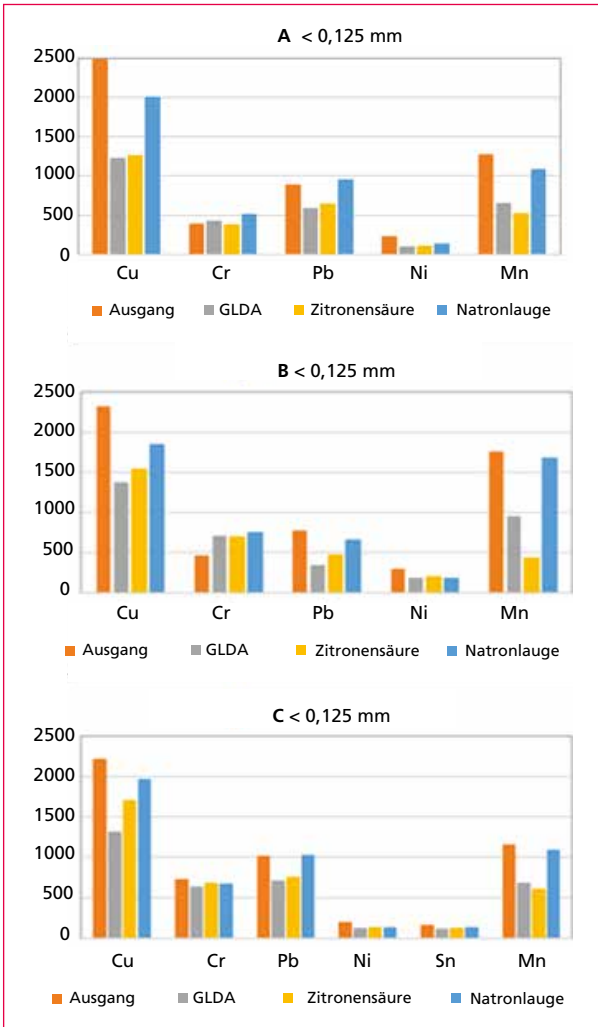


Bild 6:

Die Effekte unterschiedliche Waschlösungen auf diverse Elementgehalte nach der magnetischen Trennung in der mineralischen Fraktion  $< 0,125 \text{ mm}>$  der MV-Schlacke

Auf der Basis der Analysen der gewaschenen MV-Schlacke wurde der Klinkerbrennprozess modelliert, wonach bei Zugabe der gewaschenen MV-Schlacke noch erhebliche Mengen an Kalk zugegeben werden müssten, um den Kalkstandard der Referenzmischung der Modellierung einstellen zu können.

Im Anschluss an entsprechende Klinkerbrennversuche wurde mittels quantitativer Röntgenbeugungsanalyse an den jeweiligen Laborklinkern festgestellt, dass sich durch

den Einsatz der Schlacke im Vergleich zu einer Referenzmischung die Alitgehalte (Tricalciumsilikat,  $C_3S$ ) um mehrere Prozentpunkte verringern und demgegenüber die Belitgehalte (Dicalciumsilikat,  $C_2S$ ) entsprechend erhöhen. Da, wie oben bereits erwähnt, Belit im Verlauf der Zementanwendung langsamer hydratisiert und so erst später einen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung leistet als der Alit, ist diese Tendenz in einem ersten Ansatz als nicht wünschenswert zu betrachten. Dies müsste aber durch weitere Untersuchungen abgesichert werden. Grundsätzlich zeigten sowohl die mineralogische Zusammensetzung als auch das Mikrogefüge der Laborklinker, das mittels Lichtmikroskopie an Anschliffen beurteilt wurde, einen hohen Brenngrad. Dennoch wurden in einigen Laborklinkern Nester aus Belit und Freikalk beobachtet (Bild 7), die auf lokale Anreicherungen von Phosphor zurückgeführt werden konnten. Entsprechende Anreicherungen im Klinker wurden durch vereinzelte phosphorreiche Partikel in den Schlacken verursacht. Lokal erhöhte Phosphorgehalte können im Klinker Belit stabilisieren und so die Reaktion mit Freikalk zu Alit verhindern, was zu einer Absenkung des Gesamtgehaltes an Alit führt.

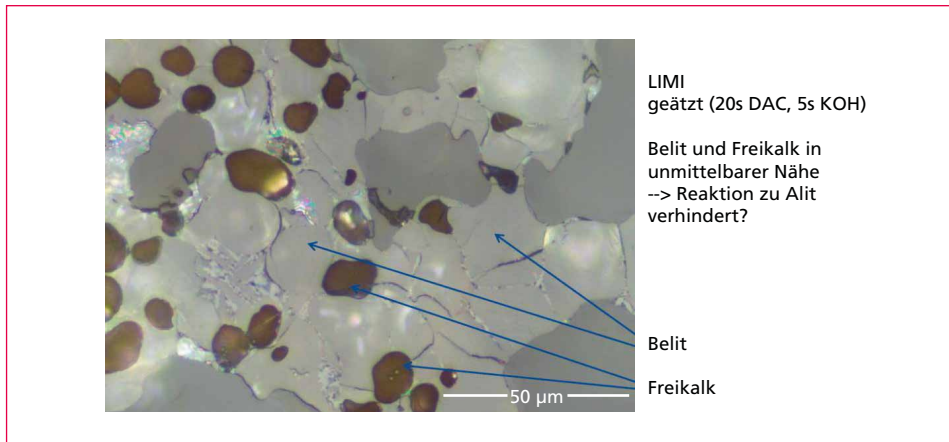


Bild 7: Lichtmikroskopischer Ausschnitt eines Klinkergefüges unter der Verwendung von MV-Schlacke

Durch den Eintrag von Nebenoxiden über die MV-Schlacke ist anhand der Gefügeanalysen außerdem zu vermuten, dass die Bildungstemperatur der Schmelzphase verringert wird, wodurch sich ein dichteres Gefüge mit größeren Alitkristallen ergeben kann. Damit könnte ein Einfluss auf die Festigkeit und Mahlbarkeit verbunden sein. Des Weiteren können auch größere Nester aus Periklas ( $MgO$ ), die ebenfalls beobachtet wurden, unter Umständen zu einer Beeinträchtigung der Raumbeständigkeit bei der Verwendung des Zements führen. Dieses Phänomen wird als Magnesiatreiben bezeichnet.

Neben der materialtechnologischen Eignung der Schlackefraktionen für die Klinkerherstellung spielen der Verbleib der eingetragenen Schwermetalle und deren Verhalten im Klinkerbrennprozess eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Umweltverträglichkeit dieser Verwertungsmethode. Mit Hilfe von Emissions- und Klinkerprognosen wurden

die Einflüsse der Schlackeverwertung auf die Emissionen beim Klinkerbrennprozess und die Einträge von Schwermetallen in den Zementklinker berechnet. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Einträge von Schwermetallen wie Cadmium, Arsen, Nickel, Kobalt und Vanadium durch die untersuchten Aufbereitungsschritte auf ein umweltverträgliches Niveau abgesenkt werden können. Bei den Elementen Kupfer, Antimon und Chrom wurden zwar deutliche Abreicherungsraten erzielt. Hier besteht allerdings noch weiterer Untersuchungsbedarf.

## 4. Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass durch einen Brech- und optimierten Mahlprozess in einer ersten Prozessstufe im Wesentlichen die weicheren Nicht-Eisenpartikel umgeformt werden und anschließend in abgeflachter Form vorliegen. In dieser Form sind sie relativ leicht durch einen Siebvorgang von der restlichen Fraktion abzutrennen. In einer zweiten Prozessstufe können über einen magnetischen Trennprozess der Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und die in ihm gelösten Metalle abgetrennt werden. In einer dritten Prozessstufe können Elemente wie Kupfer, Blei und Mangan durch einen Waschprozess mit einem biologisch abbaubaren Komplexbildner (GLDA) weiter reduziert werden. Dennoch entsprechen die auf diese Weise aufbereiteten Feinfraktionen der MV-Schlacke noch nicht den Wunschvorstellungen der Zementindustrie hinsichtlich der Zusammensetzung der Haupt- und Nebenelemente. Aber Klinkerbrände im Labormaßstab haben gezeigt, dass durchaus Klinkerqualitäten erzeugt werden können, die weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sinnvoll erscheinen lassen. Bezüglich der Schwermetallgehalte wurden überwiegend gute Abreicherungsraten erzielt. Weiterer Untersuchungsbedarf besteht insbesondere noch hinsichtlich einer weitergehenden Abtrennung von Kupfer, Antimon und Chrom.

## 5. Literatur

- [1] Ampadu, K.O.; Torij, K.: Cem. Conr. Res. 32, p. 893-901, 2002
- [2] Beck, R.; Kröger, W.: Bayerische Landesamt für Umweltschutz, 2005
- [3] Bertolini, L.; Carsana, M.; et al.: Cem. Conr. Res. 34, S. 1899-1906, 2004
- [4] Böni, D.: Thermo-Recycling: Effiziente Gewinnung von Wertstoffen aus der Trockenschlacke. In: Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 5, Hrsg. S.Thiel und E. Thomé-Kozmiensky, TK-Verlag (ISBN: 978-3-944310-41-1), 2018, S. 105-119
- [5] Chandler, A.J.; Eighmy, T.T. et al.: Municipal solid waste incinerator residues. Hrsg. International Ash Working Group IAWG, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997
- [6] Deike, R.; Ulum, R.; Schubert, D.; Foppe, M; Gellermann, C.; Lutz, S.: Mining the Technosphere *Drivers and Barriers, Challenges and Opportunities*, TU Wien, 02.10.2015
- [7] Deike, R.; Ebert, D.; Schubert, D.; Ulum, R.; Warnecke, R.; Vogell, M.: Recyclingpotenziale von Metallen bei Rückständen aus der Abfallverbrennung. In: Aschen-Schlacken und Stäube aus Abfallverbrennung und Metallurgie, Hrsg. Karl J. Thomé-Kozmiensky, TK-Verlag (ISBN: 978-3-935317-99-3), 2013, S. 281-294

- [8] Elsner, H.: Sand – auch in Deutschland bald knapp?, [https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity\\_Top\\_News/Rohstoffwirtschaft/56\\_sand.html](https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/56_sand.html), 2018
- [9] Huang, W.J.; Chu, S.C.: *Cem. Concr. Res.* 33, S. 1795-1799, 2003
- [10] Hui, C.W.; Porter, J.; et al: *J. Solid Waste Technol. Manag.* 28, S. 175-181, 2002
- [11] ITAD Jahresbericht 2017, <https://www.itad.de/itad-jahresbericht-2017>, 2018
- [12] Kikuchi, R.: Recycling of MSW for cement production: *Resour. Conserv. Recycl.* 31, S. 137-147, 2001
- [13] Knorr, W.; Hentschel, B.; Marb, C. u.a. in *Rückstände aus der Müllverbrennung*, (Hrsg. Deutsche Bundesstiftung Umwelt), Erich Schmidt Verlag GmbH&Co., Berlin, 1999
- [14] Lam, C.H.K.; Alvin, W.M.Ip.; et al.: *Sustainability* 2, S. 1943-1968, 2010
- [15] Oerter, M.; Spanka, G.: *International VDI Conference 2014, Metals and Minerals Recovery from IBA*, Düsseldorf, 14.-15.10.2014
- [16] Pan, J.R.; Huang, C.; et al.: *Waste Management* 28, S. 1113-1118, 2008
- [17] Pfrang-Stotz, G.; Reichelt, J.: *Müll und Abfall* 5, S. 262-268, 1999
- [18] Rebeiz, K.S.; Mielich, K.L.: *J.Energy Eng.* 121, S. 2-12, 1995
- [19] Saikia, N.; Kato, S.; et al. : *Waste Management* 27, S. 1178-1189, 2007
- [20] Sand, rarer than one thinks, <https://europa.eu/capacity4dev/unep/document/unep-global-environmental-alert-service-geas-sand-rarer-one-thinks>, 2014
- [21] Shimoda, T.; Yoloyama, S.: *Proc. of Int. Conf. on Creating with Concrete*, Dundee, S. 17-30, 1999
- [22] Trojer, F.: *Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1963
- [23] Ulum, R.M.: *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, 2017
- [24] Verein Deutscher Zementwerke e.V.: *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie*, Berichtsjahr 2014, Düsseldorf, 2015
- [25] Wenn Strände schwinden, <https://www.br.de/themen/wissen/sand-rohstoff-abbau-straende-100.html>, 2018
- [26] Zammarian, L.; Cavagnaro, L.: *International VDI Conference Metals and Minerals from IBA 2018*, Düsseldorf, 7-8 November 2018

## Ansprechpartner



**Professor Dr.-Ing. Rüdiger Deike**  
Universität Duisburg-Essen  
Leiter des Fachgebiets für Metallurgie der Eisen- und  
Stahlerzeugung  
Friedrich-Ebert-Straße 12  
47119 Duisburg, Deutschland  
+49 203 3793455  
ruediger.deike@uni-due.de



**Dr.-Ing. Volker Hoenig**  
VDZ gGmbH  
Geschäftsführer  
Umwelt und Betriebstechnik  
Tannenstraße 2  
40476 Düsseldorf, Deutschland  
+49 211 4578-255  
volker.hoenig@vdz-online.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,  
Thomas Pretz, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

**Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 6**  
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-47-3 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2019  
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,  
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.  
Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Claudia Naumann-Deppe, Sarah Pietsch,  
Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter,  
Cordula Müller, Gabi Spiegel  
Druck: Universal Medien GmbH, München

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.