

Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen

Abschlussbericht

TEXTE 99/2018

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3713 33 303
UBA-FB 002573

Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen

Abschlussbericht

von

Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker und Jan Stockschröder, M. Sc.
Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen

Unter Beteiligung von:

Dipl.-Ing. Battogtokh Zayat-Vogel
Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen

Prof. Dr.-Ing. Thomas Pretz, Dipl.-Ing. Andrea Garth
Institut für Aufbereitung und Recycling
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen,
Aachen

Prof. Dr. Ing. Rüdiger Deike, Dominik Ebert, B. Eng.
Institut für Metallurgie und Umformtechnik (IMU) Universität
Duisburg-Essen, Duisburg / Laar

Dr. Carsten Gellermann, Dipl.-Ing.(FH) Thilo Brämer
Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie
IWKS Fraunhofer ISC, Alzenau

Dr. Stefan Ratering
Institut für Angewandte Mikrobiologie (IAM)
Justus-Liebig Universität Gießen, Gießen

Dr.-Ing. Ralf Koralewska, Saša Malek, M.Sc.
Martin GmbH für Umwelt-und Energietechnik, München

Dr. Esther Gabor, Dr. Yvonne Tiffert
Biotechnology Research And Information Network AG
(B.R.A.I.N.), Zwingenberg

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

RWTH Aachen University
Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe (TEER) sowie
Institut für Aufbereitung und Recycling (I.A.R)
Wüllnerstraße 2
52062 Aachen

Universität Duisburg-Essen
Institut für Metallurgie und Umformtechnik (IMU)
Friedrich-Ebert-Str. 12
47119 Duisburg / Laar

Fraunhofer ISC
Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS
Brentanostr. 2
63755 Alzenau

Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik (MARTIN)
Leopoldstraße 248
80807 München

Biotechnology Research And Information Network AG (B.R.A.I.N.)
Darmstädter Straße 34-36
64673 Zwingenberg

Justus-Liebig Universität Gießen
Institut für Angewandte Mikrobiologie (IAM)
Heinrich-Buff-Ring 26-32
39392 Gießen

Entsorgungsgesellschaft Mainz mbH
Kraftwerkallee 1
55120 Mainz

Schauenburg Maschinen- und Anlagenbau GmbH
Weseler Straße 35
45478 Mülheim-Ruhr

Steinert Elektromagnetbau GmbH
Widdersdorfer Str. 329-331
50933 Köln

Heiden Labor für Baustoff- und Umweltprüfung GmbH
Kösterbecker Straße 7
18184 Roggentin

Technische Universität München
Centrum Baustoffe und Materialprüfung cbm
Baumbachstraße 7
81245 München

C.C. Unternehmensgruppe
Bataverstraße 25
D-47809 Krefeld

Abschlussdatum:
Juni 2016

Redaktion:
Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltechniktransfer
Markus Gleis, Anne Bachmann

Publikationen als pdf:
<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, November 2018

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den
Autorinnen und Autoren.

Kurzfassung

Im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens „Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen“ wurden verschiedene Optionen zur Optimierung der betrachteten Prozesskette von Entschlackung/-entaschung und Aufbereitung der Schlacken/Rostaschen aus Müllverbrennungsanlagen experimentell untersucht. Der Fokus der Untersuchungen lag dabei auf dem Einfluss des Ascheaustrags in der MVA – der trockenen Entschlackung im Vergleich zur Nassentschlackung im Wasserbad.

Die begleitende Recherche zum Stand des Wissens und der Technik bei der Behandlung von Schlacken/Rostaschen aus Hausmüllverbrennungsanlagen zeigte, dass die in Deutschland üblichen Kombinationen aus nasser Entaschung und anschließender mechanischer Aufbereitung nach dem Stand der Technik bereits zu guten Ergebnissen bezüglich der Metallrückgewinnung führen.

Die Untersuchungen zur Nass- und Trockenentschlackung, die im MHKW Mainz an derselben Verbrennungslinie durchgeführt wurden, in Verbindung mit der anschließenden Aufbereitung der entnommenen Rostaschen zeigten, dass der Einsatz eines trockenen Entschlackungsverfahrens die Qualität und das Ausbringen der Metallprodukte erhöhen kann. Die weitere (bautechnische) Verwertung der verbleibenden Mineralik, nach einem durch Befeuchtung eingeleiteten Alterungsschritt, scheint möglich.

Nasse Aufbereitungsverfahren können die Produktqualität der Mineralik positiv beeinflussen. Auf Grund des Kontakts mit Wasser ist jedoch mit verstärkter Korrosion der Metallfraktionen, insbesondere des Eisens, zu rechnen. Aus diesem Grund bietet sich dieser Aufbereitungspfad bevorzugt für nass entschlacktes Material an.

Für weitere im Labormaßstab angewandte Methoden – biologische und chemische Laugung sowie Bioflotation – konnte das grundsätzliche Potenzial zur Metallrückgewinnung aus der Feinfraktion < 4 mm nachgewiesen werden. Insbesondere die Möglichkeiten zur selektiven Abscheidung bestimmter Wertmetalle (u.a. Seltene Erden) durch die Bioflotation ist dabei hervorzuheben.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Trockenentschlackung eine interessante Option darstellt, wenn das Hauptziel der Aufbereitung die Metallrückgewinnung ist. Wie Literaturrecherche und Versuchsergebnisse zeigen, können jedoch auch nass gewonnene Schlacken mit spezifisch angepassten Verfahren weitgehend von Metallen entfrachtet werden. Der Verzicht auf eine vorherige Alterung (Verhinderung von Verfestigungsreaktionen, die Wertstoffe einschließen) und nasse Aufbereitungsverfahren bieten Optimierungspotenzial. Es bleibt abzuwarten, ob chemische oder biologische Schlackebehandlungsmethoden, die im Labor gute Ergebnisse zeigten, in die Großtechnik überführbar sind.

Abstract

Within the scope of the UFOPLAN-project “Possibilities of a resource-efficient recycling economy by further extraction of raw materials from solid combustion residues from the treatment of municipal solid waste”, different options were evaluated in order to optimize ash/slag discharge systems and the processing of slags/bottom ash. The focus was put on the influence of the discharge in the municipal waste incineration (MSWI) in order to compare wet and dry discharge.

The research on the current state of knowledge and state of the art in the field of MSWI shows, that the combination of wet discharge and subsequent mechanical processing, common in Germany, are already leading to good results in terms of metal reclamation.

The examinations of wet and dry discharge, undertaken at the MSWI Mainz in the same incineration line, in combination with subsequent processing of sampled bottom ash shows, that the implementation of a dry discharge of bottom ash can improve quality and reclamation rates of metal products. A further (constructional) exploitation via subsequent humidification induced aging of the mineral fractions shows promising potential.

Wet mechanical processing procedures can improve the quality of the mineral fraction. This processing pathway is more suitable for already wet discharged bottom ash, because water contact leads to an increase in corrosion of the metal fraction, especially iron.

The considered methods – biological and chemical leaching, as well as bio-flotation – generally show a potential for metal reclamation in the fine fraction < 4 mm in laboratory scale. Especially the high selectivity for capturing certain high value metals (e.g. rare earth metals) by bio-flotation is noteworthy.

In conclusion, the project showed that dry discharge provides an interesting option, if the focus is on metal reclamation. The theoretical and the experimental part show, wet discharged bottom ash can also be processed extensively with tailored methods and metals can be reclaimed. The renouncement of former aging (prevention of curing reactions which can encase recyclable materials) and wet processing methods offer potential for optimization. It remains to be seen, if chemical or biological bottom ash treatment methods, which show a good potential for metal reclamation, proof practicable on an industrial scale.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	X
Zusammenfassung	XII
Summary.....	XVII
1 Einleitung.....	1
2 Stand des Wissens und der Technik	2
2.1 Feste Rückstände aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen	2
2.2 Prozesskette Entschlackung und Aufbereitung.....	4
2.2.1 Feuerungssystem und Prozessführung	5
2.2.2 Entschlackung	6
2.2.2.1 Nasse Entschlackung	6
2.2.2.2 Trockene Entschlackung	7
2.2.3 Aufbereitung der Schlacken	9
2.2.3.1 Stand der Technik	9
2.2.3.2 Weitergehende mechanische Aufbereitung	11
2.2.3.3 Biologische Aufbereitungsansätze	13
3 Experimentelle Untersuchungen.....	15
3.1 Schlackenentnahme und Alterung	17
3.2 Trockenmechanische Aufbereitung	21
3.2.1 Mechanische Aufbereitung	22
3.2.2 Metallurgische Untersuchungen.....	24
3.3 Umweltverträglichkeit und bautechnische Untersuchungen.....	25
3.4 Nassmechanische Aufbereitung der Fraktion < 30 mm.....	27
3.5 Metallextraktion aus der Feinfraktion < 4 mm	29
3.5.1 Materialcharakterisierung und Konditionierung	29
3.5.2 Chemische Behandlung.....	30
3.5.3 Biologische Behandlung	31
3.5.3.1 Bioleaching	31
3.5.3.2 Biologische Flotationstechniken	33
4 Ergebnisse und Bewertung	37
4.1 Schlackenentnahme und Alterung	37
4.2 Trockenmechanische Aufbereitung	41
4.2.1 Mechanische Aufbereitung	41
4.2.2 Metallurgische Untersuchungen.....	48
4.3 Umweltverträglichkeit und bautechnische Untersuchungen.....	51

4.3.1	Materialspezifische Eigenschaften	51
4.3.2	Gemischspezifische Eigenschaften	52
4.3.3	Umweltverträglichkeit.....	55
4.4	Nassmechanische Aufbereitung der Fraktion < 30 mm.....	57
4.5	Metallextraktion aus der Feinfraktion < 4 mm	60
4.5.1	Materialcharakterisierung.....	60
4.5.1.1	Konditionierung	60
4.5.1.2	Analyse	60
4.5.2	Chemische Behandlung.....	65
4.5.3	Biologische Behandlung	68
4.5.3.1	Bioleaching	68
4.5.3.2	Biologische Flotationstechniken	78
5	Zusammenfassung und Fazit	83
6	Quellenverzeichnis	86
	Abbildungsverzeichnis	91
	Tabellenverzeichnis.....	96
	Verzeichnis der Anhänge	98

Abkürzungsverzeichnis

ADR	Advanced Dry Recovery
ATR	Aufschluss, Trennung und Recycling
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTM	Biotrockenmasse
DOC	Dissolved Organic Carbon (Gelöster organischer Kohlenstoff)
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EOX	Extrahierbare organisch gebundene Halogene, Summenparameter für halogenorganische Verbindungen
FDBR	Fachverband Dampfkessel-, Behälter- und Rohrleitungsbau Heute: Fachverband Anlagenbau – Energie, Umwelt, Prozessindustrie
FU	Frequenzumrichter
Fe	Eisenmetall
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IGENASS	Interessengemeinschaft Nassaustrag (Schweiz)
KEZO	Zweckverband Kehrichtverwertung Zürcher Oberland
KVA	Kehrichtverbrennungsanlage (in der Schweiz Bezeichnung für MVA)
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
MHKW	Müllheizkraftwerk
M HMVA	Merkblatt über die Verwendung von Hausmüllverbrennungsasche im Straßenbau
MV	Müllverbrennung
MVA	Müllverbrennungsanlage
MO	Mikroorganismus
MS	Massenspektroskop(ie)
NA	Nassschlacke
NE	Nichteisenmetalle
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SI	Shape Index (Kornformkennzahl)
TIC	Total Inorganic Carbon (Gesamter anorganischer Kohlenstoff)
TMS	Trommelmagnetscheider
TOC	Total Organic Carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TR	Trockenschlacke
TP BF StB	Technische Prüfvorschriften für Boden und Fels im Straßenbau
TP Gestein-StB	Technische Prüfvorschriften für Gesteinskörnungen im Straßenbau
TL SoB-StB	Technische Lieferbedingungen für Baustoffgemische und Böden zur Herstellung von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau

ÜMS	Überbandmagnetscheider
UFOPLAN	Umweltforschungsplan (des Bundesumweltministeriums, inzwischen Ressortforschungsplan)
VGB	Vereinigung der Großkesselbesitzer e.V.
WSS	Wirbelstromscheider
XRD	X-Ray-Diffraction (Röntgendiffraktometrie, Röntgenbeugung)
XRT	X-Ray-Transmission (Röntgentransmission)
ZAR	Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von festen Siedlungsabfällen fallen bundesweit etwa 5 Mio. Mg Rostaschen bzw. Schlacken an¹. Die Rostaschen bestehen aus mineralischen und metallischen Anteilen sowie teilgesinterten Agglomeraten, deren Komponenten unterschiedlich fest miteinander verbunden sind. In deutschen Siedlungsabfallverbrennungsanlagen erfolgt der Austrag der Rostaschen aus der Feuerung bisher ausschließlich mittels nasser Entschlackungsverfahren. Durch diese Art des Austrags hat die Schlacke nicht nur ca. 20 % Wassergehalt, sondern reagiert in vielfältiger Art und Weise mit dem Wasser. Durch Oxidationsprozesse wird bereits im Entschlacker ein Teil der Metalle entwertet. Zudem erschweren hydraulische Abbindeprozesse der Mineralik die spätere Abtrennbarkeit einzelner Komponenten aus der Schlacke. Mit dem Ziel diese Nachteile zu unterbinden, erfolgten in der Schweiz erste Versuche mit trockenen Austragssystemen (DryEx System der Fa. ABB sowie Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH). Ergebnisse dieser Bestrebungen sind großtechnisch betriebene Trockenaustragssysteme in den Abfallverbrennungsanlagen Monthey und Hinwil.

Vor diesem Hintergrund sollten im Rahmen der vorliegenden UFOPLAN-Studie technische Optionen zur Steigerung der Rückgewinnungsquoten und Optimierung der Verwertungsmöglichkeiten von Metallen und mineralischen Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen untersucht und bewertet werden.

Das UFOPLAN-Vorhaben gliederte sich in einen begleitenden theoretischen und einen zentralen praktischen Teil. Im theoretischen Teil wurde zunächst der Stand des Wissens und der Technik erfasst, ausgewertet und zusammenfassend dargestellt. Im praktischen Teil wurden unterschiedliche Ansätze zur Aufbereitung und Wertstoffrückgewinnung experimentell untersucht und deren Auswirkungen auf die jeweilige Austragsvariante – nass und trocken – verglichen und bewertet. Dazu wurden die beiden Stoffströme, die an einer industriellen Abfallverbrennungsanlage durch nassen und trockenen Betrieb desselben Entschlackers gewonnen wurden, zunächst mittels einer trockenmechanischen Aufbereitung nach dem aktuellen Stand der Technik fraktioniert. Die erzeugten mineralischen und metallischen Produkte wurden anhand aufbereitungstechnischer, metallurgischer sowie bautechnischer Bewertungsmethoden charakterisiert. Des Weiteren wurden biologische (Laugung und Flotation) und chemische Methoden zur Metallrückgewinnung aus der Feinfraktion < 4 mm im Labormaßstab untersucht. Außerdem wurden Ansätze zur nassmechanischen Aufbereitung der Feinfraktion erprobt.

Im Folgenden sind Durchführung und Ergebnisse der praktischen Arbeiten im Rahmen des Projektes zusammenfassend dargestellt. Informationen zum Stand der Technik von Entschlackung und Rostaschenaufbereitung sind Kapitel 2 zu entnehmen und werden hier nicht erneut wiedergegeben.

Gewinnung der Schlacken

Die Gewinnung der Rostascheproben für die Aufbereitungsversuche erfolgte im MHKW Mainz, an der gleichen Verbrennungslinie, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Es wurden jeweils etwa 10 Mg nass bzw. trocken ausgetragene Rostasche entnommen. Hierzu wurde die Transportrinne zwischen Stöbelentschlacker und Schlackebunker geöffnet und das anfallende Material vollständig abgezogen. Für die Durchführung der Trockenentschlackung wurde das Wasser aus dem Nassentschlacker abgelassen und dieser über die Versuchszeit trocken betrieben. Für die Beprobung wurde, durch vorherige Mischung von Gewerbe- und Siedlungsabfall im Verhältnis 1:1, ein möglichst homogenes Inputmaterial

¹ Die Verbrennungsrückstände aus Abfallverbrennungsanlagen fallen als Asche und zum Teil als gesinterte Schlacke an. Nach VDI-Richtlinie 3460 können die Begriffe Schlacke und Rostasche daher redundant gebraucht werden.

im Müllbunker erzeugt und bei der Verbrennung auf eine stabile Feuerungsführung geachtet. Die Beprobung wurde in Anlehnung an die Richtlinie VGB M 216 H – Empfehlungen für die Auslegung und Beschaffenheit abfallbefeuerter Dampferzeuger – und die FDBR-Richtlinie RL 7 – Abnahmeversuch an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen – durchgeführt.

Während beider Probenahme-Kampagnen konnten vergleichbare Bedingungen im Feuerungsbetrieb eingestellt werden. Ein Einfluss des Verbrennungsbetriebs auf die Beschaffenheit der beiden Rostaschefraktionen kann somit ausgeschlossen werden. Während des Trockenaustrags kam es erwartungsgemäß zu verstärkter Staubentwicklung, die jedoch im industriellen Maßstab durch geeignete Vorrichtungen technisch einfach beherrschbar ist. Direkt bei der Beprobung wurden die Schlacken bei 100 mm über ein Stangensieb klassiert. Der Anteil > 100 mm wurde nach manueller Sortierung in die Stoffgruppen Unverbranntes, Steine, Agglomerate und Metalle, Wägung und Bilanzierung nicht weiter betrachtet und dem Schlackebunker des MHKW zur Entsorgung zugeführt. Dieser Anteil war bei der Trockenschlacke gegenüber der nass entschlackten Rostasche, aufgrund des großen Anteils an Agglomeraten, deutlich erhöht. Der Anteil der Agglomerate > 100 mm an der gesamten Probenmasse betrug bei der Nassentschlackung 2,4 Ma.-%, während bei trockener Entschlackung 16,6 Ma.-% ermittelt wurden. Bei trockenem Betrieb des Entschlackers erfolgt eine langsame und damit schonende Abkühlung, während bei der Nassentschlackung eine schlagartige Abkühlung im Wasserbad stattfindet, bei der Thermospannungen zum Bruch vorher gebildeter Versinterungen und Agglomerate führen. Somit ist bei den trocken gewonnenen Rostaschen grundsätzlich mit mehr Versinterungen und Agglomeraten und folglich mit einem erhöhten Aufwand bei der anschließenden Aufbereitung (Zerkleinerung) zu rechnen als bei nass entschlacktem Material.

Mechanische Aufbereitung

Der mechanischen Aufbereitung wurde nur die Schlacke mit einer Korngröße < 100 mm zugeführt. Bei der chemischen Analyse der nass- und trocken ausgetragenen Rohschlacken zeigten beide Fraktionen eine ähnliche Feststoffzusammensetzung. Die nass ausgetragene Schlacke wurde nach der Beprobung zunächst für 3 Monate zwischengelagert. Zur Beschreibung des Alterungsverhalten wurde die Schlacke dabei periodisch beprobt und analysiert. Die Ergebnisse bestätigten die in der Literatur beschriebenen Alterungsprozesse von Nassschlacke.

Die Trockenschlacke wurde direkt nach der Entnahme, die Nassschlacke nach der Zwischenlagerung von 3 Monaten trockenmechanisch aufbereitet. Die Schlacken wurden zunächst in 6 Kornfraktionen (0-2 mm, 2-4 mm, 4-10 mm, 10-30 mm, 30-80 mm, 80-100 mm) klassiert. Anschließend wurden die drei Kornklassen im Bereich von 4-80 mm jeweils separat einer zweistufigen Magnetscheidung (erst Überband-, dann Trommelmagnetscheider) und einer abschließenden einstufigen Wirbelstromscheidung zugeführt. Für beide Schlacken konnte ein ähnlich hohes Wertstoffausbringen der Eisenmetalle realisiert werden (nass 83 % und trocken 80 %). Hinsichtlich der Nichteisenmetalle wurde im Fall der Trockenschlacke ein signifikant höheres Wertstoffausbringen (68 %) erreicht, als bei der Nassschlacke (54 %). Die Metall-Vorkonzentrate aus der Aufbereitung von Nass- und Trockenschlacke sind qualitativ jedoch sehr unterschiedlich. Während die Metalle aus der Trockenentschlackung eine gute Qualität aufwiesen, waren die nass entschlackten Metallfraktionen mit Anhaftungen verunreinigt und zeigten zum Teil deutliche Oxidationserscheinungen. Um gleiche Qualitäten einzustellen, wäre die Nassschlacke weiter mechanisch aufzubereiten. Dabei kommt es erfahrungsgemäß zu Wertstoffverlusten von bis zu 10 Ma.-% für Eisen und bis zu 25 bis 30 Ma.-% für die Nichteisenmetalle. Hinsichtlich der Trockenschlacke liegen hier noch keine Erfahrungen vor. Evtl. erfordern die enthaltenen Versinterungen und Agglomerate ebenfalls einen weiteren Aufbereitungsschritt, der mit entsprechenden Masseverlusten des Wertstoffs verbunden wäre.

Aus den Ergebnissen der mechanischen Schlackeaufbereitung kann abgeleitet werden, dass die Art der Entschlackung – nass oder trocken – Einfluss auf Qualität und Menge der gewinnbaren metallischen Wertstoffe hat. Dies äußert sich in unterschiedlichen mittleren Korngrößen d_{50} (Nassschlacke 14 mm, Trockenschlacke 22 mm), Anhaftungen und Verunreinigung sowie hydraulischen und oxidativen Prozessen, die zur Veränderung der Mineralik und zum Verlust von Metallen führen. Die Versuche ergaben hinsichtlich Qualität und Ausbringen der metallischen Wertstoffe Vorteile für die Trockenentschlackung, bei gleichzeitig moderat höherem Aufwand für die technische Umsetzung der Entschlackung (Staubentwicklung).

Bei der Bewertung ist allerdings zu beachten, dass durch eine an die jeweilige Schlackecharakteristik angepasste Aufbereitungstechnik die Optimierung des Werstoffausbringens möglich wäre. Ziel dieses Projektes waren aber vergleichende Untersuchungen an Nass- und Trockenschlacke. Hierfür waren identische Aufbereitungsprozesse und -einstellungen für beide Schlacketypen anzuwenden.

Bautechnische Untersuchungen

Die Ergebnisse der bautechnischen Untersuchungen der Schlacken (Fraktion < 32 mm) zeigten, dass diese sich hinsichtlich ihrer material- und gemischspezifischen Eigenschaften unterschieden. Die Trockenschlacke erreichte bei den materialspezifischen Anforderungen gegenüber der Nassschlacke bessere Ergebnisse. Auf Grund des hohen Feinanteils und der erhöhten Porosität der Nassschlacke besaß diese eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit, eine geringere Kornfestigkeit, einen geringeren Widerstand gegen Frostbeanspruchung sowie eine stärkere Verfeinerung im Zertrümmerungsversuch. Bei den gemischspezifischen Anforderungen, wie Frosthebung und Raumbeständigkeit, ergaben sich für die Nassschlacke Vorteile. Die Eigenschaften Tragfähigkeit und Wasserdurchlässigkeit waren bei beiden Schlacken vergleichbar. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Alterungsprozesse in beiden Schlacken – auch bei der Nassschlacke nach etwa zehnmonatiger Alterung – noch nicht abgeschlossen waren und somit eine (weitere, evtl. durch Bewässerung, Belüftung etc. unterstützte) Alterung vor einer bautechnischen Verwendung erforderlich wäre. Im Fall der Trockenschlacke ist dabei – nach der Metallabscheidung – eine Befeuchtung zur Einleitung der entsprechenden Reaktionen zwingend notwendig.

Neben den eigentlichen bautechnischen Eigenschaften ist für eine Nutzung als Baustoff auch die Einhaltung verschiedener Zuordnungswerte hinsichtlich der Umweltverträglichkeit nötig. Hierzu wurden die Schlacken < 30 mm mit dem Eluattest nach DIN 38414 Teil 4 (DEV S4) charakterisiert. Die Untersuchungen zeigten deutliche Unterschiede im Elutionsverhalten von nass und trocken gewonnenen Schlacken. So war die Eluierbarkeit von Kupfer und Chrom aus der Nassschlacke höher als beim trocken entschlackten Material. Für Blei und Aluminium wurde ein umgekehrtes Verhalten, also eine höhere Eluierbarkeit aus der Trockenschlacke, beobachtet.

Die Materialcharakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskop, gekoppelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigte, dass sich die Feinfraktionen < 4 mm aus der Nass- und Trockenschlacke grundsätzlich in der Ausprägung der Partikel unterscheiden. Die Partikel lagen bei der Trockenschlacke vorwiegend sphärisch, einzeln und klar abgegrenzt, bei der Nassschlacke dagegen vermehrt als Verbund und in nadelförmiger Struktur vor.

Behandlung Feinfraktion

Zur Behandlung der Feinfraktion < 4 mm wurden verschiedene innovative Ansätze untersucht. Die Materialcharakterisierung der Feinfraktion zeigte ein erhebliches Potenzial zur Metallrückgewinnung in diesem Korngrößenbereich. Im Labormaßstab wurde geprüft, ob und inwieweit dieses Potenzial mit

chemischen und biologischen Ansätzen (Laugung und Flotation) gehoben werden kann. Diese Untersuchungen sollten erste Hinweise auf die Machbarkeit geben und ermöglichen noch keine Aussagen über die tatsächliche Umsetzbarkeit auf technischer Ebene.

Für die chemische Laugung wurden unterschiedliche Laugungsmittel erprobt. Im Ergebnis zeigten sich Salzsäure und Salpetersäure als grundsätzlich geeignet. Es konnte eine beinahe vollständige Extraktion von Eisen und Kupfer erreicht werden. Zink, Aluminium und Blei wurden ebenfalls, allerdings in etwas geringerem Umfang, extrahiert.

Bei den Versuchen zur biologischen Laugung konnten insbesondere Kupfer und Zink, aber auch Aluminium und Nickel mit hohen Extraktionseffizienzen zwischen 50 und 100 % in Lösung gebracht werden. Besonders interessant sind die hohen Werte für die Seltenen Erden Erbium und Neodym, bei allerdings geringen Absolutwerten der Konzentrationen. Chemolithoautotrophe Organismen zeigten die höchste Effizienz. Als Vorteil kann festgehalten werden, dass eine hohe Extraktionseffizienz auch ohne vorherige weitere Zerkleinerung (Feinmahlung) der Schlackeproben erreicht werden konnte. Zur Weiterentwicklung des Bioleachings sollte zunächst das Verhältnis von Laugungsflüssigkeit zu Schlacke optimiert werden. Dazu kommen geeignetere Puffersysteme oder kontinuierliche Systeme in Frage.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte die grundsätzliche Anwendbarkeit der Laugungsmethoden – chemisch und biologisch – im Labormaßstab gezeigt werden. Das Potenzial zur Metallerkennung ist bei beiden Ansätzen hoch. Prinzipiell scheinen die Methoden sowohl zur Metallrückgewinnung als auch zur Schadstoffentfrachtung der Mineralik geeignet.

Als weitere Option zur biologischen Metallrückgewinnung aus der Feinfraktion wurden biologische Flotationstechniken – aktiv und passiv – untersucht. Bei der aktiven Flotation erfolgt der Austrag des Flotats über eine Schaumphase, bei der passiven Flotation handelt es sich um ein Eindickungsverfahren. Die passive Flotation ist zur Metallabtrennung besser geeignet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Mikroorganismen Metalle sehr spezifisch anreichern können. So konnten beispielsweise Bakterienkulturen identifiziert werden, mit denen gezielt Silber oder Dysprosium erfasst und angereichert werden können. Dies gelang allerdings nur beim nass entschlackten Material. In den Versuchen mit Trockenschlacke konnten keine Metalle angereichert werden.

Mit der nassmechanischen Aufbereitung der Fraktion < 30 mm wurde eine weitere Möglichkeit zur Aufbereitung der Mineralik untersucht. Durch das prozessimmanente Waschen können homogene Kornfraktionen und Metalle ohne mineralische Anhaftungen erzeugt werden. Der Vergleich der Eluatparameter zeigt, dass durch die nassmechanische Aufbereitung eine Verringerung der Elution im Vergleich zum Ausgangsmaterial erreicht werden kann. Allerdings werden in den Metallprodukten durch den Kontakt mit Wasser Korrosionsprozesse induziert, sodass diese eine deutlich niedrigere Qualität besitzen als die Produkte aus der trockenen mechanischen Aufbereitung.

Gesamtfazit

Im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens „Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen“ konnten grundsätzlich interessante Optionen zur Optimierung der betrachteten Prozesskette von Entschlackung und Aufbereitung aufgezeigt werden.

Obwohl die in Deutschland üblichen Kombinationen aus nasser Entaschung und anschließender mechanischer Aufbereitung nach dem Stand der Technik bereits zu guten Ergebnissen bezüglich der Metallrückgewinnung führen, kann die trockene Entschlackung die Qualität und das Ausbringen der Metallprodukte erhöhen. Eine nachgeschaltete Alterung der metallentfrachteten Mineralikfraktionen erlaubt auch deren weitere (bautechnischen) Verwertung.

Nasse Aufbereitungsverfahren können die Produktqualität der Mineralik positiv beeinflussen. Allerdings ist mit verstärkter Korrosion der Metallfraktionen zu rechnen. Dieser Aufbereitungspfad bietet sich damit eher für nass entschlacktes Material an, das bereits in Kontakt mit Wasser stand.

Die betrachteten Methoden zur Aufbereitung der Feinfraktion < 4 mm – biologische und chemische Laugung sowie Bioflotation – zeigen das grundsätzliche Potenzial zur Metallrückgewinnung in diesem Korngrößenbereich. Insbesondere das hochselektive Abscheidevermögen der Bioflotation hinsichtlich bestimmter Wertmetalle (u.a. Seltene Erden) ist dabei hervorzuheben.

Vor einer Konzeptentwicklung ist zunächst das Ziel der Aufbereitung zu definieren. Liegt der Schwerpunkt auf der Metallrückgewinnung, ist die Trockenentschlackung eine interessante Option. Doch auch Aschen aus der Nassentschlackung können mit geeigneten Verfahren weitgehend aufbereitet werden. Der Verzicht auf eine vorherige Alterung (Verhinderung von Verfestigungsreaktionen, die Wertstoffe einschließen) und nasse Aufbereitungsverfahren bieten hier potenzielle Optimierungsmöglichkeiten. Ob chemische oder biologische Schlackebehandlungsmethoden bei vertretbarem Aufwand in die Großtechnik überführt werden können, bleibt abzuwarten.

Summary

The combustion of municipal solid waste leads to the accumulation of about 5 million Mg bottom ash per year. The bottom ash consists of metal and mineral components, as well as partially sintered agglomerates. The stability of these agglomerates varies greatly depending on their composition. In waste incineration plants, bottom ash is typically discharged via a wet discharge system. Thereafter, the bottom ash has a water content of about 20 %. It also reacts with the water in a number of different ways. The metals in the bottom ash are partially devalued during discharge due to oxidation. Additionally, hydraulic curing processes impede the subsequent separation of certain components from the bottom ash. With the objective of reducing these disadvantages, early experiments with dry discharge systems (DryEx System by ABB and dry discharger by Martin GmbH) have been carried out in Switzerland. These experiments have led to industrial scale dry discharge systems in the waste incineration plants of Monthey and Hinwil.

Against this background, the technical possibilities to increase reclamation and valorization of metals and mineral resources from bottom ash were examined and evaluated in the present UFOPLAN study.

The UFOPLAN project is structured into a central practical and an accompanying theoretical part. Within the latter, the current state of knowledge and state of the art were ascertained, processed, evaluated and summarized. Within the practical part, different experiments were carried out for each discharge system – wet and dry – in order to evaluate the effects on subsequent processing and resource reclamation. Therefore, two material flows were obtained from the same waste incineration plant, operating with wet and dry discharge mode of the same discharger. Both material flows were processed via dry-mechanical processing and divided into fractions according to the current state of the art. The metal and mineral fractions obtained this way were evaluated following procedural, metallurgical and constructional characterization and evaluation methods. Furthermore, biological (leaching and flotation) and chemical approaches for metal reclamation from the fine fraction < 4 mm were evaluated on a laboratory scale. Additionally, an approach of wet-mechanical processing for the fine fraction was examined.

In the following section, the execution and results of the practical work within the project are portrayed. Information about state of the art of discharge systems and grate-ash processing are depicted in chapter 2.

Extraction of bottom ash

The bottom ash extraction for subsequent processing experiments was performed at the waste-to-energy plant Mainz. The same incineration line was used for all experiments and the sampling took place on two consecutive days. 10 Mg of each wet and dry discharged bottom ash were collected. For this purpose, the transport channel between discharge ram and bottom ash pit was opened and the accrued material fully extracted. For the dry discharge experiments, all water was drained and the discharger run dry. Before sampling, a fuel consisting of municipal waste and commercial waste with a ratio of 1:1 was created in the refuse pit. This helped to achieve a fuel as homogenous as possible. During sampling, special attention was paid to stable firing conditions. The sampling followed the guidelines VGB M 216 H H – (Recommendations for the Design, Properties and Condition of Waste-fired Boilers and FDBR-guideline RL 7 – Acceptance Testing of Waste Incineration Plants with Grate Firing Systems.)

The firing conditions were comparable during both sampling periods. Any influence of the incinerator's operation conditions on both bottom ash fractions could thereby be excluded. As expected, increased dust formation was observed during dry discharge. This however would be easily technically manageable in an industrial system. Directly during sampling, the bottom ash was classified at

100 mm using a bar sieve. The > 100 mm fraction was manually sorted into the categories unburnt material, stones, agglomerates and metals. Each fraction's weight was determined, balanced and the fractions discarded into the waste-to-energy-plant's bottom ash pit. The > 100 mm fraction was significantly larger for dry discharged bottom ash, due to a high amount of agglomerates. The fraction of agglomerates > 100 mm of total sample mass was 2.4 wt% for wet discharged bottom ash, but 16.6 wt% for dry discharge. For the discharger's dry operation, the bottom ash is cooled slowly, while during wet discharge, the cooling is instantaneous. Spontaneous cooling leads to thermal stress and thereby to breakage of previously formed fusions and agglomerates. Consequently, dry discharged bottom ash contains a higher fraction of agglomerates and therefore requires greater effort in further processing (crushing) than wet discharged bottom ash.

Mechanical Treatment

To analyze the processing steps, bottom ash with a grain size of < 100 mm was used. Chemical analysis of both wet and dry discharged bottom ash show a similar solid matter composition. After sampling, the wet discharged bottom ash was stored and aged for three months. In order to describe the aging process, the bottom ash was periodically sampled and analyzed. The results agree with the aging process of wet bottom ash described in literature.

After sampling, the fresh dry bottom ash and three months aged wet bottom ash were processed dry-mechanically. The bottom ash was classified into six categories of grain size (0-2 mm, 2-4 mm, 4-10 mm, 10-30 mm, 30-80 mm, 80-100 mm). Subsequently, the three grain size categories of 4-80 mm were fed into a two phase magnetic separator (first overhead magnet separator and then magnetic drum separator) and a one phase eddy current separator. For both wet and dry discharged bottom ash, comparable resource reclamation rates for ferrous metals could be achieved (wet 83 %, dry 80 %). For non-ferrous metals, dry discharged bottom ash enabled a significantly higher reclamation rate (68 %) than wet discharged bottom ash (54 %). The metals obtained from dry and wet discharged bottom ash differ strongly in quality. While metals reclaimed from dry discharged bottom ash are generally of high quality, metals reclaimed from wet discharged bottom ash show adhesions as well as obvious oxidation. To achieve similar product qualities, the wet discharged bottom ash would require further mechanical processing. Empirically this would result in a loss of iron up to 10 % and of non-ferrous metals up to 30 %. For dry discharged bottom ash, no related experiences are available. Possibly the agglomerates in the dry discharged material also require an additional processing step with corresponding material losses.

The results of the mechanical processing show that the nature of bottom ash discharge – wet or dry – has a significant impact on the amount and quality of reclaimable metals. This is also apparent in a notable difference in medium grain size d_{50} (wet discharged bottom ash 14 mm, dry discharged bottom ash 22 mm), adhesions of minerals and impurities, as well as hydraulic and oxidative processes, which change the mineral character and lead to the loss of recyclable material. The results show advantages of dry discharge compared to wet discharge. Quality and reclamation rates of metals are improved, while requiring higher effort for the discharge itself (dust formation).

For overall assessment of the results of the mechanical processing it has to be considered that an optimization of the yield of valuables would be achievable, by processing technologies adapted to the particular characteristics of the bottom ash. However, aim of the project was the comparative investigation of wet and dry discharged bottom ash. For this purpose identical processing steps and settings had to be applied.

Constructional evaluation

The results of constructional evaluation of grain sizes < 32 mm show that wet and dry discharged bottom ash differ in terms of material-specific and mixture-specific properties. Dry discharged bottom ash shows better material-specific properties than wet discharged bottom ash. Due to the high fine fraction, wet discharged bottom ash possesses a higher capacity for water absorption, lower grain strength, lower freeze thaw resistance and higher amount of fine fraction resulting from fragmentation. Wet discharged bottom ash on the other hand shows better mixture-specific properties, such as frost heave and volume stability, than dry discharged bottom ash. Carrying capacity and permeability to water are comparable for wet and dry discharged bottom ash. The tests showed that aging processes for both wet and dry discharged bottom ash had not been completed yet – even for wet discharged bottom ash after about ten months of aging. Further aging would be required for the bottom ash for use in construction. For dry discharged bottom ash, humidification after metal reclamation is required to initiate aging reactions.

Apart from the constructional requirements, the compliance with certain environmental mapping values is required for bottom ash to be used as a building material. Therefore, the bottom ash < 30 mm was tested for leachability according to DIN 38414 part 4 (DEV S4 or “S4-Eluat”). The tests show significant differences for dry and wet discharged bottom ash. The leachability of copper, and chrome was higher in wet discharged bottom ash. In dry discharged bottom ash, lead and aluminum showed a higher leachability.

Characterizations via scanning electron microscope with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) show that grain formation differs greatly in the fine fractions < 4 mm for wet and dry discharged bottom ashes. While particles are spherical, separate and delimited for dry discharged bottom ash, they are predominantly agglomerated and partly spicular for wet discharged bottom ash.

Treatment of fine fraction < 4 mm

Multiple innovative approaches for processing the fine fraction < 4 mm were evaluated. The fine fraction's material characterization shows significant potential for metal reclamation in this grain size fraction. It was tested, on a laboratory scale, whether and in what range this potential could be increased by chemical and biological approaches (leaching and flotation). These tests are supposed to give early hints about the feasibility and reveal no information about the practicability.

Multiple agents for chemical leaching were tested. The results show that hydrochloric acid and nitric acid are generally suitable. A nearly total extraction of iron and copper could be achieved. Zinc, aluminium and lead could also be extracted, but to a lower extent.

Via biological leaching, copper and zinc but also aluminium and nickel could be extracted with high efficiencies between 50 and 100 %. Remarkable are the high extraction rates of the rare earth metals erbium and dysprosium, however at low concentration values. Most effective were chemolithoautotrophic organisms. High extraction rates can be achieved even without a preceding crushing or milling of the bottom ash. To further improve bioleaching, the ratio of leaching agent to bottom ash should be optimized. Better buffering systems or continuous systems could be possible.

The feasibility of both leaching approaches – chemical and biological – could be shown in experiments on a laboratory scale. Both approaches show a high potential for metal extraction. In principle, either method seems suitable for metal reclamation and for lowering the mineral fractions containment load.

Furthermore, the feasibility of biological flotation – both active and passive – was examined. For active flotation, the extraction takes place in the flotation froth, passive flotation is a thickening process. Passive flotation is more efficient for metal reclamation. The results furthermore show that biologic microorganisms can accumulate certain specific metals. This way, microorganisms, which enable the selective capture and reclamation of silver or dysprosium, could be identified. However, this approach

seems only suitable for wet discharged bottom ash. In tests with dry discharged bottom ash, no metals could be enriched.

Wet-mechanical processing of the < 30 mm fraction was examined as a further possibility for processing of the mineral components. By process-immanent washing, homogenous grain fractions and metals without mineral adhesions could be produced. Comparing eluate characteristics shows that wet-mechanically processed bottom ash exhibits a lower leachability than non-processed ash. However, the contact with water can initiate oxidation of metal components and thereby lead to lower quality products than achievable by dry-mechanical processing.

Overall conclusion

Within the scope of the UFOPLAN-project “Possibilities of a resource-efficient recycling economy by further extraction of raw materials from solid combustion residues from the treatment of municipal solid waste”, interesting options for the optimization of the relevant process chain from bottom ash discharge to processing could be demonstrated.

Despite the combination of wet discharge and subsequent mechanical processing, common in Germany, already leading to good result in terms of metal reclamation, dry discharge of bottom ash can improve quality and reclamation rates of metal products. A subsequent aging of the metal reduced mineral fractions enables further (constructional) exploitation.

Wet-mechanical processing procedures can improve the quality of the mineral fraction. However, this also leads to an increase in corrosion of the metal fraction. This processing pathway is therefore more suitable for already wet discharged bottom ash.

The considered methods for processing the fine fraction < 4 mm – biological and chemical leaching, as well as bio-flotation – generally show a potential for metal reclamation in this grain size fraction. Especially the high selectivity for capturing certain high value metals (e.g. rare earth metals) by bio-flotation is noteworthy.

Before developing a concept, first and foremost the target of the processing needs to be defined. If the focus is on metal reclamation, dry discharge provides an interesting option. But also wet discharged bottom ash can be processed extensively with suitable methods. The waiver of aging (prevention of curing reactions which can encase recyclable materials) and wet processing methods offer high potential for optimization. Whether chemical or biological bottom ash treatment methods proof practicable on an industrial scale remains to be seen.

1 Einleitung

Bei der Verbrennung fester Siedlungsabfälle in Rostfeuerungen entstehen aus den mineralischen Anteilen Aschen und teilgesinterte Agglomerate, deren Komponenten unterschiedlich fest miteinander verbunden sind. Die Rostaschen bzw. Schlacken² enthalten zudem metallische Anteile und geringe Mengen an Unverbranntem, die teilweise ebenfalls in die Agglomerate eingebunden sind. Weiterhin ist in der Schlacke ein erheblicher mineralischer Feinanteil enthalten, der auch feinkörnige metallische Bestandteile enthält. Derzeit werden bis auf wenige Ausnahmen in fast allen Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle nasse Verfahren zur Entschlackung eingesetzt. Durch diese Art des Austrags wird die Schlacke nicht nur mit ca. 20 % Feuchtigkeit versetzt, sondern reagiert in vielfältiger Art und Weise mit dem Wasser. Die anschließende Aufbereitung ist vor allem auf den Aspekt der Metallrückgewinnung sowie die Nutzung der mineralischen Fraktionen als Baustoff ausgerichtet. Das Hauptaugenmerk liegt daher auf der Gewinnung eines möglichst reinen Eisen- und Nichteisen-Metallkonzentrates. Die Qualität der Mineralik sollte die Erzeugung eines Ersatzbaustoffs erlauben, der geeignete Eigenschaften zur Verwendung im Straßen-, Wege- und Deponiebau aufweist.

Mit den derzeitigen Aufbereitungsverfahren werden die Metalle aus den Reststoffen der Abfallverbrennung nur unvollständig zurückgewonnen. Aufgrund des nassen Austrags und den damit verbundenen Oxidationsprozessen wird bereits im Entschlacker ein Teil der Metalle entwertet. Die hydraulischen Abbindeprozesse der Mineralik erschweren einen Aufschluss der Einzelkomponenten und damit ihre Abtrennbarkeit. Dies führt dazu, dass die Metalle aus Schlacken nur teilweise und unter Qualitätseinbußen zurückgewonnen werden können und andererseits ein Baustoff erzeugt wird, dessen Beschaffenheit eine hochwertige Verwertung zunehmend schwieriger macht.

Zur Verbesserung der Metallrückgewinnung und -qualität wurden in den 1990er Jahren erste Versuche mit trockenen Austragssystemen (Untersuchungen mit dem DryEx System der Fa. ABB Umwelt an der KVA Trimmis sowie Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH, 1996 im MHKW München Nord sowie 1997 an der KVA Buchs) durchgeführt. In der Schweiz werden zurzeit bereits Trockenaustragssysteme großtechnisch betrieben (vgl. Abschnitt 2.2.2.2).

Vor diesem Hintergrund sollten im Rahmen des UFOPLAN-Vorhabens FKZ 3713 33 303 „Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen“ technische Optionen zur Steigerung der Rückgewinnung bzw. Verwertung von Metallen und mineralischen Rohstoffen aus festen Abfallverbrennungsrückständen untersucht und bewertet werden.

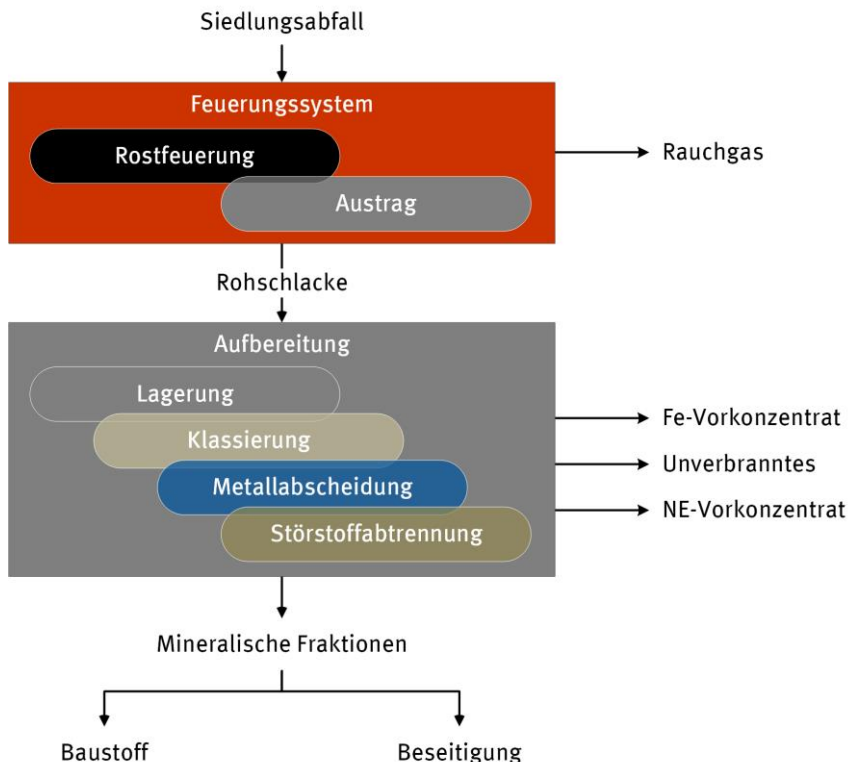
Zur Lösung der Aufgabenstellung des UFOPLAN-Vorhabens wurden nach Erfassung und Auswertung des Standes von Wissenschaft und Technik experimentelle Untersuchungen zur Wirksamkeit der jeweiligen Austragsvariante (nass oder trocken) und der anschließenden Aufbereitung durchgeführt und anhand aufbereitungstechnischer, metallurgischer sowie bautechnischer Charakterisierungsmethoden bewertet. Als weiterer Ansatz zur Aufbereitung der Schlacken wurde die nassmechanische Aufbereitung betrachtet. Ziel einer nassmechanischen Behandlung, neben der Metallrückgewinnung, ist die Erzeugung von Mineralikfraktionen mit niedrigen Eluatwerten und somit interessanten Baustoffeigenschaften. Außerdem wurden biologische und chemische Ansätze zur Metallrückgewinnung aus der Feinfraktion < 4 mm im Labormaßstab experimentell untersucht. Dazu wurde zunächst die Feinfraktion charakterisiert, um die Metallgehalte der nass und trocken ausgetragenen Schlacken zu ermitteln. Die Bewertung der Versuche zur chemischen, biologischen Laugung sowie zu den biologischen Flotationstechniken erfolgte anhand der Effizienz der Metallrückgewinnung.

² Die Verbrennungsrückstände aus Abfallverbrennungsanlagen fallen als Asche und zum Teil als gesinterte Schlacke an. Nach VDI-Richtlinie 3460 können die Begriffe Schlacke und Rostasche daher redundant gebraucht werden.

2 Stand des Wissens und der Technik

In diesem Kapitel wird der Stand des Wissens und der Technik zur Gewinnung und Aufbereitung fester Verbrennungsrückstände aus Siedlungsabfallverbrennungsanlagen beschrieben. Zunächst erfolgt eine ausführliche Charakterisierung der MV-Rostaschen, insbesondere hinsichtlich Zusammensetzung und Elutionsverhalten. Im Anschluss werden anhand der vollständigen Prozesskette, von der thermischen Abfallbehandlung bis zur Aufbereitung (Abbildung 2-1), wichtige Faktoren und Parameter diskutiert, die Einfluss auf die Eigenschaften der festen Rückstände haben.

Abbildung 2-1: Klassischer Weg der Rostasche



2.1 Feste Rückstände aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen

Ein Ziel bei der Verbrennung fester Siedlungsabfälle in Rostfeuerungen ist die schadlose Zerstörung der organischen Inhaltsstoffe („Brennbares“) sowie eine möglichst vollständige Inertisierung der verbleibenden Rückstände. Als fester Rückstand entsteht aus den nicht brennbaren Bestandteilen Rostasche bzw. Rostschlacke (vgl. Fußnoten 1 und 2). Die Asche/Schlacke fällt zum einen am Ende des Rostes als Rostabwurf und zum anderen als Rostdurchfall an. Der Anteil der Asche im Abfall liegt zwischen 250 kg und 350 kg pro Mg Abfall (Thomé-Kozmiensky, Pahl 1994). Im Jahr 2013 sind 5,67 Mio. Mg Rost- und Kesselaschen in den insgesamt 97 thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland angefallen (Statistische Bundesamt 2015).

Abfallverbrennungsschlacken sind heterogene Stoffgemische, die aus mineralischen und metallischen Anteilen sowie geringen Mengen an Unverbranntem bestehen. In der Feuerung kann es zum (partiellen) Aufschmelzen bzw. Versintern der inerten Abfallbestandteile kommen. Es bilden sich teilgesinterte Agglomerate, die unterschiedlich fest miteinander verbunden sind. Die Höhe der einzelnen Anteile ist dabei durch den Input der Verbrennung bestimmt. Der Restgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff, also der Glühverlust, muss die Anforderungen von Anhang 3 der Deponieverordnung einhalten, wenn eine Ablagerung oder die Verwendung als Ersatzbaustoff auf Deponien vorgesehen ist.

Bei Deponien der Klasse DK I sind 3 Ma.-% bei DK II 5 Ma.-% zu unterschreiten. Die Schlacken setzen sich etwa aus folgenden Bestandteilen zusammen (Martens 2016):

- ▶ 45 Ma.-% Aschen und Schlacken < 2 mm
- ▶ 40 Ma.-% Schmelzprodukte als Grobfraktion (Oxide, Silikate)
- ▶ 10 Ma.-% Durchlaufmaterialien (Bruchstücke von Glas, Keramik, Stein)
- ▶ 6 Ma.-% Metalle
- ▶ 1-2 Ma.-% un- oder teilverbrannte Bestandteile

Die MV-Schlacken bestehen aus den Hauptelementen Silicium, Calcium, Aluminium, Eisen, Natrium, Magnesium und Kalium. Neben diesen Hauptelementen ist eine Vielzahl von Spurenelementen, wie z. B. Zink, Kupfer, Blei, Chrom, Nickel, Chlor, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel oder Cadmium, in den Rostaschen enthalten. Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht verschiedener Analysen zur chemischen Zusammensetzung von Rohschlacken.

Tabelle 2-1: Zusammenstellung chemischer Analysen von Schlacken aus der Siedlungsabfallverbrennung (Schwankungsbereiche) [Angabe in g/kg, Quecksilber u. Cadmium in mg/kg]

Jahr	1996 ²	1996/1997 ³	1995-1998 ⁴		2008 ⁵	2012 ⁶	2015 ⁷
			0-8 mm	8-32 mm			
Hauptelemente							
Aluminium	5-95	27-46	27,4-57,1	15,7-40,8	k.A.	42,60	42,1-46,3
Calcium	30-140	69-108	109,3-154	63,9-113,2	k.A.	131,40	k.A.
Eisen	20-110	42-59	71,3-106,2	28,2-103,1	k.A.	72,7	58,4-75,2
Kalium	3-21	4,5-9,3	3,5-5,8	2-4,4	k.A.	6,75	k.A.
Magnesium	4-18	7,1-14	4,9-19,6	7,4-13	k.A.	k.A.	k.A.
Natrium	5-35	6,4-20	6,6-14,4	4-12,2	k.A.	5,46	k.A.
Silizium	140-320	203	121,2-186	155,3-239	k.A.	137	k.A.
Spurenelemente							
Arsen	0,003-0,022	0,002-0,035	k.A.	k.A.	0,002-0,086	k.A.	k.A.
Blei	0,6-5,2	0,003-5,2	k.A.	k.A.	0,2-0,47	0,89	0,7-2,2
Cadmium ¹	0,1-82	0,05-1.100	k.A.	k.A.	1,5-35	k.A.	5-9
Chlor	0,3-6,3	0,6-9,1	k.A.	k.A.	k.A.	6,72	k.A.
Chrom _{ges}	0,1-9,6	0,003-0,45	k.A.	k.A.	0,050-1,2	k.A.	0,6-1
Fluor	0,02-1,1	0,05-0,35	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Kupfer	0,2-7,0	0,8-6,2	k.A.	k.A.	0,6-0,75	2,2	1,7-4
Nickel	0,04-0,76	0,05-0,35	k.A.	k.A.	0,015-1,2	0,22	0,2-0,3
Phosphor	3-34	3,4-11,2	3,3-11,7	2,4-7,8	k.A.	k.A.	k.A.
Quecksilber ¹	0,1-20	0,005-0,05	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Schwefel	2-4	1,6-24,7	3,8-13,4	1,9-6,4	k.A.	13,34	k.A.
Zinn	0,2-1,7	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Zink	0,5-21	0,7-5,3	k.A.	k.A.	1-6,4	k.A.	3,6-10,1

¹ Angabe in mg/kg

^{2 3} in (Koralewska 1999)

⁴ (Knorr et al. 1999)

⁵ (Meinfelder, Richers 2008)

⁶ (Deike et al. 2012)

⁷ (LfU Bayern 2015)

Siedlungsabfallverbrennungsschlacke besteht aus verschiedenen Mineralphasen. Untersuchungen zeigen Silikate, Oxide, Carbonate, Sulfate, Hydroxide, Chloride, Sulfide, Phosphate sowie Metalllegierungen. Es wurden über 70 kristalline Phasen nachgewiesen. Diese Phasen können sich während der Lagerung unter Witterungseinflüssen (Regen, Luft und Temperatur) verändern. Für nass ausgetragene Schlacke sind die Umwandlungsreaktionen in der Literatur weitestgehend beschrieben (Pfrang-Stotz, Reichelt 2005; Reichelt 1996). Unterschiedliche Parameter, wie reaktive Oberfläche, Durchlässigkeit hinsichtlich Wasser und Luft sowie die lokale Konzentration der Bestandteile beeinflussen dabei die Reaktionskinetik. (Knorr et al. 1999; Koralewska 1999; Reichelt 1996)

Die vorhandenen kristallinen Phasen beeinflussen auch das Elutionsverhalten der Schlacke. Das Eluieren oder Auslaugen ist der relevante Pfad des Schadstoffaustrags aus Aschen und Schlacken. Zur Charakterisierung des Elutionsverhaltens wird die Auslaugbarkeit bestimmter Substanzen, insbesondere von Metallen, mit einem genormten Verfahren nach DIN 38414-4 (S4-Test) bestimmt. Auf Grund des Einflusses der sich, insbesondere in den ersten Wochen nach der Nassentschlackung, kontinuierliche verändernden Phasenzusammensetzung wird in Reichelt (1996) oder dem Merkblatt LAGA M19 eine Alterung von 3 Monaten empfohlen. Während dieser Alterungszeit wird ein Großteil der Schwermetalle fest in die Kristallstruktur der Schlacken eingebaut. Typische Eluatwerte sind Tabelle 2-2 zu entnehmen.

Tabelle 2-2: Eluatwerte für Rohschlacken und gealterte Schlacken

Alterungszustand		roh				gealtert			
Art des Austrags		nass			trocken	nass			
Parameter	Einheit	o.A. ¹	2005 ²	2008 ¹	1999 ³	o.A. ¹	2005 ²	06/07 ⁴	2008 ¹
pH-Wert		11,6	11,8	11,9	12,2-12,4	11,6	11	11-13	10,3
Leitfähigkeit	µS/cm	5000	2400	6000	3300-4800	2000	1500	1000-4000	2200
Chlorid	mg/l	150	150	650	250-284	200	120	100-400	260
Sulfat	mg/l	330	220	460	19-122	260	250	200-600	370
Cyanid ges.	µg/l	60	5	20	<10	9	5	k.A.	12
DOC	mg/l	14	34	26	5-103	28	16	k.A.	16
Arsen	µg/l	4	10	4,5	<1	4,5	10	k.A.	13
Blei	µg/l	1500	450	2000	167-1030	150	12	k.A.	70
Cadmium	µg/l	2		13	<0,2-1,5	1	10	k.A.	1,3
Chrom ges.	µg/l	23	30	25	41-123	45	43	10-100	70
Kupfer	µg/l	150	450	500	26,4-337	150	250	100-500	200
Nickel	µg/l	30	10	15	3,3-11,1	18	10	k.A.	500
Quecksilber	µg/l	0,6	1,3	0,85	<2	0,5	0,15	k.A.	0,35
Zink	µg/l	250	60	500	106-200	65	20	100-300	90

¹ (Meinfelder, Richers 2008)² (Pfrang-Stotz, Reichelt 2005)³ (Koralewska 1999)⁴ (Alwast, Riemann 2010)

2.2 Prozesskette Entschlackung und Aufbereitung

Ziel der Behandlung von Abfallverbrennungsschlacken ist zum einen die Rückgewinnung der enthaltenen Metalle und zum anderen die Herstellung eines verwertbaren mineralischen Ersatzbaustoffs. Die Behandlung kann durch unterschiedliche Ansätze erfolgen, die in folgende grundlegende Prozessschritte eingeteilt werden können:

- ▶ Aufbereiten
- ▶ Waschen
- ▶ Sintern
- ▶ Schmelzen

Aufbereitungsverfahren zielen auf eine Metallrückgewinnung und Störstoffabscheidung. Es wird dabei – soweit möglich – ein verwertbarer Ersatzbaustoff hergestellt.

Zur Entfrachtung von leicht löslichen Salzen und Schwermetallen werden Waschverfahren eingesetzt. Diese Verfahren sind auf eine Verbesserung der Umweltverträglichkeit der MV-Schlacken ausgerichtet.

Eine weitere Möglichkeit das Auslaugverhalten von Schlacken zu verbessern, ist das Sintern durch Agglomeration der Feinfraktion bei hohen Temperaturen.

Die Anwendung von Schmelzverfahren bei hohen Temperaturen führen zu einer vollständigen Einbindung der eluierbaren Bestandteile in eine glasartige Matrix. Verfahren unter Schmelzbehandlung von Schlacken werden in Deutschland derzeit nicht angewandt. Aus diesem Grund werden diese Verfahren im Rahmen der vorliegenden Studie nicht weiter behandelt. Ein Überblick zu den thermischen Schlackenbehandlungsverfahren findet sich beispielsweise in Thomé-Kozmiensky (2013).

Im Folgenden werden Möglichkeiten zur Behandlung und Beeinflussung der Qualität von Schlacken entlang der Prozesskette der thermischen Abfallbehandlung dargestellt. Des Weiteren werden die beiden unterschiedlichen Austragsvarianten für Rostaschen – nass und trocken – vorgestellt. Dabei werden der Stand der Technik und aktuelle Forschungsvorhaben und -ansätze berücksichtigt.

2.2.1 Feuerungssystem und Prozessführung

Im Rahmen des UFOPLAN-Projektes wurden ausschließlich rostbasierte Feuerungssysteme zur thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen betrachtet. In den deutschen MVA werden unterschiedliche Rosttypen (Vorschub-, Rückschub-, Gegenlaufüberschub- und Walzenroste) mit unterschiedlicher Konfiguration des Feuerungsraums (Gleich-, Gegen- und Mittelstrom) eingesetzt. Zum Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Zusammensetzung der erzeugten Schlacken existieren umfangreiche Forschungsarbeiten. In Deutschland wurden hierzu von Reichelt (1996), Knorr et al. (1999) und Pfrang-Stotz und Reichelt (2005) Untersuchungen durchgeführt – allerdings mit unterschiedlichen Ergebnissen. Reichelt (1996) und Knorr et al. (1999) beobachteten keinen Einfluss der Verfahrenstechnik auf den Phasenaufbau in den Schlacken. Von Knorr et al. (1999) wurde aber auf signifikante Unterschiede in der Höhe des Glühverlustes und des TOC-Gehaltes zwischen den einzelnen Anlagen hingewiesen. Reichelt (1996) stellte die Höhe der Gutbetttemperatur als Haupteinfluss zur Bildung bestimmter Mineralphasen heraus. Pfrang-Stotz und Reichelt (2005) konnten einen Einfluss der Verfahrenstechnik auf die mineralogische Zusammensetzung der Feinfraktion der Schlacken feststellen. Ein Einfluss der Verfahrenskonfiguration sowie der Prozessparameter, die zu unterschiedlichen Gutbetttemperaturen führen, wurde auch bei verschiedenen Untersuchungen in der Schweiz festgestellt. Es zeigten sich Unterschiede in der Höhe des TOC-Gehaltes und in den Transferkoeffizienten von Quecksilber, Blei und Cadmium in die Schlacke. Eine Übersicht hierzu findet sich bei Morf et al. (2009).

Eine Möglichkeit zur Anhebung der Prozesstemperaturen im Brennbett einer Rostfeuerung ist eine Sauerstoffanreicherung der Primärluft. Dieses Konzept wurde mit dem SYNCOM-Verfahren der Fa. Martin GmbH umgesetzt, das aus den folgenden Komponenten besteht (Koralewska 2013):

- ▶ Rostfeuerung mit Rückschub-Rost
- ▶ Feuerungsleistungsregelung mit IR-Thermographie
- ▶ Sekundärluftsystem mit 4 Düsenreihen
- ▶ Abgasrezirkulation
- ▶ Sauerstoffanreicherung der Primärluft

Durch die Anreicherung des Sauerstoffs in der Primärluft wird eine erhöhte Brennbetttemperatur in der Hauptbrennzone erreicht. Dies führt zu einer stärkeren Versinterung der Schlacke und somit zur Verringerung des Feinanteils. In der großtechnischen Umsetzung wird durch das Verfahren ein verbesserter Ausbrand der Schlacke erreicht. Durch das verstärkte Sintern konnte zudem eine Verringerung der Eluierbarkeit von Schwermetallen und Anionen nachgewiesen werden. Das Verfahren wurde in der Siedlungsabfallverbrennungsanlage im österreichischen Arnoldstein großtechnisch umgesetzt. (Knorr et al. 1999; Koralewska 2013)

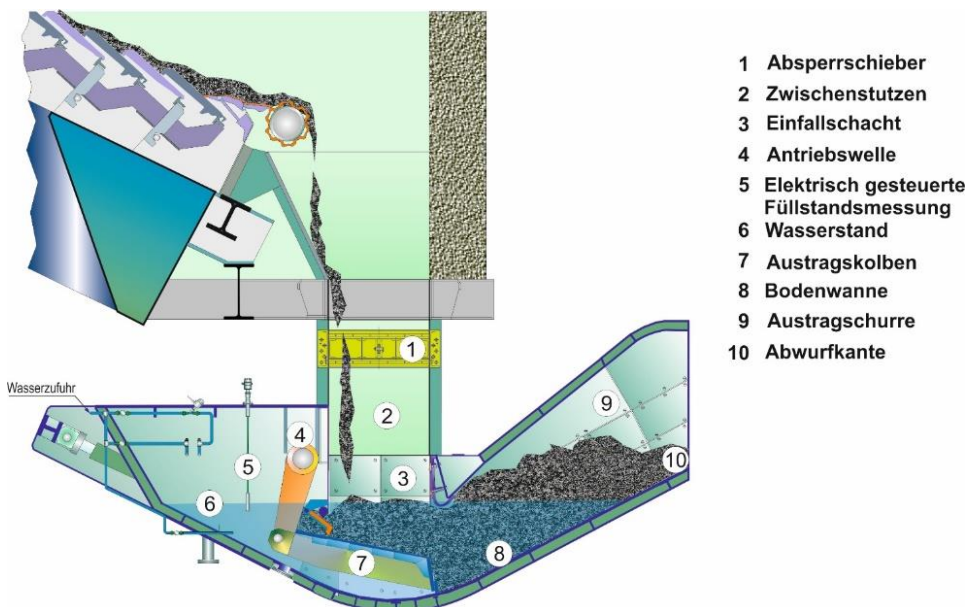
2.2.2 Entschlackung

Am Ende des Verbrennungsrosts wird die heiße MV-Schlacke in den Entschlacker abgeworfen. Die verwendeten Austragsverfahren können in nass- und trockenbetriebene Systeme unterteilt werden.

2.2.2.1 Nasse Entschlackung

In Deutschland sind alle Müllverbrennungsanlagen mit nassbetriebenen Schlackenausragssystemen ausgestattet, wobei der Typ des Stößelentschlackers dominiert, wie er in Abbildung 2-2 dargestellt ist. Abbildung 2-3 zeigt weitere mögliche Bauarten. Das Wasserbad hat mehrere Funktionen. Neben der Abschreckung und Befeuchtung der Schlacke werden die Staubentwicklung und der Zutritt von Falschluff in den Feuerraum verhindert. Durch den Kontakt mit Wasser werden außerdem verschiedene Hydratations-, Verfestigungs-, Sulfat-, Salzbildungs- und Lösungsreaktionen induziert. Umfang und Reaktionsgeschwindigkeit sind dabei von den Reaktionspartnern und -bedingungen abhängig und lassen im Laufe der Zeit nach. Die Erkenntnisse über die ablaufenden Reaktionen haben in der Vergangenheit dazu geführt, die Schlacken aus der Abfallverbrennung vor der Verwertung der Mineralikfraktion für 3 Monate (Richtwert) zu lagern, da nach dieser Zeit zum einen die Schwermetalllöslichkeit stark abnimmt und zum anderen in der Regel eine ausreichende Raumbeständigkeit gegeben ist. (Reichelt 1996)

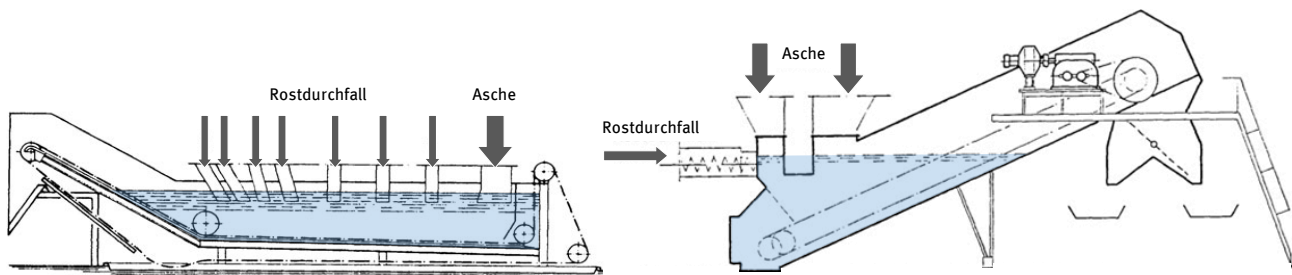
Abbildung 2-2: Nassentschlacker der Fa. Martin GmbH



Quelle: (MARTIN GmbH 2015)

Es gibt verschiedene Ansätze, um die Qualitäten der Verbrennungsrückstände hinsichtlich der späteren Verwertung zu verbessern. Eine Option, die direkt am Betrieb des Nassentschlackers ansetzt, ist eine Fahrweise mit erhöhtem Wasserdurchsatz, um den Gehalt löslicher Salze zu reduzieren. Die Chlorid- und Sulfatgehalte im Eluat konnten dabei um etwa 50 % reduziert werden. (Lübben 2015a)

Abbildung 2-3: Kratzketten- (links) und Plattenbandentschlacker (rechts) für Abfallverbrennungsanlagen



Quelle: (Bilitewski, Härdtke 2013), verändert

Ein in dieser Richtung noch weitergehender Schritt ist die integrierte Schlackenwäsche. Dabei wird der Feinanteil $< 100 \mu\text{m}$ aus der Schlacke abgetrennt. Langzeitversuche in drei Abfallverbrennungsanlagen im Hamburger Raum haben gezeigt, dass nach der Schlackenwäsche auf die sonst übliche Alterungs- bzw. Kalzinierungsphase verzichtet werden konnte. Der Feinanteil $< 100 \mu\text{m}$ kann entwässert und unter Beachtung bestimmter Randbedingungen der Feuerung erneut zugegeben werden, um ein Versintern zu größeren Agglomeraten zu ermöglichen und möglicherweise enthaltene Restorganik zu oxidieren (SYNCOM-Plus-Verfahren). Der Ansatz wurde an der schon erwähnten MVA in Arnoldstein erfolgreich erprobt (Koralewska 2013) und wird aktuell für die Anwendung in der Zementindustrie im Rahmen des Forschungsprojektes OPTIMIN (vgl. 2.2.3.2) untersucht. (Lübben 2015a)

2.2.2.2 Trockene Entschlackung

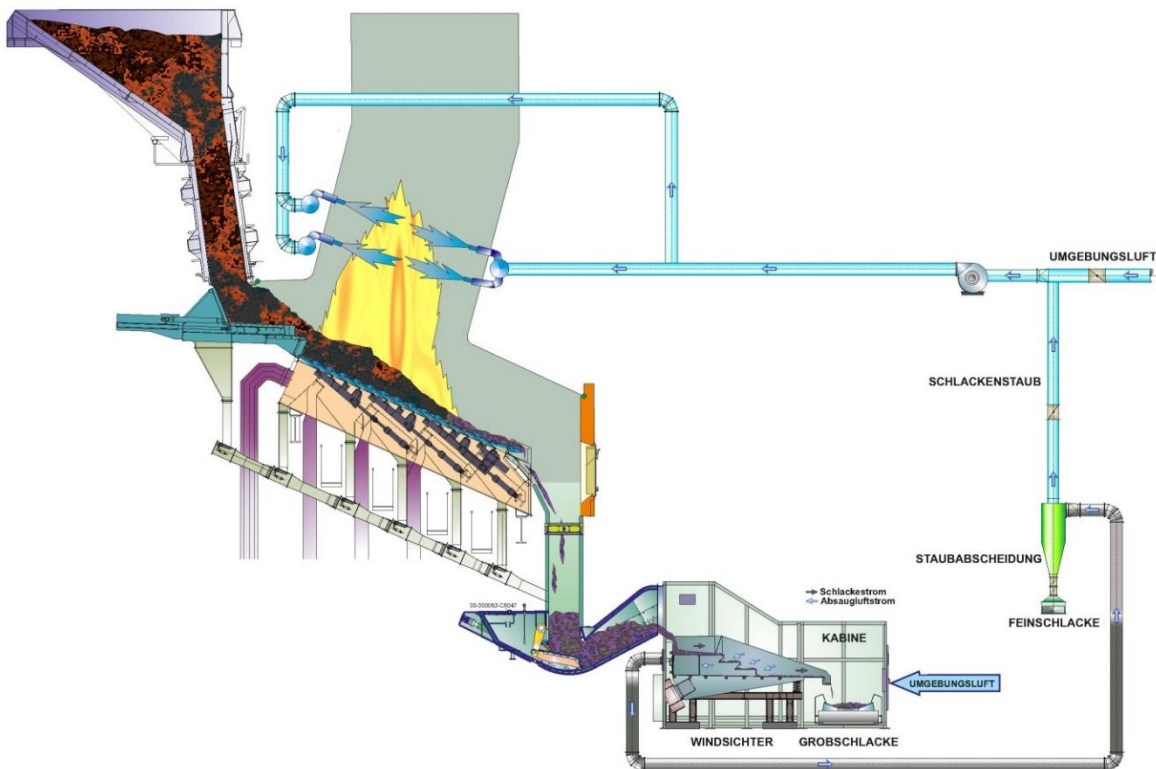
In den 1990er Jahren wurden erste Versuche mit trockenem Aschaustrag an Abfallverbrennungsanlagen in Europa durchgeführt (DryEx System der Fa. ABB sowie Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH). Auch in Japan wurde dieser Ansatz untersucht. Ziel war die Unterbindung hydraulischer Reaktionen, die beim Kontakt mit Wasser ausgelöst werden, sowie die Verhinderung mineralischer Anhaftungen an den Partikeln. Ein weiterer Vorteil ist die im Vergleich zum nassen Austrag deutlich geringere Masse der Schlacke.

Zurzeit werden vier Trockenaustragssysteme großtechnisch betrieben. Alle befinden sich in der Schweiz. Dort liegt der Fokus der Aufbereitung vollständig auf der Metallrückgewinnung, da die Mineralik grundsätzlich nicht verwertet werden darf sondern aufgrund gesetzlicher Vorschriften deponiert werden muss. In der KVA Monthey (Nähe Montreux) und KVA Zürich Hagenholz wird die Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH und bei der KEZO in Hinwil (bei Zürich) der Trockenaustrag des ZAR³ betrieben. (Fleck et al. 2013; Simon, Andersson 1995)

Die Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH besteht aus den Komponenten Entschlacker, Windsichter, Staubabscheider und Luftsystem. Abbildung 2-4 zeigt die Seitenansicht des Trockenentschlackungssystems. Die Schlacke wird trocken aus dem Feuerraum ausgetragen und über den Stößel des Entschlackers in den Windsichter dosiert. Im Windsichter findet eine Klassierung in Feinschlacke (1-5 mm) bzw. -staub ($< 1 \text{ mm}$) und Grobschlacke statt. Der Luftabschluss der Feuerung gegenüber der Umgebung wird durch das Aufstauen der Schlacke im Schlackenschacht sowie den Unterdruckbetrieb des Windsichters erreicht. Die beladene Luft aus dem Windsichters wird über einen Zyklon entstaubt und anschließend – gemeinsam mit dem enthaltenen Feinstaub – als Sekundärluft der Feuerung zu geführt. Die im Zyklon abgeschiedene Feinschlacke kann als Zementersatz verwertet oder der Deposition zugeführt werden. (Fleck et al. 2013; Martin et al. 2015)

³ Die Stiftung ZAR (Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung, www.zar-ch.ch) hat das Ziel, optimale Nutzungs- und Verwertungswege von Verbrennungsrückständen, wie beispielsweise Schlacke, zu entwickeln.

Abbildung 2-4: Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH im Verbund mit einer Rostfeuerung



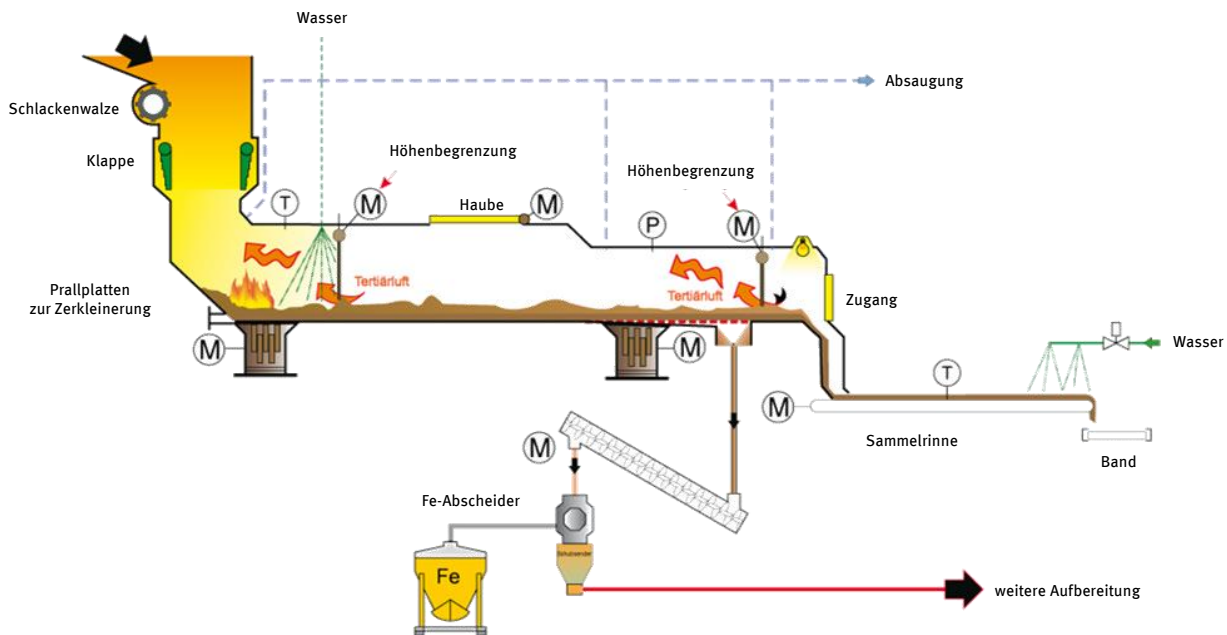
Quelle: (MARTIN GmbH 2015)

Die in der KVA Hinwil installierte Trockenentschlackung umfasst die Verfahrensschritte Zerkleinerung, Nachverbrennung, Windsichtung, Schlackenabkühlung und Klassierung (vgl. Abbildung 2-5). Die Tertiärluft ("Falschlufteintrag durch Unterdruck der Feuerung"), die im Gegenstrom zur Schlacke geführt wird, dient dabei zur Windsichtung, Abkühlung und Nachverbrennung. Wesentliche Bestandteile des Trockenaustrags sind temperaturbeständige und staubdichte Stahlbandförderer mit überlappenden Edelstahlprofilen (Fa. Magaldi). Während des Transports kann der TOC-Gehalt der Schlacke durch den Kontakt mit Tertiärluft weiter reduziert werden. Der Feinanteil wird durch die Tertiärluft in den Feuerungsraum zurückgeführt. Am Ende des Trockenaustrags wird die Schlacke bei 5 mm klassiert. Das Trockenaustragssystem ist mit einer Löscheinrichtung sowie einer Haube gegen Verpuffungen ausgestattet. Nach den Linien 2 (2006) und 3 (2009) wurde 2015 auch die Ofenlinie 1 der KEZO in Hinwil mit einem Trockenaustrag nachgerüstet.

Künftig sollen am Standort Hinwil auch Schlacken aus weiteren Schweizer Abfallverbrennungsanlagen aufbereitet werden. Im Endausbau ist eine Behandlungskapazität von 200.000 Mg trocken ausgetragenen Schlacken pro Jahr vorgesehen, die bis in den Feinkornbereich von 0,2 mm aufbereitet und von Metallen befreit werden sollen. Das Konzept soll eine Rückgewinnungsquote für Nichteisenmetalle bis zu 98% ermöglichen. (Wieduwilt et al. 2015)

Allerdings hat sich in der Schweiz inzwischen die Interessengemeinschaft Nassaustrag IGENASS gegründet, die Vorteile der nassen Aufbereitung propagiert. In Zusammenarbeit mit ZAR sollen nun bis zum Jahr 2018 Entscheidungsgrundlagen für die Auswahl des bessern Systems – Trocken- oder Nassaustrag sowie anschließende Aufbereitung – ermittelt werden. (UMTEC 2016)

Abbildung 2-5: Trockenentschlackung der KEZO Hinwil (Ofenlinien 2 und 3)



Quelle: (Böni 2010), verändert

2.2.3 Aufbereitung der Schlacken

Die Aufbereitung der Schlacken erfolgt durch den MVA-Betreiber oder bei externen Schlackenaufbereitern. Eine Umfrage des UBA ergab, dass Rostaschen in Deutschland an 19 Standorten betriebsintern und an 38 Standorten extern aufbereitet werden (Umweltbundesamt 2008).

2.2.3.1 Stand der Technik

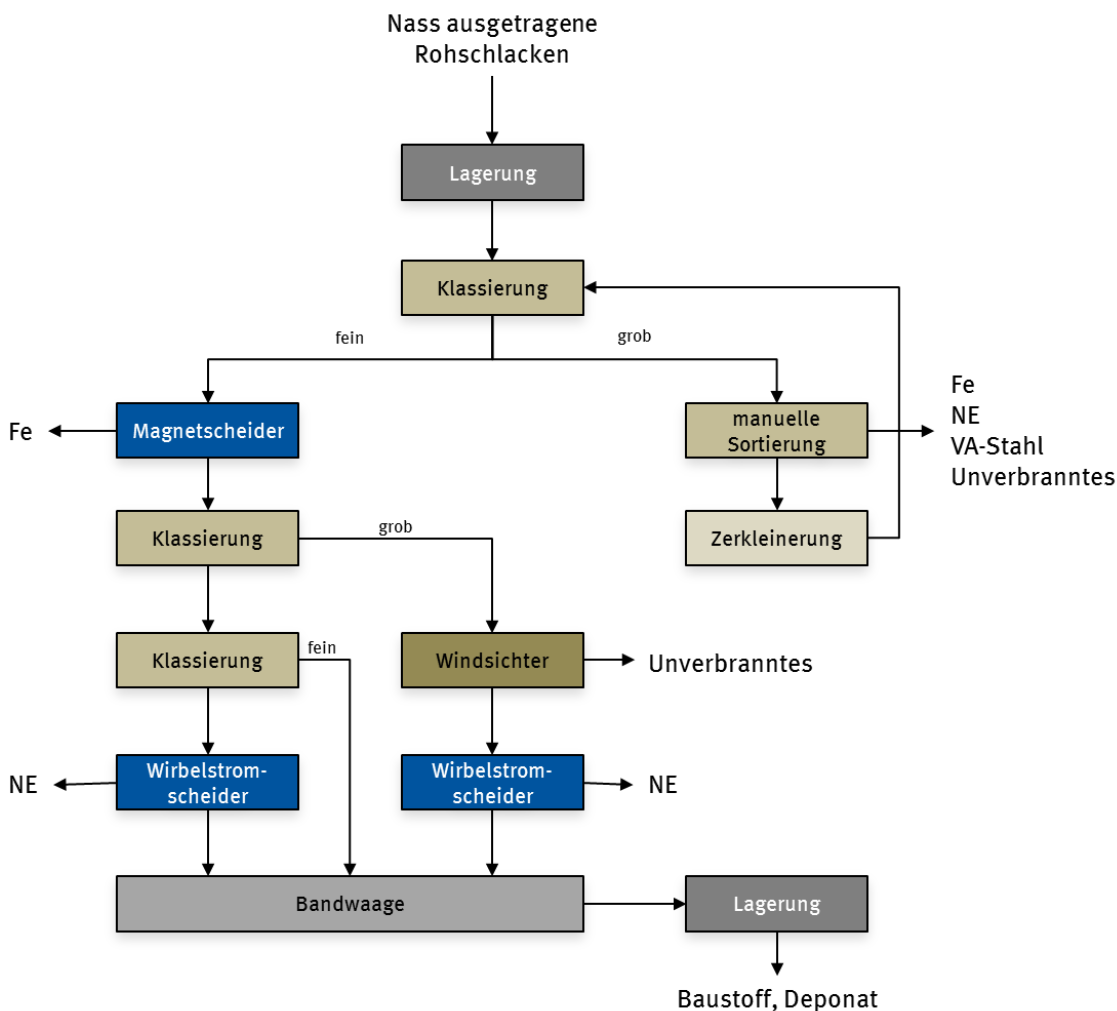
Stand der Technik bei der Aufbereitung von Rostaschen ist die Abscheidung von Eisen sowie Nichteisenmetallen und die Herstellung einer mineralischen Fraktion, die einer Verwertung zugeführt werden kann. Typische Aufbereitungsschritte sind (Zwischen-)Lagerung, Klassierung, Magnetscheidung, Wirbelstromscheidung, Windsichtung und Zerkleinerung. Eine Übersicht und Beschreibung der einzelnen Verfahrensschritte findet sich beispielsweise bei Lechner et al. (2010) oder Bunge (2016).

Auf Grund des Nassaustrags wird die Schlacke in Deutschland typischerweise zunächst zwischengelagert. Die Dauer der Lagerung ist unterschiedlich und beträgt im Mittel etwa 4 Wochen. An den meisten Standorten wird zwischen 2 und 8 Wochen zwischengelagert. Die Reduzierung des Wassergehalts und der Verlust von Aluminium durch die Reaktion mit Wasser sind ausschlaggebende Größen für die Festlegung der Lagerungsdauer. Nur wenige Aufbereitungsanlagen lassen die Schlacke länger altern. Dagegen nimmt die Zahl der Anlagen zu, bei denen eine direkte Aufbereitung ohne vorherige Alterungsphase stattfindet. (Kuchta, Enzner 2015)

Die Eisenbestandteile werden mit Magnetscheidern (Überband-, Trommelmagnet- sowie Bandmagneten) abgetrennt. Zur NE-Metallabscheidung kommen Wirbelstromscheider oder Allmetallabscheider zum Einsatz. Grobstückige Metallbestandteile werden vorher manuell aussortiert. Eine Umfrage bei 35 Aufbereitungsanlagen im Jahr 2014/15 ergab, dass durchschnittlich 5 Magnetscheider sowie 5 Wirbelstromabscheider zur Aufbereitung der Schlacken eingesetzt werden, wobei an jeder der Anlagen mindestens 2 Abscheider zur NE-Metallrückgewinnung eingesetzt werden. Im Vergleich zu einer Umfrage im Jahr 2010, bei der an 4 von 10 angefragten Anlagen keine NE-Metallabscheidung durchgeführt wurde, zeigt sich, dass in diesem Bereich in den letzten Jahren der Aufwand signifikant erhöht wurde. (Gillner 2011; Kuchta, Enzner 2015)

Dies spiegelt sich auch in den Rückgewinnungsquoten der Metalle wieder. Die Rückgewinnungsrate von Fe-Metallen lag im Jahr 2000 bereits bei 92,5 %, jene von NE-Metallen allerdings lediglich zwischen 11 und 34 %. Die Rückgewinnungsrate wird vor allem von der Anzahl der Klassierstufen beeinflusst. Je enger die Bandbreite der erzeugten Kornfraktionen, desto höher ist die erreichbare Rückgewinnungsquote. Gillner (2011) konnte zeigen, dass eine weitergehende Klassierung (4-10 mm, 10-30 mm, >30 mm; Unterkorn : Überkorn vor Wirbelstromabscheider im Verhältnis 1:3) die Rückgewinnungsrate von NE-Metallen um 73 Prozentpunkte (Masseausbringen von 0,5 Ma.-% auf 2 Ma.-%) erhöht. In der Literatur werden Rückgewinnungsraten für Metalle von durchschnittlich 76 % (82 % für Fe-Metalle und 56 % für NE-Metalle) angegeben (Kuchta, Enzner 2015). Es sind aber deutlich höhere Rückgewinnungsraten erreichbar, wie beispielsweise von Deike et al. (2012) mit 92,7 % Gesamtmetallrückgewinnungsrate oder vom LfU Bayern (2015), mit 88 % für Fe- und 73 % für NE-Metalle (Werte aus angegebenen Daten berechnet), gezeigt werden konnte.

Abbildung 2-6: Trockenmechanische Aufbereitung von Schlacke - Stand der Technik



Quelle: (Deike et al. 2012), verändert

Insgesamt ist festzuhalten, dass die trockenmechanische Aufbereitung von (nass ausgetragenen) Schlacken ein hohes technisches Niveau besitzt. Bestehende Unterschiede zwischen den Anlagen liegen in der Anzahl der Klassierungsstufen sowie der eingesetzten Metallabscheider. Die Metallrückgewinnung erfolgt dabei im Kornspektrum > 2 mm und in Ausnahmen auch darunter. (Kuchta, Enzner 2015) Abbildung 2-6 zeigt ein typisches Verfahrensfliessbild einer Schlackenaufbereitung, mit der

Rückgewinnungsquoten für Fe- und NE-Metalle nach dem aktuellen Stand der Technik erreicht werden können. Bei weiteren Klassierungsstufen erhöhen sich Aufbereitungsaufwand und -tiefe.

2.2.3.2 Weitergehende mechanische Aufbereitung

Neben dem oben erläuterten Stand der Technik der trockenmechanischen Aufbereitung gibt es Ansätze, um mit weiteren Behandlungsstufen, wie z. B. Wasch- oder Zerkleinerungsschritten oder der Herstellung verschiedener NE-Konzentrate, ein höherwertiges Produktspektrum zu generieren.

Ein Prozess, der in der Literatur (z. B. Alwast, Riemann 2010; LfU Bayern 2015; Thomé-Kozmiansky 2013) öfters als weitergehende Schlackenaufbereitung beschrieben wird, ist das seit Jahrzehnten industriell praktizierte Verfahren der Firma Scherer+Kohl. Die in einer trockenmechanischen Aufbereitung erzeugte Mineralikfraktion 0-22 mm wird bei diesem Verfahren nassmechanisch weiter aufbereitet. Das Verfahren gehört somit zu den Waschverfahren. Die Mineralik wird mit Wasser bedüst und dadurch Agglomerate aufgeschlossen. Es kann daher eine weitergehende Sortierung von Metallen und Störstoffen erfolgen. Outputströme der nassmechanischen Aufbereitung sind eine Sandfraktion, Splittfraktionen verschiedener Körnungen, mehrere Metallfraktionen sowie ein Filterkuchen und Störstoffe, wie z. B. Unverbranntes. Die Mineralikfraktionen aus diesem Verfahren weisen sehr niedrige Eluatwerte auf. Seit 1998 wird in Ludwigshafen eine Anlage im industriellen Maßstab mit mehreren 10.000 Mg jährlichem Durchsatz betrieben. (Lück 2004; Scherer 2008)

Im Rahmen des r³-Forschungsvorhaben ATR (Aufschluss, Trennung und Recycling von ressourcenrelevanten Metallen aus Rückständen thermischer Prozesse mit innovativen Verfahren) wurde eine großtechnische Anlage (Durchsatz 135-170 Mg/h) zur Steigerung der Metallrückgewinnung errichtet. Im ersten Verfahrensabschnitt wurden klassische Verfahrensschritte der trockenmechanischen Aufbereitung, um eine Hochgeschwindigkeitsprallzerkleinerung (Fa. Tarteck) ergänzt. Dabei werden Aufprallgeschwindigkeiten von etwa 800 km/h und somit eine selektive Zerkleinerung der Mineralik erreicht. In der Kornklasse > 2 mm werden Metalle mittels Magnetscheider und Wirbelstromscheider zurückgewonnen. Für die Kornklasse < 2 mm (nach Prallbeanspruchung 45-50 Ma.-% des Inputs) wurde die Anlage um einen zweiten Verfahrensabschnitt (Magnetscheidung, Trocknung, Wirbelstromscheidung sowie Dichtesortierung) ergänzt. Erste Ergebnisse zeigen, dass der Wertstoffinhalt (Definition vgl. Abbildung 3-2) an NE-Metallen in den beiden Verfahrensabschnitten bei 2,9 Ma.-% liegt. (Holm 2014, 2015; Lübken 2015b; Simon, Holm 2013)

Die Erweiterung des Kornspektrums hin zu kleineren Korngrößen (in diesem Fall < 3 mm) ist auch das Ziel des Verfahrens der Firma DHZ AG. Zur Anreicherung der NE-Metalle wird das Feinkorn < 3 mm durch eine Beschleunigungsmaschine (Supersort Technologie) in eine Grobfraktion 0,5-3 mm und Leichtfraktion aufgetrennt. Es findet sowohl eine Klassierung als auch eine Dichtentrennung statt. Das metallangereicherte Material 0,5-3 mm wird im Anschluss mittels verschiedener NE-Abscheider sortiert. Die Aufbereitungsanlage der Firma DHZ AG in Lufingen (Schweiz) besitzt einen Durchsatz von 100.000 Mg/a. (Eberhard, Röcken 2015)

Die Firma Inashco BV bietet ein Verfahren an, mit dem nass ausgetragene Schlacke ohne vorherige Alterung direkt aufbereitet wird. Das an der TU Delft entwickelte ADR-Verfahren erlaubt es, die aufgrund mineralischer Anhaftungen schwierige Rückgewinnung von Aluminium im Kornbereich 2-8 mm zu optimieren. Das ADR-Verfahren ist ein trockenmechanischer Klassierungsschritt. Durch eine rotierende, mit Platten bestückte Trommel wird die feine nasse Kornfraktion abgetrennt. Die Trennung erfolgt dabei auf Grund der kinetischen Energie. Nach der Klassierung erfolgt die konventionelle Rückgewinnung von Metallen. Die Rückgewinnung von Aluminium in der Fraktion 2-8 mm konnte in Versuchen von 37 % (Referenzanlage nach dem Stand der Technik im Jahr 2005) auf 89 % gesteigert werden. Zurzeit werden mit dieser Technologie pro Jahr an 9 Standorten bereits 2,5 Mio. Mg an Müllverbrennungsschlacken behandelt. (Berkhout, Rem; van de Weijer 2014; Vries et al. o. A., 2014)

In der Schweiz ist durch die Anwendung des in Abschnitt 2.2.2.2 beschriebenen Trockenaustrags von Schlacken eine weitergehende trockenmechanische Aufbereitung von kleineren Kornspektren möglich. Im Jahr 2008 wurde am Standort der KEZO in Hinwill eine Feinschlackenaufbereitung für das Kornspektrum 0,7 mm bis 5 mm in Betrieb genommen. Dabei wurden für Trockenschlacke optimierte, konventionelle Aufbereitungsaggregate, wie Siebe, Magnetscheider sowie Wirbelstromscheider, eingesetzt. Durch Optimierungen des Prozesses konnte das Kornspektrum im Jahr 2012 bis auf 0,2 mm erweitert werden. Das Ausbringen für NE-Metalle liegt bei 90 Ma.-%. (Adam et al. 2011; Ardia et al. 2015; Franz 2014)

Auch im Förderprojekt VeMRec (Verlustminimiertes Metallrecycling aus Müllverbrennungssaschen mittels sensorgestützter Sortierung) des BMBF stand die Erhöhung des Ausbringens von NE-Metallen im Fokus. Das Projekt wurde von einem Konsortium unter Leitung des Instituts für Aufbereitung und Recycling I.A.R. der RWTH Aachen durchgeführt. Es wurde eine Pilotanlage mit einem Durchsatz 5 Mg/h zur Sortierung eines NE-Konzentrats betrieben, das in einem Wirbelstromscheider erzeugt wurde. Im Ergebnis konnte das Wertstoffausbringen der NE-Metalle mit der Pilotanlage auf 80 Ma.-% angehoben werden. Ermöglicht wurde dies durch eine Erhöhung des Massenausbringens im Wirbelstromscheider, unter gleichzeitiger Herabsetzung des NE-Metallgehaltes im erzeugten NE-Konzentrat. Durch anschließende selektive Aufschlusszerkleinerung der mineralischen Bestandteile mittels Prallmühle und Klassierung konnte das Wertstoffausbringen insgesamt angehoben werden. Die übliche Dichtentrennung wurde bei diesem Ansatz durch eine sensorgestützte Sortierung (Röntgentransmission XRT) ersetzt. Die erzeugten Leicht- bzw. Schwermetallkonzentrate konnten direkt in der Aluminium- bzw. Kupfersekundärmetallurgie eingesetzt werden. (Rüßmann et al. 2015)

Ziel des Forschungsvorhabens Molecular Sorting des Fraunhofer-Instituts für Bauphysik in Stuttgart war die Entwicklung von leistungsfähigen Trennprozessen bis auf molekulare Ebene, um die Wiederverwertung von Werkstoffen zu ermöglichen. Unter anderem wurden auch Schlacken aus MVA untersucht. Im Rahmen des Projekts wurde die Trennung im Anschluss an eine elektrodynamische Fragmentierung bzw. ein Hochspannungsimpulsverfahren (Blitzrecycling) durchgeführt. Das Prinzip des Aufbereitungsschritts ist das Auftrennen der Festkörperverbunde an ihren Phasengrenzen durch einen ultrakurzen elektrischen Hochleistungsimpuls. Auf Basis der im Labormaßstab erzielten guten Ergebnisse soll durch die Fa. SELFRAG AG eine Anlage mit einem Durchsatz von 3 Mg/h am Standort der KVA Fribourg installiert und in Betrieb genommen werden. In Zusammenarbeit mit der Stadtreinigung Hamburg wird ein weiteres Projekt mit dieser Technologie verfolgt. (Lübben 2015b; Seifert et al. 2014; Weh 2015)

Um das Rückgewinnungspotenzial für Metalle im Feinkornbereich < 6 mm bzw. < 2 mm auszuschöpfen wurde an TU Clausthal in Zusammenarbeit mit der Strabag AG und der Aurubis AG das dreistufige ReNe- bzw. ReNe-Adapt-Verfahren entwickelt. Es handelt sich dabei um eine Kombination von trockenen- und nassmechanischen Aufbereitungsmethoden sowie einer nasschemischen Behandlung zur Schwermetallentfrachtung. Das Verfahren wurde im Labormaßstab entwickelt und soll in einer Pilotanlage umgesetzt werden. (Breitenstein et al. 2013; Breitenstein et al. 2015)

Neben der Erhöhung der Metallrückgewinnung ist die Herstellung hochwertiger Baustoffe Entwicklungsziel verschiedener Vorhaben. Ziel des Vorhabens OPTIMIN (Optimierung der stofflichen Verwertung mineralischer Rückstände aus der Abfallwirtschaft; KMU-Innovativ) ist die Herstellung einer hochwertigen mineralischen Fraktion, die direkt als Zuschlagsstoff in der Zement-, Asphalt- und Betonindustrie eingesetzt werden kann. In Vorversuchen erzielte das Hamburger Schlackenkontor positive Ergebnisse durch Abtrennung des Feinstkornes $< 200 \mu\text{m}$ mittels Schlackenwäsche. (Lübben 2016)

Um die Verwertung von MVA-Rückständen zu verbessern, wurde in den Niederlanden der sogenannte Green Deal zwischen der Vereniging Afvalbedrijven (Vereinigung für Abfallunternehmen) und dem Ministerium für Infrastruktur und Umwelt geschlossen. Ziel des Green Deals ist es, die Qualität der

Baustoffe aus Schlacke bis 2020 deutlich zu verbessern, bei gleichzeitiger Erhöhung der Rückgewinnung von Metallen. Nach Erreichen des gesetzten Ziels sollen die Baustoffe ohne weitere Auflagen wie Primärmaterialien frei verwendbar sein. Im Zuge des Green Deals werden unterschiedliche sowohl nass- als auch trockenmechanische Aufbereitungsansätze verfolgt, die in Zusammenarbeit zwischen den Betreibern der Müllverbrennungs- und Schlackenaufbereitungsanlagen, von Hochschulen sowie der Industrie untersucht werden. Eingesetzt werden die Produkte beispielsweise als Schüttgüter zur Verfüllung im Tiefbau oder zur Herstellung geformter Fertigbetonteile. (Born 2015)

2.2.3.3 Biologische Aufbereitungsansätze

Neben der Weiterentwicklung und Ergänzung trocken- und nassmechanischer Aufbereitungsverfahren werden auch biologische Aufbereitungsansätze, insbesondere zur Metallerückgewinnung aus der Feinstfraktion entwickelt. Interessante Ansätze, die auch im praktischen Teil der vorliegenden Studie näher untersucht wurden (vgl. Abschnitte 3.5.3 und 4.5.3), sind die biologische Laugung (Bioleaching) und biologische Flotationstechniken.

Bioleaching

Der Prozess des Bioleaching basiert auf der Fähigkeit von Mikroorganismen, feste Stoffe in lösliche und somit extrahierbare Substanzen umzuwandeln, die in weiteren Prozessschritten zurückgewonnen werden können. Beim Bioleaching laufen zeitgleich mikrobiologische und chemische Reaktionen ab. An den mikrobiellen Reaktionen sind verschiedene Mikroorganismen, wie *Acidithiobacillus ferrooxidans* und *Acidithiobacillus thiooxidans* beteiligt.

Im Bergbau wird das Bioleaching für die Extraktion verschiedener Metalle aus Erzen bereits seit einigen Jahrzehnten genutzt (Brierley 2008). Bei etwa 8-15 % der jährlichen Primärkupferförderung (2010: 15,7 Mio. Mg) wurde das Kupfer durch Bioleaching aus dem Erz gelöst (Schippers et al. 2011). Weitere Metalle, die industriell mittels Bioleaching extrahiert werden, sind Uran, Kobalt und Gold. Durch steigende Rohstoffpreise und die Endlichkeit primärer Rohstoffquellen ist das Interesse am Bioleaching von Wertstoffen aus sekundären Rohstoffquellen in den letzten Jahren gestiegen. Im Labormaßstab sind unter anderem Untersuchungen mit Elektronikschrott (Brandl et al. 2001; Vestola et al. 2010; Zhu et al. 2011), Filteraschen (G et al. 1999), Schlämmen aus der metallverarbeitenden Industrie (Chen, Huang 2013; Rastegar et al. 2014), Katalysatoren (Aung, Ting 2005; Pradhan et al. 2013) oder Batterien (Bajestani et al. 2014; Cerruti et al. 1998; Zhao et al. 2008; Zhu et al. 2003) durchgeführt worden (Übersichtsartikel: Lee, Pandey 2012). Die Untersuchungen zeigten häufig ähnliche Ergebnisse für die chemische und biologische Extraktion – allerdings bei geringerem Energieverbrauch und reduzierten Umweltbelastungen durch das Bioleaching.

Von den Rückständen aus Müllverbrennungsanlagen waren bisher vor allem Flugaschen aus der Abgasreinigung Ziel biologischer Aufbereitungsmethoden. In ersten Untersuchungen konnten Zn, Al, Cd, Cu, Ni und Cr erfolgreich extrahiert werden. Neben *Acidithiobacillus* in Mono- (Brombacher et al. 1998) und Kokultur (Ishigaki et al. 2005; Krebs et al. 2001) sowie *Aspergillus niger* (Bosshard et al. 1996; Wei et al. 2013; Wu, Ting 2006; Xu, Ting 2004; Yang et al. 2008; Yang et al. 2009) wurden auch Untersuchungen mit *Acidianus brierleyi* (Konishi et al. 2003) durchgeführt.

Zwischen den einzelnen Untersuchungen zeigten sich hinsichtlich der Extraktionseffizienz derselben Elemente zum Teil deutliche Unterschiede. Eine Gegenüberstellung der Studienergebnisse zum Bioleaching von Metallen aus Flugaschen der Abfallverbrennung zeigt Tabelle 2-3. Gründe für die signifikanten Unterschiede sind unter anderem die unterschiedliche Zusammensetzung der Flugaschen und die angewendeten labortechnischen Versuchs- und Analysenmethoden.

Tabelle 2-3: Vergleich der in der Literatur publizierten Rückgewinnungsraten bei Bioleachingexperimenten mit Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen

Element	Al	Cu	Zn	Pb	Mn	Fe	Cd	Cr	As	Sn	Ni
Anzahl der Studien	3	9	12	9	4	5	10	3	1	1	3
Mittelwert [%]	59	72	77	55	68	55	93	60	49	100	35
Minimum [%]	27	57	60	5	32	10	81	35	49	100	10
Maximum [%]	100	90	100	100	80	100	100	100	49	100	65

Quellen: (Bosshard et al. 1996; Brombacher et al. 1998; Ishigaki et al. 2005; Konishi et al. 2003; Krebs et al. 2001; Wei et al. 2013; Wu, Ting 2006; Xu, Ting 2004; Yang et al. 2008; Yang et al. 2009)

Für Rostaschen aus der Abfallverbrennung gibt es bisher nur wenige Untersuchungen, die die Extraktionsmethode des Bioleaching angewendet haben. Drobikova et al. (2015) nutzten das Bioleaching, um toxische Metalle aus Verbrennungsschlacken von gefährlichen Abfällen herauszulösen. Anjum et al. (2014) konnten mit Hilfe von *Aspergillus niger* Metalle wie Aluminium, Eisen und Zink aus Schlacken der Verbrennung von Krankenhausabfällen extrahieren. Es wurden dabei Rückgewinnungsraten von 85,7 Ma.-% Aluminium, 88,5 Ma.-% Eisen und 95,2 Ma.-% Zink bei der Behandlung mit Ultraschall erreicht. Der Ultraschall diente dabei der Erhöhung der biologischen Aktivität.

Bioflotation

Als Flotation wird die Trennung von Partikeln aus einer Feststoffsuspension auf Grund unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften bezeichnet. Bei der Bioflotation wird dabei die Eigenschaft mikrobieller Stämme ausgenutzt, sich selektiv an metallische Oberflächen anzulagern. Bisher wurde lediglich ein biologisches Laborverfahren (EP 2 271 781 B1) zur Anreicherung von Gold oder Silber aus Feststoffsuspensionen entwickelt. Dazu werden ausgewählte mikrobielle Stämme in definierten Mengen einer wässrigen Suspension zugesetzt. Durch die selektive Anlagerung an die metallischen Oberflächen wird die Hydrophobizität der Partikel erhöht, sodass diese im Flotationsverfahren auf der Flüssigkeitsoberfläche angereichert und abgetrennt werden können. Welche metallischen Elemente auf diesem Weg abgetrennt werden können, hängt von den eingesetzten Mikroorganismen ab.

Die Bioflotation setzt voraus, dass die abzutrennenden Partikel in einem Größenbereich von 80-120 µm vorliegen und die Feststoffsuspension einen geeigneten pH-Wert aufweist. Die Bioflotationstechniken können in zwei grundsätzlich unterschiedliche Prozessvarianten eingeteilt werden: Die aktive Flotation in einer begasten Zelle und die passive Flotation als Eindickerverfahren. Bei beiden Verfahrensarten werden die Mikroorganismen als Flotationshilfsstoff zunächst mit dem aufzubereitenden Feststoff in einem wässrigen Medium inkubiert.

Bei der aktiven Flotation erfolgt die Abtrennung der Partikel durch das Einblasen einer fein verteilten, hydrophoben Phase (Luft). Die Luft wird von unten in das Flotationsgefäß eingeblasen. Für eine möglichst hohe Turbulenz und gute Durchmischung wird die Feststoffsuspension gerührt. Beim Aufsteigen der Luftblasen werden die mit Mikroorganismen konditionierten Partikel durch die Luftblasen an die Oberfläche der Feststoffsuspension transportiert, sammeln sich dort und bilden einen Schaum, das sogenannte Flotat. In der Regel wird das Flotat abgeschöpft.

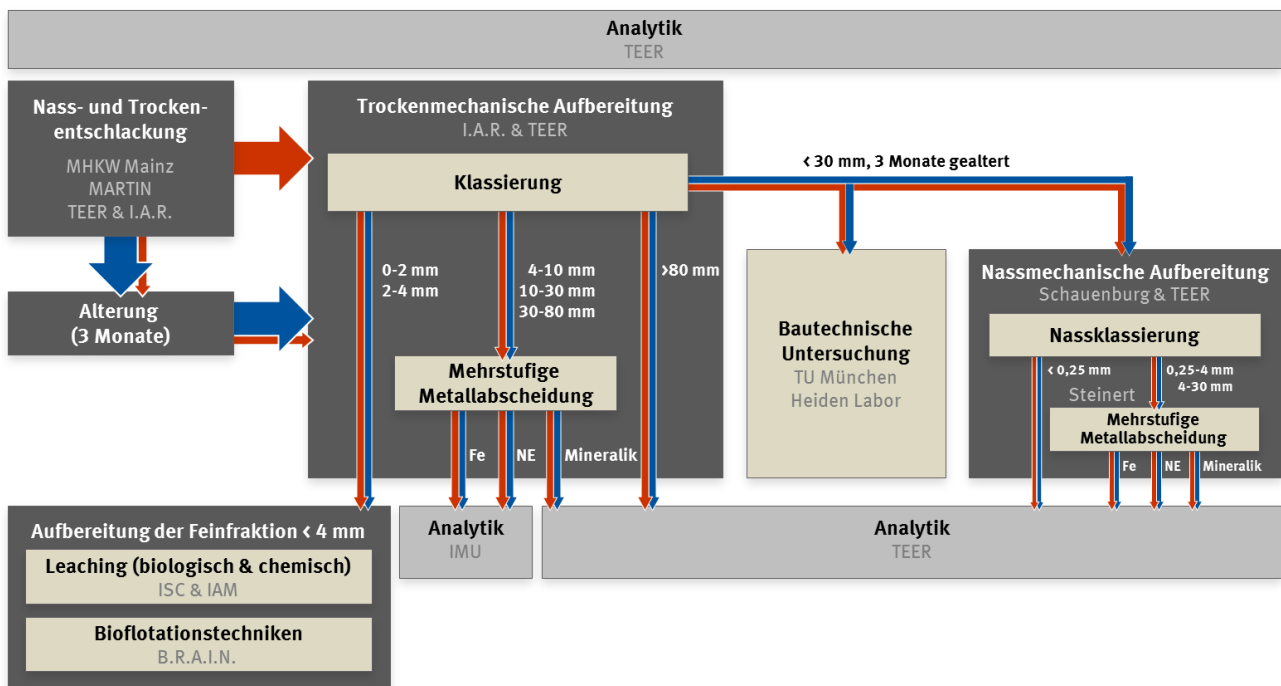
Bei der passiven Flotation bzw. Eindickung basiert Die Abtrennung der Partikel auf einer Flockung der zugesetzten Mikroorganismen wie sie beispielsweise aus dem Bereich der Abwasserreinigung bekannt ist (Adamse et al. 1984). Es werden spontan Mikroorganismenflocken gebildet, die aufgrund ihrer Geometrie und Hydrophobizität auf der Feststoffsuspension aufschwimmen und somit ebenfalls ein Flotat bilden. Der Film aus Mikroorganismen und eingebetteten Metallpartikeln, kann anschließend abgeschöpft werden.

3 Experimentelle Untersuchungen

Ziel der experimentellen Arbeitspakete des Projektes war die Sammlung und Bereitstellung von orientierenden Informationen zur Wirksamkeit der jeweiligen Aufbereitungsmethode für Schlacken aus der Siedlungsabfallverbrennung. Dabei sollten grundsätzliche Trends und Möglichkeiten identifiziert werden. Eine (groß-)technische Umsetz- bzw. Übertragbarkeit der Erkenntnisse ist vorher durch weitere experimentelle Arbeiten zu prüfen und durch die Ermittlung entsprechender Auslegungsdaten zu unterstützen.

Im Projektrahmen wurden unterschiedliche mechanische, biologische sowie chemische Ansätze zur Aufbereitung der Schlacken im Labor- bzw. Technikumsmaßstab erprobt und deren Wirksamkeit auf Basis einer Vielzahl von Analysen bewertet. Abbildung 3-1 zeigt eine vereinfachte Übersicht der Arbeitspakete im Projekt.

Abbildung 3-1: Arbeitspakete im Projekt (Nassschlacke blau, Trockenschlacke rot)



Nach Entnahme der Schlacken im MHKW Mainz wurden die Trockenschlacke⁴ (rote Pfeile) direkt und die Nassschlacke (blaue Pfeile) nach dreimonatiger Alterung einer trockenmechanischen Aufbereitung, mit Klassierung und mehrstufiger Metallabscheidung, im Technikum des Instituts für Aufbereitung und Recycling (I.A.R.) der RWTH Aachen, zugeführt. Die Metallprodukte der trockenmechanischen Aufbereitung wurden durch das Institut für Metallurgie und Umformtechnik (IMU) der Universität Duisburg-Essen untersucht. Zur Beurteilung der Verwertungsmöglichkeiten der Mineralikfraktion wurden bautechnische Untersuchungen am Centrum Baustoffe und Materialprüfung (cbm) der TU München sowie durch das Heiden Labor für Baustoff- und Umweltprüfung durchgeführt. Im Rahmen des Arbeitspaketes Nassmechanische Aufbereitung wurde die Fraktion < 30 mm hinsichtlich des Masseausbringens der Metalle und des Eluatverhaltens der Mineralik bewertet. Die Feinfraktion < 4 mm wurde durch chemisches (Fraunhofer Institut IWKS) und biologisches (IAM der Universität Gießen)

⁴ Aus Gründen der besseren Lesbarkeit werden anstelle von „trocken“ bzw. „nass entschlackter Asche/Schlacke“ im Weiteren zum Teil die Begriffe Trockenschlacke und Nassschlacke verwendet.

Leaching sowie durch Bioflotationstechniken (B.R.A.I.N. AG) hinsichtlich eines der Möglichkeiten eines optimierten Metallausbringens untersucht.

Ziel der Aufbereitung war in erster Linie das optimierte Ausbringen bzw. die Anreicherung von metallischen Wertstoffen. Die Bewertung des Aufbereitungserfolgs beinhaltete daher zum einen das Wertstoffausbringen (Extraktionseffizienz oder Wiederfindung) und zum anderen die Qualität des Produkts. Die hierfür notwendigen Größen und Kennzahlen sind in Abbildung 3-2 definiert.

Abbildung 3-2: Kenngrößen zur Charakterisierung eines Trennprozesses

Massenstrom $\dot{m}$	Massenstrom eines Stoffstroms. Indizes (i, j, k) geben den dazugehörigen Stoffstrom an.	
Massenanteil c_a	Massenanteil (auch Konzentration) eines definierten Wertstoffs a im Stoffstrom. Die Indizes bezeichnen den Stoffstrom (i, j, k) und den Wertstoff a.	
Masseausbringen $R_M = \frac{\dot{m}_j}{\dot{m}_i}$	Sortierte Masse eines Stoffstroms in Bezug auf die Gesamtmasse dieses Stoffstroms. Beinhaltet keine qualitative Aussage über den definierten Wertstoffinhalt.	
Wertstoffausbringen $R_W = \frac{\dot{m}_j \cdot c_{j,a}}{\dot{m}_i \cdot c_{i,a}}$	Masse eines Wertstoffs in einem definierten Produkt in Bezug auf die Masse des Wertstoffs im Ausgangsstoffstrom. Auch als Extraktionseffizienz oder Wiederfindung bezeichnet.	
Wertstoffinhalt $c_{j,a} \cdot R_M$	Inventar an verwertbaren Stoffen. Ergibt sich aus dem Produkt von Wertstoffkonzentration im angereicherten Strom und dessen Masseausbringen.	
Anreicherungsgrad $A = \frac{c_{j,a}}{c_{i,a}}$	Grad der Anreicherung im definierten Produkt in Bezug auf die Konzentration im Ausgangsstoff.	
Ausbringungsverlust $R_A = \frac{\dot{m}_k \cdot c_{k,a}}{\dot{m}_i \cdot c_{i,a}}$	Massenverlust eines Wertstoffs während eines Aufbereitungsprozesses.	

Über den gesamten Projektverlauf wurde die Schlacke vielfach beprobt und untersucht. Der Fokus lag auf Analysen des Feststoffs sowie dessen Auslaugbarkeit. Die Feststoffuntersuchungen dienten der Bestimmung von Hauptelementen sowie Spurenelementen. Die Mobilisierung der Schwermetalle und weiterer Elemente wurde mittels Eluatanalyse charakterisiert. Die im Rahmen der Analytik angewendeten Normen sind in Tabelle 3-1 gelistet, sortiert nach Methoden zur Eluat- und Feststoffcharakterisierung. Untersuchungsmethoden, die spezifisch nur in einzelnen Projektteilen angewandt wurden, sind im jeweiligen Kapitel beschrieben.

Tabelle 3-1: Zur Schlackenanalytik angewendete Vorschriften

Feststoffparameter	Norm
Feuchte, Trockenrückstand	DIN EN 14346
Glühverlust, Glührückstand	DIN EN 15169
Kohlenstoff	ISO 15350
Total Organic Carbon (TOC)	DIN EN 13137 DIN ISO 10694
Total Inorganic Carbon (TIC)	DIN EN 13137
Extrahierbare organisch gebundene Halogene (EOX)	DIN 38414-17
Herstellen des Oxidpresslings und Bestimmung des Feststoffanteils mittels RFA	DIN 51001
Königswasseraufschluss	DIN EN 13346 DIN EN 13657

Feststoffparameter (Fortsetzung)	Norm
Schmelzaufschluss	DIN 51724-1 DIN 51724-11
Bestimmung der Metallionen mittels Ionenchromatografie	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 17294-2
Chlor	DIN ISO 15597 DIN EN 14582 DIN EN ISO 10304-1
Schwefel	ISO 15350
Fluor	DIN EN 14582 DIN EN ISO 10304-1
Cyanid	DIN ISO 17380
Quecksilber	DIN EN 1483 DIN EN ISO 12846
Eluatparameter	Norm
Eluatherstellung (1:10)	DIN 38414-4 DIN EN 12457-1
pH-Wert	DIN EN ISO 10523 DIN 38404-5
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 27888
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	DIN EN 1484
Metallionen in Lösung mittels Ionenchromatografie	DIN EN ISO 11885 DIN EN ISO 17294-2
Chlorid	DIN EN ISO 10304-1 DIN 38405-1
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1 DIN 38405-4
Chrom VI Eluat	DIN 38405-24
Quecksilber	DIN EN ISO 12846 DIN EN 1483

3.1 Schlackenentnahme und Alterung

Die Entnahme der Nass- und Trockenschlacke wurde durch die Entsorgungsgesellschaft Mainz mbH, die Martin GmbH für Umwelt- und Energietechnik, das Institut für Aufbereitung und Recycling sowie das Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe der RWTH Aachen durchgeführt. Ziel war es, bei der Nass- und Trockenentschlackung eine unter möglichst vergleichbaren Bedingungen (Input, Temperatur, Verweilzeit) erzeugte Schlacke zu gewinnen.

Das MHKW Mainz wurde am Standort der Kraftwerke Mainz-Wiesbaden AG im Industriegebiet Ingelheimer Aue errichtet. Die Anlage verfügt über insgesamt 3 Linien mit einer Gesamtkapazität von etwa 340.000 Mg Abfall pro Jahr. Das Einsatzmaterial setzt sich aus etwa 150.000 Mg/a an Siedlungsabfällen und 190.000 Mg/a Gewerbeabfällen zusammen. Der mittlere Heizwert des verbrannten Abfalls liegt zwischen 11.500 kJ/kg und 12.000 kJ/kg. Die im Abfall gebundene Energie wird zur Strom-, Prozessdampf und Fernwärmeerzeugung genutzt. Die Entschlackung erfolgt mittels nass betriebener Stößelentschlacker der Firma Martin GmbH (vgl. Abbildung 2-2). Abbildung 3-3 zeigt das Schema des MHKW Mainz im Längsschnitt.

Die Schlackenentnahme erfolgte an der Feuerungslinie 1 des MHKW Mainz. Die Feuerungslinie ist auf eine Dampfproduktion von 51,4 Mg/h (400 °C/40 bar) unter Volllast ausgelegt. Um einen gleichmäßigen Betrieb der Anlage während des Versuchs sicher zu stellen, wurden die Feuerraumtemperatur, die produzierte Dampfmenge, die Menge und Temperatur an Primär- sowie Sekundärluft und die Sauer-

stoffkonzentration am Kesselende im Abgas als wichtige Betriebsparameter als Kriterien herangezogen. Die Werte wurden sowohl 6-8 h vor, als auch während der Beprobung über das Prozessleitsystem der Anlage automatisiert erfasst und ausgelesen.

Die Schlackenentnahme wurde in Anlehnung an die Richtlinien VGB M 216 H – Empfehlungen für die Auslegung und Beschaffenheit abfallbefuerter Dampferzeuger und FDBR-Richtlinie RL 7 – Abnahmeversuch an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen durchgeführt.

Abbildung 3-3: Schema des MHKW Mainz (Längsschnitt)



Quelle: (MARTIN GmbH 2015)

Um eine gleichmäßige Verbrennung des Abfalls zu gewährleisten, wurde der angelieferte Abfall zunächst homogenisiert. Für die Homogenisierung konnte auf einschlägige Erfahrung des Betriebspersonals im MHKW Mainz aufgebaut werden. Es wurde dazu in der Woche vor dem Großversuch ein Teil des Müllbunkers leer gefahren. Mittels Krananlage wurde Siedlungs- und Gewerbeabfall in Anteilen zu jeweils etwa 50 Ma.-% in diesem Segment gemischt. Der derart homogenisierte Abfall wurde bereits mit einer Vorlaufzeit von 18 h vor Beginn des Versuchs aufgegeben (vgl. Abbildung 3-4).

Abbildung 3-4: Vorgemischter Müll bei der Aufgabe in den Trichter (links) und Blick in Feuerung (rechts)



Quelle: Eigene Aufnahmen

Der Entschlacker ist unterhalb des Feuerungsrostes angeordnet. Die heiße Rostasche fällt am Ende des Rostes durch einen Schacht in das Wasserbad des Entschlackers. Der Stößel bzw. Austragskolben schiebt die Schlacke periodisch in Richtung Abwurfkante. Unterhalb der Abwurfkante ist eine Vibrationsrinne zum Transport der Schlacke in den Schlackebunker installiert.

Für die Schlackenentnahme im Rahmen des Großversuchs wurde das erste Segment der Vibrationsrinne demontiert und unterhalb der Öffnung ein Stangensiebsegment mit 100 mm Weite installiert. Durch manuelle Steuerung des Stößels wurde die Schlacke über das Stangensieb ausgetragen (vgl. Abbildung 3-5). Dabei wurde die Schlacke durch das Sieb in zwei Kornklassen > 100 mm und < 100 mm klassiert. Bei der Beprobung wurde jeweils der gesamte Massenstrom der Schlacke über mehrere Stunden entnommen und bilanziert.

Abbildung 3-5: Stangensieb zur Trennung (bei 100 mm) und Loren zur Erfassung der Schlacken. Feinfraktion (hintere Lore) und Überkorn (Vordergrund) Nassentschlackung (Bild rechts)



Quelle: Eigene Aufnahmen

Die gewonnene Grobfraction > 100 mm wurde händisch in die vier Fraktionen Metalle, Steine/Inertes, Agglomerate/versinteres Grobkorn sowie Unverbranntes aufgeteilt und deren Masse protokolliert. Der dabei zurückbleibende Anteil an feinerem Material wurde dem Feingut < 100 mm zugeschlagen (Abbildung 3-6).

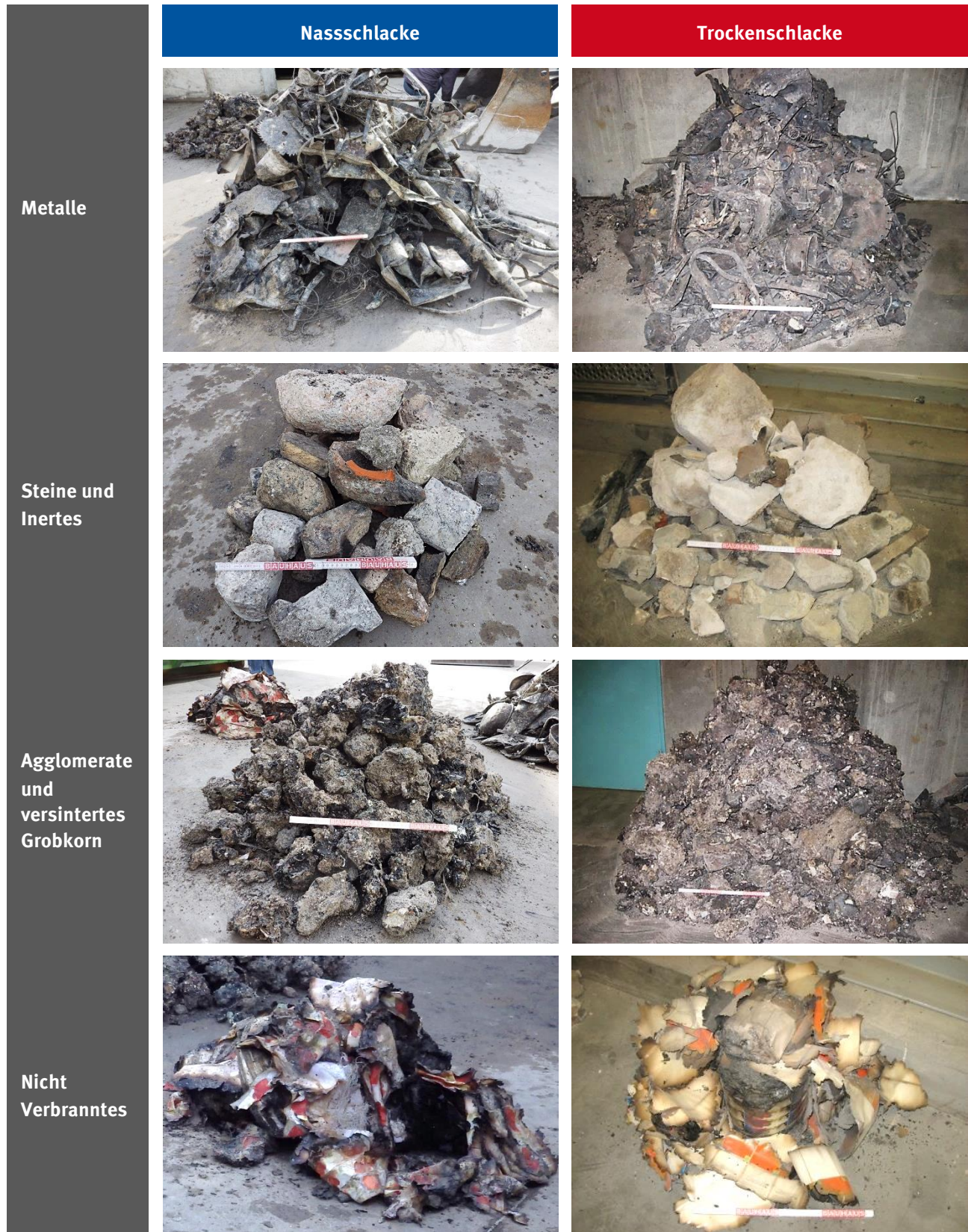
Beim Entschlackungsversuch im üblichen nassen Betrieb wurden die Loren mit dem Feingut < 100 entleert und mit einem Frontlader in einen verschließbaren Transportcontainer umgefüllt. Das Material wurde auf das Gelände einer Schlackeverwertungsanlage der C.C. Holding GmbH in Krefeld verbracht und dort für drei Monate gelagert bzw. gealtert. Die Lagerung erfolgte in Haufwerken in einer Halle unter regelmäßiger Beprobung.

Für die Erzeugung und Entnahme von Trockenschlacke wurde der vorhandene Nassentschlacker während des Versuchs ohne weitere technische Modifikationsmaßnahmen trocken betrieben. Zur Vorbereitung des trockenen Betriebs wurde die Schlacke zunächst im Fallschacht aufgestaut, um auch ohne Wasser eine Falschlufzufuhr und damit die Beeinflussung des Feuerungsverhaltens zu verhindern. Danach wurde die Wasserzufuhr des Entschlackers abgestellt und das Wasser abgelassen. Die Feuchte der Schlacke wurde anschließend vom Schlackenbunker aus kontinuierlich überwacht. Nachdem die dort antransportierte Schlacke einen vollständig trockenen Zustand erreicht hatte, erfolgte die Installation des Stangensiebs und die Rostaschenentnahme analog zum Versuch mit nass betriebenen Entschlacker. Die trocken gewonnene Schlacke wurde über Nacht gekühlt, am nächsten Tag in Big Bags verpackt und zur direkten Aufbereitung ins Technikum an die RWTH Aachen verbracht.

Zur Ermittlung der Feststoff- und Eluatparameter wurden Laborproben der Rohschlacke auf Basis der FDBR RL 7 (Abnahmeversuche an Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerungen) gewonnen. Dazu wurden jeweils 2 mit Schlacke (Feinfraktion < 100 mm) gefüllte Loren beprobt und die Proben zu Einzelproben vereint. Jede Einzelprobe wurde gewogen und händisch auf eine Kantenlänge < 30 mm ge-

siebt. Die dabei abgetrennten Metallteile, Steine, sonstiges Inertes und Unverbranntes, die die Mahlbarkeit beeinträchtigen, wurden entfernt, gewogen und verworfen. Agglomerate > 30 mm wurden zerkleinert und der erzeugten Feinfraktion < 30 mm zugeführt.

Abbildung 3-6: Übersicht über die händisch sortierten Grobfraktionen > 100 mm



Quelle: Eigene Aufnahmen

Jeweils zwei der aufbereiteten Einzelproben, wurden zu einer Durchschnittsprobe vereinigt und homogenisiert. Jede der drei erzeugten Durchschnittsproben wurde durch Teilen mittels Riffelteiler auf die Hälfte reduziert. Jeweils eine Hälfte der drei Durchschnittsproben wurde verworfen, die anderen 3 Hälften wiederum zu einer neuen Durchschnittsprobe vereinigt und homogenisiert. Die Teilung mit dem Riffelteiler wurde wiederholt und somit die Schlacke auf eine Mischprobe eingengt. Gemäß LAGA PN 98 wurden aus der Grundgesamtheit der Mischprobe die Laborproben erzeugt. Das Restmaterial wurde verworfen.

Abbildung 3-7: Transportcontainer (links) und dreimonatige Zwischenlagerung (rechts) der Nassschlacke



Quelle: Eigene Aufnahmen

Die erzeugten Laborproben wurden in beschriftete, geeignete Gefäße (PE, Glas) luftdicht abgefüllt und unverzüglich zur Analyse an die akkreditierten Labors weitergeleitet. Die gesamte Schlackenbeprobung wurde anhand von Protokollen gemäß dem Qualitätsmanagementsystem der Fa. Martin dokumentiert.

Zur Charakterisierung der Alterungsprozesse in der Nassschlacke wurde diese in zweiwöchigen Intervallen beprobt. Bei der Analyse lag der Fokus auf dem Eluatverhalten. Auch der Wassergehalt und der pH-Wert wurden bestimmt. Die Beprobung des Haufwerks erfolgte nach LAGA PN 98.

Abbildung 3-8: Vorgehen bei Beprobung und Alterung (Nassschlacke blau, Trockenschlacke rot)



Quelle: (MARTIN GmbH 2015), eigene Aufnahmen

3.2 Trockenmechanische Aufbereitung

Die nass und trocken entschlackten Proben < 100 mm wurden im Technikum an der RWTH Aachen trockenmechanisch aufbereitet, die erzeugten Fraktionen eingehend beprobt und analysiert. Die

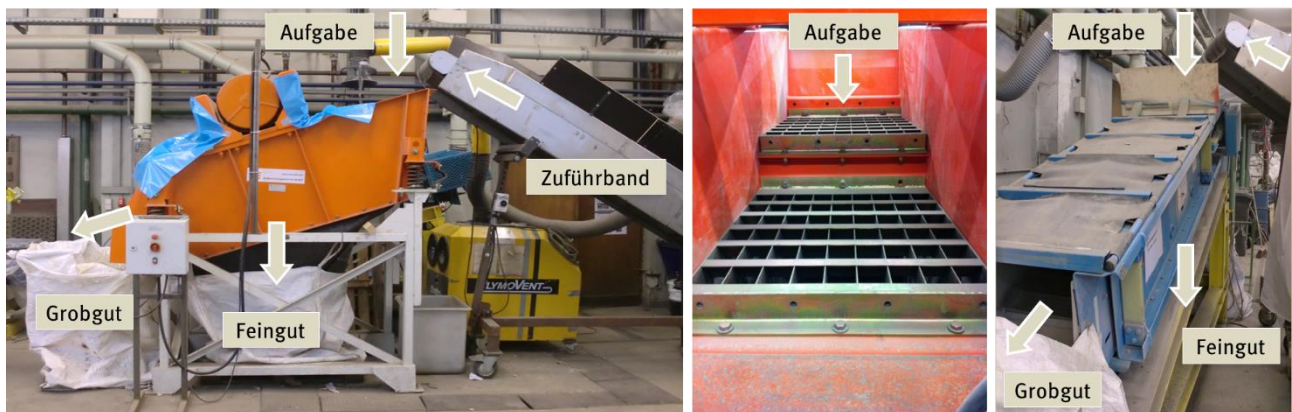
Durchführung dieses Arbeitspakets erfolgte durch das I.A.R. und das TEER der RWTH Aachen. Arbeitsschritte waren die Klassierung und Metallabtrennung zur Gewinnung von Fe- und NE-Fractionen in den einzelnen Kornklassen sowie eine anschließende Quantifizierung und Bewertung der erzeugten metallischen und mineralischen Produkte. Die erzeugten NE-Metallfraktionen wurden durch das IMU der Universität Duisburg-Essen metallurgisch untersucht.

3.2.1 Mechanische Aufbereitung

Die mechanische Aufbereitung umfasste eine Siebklassierung in sechs Kornklassen, wovon die drei Fraktionen zwischen 4 und 80 mm (4-10 mm, 10-30 mm und 30-80 mm) der technischen Metallseparation zugeführt wurden. Die Siebklassierung und die Metallseparation aus der Trockenschlacke erfolgten ohne vorherige Behandlung oder Alterung, wenige Tage nach der Entnahme aus dem MHKW. Die Nassschlacke wurde nach zwölfwöchiger Lagerung aufbereitet. Die einzelnen Schritte der mechanischen Aufbereitung werden im Folgenden näher beschrieben.

Die Siebklassierung erfolgte im ersten Schritt mittels eines treppenstufig angeordneten Kreisschwing-siebs, zunächst bei 30 mm und anschließend bei 80 mm. Im zweiten Schritt wurde die Siebklassierung des Materials < 30 mm absteigend bei den Korngrößen 10, 4 und 2 mm mittels Spannwellensieb durchgeführt. In Abbildung 3-9 sind die eingesetzten Siebmaschinen dargestellt. Die während der Versuche eingestellten Parameter sind in Anhang 2: wiedergegeben.

Abbildung 3-9: Kreisschwingsieb IFE Aufbereitungstechnik GmbH: Seitenansicht (links) und treppenstufige Anordnung der Siebeläge (Mitte), Spannwellensieb Hein Lehmann GmbH (rechts).



Quelle: Eigene Aufnahmen

Im Anschluss an die Siebklassierung wurden jeweils Einzelproben der Kornklassen 4-10 mm, 10-30 mm und 30-80 mm nach LAGA PN 2/78 K und LAGA PN 98 entnommen und der Metallseparation zugeführt. Die Metallseparation zur Abtrennung von Fe- und NE-Metallen wurde mehrstufig durchgeführt. Eingesetzt wurden dazu folgende Aggregate der Fa. Steinert Elektromagnetbau GmbH, in der angegebenen Reihenfolge:

- ▶ Überbandmagnetscheider (ÜMS)
- ▶ Trommelmagnetscheider (TMS)
- ▶ Wirbelstromscheider (WSS)

Die Aufgabe erfolgte manuell auf ein Förderband. Der aushebende Überbandmagnetscheider trennte die Fraktion Fe-Vorkonzentrat (Wertstoff) ab. Daraufhin erfolgte die Übergabe auf ein Steigband, mit dem der Trommelmagnetscheider zur Abtrennung der Fraktion Fe-Verbund beschickt wurde. Mit diesem wurden die verbliebenen magnetischen Bestandteile abgetrennt, um die Funktion des nachgeschalteten Wirbelstromscheiders zu gewährleisten. Der verbliebene Stoffstrom gelangte über ein För-

derband auf ein weiteres Steigband und von dort auf eine Vibrorinne. Die Vibrorinne wurde als Dosieraggregat für den Wirbelstromscheider verwendet. Mit diesem wurde die Fraktion NE-Vorkonzentrat (Wertstoff) von der Fraktion Mineralik separiert. In Abbildung 3-10 ist ein Fließbild der Aufbereitungskette dargestellt. Tabelle 3-2 zeigt eine Übersicht über die Einstellungen der Aggregate in Abhängigkeit der behandelten Kornklasse.

Abbildung 3-10: Aufbereitungskette zur Metallseparation im Technikum des I.A.R. an der RWTH Aachen

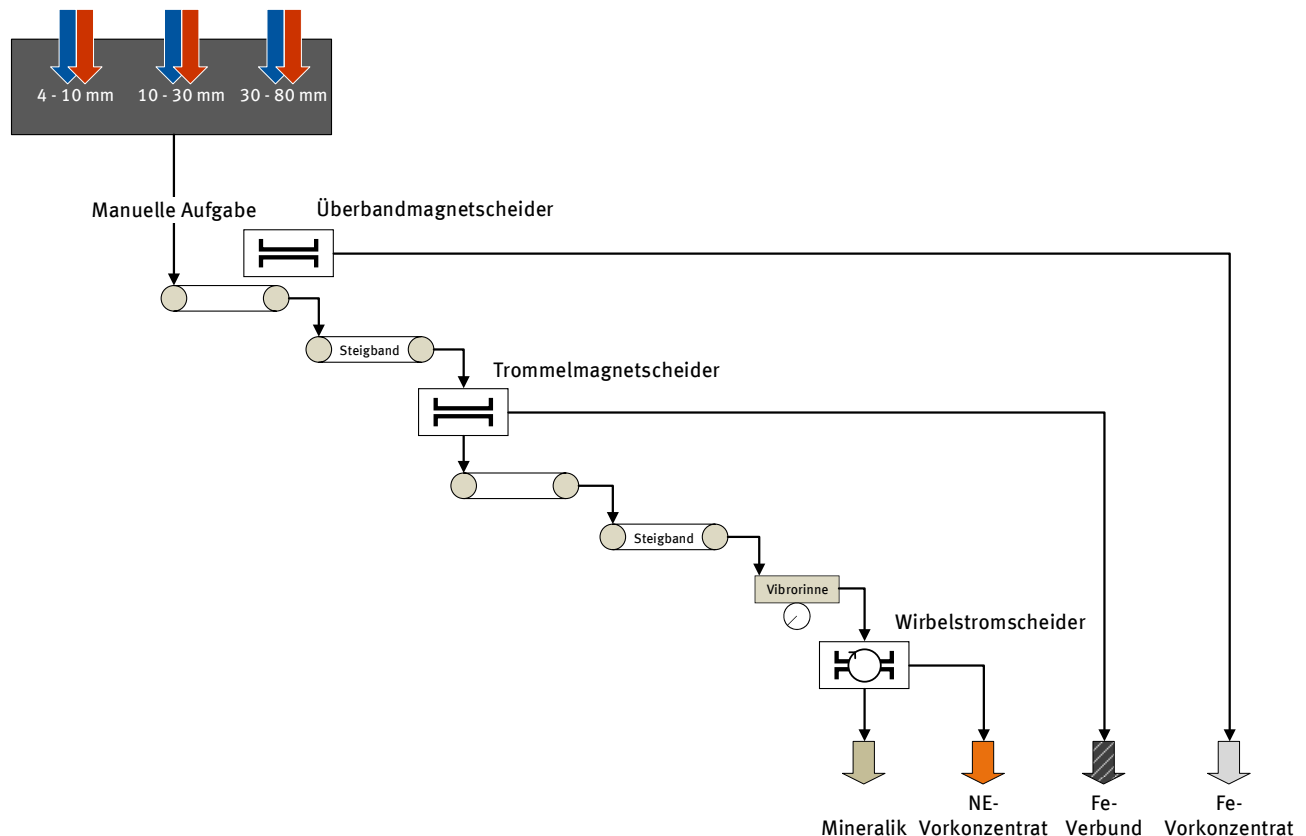


Tabelle 3-2: Einstellungen der Metallabscheider im Technikum des I.A.R., in Abhängigkeit der Kornklassen (Prinzipiskizzen zur Erläuterung finden sich Anhang 2:)

Kornfraktion	4-10 mm	10-30 mm	30-80 mm
Überbandmagnetscheider (ÜMS)			
Anordnung	Queraustrag		
Arbeitsabstand über Förderband	110 mm	150 mm	150 mm
Trommelmagnetscheider (TMS)			
Trommeldrehzahl	31 U/min		
Wirbelstromscheider (WSS)			
Bandgeschwindigkeit	32,4 Hz		
Polrad	87 Hz		
Scheiteleinstellung:			
Winkel	0 °	0 °	0 °
Abstand zur Kopftrommel	300 mm	315 mm	330 mm
Höhe vom Förderband	480 mm	510 mm	480 mm

Die bei der Metallabscheidung erzeugten Produkte haben unterschiedliche Eigenschaften, die in Tabelle 3-3 skizziert sind. Diese Charakteristika sind typisch für die Schlackeaufbereitung mit den verwendeten Apparaten.

Tabelle 3-3: Typische Eigenschaften der Produkte aus der Metallseparation

Produkt	Eigenschaft
Produkt ÜMS: Fe-Vorkonzentrat	Partikel mit überwiegend magnetisierbarem Anteil, die mittels Magnetscheider aushebend sortiert werden können. Fe-Anteil > 80 Ma-%.
Produkt TMS: Fe-Verbund	Partikel, deren überwiegender Anteil (> 75 Ma.-%) nicht magnetisierbar ist. Sortierbar mittels abwerfendem Magnetscheider. Magnetisierbarer Anteil ca. 10 Ma.-%. Nicht vermarktbar.
Produkt WSS: NE-Vorkonzentrat	Partikel, die hinsichtlich Form und Leitfähigkeit grundsätzlich mittels Wirbelstromscheider sortierbar sind.
Mineralik	Mineralische Restfraktion.

Zur Bewertung Aufbereitungserfolgs wurden die Kennzahlen Massen- und Wertstoffausbringen sowie Wertstoffinhalt (siehe Abbildung 3-2) bestimmt. Für die Ermittlung dieser Kennzahlen wurden die Produkte der Metallabscheidung manuell sortiert. Dabei wurden mineralische Bestandteile und Agglomerate vom freiliegenden Metall getrennt. Als frei liegend werden Partikel ohne und mit Anhaftungen betrachtet, als deren Hauptkomponente optisch eindeutig Metall identifizierbar ist. Bei diesem Vorgehen ist ein gewisser Metallverlust nicht zu vermeiden, da Metallbestandteile und Partikel zum Teil in einer mineralischen Matrix, entstanden durch Sinterung in der Feuerung oder durch hydraulische Abbindereaktionen (Nassschlacke), eingebettet sind und damit bei der manuellen Sortierung nicht erfasst werden können.

3.2.2 Metallurgische Untersuchungen

Zur weiteren Beurteilung der erzeugten NE-Vorkonzentrate wurden diese, vom Institut für Metallurgie und Umformtechnik IMU der Universität Duisburg-Essen, durch Umschmelzen metallurgisch untersucht. Die Laborproben für diese Untersuchungen wurden nach LAGA PN 98 erzeugt.

Im Vorfeld der metallurgischen Untersuchungen wurden die Konditionierungsschritte Sortierung, Brechen und Dichtentrennung durchgeführt. Die manuelle Sortierung in drei Fraktionen erfolgte nach folgenden optischen Kriterien:

- ▶ Weiß (Ziel: Aluminium)
- ▶ Rot/Gelb (Ziel: Kupfer/Messing)
- ▶ Störstoffe (Unverbranntes, Eisenbasis, Keramik)

Zur Reduzierung von Schlackeanhaftungen wurden die Fraktionen „Weiß“ und „Rot/Gelb“ anschließend in einem Backenbrecher konditioniert. In diesem Verfahrensschritt werden die metallischen Partikel nicht zerkleinert, sondern nur verformt, während die spröden Schlackeanhaftungen abplatzen und so von den Metallen getrennt werden können. Durch eine anschließende Siebung ist eine einfache Trennung der Metallpartikel vom mineralischen Rest möglich. Die auf diese Art von der Mineralik befreiten Fraktionen „Weiß“ und „Rot/Gelb“ wurden mittels Natrium-Polywolframat (Dichte 3 g cm^{-3}) durch Schwimm-Sink-Trennung in die Fraktionen "leicht" ($<3 \text{ g cm}^{-3}$) und "schwer" ($<3 \text{ g cm}^{-3}$) getrennt. Diese beiden Fraktionen bildeten das Ausgangsmaterial für die Umschmelzversuche.

Die Fraktion "leicht" wurde in einem Ton-Graphit Tiegel unter Luftatmosphäre in einem Hochfrequenz-Induktionsofen umgeschmolzen. Da insbesondere kleine Aluminiumpartikel nicht dazu neigen, eine geschlossene Schmelze zu bilden, war für diese Versuche der Einsatz eines Schmelzsalzes, wie es auch in der Aluminiumindustrie eingesetzt wird, notwendig. Das Schmelzsalz bedeckt einerseits die

Aluminiumpartikel, um sie vor Sauerstoff zu schützen und löst andererseits bereits entstandene Metalloxide auf.

Das Gemisch aus flüssigem Aluminium, dem Schmelzsatz und den darin gelösten Oxiden wurde in Kupferkokillen abgegossen, um eine rasche Erstarrung zu gewährleisten. Aufgrund von noch immer vorhandenen Schlackebestandteilen, die im Schmelzsatz gelöst wurden, stieg die Viskosität des Schmelzsatzes jedoch soweit an, dass sich nicht immer ein homogener Regulus bilden konnte. Daher wurden die Produkte aus allen Umschmelzversuchen der Fraktion „leicht“ gebrochen und die metallische Phase erneut umgeschmolzen. Da die mineralischen Fremdstoffe hierdurch fast vollständig entfernt wurden, konnte beim zweiten Umschmelzvorgang ein homogener, geschlossener Regulus erzeugt werden. Dieser wurde mittels Funken-Emissions-Spektrometer auf seine elementare Zusammensetzung hin untersucht. Die Spektrometeranalysen wurden dreifach wiederholt.

Die Fraktion „schwer“ wurde ebenfalls in einem Ton-Graphit Tiegel unter Luftatmosphäre in einem Hochfrequenz-Induktionsofen unter Zugabe von Schmelzsatz, zur Aufnahme der Oxide, umgeschmolzen. Die zugegebene Menge entsprach 10 Ma.-% des metallischen Einsatzmaterials. Die Schmelze wurde in die bereits für die leichte Fraktion eingesetzten Kupferkokillen abgegossen. Die schnelle Abkühlung ist nach den Erfahrungen des IMU bei schweren Fraktionen besonders wichtig, da die in diesen Fraktionen enthaltenen Bleianteile zur Diffusion neigen, sodass im Verlauf der Erstarrung Bereiche mit unterschiedlichen Bleigehalten entstehen. Nach Abkühlung der Reguli wurden diese mechanisch von der Schlackephase, die aus dem Schmelzsatz und den darin gelösten Oxiden besteht, befreit und ebenfalls mit dem Funken-Emissionsspektrometer analysiert.

Zur Beurteilung der Analysen wurden Massenbilanzen der Umschmelzversuche erstellt. Die Inputmenge an Metall und Schmelzsatz wurden dabei zu 100 Ma.-% gesetzt. Durch die Bildung der Schlacke ergaben sich Werte über 100%, da das Schmelzsatz während des Schmelzprozesses Oxide aufnimmt, die sich aus den metallischen Fraktionen bilden.

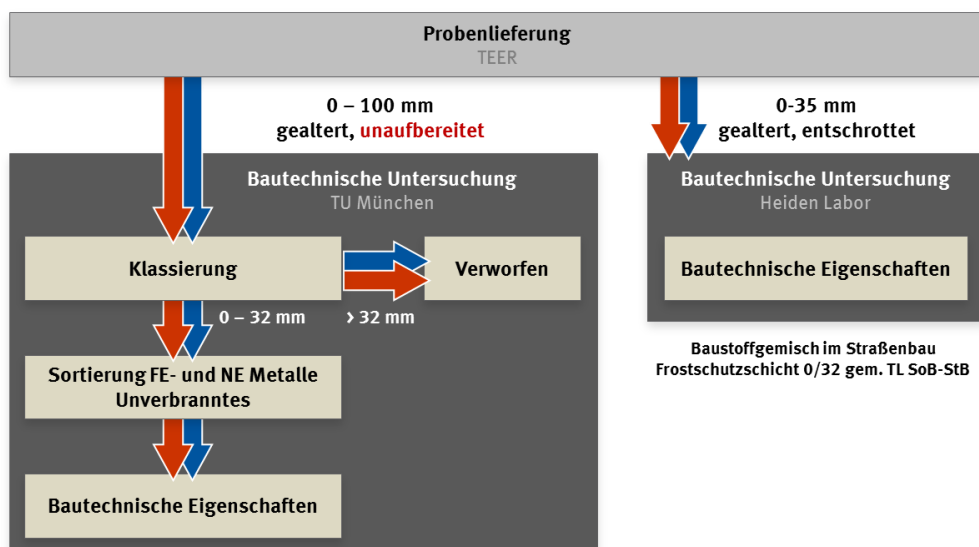
3.3 Umweltverträglichkeit und bautechnische Untersuchungen

Zur grundsätzlich angestrebten Nutzung der Restmineralik als Baustoff müssen neben den Grenzwerten hinsichtlich der Umweltverträglichkeit, wie sie beispielsweise in der LAGA M20 oder im "Verwertererlass" für Nordrhein-Westfalen aus dem Jahr 2001 festgelegt sind, auch bautechnische Anforderungen erfüllt werden. Art und Umfang der bautechnischen Anforderungen können in materialspezifische und gemischspezifische Anforderungen unterteilt werden und werden durch den jeweiligen Verwendungszweck der Schlacke bestimmt. Folgende bautechnischen Eigenschaften sind zu betrachten:

- ▶ Stoffliche Zusammensetzung
- ▶ Kornzusammensetzung/Gehalt Feinanteile
- ▶ Kornform
- ▶ Widerstand gegen Zertrümmerung
- ▶ Frost-Tau-Widerstand
- ▶ Kornrohdichte
- ▶ Wasseraufnahme
- ▶ Schüttdichte
- ▶ Proctorversuch
- ▶ Zertrümmerungsversuch/Wasserdurchlässigkeit
- ▶ Tragverhalten (CBR-Wert)
- ▶ Raumbeständigkeit
- ▶ Frosthebeversuch

Zum Vergleich der Umweltverträglichkeit von Nass- und Trockenschlacke wurden Laborproben nach LAGA PN 98 genommen. Die Probenahme erfolgte aus der gleichen Grundgesamtheit. Die Nassschlacke wurde in einem Haufwerk in einer Halle mit regelmäßigen Umsetzen (siehe Kapitel 3.1) und die Trockenschlacke wurde in einem Big Bag ohne Umsetzung gelagert. Der Fokus der Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit der Restmineralik lag auf den Eluatuntersuchungen nach DEV S4.

Abbildung 3-11: Übersicht der gelieferten Proben und deren Aufbereitung



Im Rahmen des Projektes wurden die nass und trocken gewonnen Schlacken von zwei Laboren – dem Centrum Baustoffe und Materialprüfung cbm der TU München sowie dem Heiden Labor für Baustoff- und Umweltprüfung GmbH – untersucht. Die Auf- bzw. Vorbereitung der Schlacken war unterschiedlich. Die Schlacken, die an der TU München untersucht wurden, wurden als gealterte, unaufbereitete Proben im Kornspektrum 0-100 mm angeliefert und vom Labor aufbereitet (Klassierung: 0-32 mm, Sortierung). Dem Heiden Labor wurde ebenfalls bereits gealterte Schlacke, allerdings im Kornspektrum 0-35 mm, zur Verfügung gestellt, die bereits entschrottet war.

Tabelle 3-4: Materialspezifische Untersuchungen und deren Anforderungen

Untersuchung	Anforderungen	TU München	Heiden Labor
Stoffliche Zusammensetzung	Metalle 0-5 M.-% Unverbranntes ≤ 0,5 M.-%	TP Gestein-StB Teil 3.1.4	DIN EN 932-3
Kornrohichte	2,2-2,7 Mg/m³	DIN EN 1097-6	
Wasseraufnahme		DIN EN 1097-6	
Schüttdichte		DIN EN 1097-3	
Kornform TUM: 4-32 mm Heiden Labor: 8-12 mm	Kornformkennzahl SI ≤ 50 Ma.-%	DIN EN 933-4	
Widerstand gegen Zertrümmerung	Schlagzertrümmerungswert ≤ 40 M.-% Los-Angeles-Verfahren ≤ 45 M.-%	DIN EN 1097-2 Schlagversuch	DIN EN 1097-2 L-A-Verfahren
Frost-Tau-Widerstand	Anteil < 0,063 mm: ≤ 2 Ma.-% Summe Anteil < 0,063 mm: ≤ 9 Ma.-%	TP Gestein-StB Teil 6.3.2	
Mineralogische Untersuchung	Calcit-Intensität ≥ 140 Counts Anhydrit-Intensität ≤ 40 Counts Verhältnis Calcit und Anhydrit ≥ 3	TP Gestein-StB Teil 6.7.7	

¹DIN EN 13242

In Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 sind die untersuchten bautechnischen Eigenschaften im Überblick zusammengestellt. Diese ergaben sich größtenteils aus den Technischen Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau und den Technischen Lieferbedingungen für Baustoffgemische (TL Gestein) und für Böden zur Herstellung von Schichten ohne Bindemittel im Straßenbau (TL SoB-StB)..

Tabelle 3-5: Gemischspezifische Untersuchungen und Anforderungen

Untersuchung	Anforderungen	TU München	Heiden Labor
Korngrößenverteilung Gehalt Feinanteile	Anteil < 0,063 mm	DIN EN 933-1	
	Anteil < 2 mm		
	Anteil < 16 mm		
	Anteil < 31,5 mm		
	Anteil < 45 mm		
Frost-Tau-Widerstand Kornklasse 0-32 mm	Feinanteil Befrostung	DIN EN 1367-1	
	Feinanteil gesamt		
	Feinanteil entspricht < 0,063 mm		
Frosthebeversuch	max. Frosthebung 15 mm Frosthebungsgeschw. max. 1 mm/d Kornklasse 0-22,4 mm	TP BF-StB Teil FHV (Entwurf)	
Proctorversuch	Proctordichte nach M HMVA 1,5-1,9 g/cm ³ Optimaler Wassergehalt 11-19 %	DIN EN 13286-2	
Tragverhalten (CBR-Wert)	CBR Wert 19-42 % 4h Wasserlagerung	DIN EN 13286-47	
Zertrümmerungsversuch	5 Gehalt an Feinanteilen max. 7,0 %	DBS 918 062	
Wasserdurchlässigkeit	Wasserdurchlässigkeit	DIN EN 933-1 bzw. DIN 18130 Teil 1-ZY-ES-ST	
Raumbeständigkeit	Hebung nach 30 Tagen	TP Gestein-StB Teil 6.7.7	M HMVA
	Hebung nach 120 Tagen		

¹ DIN EN 13242² DIN EN 13285³ ZTV E-StB⁴ ÖNORM B4811⁵ DBS 918062

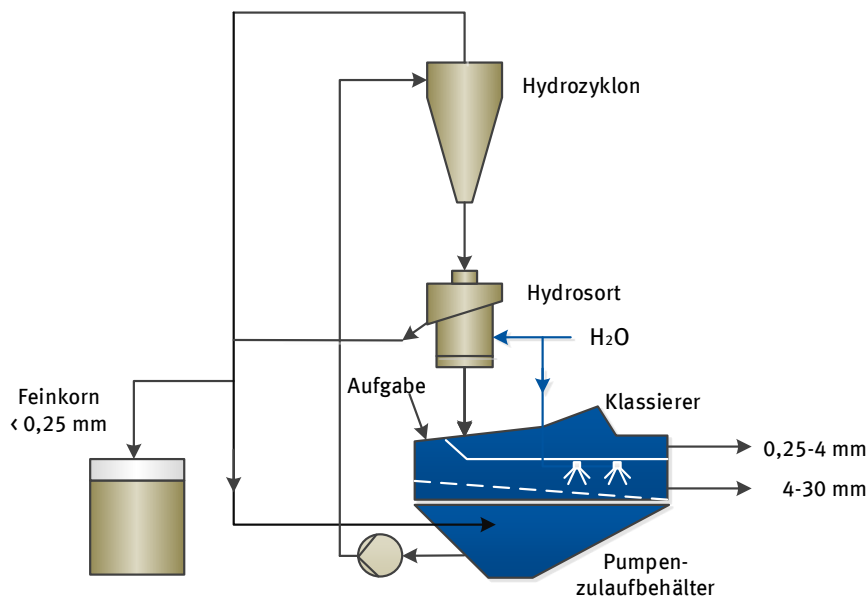
3.4 Nassmechanische Aufbereitung der Fraktion < 30 mm

Ziel dieses Arbeitspakets war die Untersuchung einer weitergehenden nassmechanischen Aufbereitung der Feinfraktionen < 4 mm. Zum Vergleich wurde auch die Kornfraktion zwischen 4 und 30 mm auf diese Weise behandelt. Nach der nassmechanischen Aufbereitung erfolgte eine klassische trockene Metallabtrennung. Es wurden das Masseausbringen sowie das Eluatverhalten der Restmineralik untersucht.

Für die nassmechanische Aufbereitung wurden aus der Nass- und Trockenschlacke trockenmechanisch jeweils eine Fraktion < 30 mm abgetrennt. Die Nassklassierung wurde im Technikum der Fa. Schauenburg MAB Anlagenbau GmbH durchgeführt. Abbildung 3-12 zeigt das Schema des Versuchstands. Nach der Aufgabe wurde die Schlacke < 30 mm bei Wasserzugabe mittels eines Klassiersiebs bei 4 mm getrennt. Die Frischwasserzufuhr betrug etwa 3-4 m³/h. Der Siebunterlauf < 4 mm wurde mittels einer Pumpe einem Hydrozyklon zugeführt. Dort erfolgte die Separation auf Grund der tangentialen Strömungsgeschwindigkeit. Der Trennschnitt d₅₀ des verwendeten Zyklons betrug etwa 60 µm. Das abgeschiedene Grobgut (Zyklonunterlauf) mit der Körnung 60 µm bis 4 mm wurde in einem Aufstromklassierer (Hydrosort) behandelt. Der Aufstromklassierer trennt auf Grund von Kornform und Dichte und wäscht Verunreinigungen und Leichtstoffe aus. Der Trennschnitt des Aufstromklassierers betrug 250 µm. Das gewaschene Grobgut 0,25-4 mm wurde anschließend auf einem Sieb entwässert. Als Ergebnis der Nassklassierung wurden drei Kornklassen (< 0,25 mm, 0,25-4 mm sowie 4-30 mm)

erzeugt. Die Feinfraktion < 0,25 mm wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen nicht mehr betrachtet.

Abbildung 3-12: Versuchsstand der Schauenburg MAB Anlagenbau GmbH zur nassmechanischen Schlackenaufbereitung und -fraktionierung



Quelle: (Schauenburg Anlagenbau GmbH), verändert

Im Anschluss an die Nassklassierung wurde eine Metallabscheidung aus den Fraktionen 0,25-4 mm und 4-30 mm im Technikum der Fa. Steinert Magnetbau GmbH durchgeführt. Die Fe-Abscheidung wurde durch einen Überband- und einen Trommelmagnetscheider realisiert. Im Anschluss erfolgte die NE-Abscheidung mittels Wirbelstromabscheider.

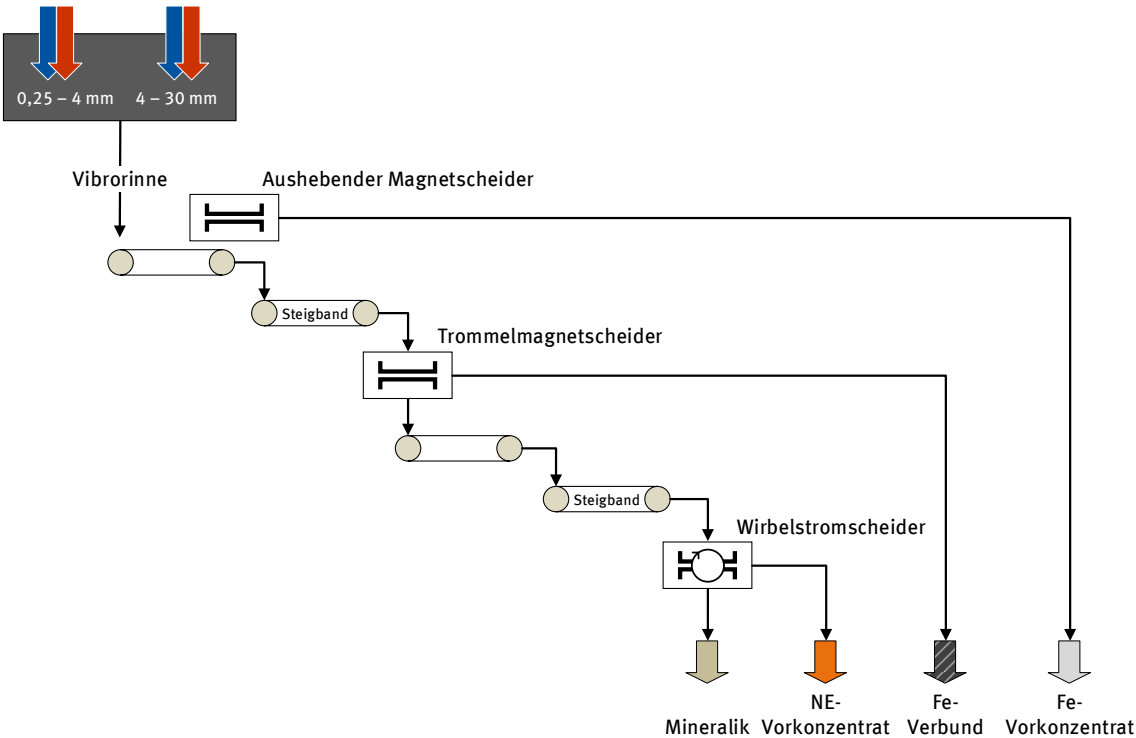
Tabelle 3-6: Apparatteeinstellung zur Metallseparierung aus den nassmechanisch erzeugten Schlackefraktionen, in Abhängigkeit der Korngröße (erläuternde Prinzipskizzen enthält Anhang 3)

	0,25-4 mm	4-30 mm
Aushebende Permanentmagnettrommel (MTP Q)		
Anordnung	Quer zum Förderband	
Arbeitsabstand Magnetrolle-Zuführrinne	180 mm	180 mm
Wirbelstromscheider (WSS)		
Bandgeschwindigkeit	1,5 m/s	
Winkel des exzentrisch gelagerten Poltrommelsystem	30 °	
Scheiteleinstellung: Abstand zur Kopftrommel	175 mm	235 mm

Die Aufgabe des Materials erfolgte über eine Vibrorinne auf ein Förderband. Im Technikum der Fa. Steinert sind alle Aggregate mittels Förderbändern verbunden, sodass die Zu- und Abführung des Sortierguts automatisch erfolgte. Ein aushebender Permanentmagnetscheider trennte die Fraktion Fe-Vorkonzentrat ab, im Anschluss separierte eine Magnetbandrolle die Fraktion Fe-Verbund. Der restliche Stoffstrom gelangte zur NE-Abscheidung mittels Wirbelstromscheider mit exzentrischem Poltrommelsystem. In Abbildung 3-13 ist ein Fließbild der Aufbereitungskette zur mehrstufigen Metallabtrennung dargestellt. Tabelle 3-6 zeigt eine Übersicht der gewählten Apparatteeinstellungen, in Abhängigkeit der eingesetzten Kornklasse.

Die Bewertung der Versuche erfolgte anhand des Masseausbringens und einer optischen Begutachtung der Produkte. Das Wertstoffausbringen konnte im Rahmen der verfügbaren Projektressourcen nicht bestimmt werden. Als weiteres Bewertungskriterium dienen Eluatanalysen der Restmineralik.

Abbildung 3-13: Aufbereitungskette zur Metallseparation aus den nassmechanisch gewonnenen Fraktionen



3.5 Metallextraktion aus der Feinfraktion < 4 mm

Als weitergehende Methoden zur Behandlung der Feinfraktion < 4 mm wurden im Rahmen des Projektes nasschemische (Fraunhofer IWKS) und biologische Aufbereitungsmethoden (IAM Universität Gießen und B.R.A.I.N. AG) im Labormaßstab auf ihre grundsätzliche Anwendbarkeit zur Metallextraktion aus MV-Schlacken geprüft. Zunächst wurden die verwendeten Proben aus den entsprechenden Feinfraktionen der trockenen und nassen Schlacke entnommen und charakterisiert.

3.5.1 Materialcharakterisierung und Konditionierung

Ziel der Materialcharakterisierung war es, die Bestandteile in den Feinfraktionen der Schlacken zu quantifizieren und mögliche Unterschiede in der Zusammensetzung von Nass- und Trockenschlacke zu ermitteln. Nur auf Basis dieser Informationen war die Beurteilung der anschließend durchgeführten chemischen und biologischen Extraktionsexperimente möglich.

Tabelle 3-7. Untersuchungsprogramm für die Feinfraktion < 4 mm, Analysengeräte und Normen

Parameter	Analysengerät	Norm
pH-Wert	Karl-Fischer-Titration	DIN EN 14346:2007-3
Partikelgrößenverteilung	Retsch, Camsizer	ISO 13322-1:2014-05
Elementargehalte	Elmer, Optima 8300 ICP-OES Spectrometer	DIN EN 13657:2003-1
Oberflächenstruktur und deren chemische Zusammensetzung	Panalytical, Empyrean Röntgendiffraktometer	

Die Effizienz eines Extraktionsvorgangs wird durch die für den chemischen oder biologischen Angriff zur Verfügung stehende Oberfläche und somit durch die Korngröße des Feststoffes beeinflusst. Um diesen Einfluss bei der Schlackebehandlung zu bestimmen, wurden Schlackenproben der Feinfraktion < 4 mm mechanisch zerkleinert. Dies erfolgte in einer Planetenkugelmühle des Typs „Fritsch Pulverisette 6“ mittels sogenannter hochenergetischer Mahlung. Bei allen Versuchen wurden die gleichen Einstellungen der Planetenkugelmühle zur Probenvorbereitung verwendet (vgl. Anhang 4).

Zur Charakterisierung der der Schlacken-Feinfraktion < 4 mm wurden pH-Wert, Partikelgrößenverteilung, Zusammensetzung mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) angewendet. Tabelle 3-7 gibt eine Übersicht der genutzten Methoden, der verwendeten Bestimmungsverfahren sowie der zugehörigen Vorschriften. Die folgenden Kornfraktionen aus der Nass- und Trockenschlacke wurden untersucht:

- ▶ Kornfraktion 0-2 mm
- ▶ Kornfraktion 2-4 mm
- ▶ Kornfraktion 0-2 mm (nach Konditionierung durch hochenergetische Mahlung)
- ▶ Kornfraktion 2-4 mm (nach Konditionierung durch hochenergetische Mahlung)

3.5.2 Chemische Behandlung

Ziel der Untersuchungen, die vom Fraunhofer Institut IWKS angestellt wurden, war die Beurteilung des Potenzials chemischer Extraktionsverfahren zur Metallrückgewinnung aus Schlacken und gleichzeitig die Bereitstellung einer Referenz (Benchmark) für die biologischen Aufbereitungsverfahren, die ebenfalls untersucht wurden (vgl. Kapitel 3.5.3). Alle Untersuchungen wurden im Labormaßstab durchgeführt. Neben der Wirksamkeit der Extraktionsmittel wurden auch die Extraktionsmethoden variiert und verglichen. Zentraler Punkt der Untersuchungen war der Vergleich zwischen Nass- und Trockenschlacke.

Die Extraktionsversuche erfolgten in Batchansätzen. Die Proben wurden im Verhältnis 5:1 von Extraktionsmittel zu Schlacke unter Rühren bei unterschiedlichen Verweilzeiten behandelt. Zur Vereinfachung des Prozederes wurde jeweils eine größere Suspensionsmenge vorgelegt und zu bestimmten Zeitpunkten eine Probe der gebildeten Lösung entnommen und diese mittels ICP-OES analysiert. Die folgenden Verweilzeiten wurden betrachtet:

- ▶ 5 min
- ▶ 10 min
- ▶ 60 min
- ▶ 5,5 h
- ▶ 24 h

Zunächst erfolgte ein Screening des Potenzials unterschiedlicher Extraktionsmittel. Hierzu wurden die Extraktionsmittel zur Abschätzung des grundsätzlichen Extraktionspotenzials zunächst mit hoher Konzentration verwendet. Drei Säuren und eine Base wurden erprobt:

- ▶ 5,5M Salzsäure
- ▶ 6M Salpetersäure
- ▶ 6,6M Schwefelsäure
- ▶ 6M Wasserstoffperoxid (Base)

Auf Basis der Ergebnisse dieser Versuche wurden im weiteren Verlauf die vielversprechendsten Extraktionsmittel bei geringeren und damit für den Praxiseinsatz relevanteren Konzentration getestet.

Neben den eingangs angewandten Batchversuchen kamen im Verlauf der Untersuchungen weitere Extraktionsmethoden zum Einsatz. Damit sollten erste Befunde zur grundsätzlichen Funktionalität der einzelnen Verfahren ermittelt werden. Es wurden zwei alternative Extraktionsmethoden, ebenfalls im Labormaßstab, untersucht:

- ▶ Extraktion mit Soxhlet-Aufsatz (90 °C)
- ▶ Ultraschallextraktion (65 °C)

Bei der Soxhlet-Extraktion wird eine definierte Menge einer getrockneten festen Probe in eine Extraktionshülse gefüllt. In einem Rundkolben befinden sich ca. 200 ml eines Extraktionsmittels, welches bis zum Sieden erhitzt wird. Der Dampf steigt auf und kondensiert am Rückflusskühler. Das kondensierte Extraktionsmittel tropft auf die Probe in der Hülse, extrahiert lösliche Moleküle und läuft zurück in den Kolben. Im Idealfall verdampft lediglich das Extraktionsmittel und die Probe kommt kontinuierlich mit frischem Extraktionsmittel in Kontakt.

Eine Alternative zum Soxhlet-Verfahren ist die Ultraschallextraktion. Starke Ultraschallwellen werden dabei in ein flüssiges Medium eingetragen. In der Flüssigkeit entstehen kleine Blasen, die anwachsen bis sie keine Energie mehr absorbieren können und anschließend implodieren. In der Flüssigkeit enthaltene Partikel werden dabei auf Submikrongröße zerkleinert. Dadurch entsteht eine vergrößerte Oberfläche, die eine bessere Extraktionsfähigkeit bedingt.

3.5.3 Biologische Behandlung

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden zwei unterschiedliche biologische Ansätze zur Metallextraktion aus den Schlacken untersucht – Bioleaching und Biologische Flotationstechniken. Die beiden Ansätze unterscheiden sich grundlegend. Beim Bioleaching werden Metalle durch mikrobielle Stoffwechselvorgänge in Lösung gebracht und müssen anschließend aus der flüssigen Phase abgetrennt werden. Die Bioflotation basiert auf der Adsorption von Mikroorganismen an Partikeln in einer Suspension. Durch die Adsorption ändern sich die physikochemischen Eigenschaften und erlauben dadurch eine Abtrennung aus der Flüssigkeit aufgrund unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften.

3.5.3.1 Bioleaching

Die Untersuchungen zum Bioleaching fanden am Institut für Angewandte Mikrobiologie der Universität Gießen statt. Es wurden jeweils zwei Einzelproben der Kornfraktionen 0-2 und 2-4 mm der Trokenschlacke für die Untersuchungen herangezogen. Darüber hinaus wurden zum Vergleich hochenergetisch gemahlene Proben betrachtet (vgl. Kapitel 3.5.1):

- ▶ Kornfraktion 0-2 mm
- ▶ Kornfraktion 2-4 mm
- ▶ Kornfraktion 0-2 mm, Vorbehandlung: hochenergetische Mahlung
- ▶ Kornfraktion 2-4 mm, Vorbehandlung: hochenergetische Mahlung

Für die Untersuchung wurden 4 verschiedene Mikroorganismen ausgewählt, die laut Literaturangaben bereits erfolgreich beim Bioleaching von Wertstoffen eingesetzt worden sind (Tabelle 3-8). Es handelte sich um zwei chemolithoautotrophe acidophile Eisenoxidierer (*Acidithiobacillus ferrooxidans* DSM 14882 und *Leptospirillum ferrooxidans* DSM 2705), um einen chemolithoautotrophen acidophilen Schwefeloxidierer (*Acidithiobacillus thiooxidans* DSM 11478) und einen acidophilen säureproduzierenden Pilz (*Aspergillus niger* DSM 2182). Zusätzlich wurde die Anreicherung von unbekannten, natürlich auf den Schlacken vorkommenden Organismen getestet.

Zur Kultivierung der Mikroorganismen wurden verschiedene Medien eingesetzt. Für die Stämme *A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans* und *L. ferrooxidans* wurde das Nährmedium DSMZ 882 mit einem pH-Wert von 1,8 verwendet (Schwefelsäurekonzentration 0,25 N) (DSMZ GmbH 2015). Für *A. ferrooxidans* und

L. ferrooxidans wurde als Elektronendonator $1 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ eingesetzt und für *A. thiooxidans* wurden geringe Mengen Schwefel als Elektronendonator hinzugeben. Das Saccharose-Medium diente der Kultivierung des Pilzes *Aspergillus niger* und der Anreicherungen der Mikroorganismen aus den Schlackenproben (Bosshard et al. 1996). Bei den Kontrollversuchen (s.u.) wurde der pH-Wert mit Schwefelsäure (DSMZ 882) bzw. Zitronensäure (Saccharose-Medium) nachreguliert, sodass gleiche pH-Werte wie bei den Kulturen mit Mikroorganismen eingestellt werden konnten, bei denen keine Anpassung des pH-Wertes erfolgte.

Tabelle 3-8: Bioleaching: Verwendete Mikroorganismen und Behandlungsbedingungen

Mikroorganismus		Nährmedium	pH	pH-Wert Regulierung
Art	Name			
Chemolithoautotrophe acidophile Eisenoxidierer	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> (DSM 14882)	DSMZ 882	1,8	Schwefelsäure
Chemolithoautotrophe acidophile Eisenoxidierer	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (DSM 2705)			
Chemolithoautotrophe acidophile Schwefeloxidierer	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> (DSM 11478)			
Kombination	A. ferr. & A. thio.			
Acidophiler säureproduzierender Pilz	<i>Aspergillus niger</i> (DSM 2182)	Saccharose-medium		Zitronensäure
Anreicherungen	Natürlich vorkommende Mikroorganismen			

Im Vorfeld der Untersuchungen zum Bioleaching waren folgende Untersuchungen notwendig:

- Auswirkungen der Zugabe von Schlacke auf das Milieu
- Untersuchung zum Einfluss des Mediums auf die gelösten Metalle

Die Mikroorganismen wurden, wie erläutert, in saurem Milieu (pH-Wert 1,8) kultiviert. Eine Verschiebung des pH-Wertes über 4 führt zu einer Inhibierung der Mikroorganismen. Daher wurden zunächst die Auswirkungen der Zugabe verschiedener Schlackemengen auf den pH-Wert des Mediums mit einer pH-Elektrode, in unterschiedlichen Feststoff-Flüssigkeitsverhältnissen vermessen. Es wurden Verhältnisse von 0,1:100, 1:100 und 10:100 (g Schlacke : ml Medium) eingestellt. Der pH-Wert wurde nach 0,5 und 24 Stunden bestimmt.

Um sicherzustellen, dass keine nennenswerten Mengen an Metallen aus den Nährmedien der Mikroorganismen in die Extraktionsflüssigkeiten eingetragen wurden, erfolgte vorab eine ICP-OES-Analyse der Medien hinsichtlich der enthaltenen Metalle.

Bei allen Bioleachingversuchen wurden die Mikroorganismen in 100 ml Medium mit 1 g Schlacke kultiviert und bei 25 °C auf einem Inkubationsschüttler (100 min^{-1}) inkubiert. Alle Wiederholungen eines Versuches wurden aus der gleichen dicht gewachsenen Vorkultur zehnprozentig angeimpft. Während bei den ersten Versuchen mit *A. thiooxidans* und *A. ferrooxidans* die Schlacken im Medium vorgelegt wurden, erfolgte bei den weiteren Experimenten zunächst die Animpfung der Medien und am nächsten Tag, nachdem die Kulturen angewachsen waren, die Schlackenzugabe. Bei den Versuchen mit *Aspergillus niger* wurden die Schlacken vor der Zugabe sterilisiert, da die Kontrollen des Mediums von *Aspergillus niger* nach Zugabe der Schlacken Wachstum von nicht zugesetzten, offensichtlich natürlich vorhandenen Mikroorganismen zeigten. Es wurden die in Tabelle 3-9 dargestellten Versuche durchgeführt.

Tabelle 3-9: Versuchsplan Bioleaching (grau = durchgeführt, weiß = nicht durchgeführt)

Organismus	Trl 0-2 mm	Trl 2-4 mm	Trll 0-2 mm	Trll 2-4 mm	Trl gemahlen 0-2 mm	Trl gemahlen 2-4 mm
<i>A. ferrooxidans</i>	X	X	X	X	X	X
<i>A. thiooxidans</i>	X	X	X	X	X	X
<i>A. ferrooxidans</i> & <i>A. thiooxidans</i>			X	X		X
<i>L. ferrooxidans</i>				X		
<i>Aspergillus niger</i>	X	X	X	X	X	X
Anreicherung unbekannter MO			X	X		

Um die Konzentrationen der gelösten Metalle im Überstand zu bestimmen, wurden nach Beendigung und zum Teil auch fortlaufend während des Versuches 5 ml des Mediums entnommen und bis zur Analyse bei -20 °C eingefroren. Vor der Analyse wurden die Proben filtriert und anschließend mittels ICP-OES die Konzentrationen der Metalle in der Lösung bestimmt.

Zur Kontrolle wurden parallel zu den Versuchen mit Schlacke und Bakterien auch Kolben angesetzt, die nur die jeweilige Schlacke und das Medium enthielten. Diese Blindversuche dienten dazu, die Aktivität der Bakterien im Vergleich zur chemischen Extraktion durch das schwefelsaure Medium zu bestimmen. Der pH-Wert der Blindansätze wurde mit Schwefelsäure auf einen sauren pH-Wert eingestellt und der pH-Wert während des Versuches immer wieder nachreguliert. Damit sollte der Einfluss der chemischen Extraktion durch die Schwefelsäure bei den Kontrollansätzen und den Experimenten mit Mikroorganismen auf gleichem Niveau gehalten werden.

Um die Extraktionseffizienz für die einzelnen Metalle zu quantifizieren, wurden auch die Rückstände der Versuche analysiert. Zur Bestimmung wurde das Medium filtriert (0,45 µm Filter Filtropur S 0,45, Sarstedt, Nümbrecht) und der Bodensatz auf dem Filter getrocknet. Nach Homogenisierung des Bodensatzes wurde ein Teil mittels Königswasser-Mikrowellenextraktion aufgelöst (Öztan, Düring 2012). Die enthaltenen Metalle wurden mittels ICP-OES analysiert. Die Extraktionseffizienz wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Extraktionseffizienz [\%]} = \frac{\text{Gelöstes Metall Bioleaching} * 100}{(\text{Gelöstes Metall Königswasseraufschluss} + \text{Gelöstes Metall Bioleaching})}$$

Dabei wird vereinfachend angenommen, dass alle Metalle beim Königswasseraufschluss gelöst werden konnten. Die Experimente wurden grundsätzlich als 3-fach Bestimmung durchgeführt. Die Versuche mit *Leptospirillum ferrooxidans* erfolgten in 4-facher Wiederholung. Zur Überprüfung, ob sich Mittelwerte statistisch signifikant unterscheiden wurde ein Doppelter T-Test ($p < 0,05$) durchgeführt.

3.5.3.2 Biologische Flotationstechniken

Die Untersuchungen zur biologischen Flotation erfolgten durch den Projektpartner B.RA.I.N. AG. Es wurden zwei biologische Sortiervverfahren zur Trennung von Partikeln aus einer Feststoffsuspension erprobt:

- Aktive Flotation mittels Begasungszelle
- Passive Flotation durch Eindickung

Trennmerkmal dieser Sortiervverfahren sind die Oberflächeneigenschaften (hydrophob bzw. hydrophil). Zur Sortierung muss das Sortiergut in einer geeigneten Partikelgröße von 80-120 µm vorliegen. Aus diesem Grund wurden bei allen Versuchen jene Proben verwendet, die durch Hochenergiemahlung aufbereitet wurden.

Voruntersuchungen

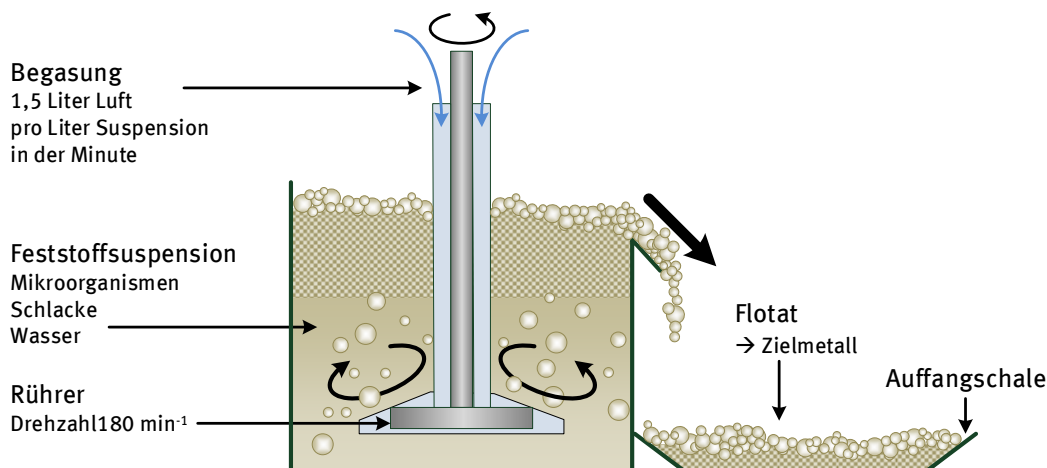
Im Rahmen von Vorversuchen wurden die optimalen Betriebsparameter für die Flotationsuntersuchungen festgelegt. Auf der Basis von ICP-MS-Analysen des Ausgangsmaterials wurden zunächst die Zielmetalle definiert. Dies war für die Auswahl und den optimalen Einsatz der Mikroorganismen notwendig. Dabei konnte auf die Erfahrungen der Fa. B.R.A.I.N. AG aus vergangenen Projekte zur Bioflotation zurückgegriffen werden. Es wurden drei unterschiedliche Mikroorganismenarten ausgewählt, die für die passive und aktive Flotation genutzt wurden.

Des Weiteren wurde im Rahmen der Voruntersuchungen auch die erforderliche Menge an Mikroorganismen für die Flotation festgelegt. Dazu wurden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Zugabemengen an Biomasse durchgeführt. Ziel war die Ausbildung eines stabilen Flotats.

Aktive Flotation in der Begasungszelle

Beim aktiven Flotationsverfahren wird eine gerührte Feststoffsuspension (Fest-Flüssig-Phase) in einer Flotationszelle begast. Das sich bildende Flotat (Schaum) enthält die Metalle, die mit der Schaumphase leicht von der Suspension abgetrennt werden können (Abbildung 3-14).

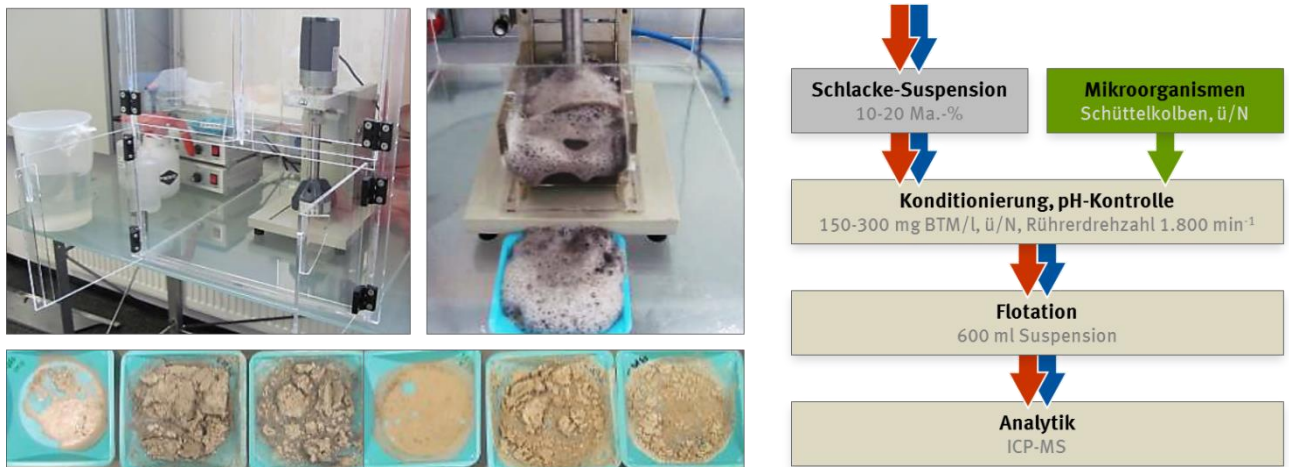
Abbildung 3-14: Versuchsaufbau zur aktiven Flotation



Quelle: (Kawatra o. A.), verändert

Die Untersuchungen der Schlacke erfolgten mit einem Feststoffgehalt von 10-20 Ma.-% in der Suspension. Die Höhe der Trockenmassenkonzentration an Mikroorganismen wurde, wie erläutert, in den Voruntersuchungen festgelegt. Ein pH-Bereich zwischen 4 und 8 wurde angestrebt. Die kultivierten Mikroorganismen wurden der Schlacke vor der Flotation zugesetzt und mit dieser mindestens zwölf Stunden inkubiert. Zur Flotation wurden etwa 600 ml Feststoffsuspension in eine 2 Liter fassende Flotationszelle gefüllt. Die Suspension wurde mit einem Rotor-Stator-System bei 180 Umdrehungen pro Minute, unter Begasung mit 1,5 Liter Luft pro Liter Suspension und Minute, durchmischt. Der sich bildende Schaum wurde unter definierten Bedingungen ausgetragen und getrocknet. Das getrocknete Flotat wurde mittels ICP-MS analysiert. Das methodische Vorgehen bei den Untersuchungen und die verwendeten Apparaturen sind in Abbildung 3-15 dargestellt.

Abbildung 3-15: Methodisches Vorgehen bei der Flotation (rechts), verwendete Apparaturen im Einliter-Maßstab (links oben) und getrocknete Flotate (links unten)

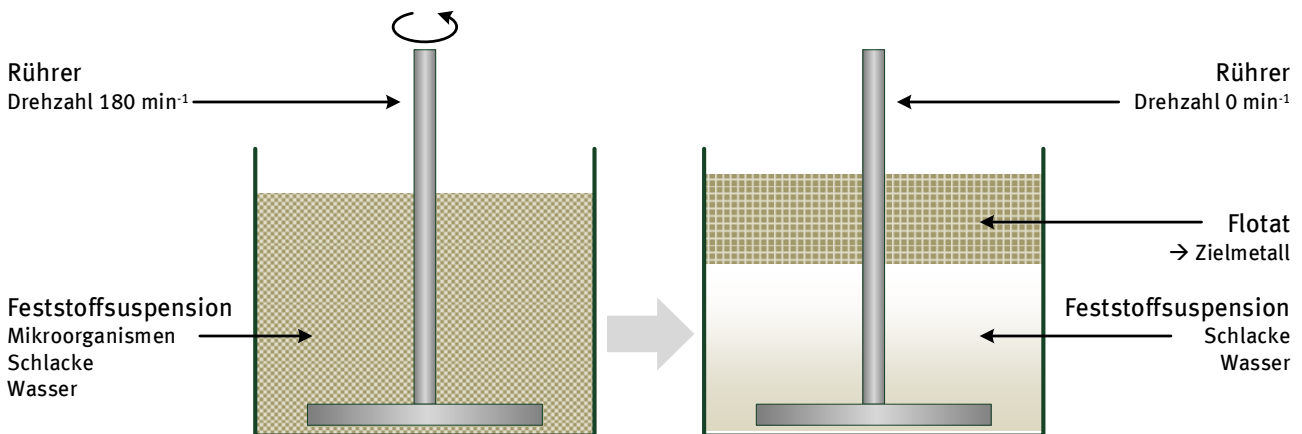


Quelle: Aufnahmen B.R.A.I.N. AG

Passive Flotation im Eindickungsverfahren

Beim Eindickungsverfahren wurden Mikroorganismen und Schlacke in einem Rührgerät (100-120 Umdrehungen pro Minuten) miteinander vermischt. Die Dauer der Inkubation betrug 12-16 Stunden. Anschließend erfolgte eine Ruhephase, die durch einfaches Abschalten des Rührers realisiert wurde. Während dieser Ruhezeit von 30 min bis 3 Stunden bildete sich ein Film aus Feststoffen an der Flüssigkeitsoberfläche (Flotat).

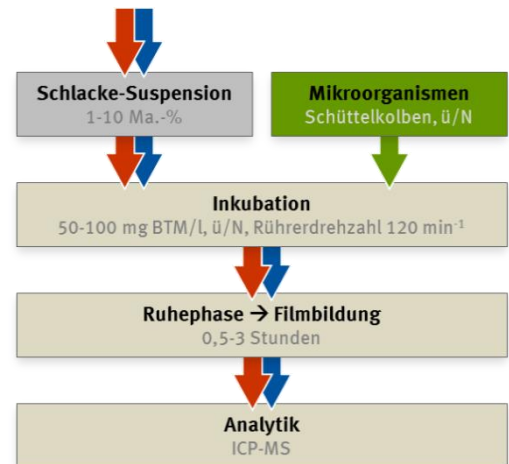
Abbildung 3-16: Versuchsaufbau passive Flotation



Der Versuch wurde mit einem Feststoffgehalt von 1-10 Ma.-% und einer Trockenmassenkonzentration an Mikroorganismen von 50-100 mg/l in einem pH-Bereich von 7 bis 9 durchgeführt. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Flotat von der Flüssigkeitsoberfläche entnommen und getrocknet. Das Prinzip des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 3-16 wiedergegeben, die Versuchsmethodik in Abbildung 3-17 dargestellt.

Die Metallgehalte im Sortierprodukt und den Schlacken wurden mittels ICP-MS bestimmt (ICP-MS iCAP Q, Firma ThermoFischer). Die Feststoffproben wurden hierzu vorher mittels Königswasser-Mikrowellen-Auflösung (Multiwave ECO Anton Paar) in Anlehnung an DIN EN ISO 17294-2 und DIN EN ISO 15587-1 aufgeschlossen und nach Verdünnung mittels ICP-MS vermessen.

Abbildung 3-17: Methodisches Vorgehen bei der Eindickung (rechts), verwendete Apparaturen (links) und Bechergläser mit gebildetem Flotat (Mitte)



Quelle: Aufnahmen B.R.A.I.N. AG

Die Auswertung bzw. Bewertung der Verfahrensansätze erfolgte auf Basis der ermittelten Wertstoffkonzentrationen im Sortierprodukt und des Anreicherungsgrades für ausgewählte Metalle.

4 Ergebnisse und Bewertung

4.1 Schlackenentnahme und Alterung

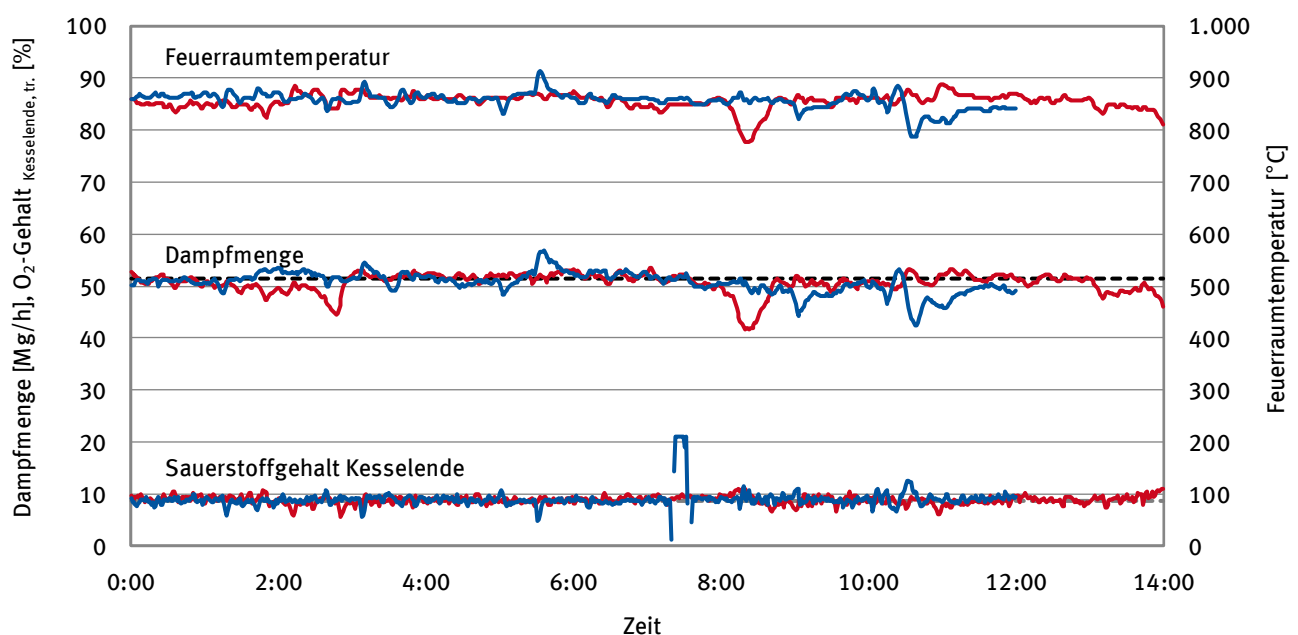
Die Entnahme und Bereitstellung der Schlacke für die Aufbereitungsversuche erfolgte im Februar 2014. Die beiden Schlackefractionen (nass und trocken entnommen) wurden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen (18. und 19.02.2014) an der gleichen Verbrennungslinie des MHKW Mainz gewonnen. Der Stößelentschlacker wurde während des Beprobungszeitraums manuell gesteuert. Die Schlacke wurde versuchsbedingt in kürzeren Abständen ausgetragen, als im Automatikbetrieb üblich.

Die Soll- und Ist-Werte der produzierten Dampfmenge, der Sauerstoffgehalt am Kesselende sowie die Feuerraumtemperaturen wurden kontinuierlich überwacht. Es zeigte sich, dass die Feuerung an beiden Versuchstagen stabil lief. Der Vergleich der Primär- und Sekundärluftvolumenströme ergab für beide Tage nahezu identische Luftmengen. Bei der Entnahme der Trockenschlacke war die Sekundärlufttemperatur um etwa 3 °C höher als bei der Nassentschlackung. Dies hatte jedoch keinen merkbaren Einfluss auf den Betrieb der Feuerung.

Der mittlere Heizwert des homogenisierten Abfalls (vgl. Kapitel 3.1) lag bei der Entnahme der Nassschlacke bei 11,15 MJ/kg und während der Probenahme der Trockenschlacke bei 11,24 MJ/kg. Es ergaben sich durchschnittliche Abfalldurchsätze von 16,63 Mg/h (Nassentschlackung) und von 15,63 Mg/h (Trockenentschlackung).

Unter Berücksichtigung der Inhomogenitäten des Abfallinputs sowie der Limitierungen hinsichtlich einer optimalen Vormischung des Abfalls im Bunker, kann von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Heizwerte und des Abfalldurchsatzes an den beiden Tagen ausgegangen werden. Abbildung 4-1 zeigt den Verlauf der diskutierten Betriebsparameter. Die auftretenden Schwankungen sind moderat und für den Feuerungsbetrieb typisch. Insgesamt belegen die Graphen den stabilen Betrieb der Feuerung während der Probenahmeperioden und die Vergleichbarkeit der Feuerungsbedingungen während der beiden Probenahmetage.

Abbildung 4-1: Soll- (gestrichelte Linien) und Ist-Werte für Dampfmenge, O₂-Gehalt (Kesselende) und Feuerraumtemperatur bei der Nass- (blau) und Trockenentschlackung (rot)



Im Rahmen der Versuchskampagne wurden an beiden Tagen jeweils rund 10 Mg Schlacke gewonnen. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die Mengen und die Zusammensetzung.

Tabelle 4-1: Massenbilanz zur Beprobung der Nass- und Trockenschlacke am MHKW Mainz

				Menge [Mg]	Anteil [Ma.-%]
Nassschlacke	Insgesamt entnommen			9,98	100
	Feinkorn < 100 mm zur Alterung			8,64	86,6
	Überkorn >100 mm	davon	Metalle	0,24	2,4
			Steine	0,08	0,8
			Agglomerate	0,24	2,4
			Unverbranntes	0,042	0,4
	Gesamt		0,60	Σ	6,0
Verworfen in Schlackenbunker			0,74	7,4	
Trockenschlacke	Insgesamt entnommen			10,12	100
	Feinkorn < 100 mm zur direkten Aufbereitung			6,54	64,6
	Überkorn >100 mm	davon	Metalle	0,32	3,2
			Steine	0,089	0,9
			Agglomerate	1,26	12,4
			Unverbranntes	0,016	0,1
	Gesamt		1,68	Σ	16,6
Verworfen in Schlackenbunker			1,9	18,8	

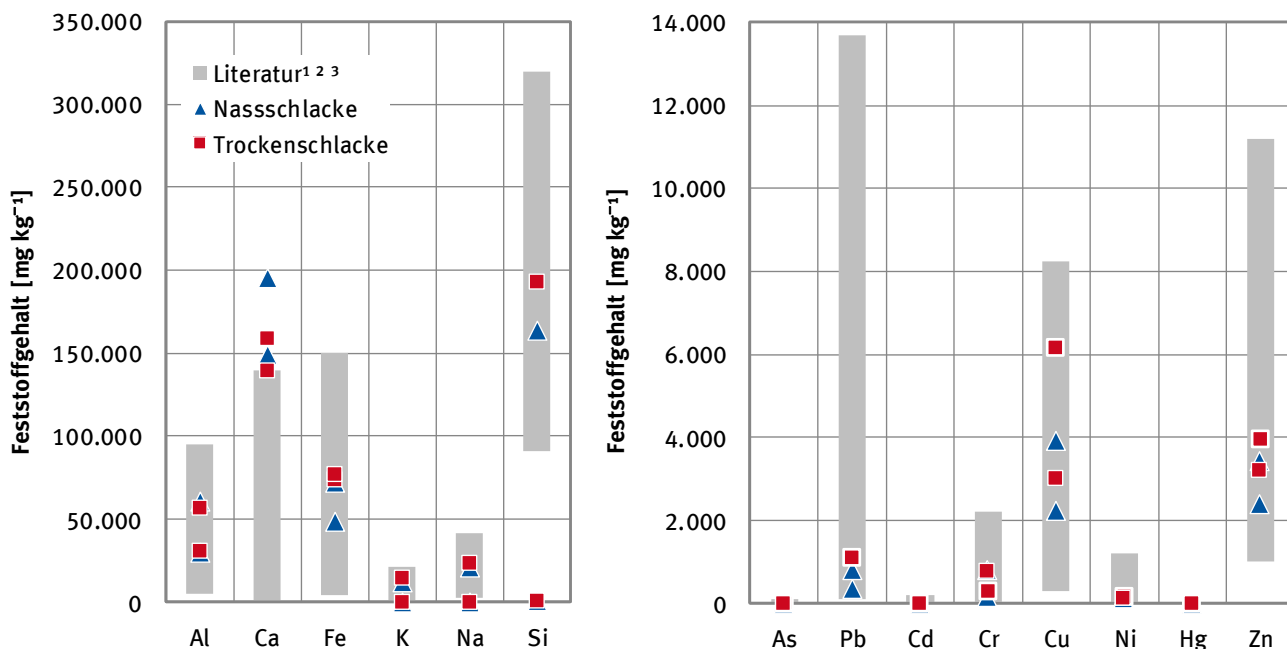
Es fällt auf, dass bei der Trockenentschlackung mit 16,6 Ma.-% etwa drei Mal mehr Überkorn als bei der Nassentschlackung anfiel. Die Fraktion > 100 mm besteht bei der Trockenschlacke zu etwa Dreivierteln aus Agglomeraten (1,26 Mg). Bei der Nassschlacke liegt der Anteil der Agglomerate lediglich bei etwa 40 Ma.-% bzw. 240 kg. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die heißen Agglomerate bei der spontanen Abkühlung im Wasserbad des Entschlackers starken thermischen Spannungen ausgesetzt sind, die zum Bruch führen können. Bei der Trockenentschlackung findet eine langsame und damit schonende Abkühlung statt, die in der Feuerung gebildeten Agglomerate bleiben erhalten.

Die Feststoffanalysen der Nass- und Trockenschlacke dokumentieren, dass beide eine ähnliche Zusammensetzung haben (vgl. Abbildung 4-2). Der Vergleich mit Werten aus der Literatur zeigt, dass sowohl Hauptbestandteile als auch Spurenelemente innerhalb der typischen Schwankungsbreiten von Schlacken aus Siedlungsabfallverbrennungsanlagen liegen. Lediglich der Anteil an Calcium ist in beiden Schlacken gegenüber den Werten aus der Literatur leicht erhöht. Der Calciumanteil wird vor allem durch den Anteil an Papier, Kartonagen, Essensresten sowie gewerblichen Abfällen bestimmt (Rendek et al. 2007). Der bei der Versuchskampagne eingesetzte, mit 50 Ma.-% relativ hohe, Anteil an gewerblichen Abfällen kann somit eine Erklärung für den erhöhten Anteil an Calcium sein. Da dieser sowohl bei der Trocken- als auch bei der Nassentschlackung auftrat, ist eine nachteilige Beeinflussung der Versuchsergebnisse nicht zu erwarten.

Während der dreimonatigen Alterungsphase der Nassschlacke wurden in zweiwöchigen Abständen Proben aus dem Haufwerk nach LAGA PN 98 entnommen und analysiert. Abbildung 4-3 zeigt die Veränderung der Feststoff- und Eluatparameter, als Relativwerte in Bezug zum Ausgangszustand der frischen Rohschlacke direkt nach der Nassentschlackung. Die Anfangswerte sind jeweils in den eckigen Klammern in der Legende angegeben. Es ist zu beachten, dass bei der Beprobung im Rahmen der Alterungsphase lediglich die Schlackefraktion < 30 mm untersucht wurde. Die Elementarzusammensetzung im Feststoff blieb während der Alterung weitestgehend stabil (daher ist deren Verlauf in Abbildung 4-3 nicht dargestellt). Lediglich der Wassergehalt und der anorganische Kohlenstoffgehalt (TIC)

zeigten Veränderungen. Die typischen Reaktionen, die während der Alterung bzw. Lagerung von Nassschlacke ablaufen, sind in (Pfrang-Stotz, Reichelt 2005), (Koralewska 1999) und (Reichelt 1996) weitestgehend beschrieben und werden daher hier nicht erneut wiedergegeben.

Abbildung 4-2: Feststoffzusammensetzung der nass- (blau) und trockenausgetragenen (rot) Rohschlacken, im Vergleich mit Werten aus der Literatur (grau)



Quellen: ¹ (Alwast, Riemann 2010)

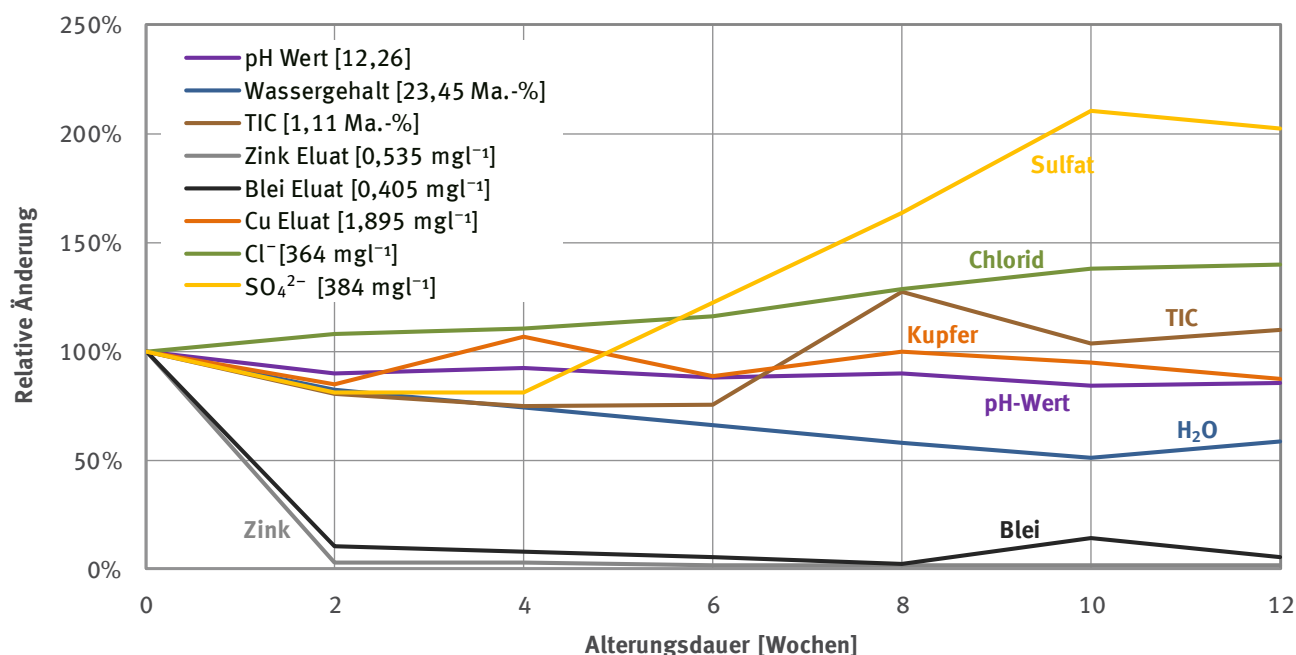
² (Deike et al. 2012)

³ (Mesters et al. 2009)

Die Analysenergebnisse spiegeln die Beobachtungen von (Reichelt 1996), (Pfrang-Stotz, Reichelt 2005) und (Koralewska 1999) wieder. Der Wassergehalt geht während der Lagerung von 23,5 Ma.-% auf 13,7 Ma.-% zurück, der pH-Wert im Eluat von 12,3 auf 10,5. Das Elutionspotenzial der amphoteren Schwermetalle Blei (0,4 mg/l auf etwa 0,03 mg/l) und Zink (0,54 mg/l auf Nachweisgrenze 0,1 mg/l) sinkt aufgrund des durch die Karbonatisierung abnehmenden pH-Wertes erheblich. Ein Parameter für die Entstehung von Calcit (CaCO_3) ist ein steigender TIC-Gehalt (Anstieg von 1,11 Ma.-% auf zwischenzeitlich 1,42 Ma.-%). Tatsächlich steigt der Anteil von Calciumcarbonat im Feststoff von 7,4 Ma.-% nach zwei Wochen Lagerung bis auf 10,2 Ma.-% am Ende der Alterungsphase an, wie die durchgeführten Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie zeigen. Die Eluatwerte des Schwermetalls Kupfer zeigen während der Alterung keine eindeutige Tendenz. Festzuhalten ist, dass der Kupferanteil im Eluat über den Grenzwerten der LAGA M20 liegt. Die Gehalte an Chlorid Cl^- und Sulfat SO_4^{2-} im Eluat steigen während der Lagerung deutlich an. Die Löslichkeit dieser beiden Anionen hängt von den vorliegenden mineralischen Phasen ab, die in den untersuchten Proben offensichtlich leicht löslichen Charakter hatten. Bei unter Dach gelagerten Schlacken ist der Chloridwert tendenziell höher als bei der Lagerung im Freien (Pfrang-Stotz, Reichelt 2005). Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die in der Literatur beschriebenen Alterungsvorgänge stattgefunden haben und während der Lagerung (nur) zum Teil abgeschlossen wurden. Die Alterung erfolgte ohne technische Unterstützung, wie künstliche Bewässerung oder Belüftung, in einer Halle. Bei den vierzehntägigen Probenahmen fand lediglich eine Umschichtung der Schlacke statt.

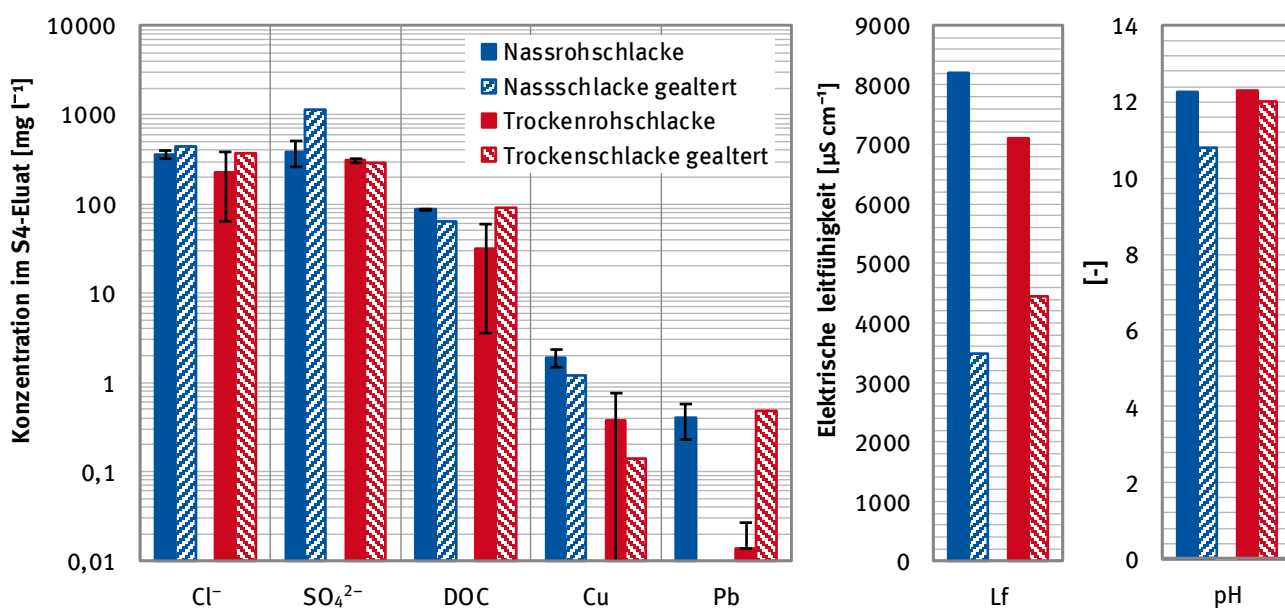
Zur abschließenden Charakterisierung nach der dreimonatigen Alterungsphase wurden die Nassschlacke und zum Vergleich auch die Trockenschlacke beprobt und analysiert. Die Gegenüberstellung der Eluatparameter von Rohschlacke und gealterter Schlacke bestätigt im Wesentlichen die bereits beschriebenen Vorgänge in der Nassschlacke (Abbildung 4-4).

Abbildung 4-3: Relative Änderung von pH-Wert, TIC und charakteristischer Eluatparameter der Nassschlacke im Verlauf der dreimonatigen Alterungsphase, normiert auf den Ausgangszustand (die Anfangswerte der einzelnen Parameter sind in der Legende vermerkt)



Auch bei der Trockenschlacke zeigen sich gewisse Veränderungen, die, aufgrund der beschränkten Datengrundlage und der bei den durchgeführten Doppelbestimmungen (Säulen mit Fehlerbalken) festgestellten, zum Teil deutlichen Schwankungen der Analysenergebnisse, hier nicht weiter interpretiert werden sollen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die chemischen Vorgänge in der Trockenschlacke ebenfalls nicht abgeschlossen sind. Dies war aufgrund des fehlenden Wasserkontaktes der Trockenschlacke auch so zu erwarten.

Abbildung 4-4: Vergleich der Eluatwerte für Rohschlacke und gealterte Schlacke (sind Fehlerbalken dargestellt, lag die Anzahl der Analysenwerte bei n=2)



4.2 Trockenmechanische Aufbereitung

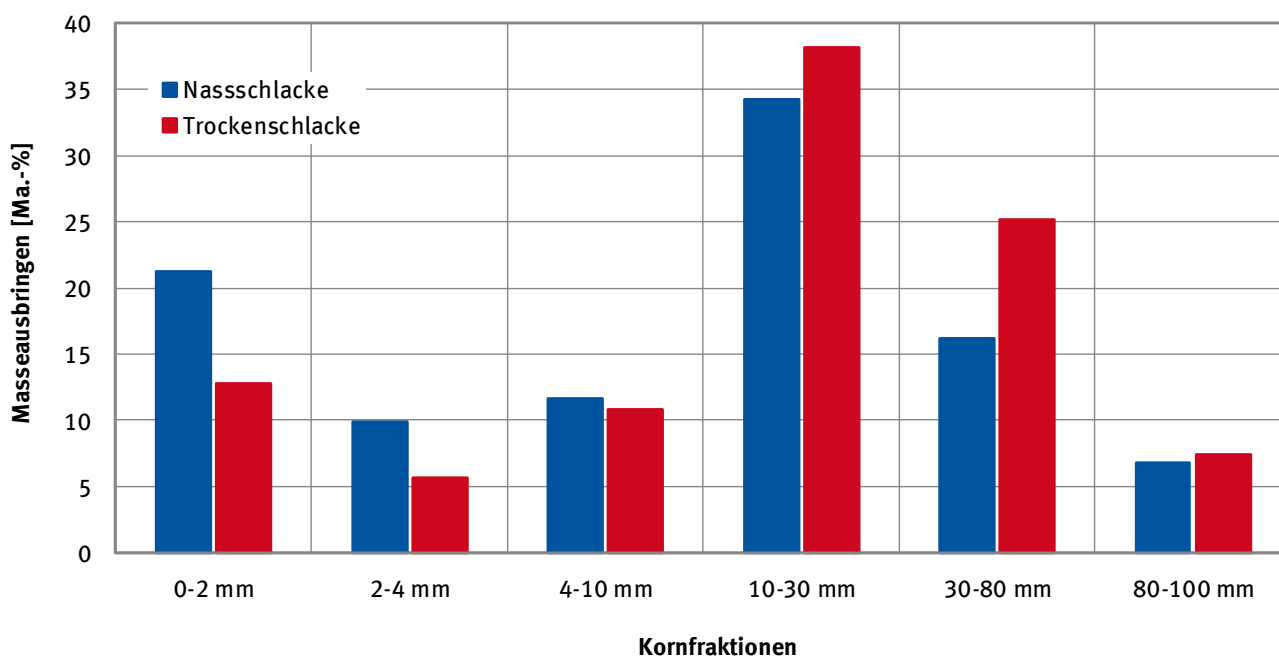
Im Folgenden werden die Ergebnisse der trockenmechanischen Aufbereitung vorgestellt und diskutiert. Zudem erfolgt eine Bewertung des Aufbereitungserfolges anhand des Massen- und Wertstoffausbringens der Metallfraktionen sowie mittels metallurgischer Untersuchungen.

4.2.1 Mechanische Aufbereitung

Der Siebklassierung, als erstem Schritt der trockenmechanischen Aufbereitung, wurde eine Gesamtmasse von 2,9 Mg Trockenschlacke und von 2,6 Mg Nassschlacke zugeführt. Das restliche Probenmaterial wurde als Rückstellprobe eingelagert und zum Teil für weitere Untersuchungen (Nassaufbereitung, Bautechnische Charakterisierung) verwendet. Der Wassergehalt der untersuchten Nassschlacke schwankte zum Zeitpunkt der Aufbereitung zwischen 6 und 10 Ma. %⁵.

Abbildung 4-5 zeigt die Massenverteilung von Nass- und Trockenschlacke auf die sechs Kornklassen, die bei der Aufbereitung erzeugt wurden. Der größte Massenanteil liegt für beide Fraktionen im Kornbereich 10-30 mm vor. Er beträgt bei der Trockenschlacke 38 Ma.-%, bei der Nassschlacke 34 Ma.-%. Auffallend ist der im Vergleich zur Trockenschlacke erhöhte Feinkornanteil (Kornklassen 0-2 , 2-4 und 4-10 mm) in der Nassschlacke, während in den Kornfraktionen > 10 mm die Trockenschlacke höhere Massenanteile aufweist.

Abbildung 4-5: Massenanteile der sechs erzeugten Kornfraktionen (< 100 mm) nach der mechanischen Aufbereitung von Nass- und Trockenschlacke



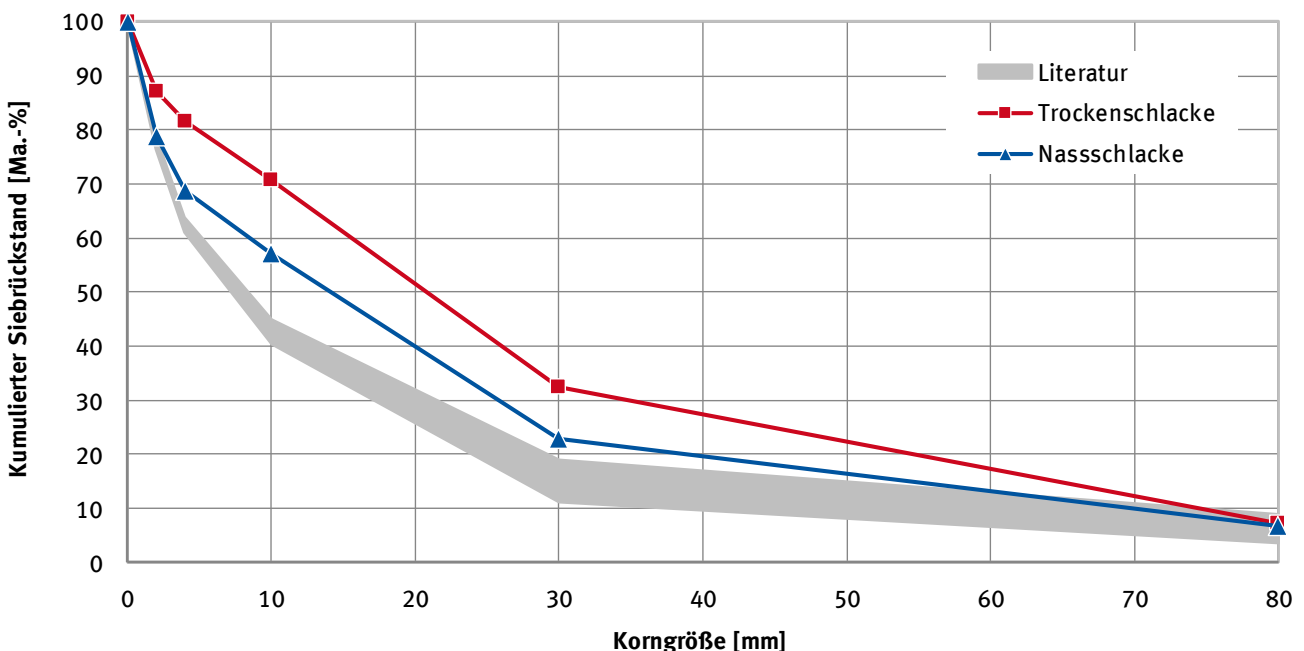
Die aus diesen Verteilungen erstellten kumulierten Siebrückstandslinien der Nass- und Trockenschlacke < 100 mm sind in Abbildung 4-6 dargestellt. Auch diese Darstellung zeigt deutlich, dass die Nassschlacke einen höheren Feinkornanteil aufweist als die Trockenschlacke. Der charakteristische Korndurchmesser d_{50} liegt bei der Nassschlacke bei etwa 14 mm und bei der Trockenschlacke bei ca.

⁵ Der im Vergleich zu Abbildung 4-3 niedrigere Wassergehalt erklärt sich durch die weitere Trocknung während des Umschlags der Schlacke vor der Aufbereitung und daraus, dass sich die Werte der Abbildung nur auf den naturgemäß feuchteren Feinanteil < 30 mm beziehen.

22 mm. Der Feinkornanteil < 10 mm der Nassschlacke liegt bei etwa 43 Ma.-%, während dieser Anteil bei der Trockenschlacke lediglich etwa 29 Ma.-% ausmacht. Zudem geht aus den Siebrückstandslinien hervor, dass der Anteil > 30 mm bei der Nassschlacke rund 23 Ma.-% beträgt. Demgegenüber sind etwa 33 Ma.-% der Trockenschlacke größer als 30 mm.

Im Vergleich mit Werten aus der Literatur zeigen beide Fraktionen eine gröbere Korncharakteristik. Die Abweichungen (der Nassschlacke) können verschiedene Ursachen haben, insbesondere unterschiedliche Inputzusammensetzungen. Evtl. ist der bei den Versuchen eingesetzte, relativ große Anteil von Gewerbemüll, der in der Regel einen höheren Heizwert besitzt als Hausmüll, Ursache für höhere Brennbetttemperaturen und somit eine stärkere Versinterung, die wiederum zur Ausbildung einer gröberen Körnung beiträgt. Andererseits ist auch denkbar, dass durch den reduzierten Anteil an Hausmüll, der in der Regel einen höheren Feinkornanteil aufweist als Gewerbemüll, von vorneherein weniger Material kleinerer Korngröße in die Feuerung eingebracht wird, als dies bei Anlagen mit größeren Einsatzmengen an Hausmüll der Fall ist.

Abbildung 4-6: Kumulierte Siebrückstandslinie der technischen Siebung von Nass- und Trockenschlacke (< 100 mm) im Vergleich zu Literaturwerten



Quelle: (Gillner 2011; Rüßmann et al. 2015)

Der Aufbereitung mittels dreistufiger Metallabscheidung wurden lediglich die Kornfraktionen 4-10, 10-30 und 30-80 mm zugeführt. Zur weitergehenden Aufbereitung der Feinfraktion < 4 mm wurden die in Kapitel 3.5 und 4.5 erläuterten Methoden angewandt.

Abbildung 4-7 zeigt das Masseausbringen der Metalle bei der Sortierung, für die drei betrachteten Kornklassen einzeln sowie als Gesamtfraktion zwischen 4 und 80 mm, jeweils für die Nass- und Trockenschlacke. Grundsätzlich ist ein Trend von zunehmenden Metallausbeuten mit zunehmender Korngröße zu bemerken, mit entsprechend umgekehrtem Verhalten der Mineralik.

Die verwertbaren Metallfraktionen, also die Fe- und NE-Vorkonzentrate, besitzen mit etwa 5 bzw. 1,5 % den geringsten Massenanteil. Deutlich größer ist der Anteil der Fe-Verbunde, die als nicht vermarktbar anzusehen sind. Dabei ist der etwa dreifache Unterschied im Masseausbringen von Nass- und Trockenschlacke auffallend. Der Grund hierfür ist derselbe wie bereits in Kapitel 4.1 für den größeren Gesamtanteil an Agglomeraten in der Trockenschlacke beschrieben: Bei der Nassentschlackung bre-

chen die in der Feuerung gebildeten Agglomerate durch Thermospannungen aufgrund der schlagartigen Abkühlung im Wasserbad auf. Dies ist bei der Trockenentschlackung nicht der Fall. Somit liegen auch mehr Agglomerate mit metallischen Einschlüssen vor als beim nassen Prozess, die sich dann im Fe-Verbund wiederfinden. Die Mineralik ist mit insgesamt 67 bzw. 85 Ma.-% die bei weitem größte Fraktion, wobei hier die Trockenschlacke – als Folge ihrer hohen Fe-Verbundanteile – deutlich niedrigere Werte aufweist als die Nassschlacke.

Abbildung 4-7: Vergleich des Masseausbringens von Metallprodukten und Mineralik für die Nass- und Trockenschlacke insgesamt, sowie aufgeschlüsselt nach Kornklassen (n=10)

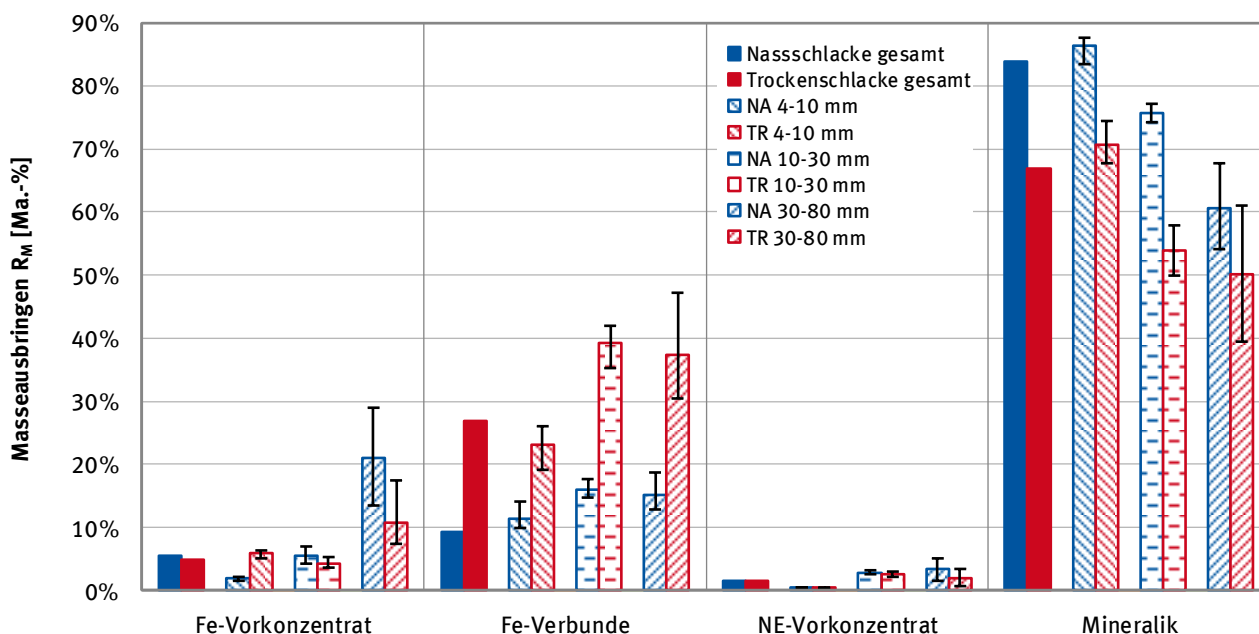
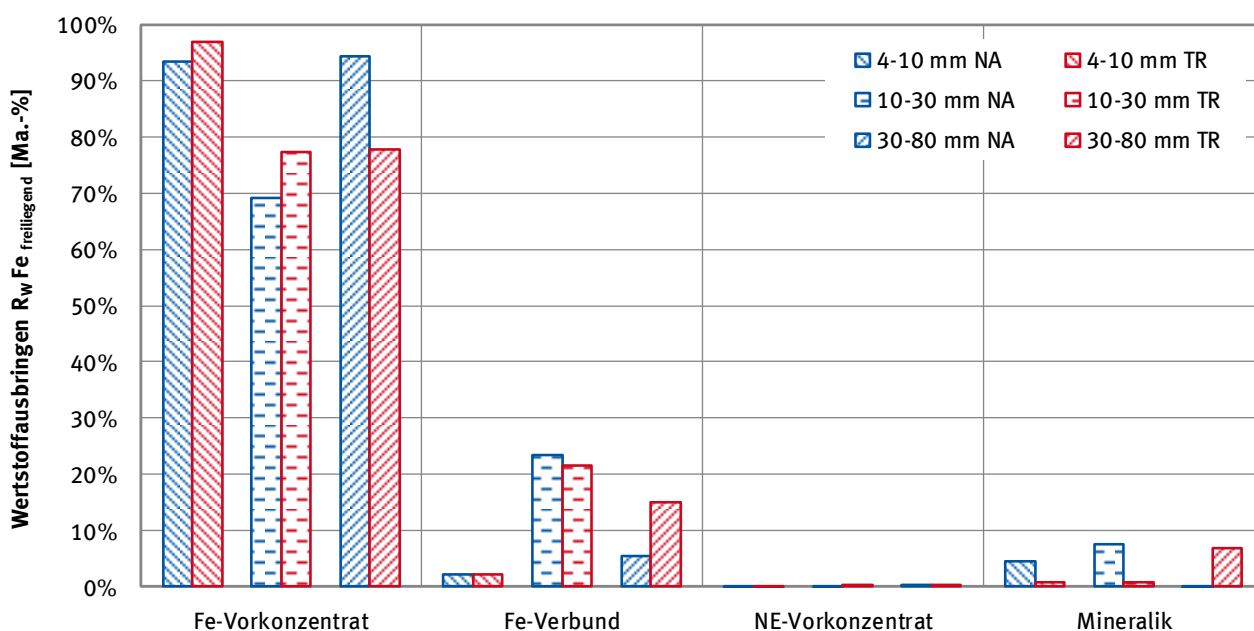


Abbildung 4-8: Wertstoffausbringen von Eisen (freiliegend) für die vier Produktfraktionen der technischen Aufbereitung, differenziert nach Kornklassen



Wichtiges Bewertungskriterium für den Erfolg der Aufbereitung ist das Wertstoffausbringen (vgl. Abbildung 3-2). Es beschreibt, welcher Anteil des Wertstoffs aus dem Aufgabegut sich im Produktstrom wiederfindet. Abbildung 4-8 zeigt das Wertstoffausbringen für freiliegendes Eisen. Dargestellt ist die

Verteilung dieses Materials auf die vier erzeugten Produktfraktionen (Fe-, NE-Vorkonzentrat, Fe-Verbund, Mineralik), wiederum für Trocken- und Nassschlacke, differenziert nach den drei betrachteten Kornfraktionen.

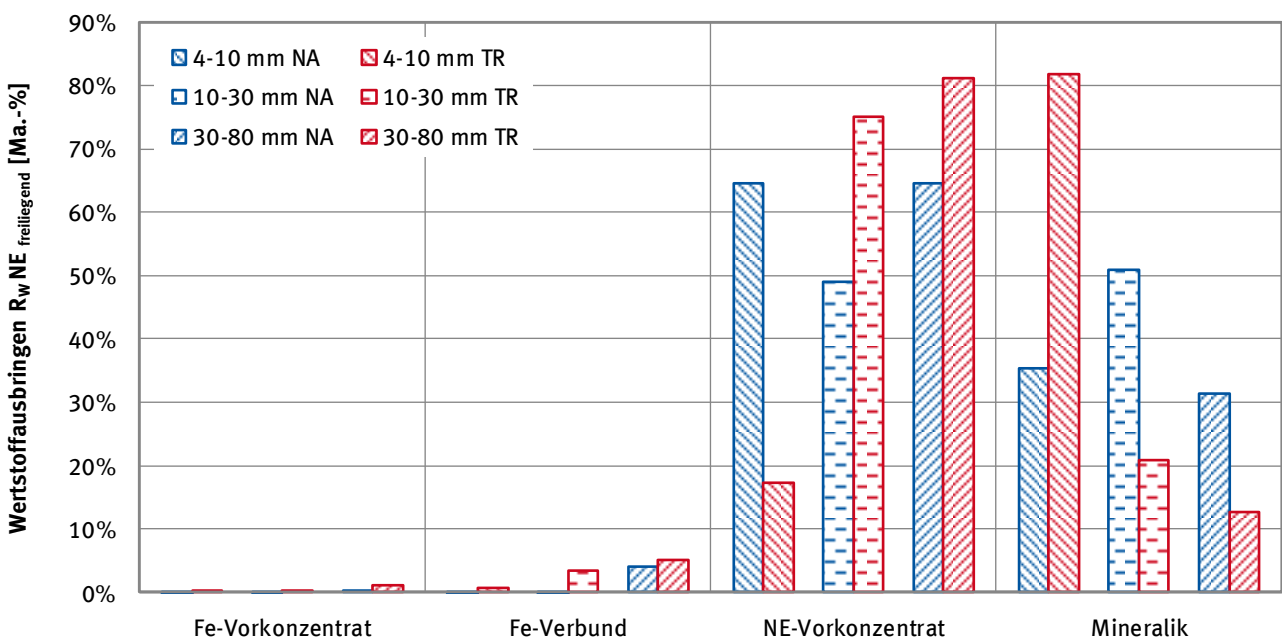
Die Verteilung zeigt zunächst, dass der verwendeten Metallabscheidetechnik eine grundsätzlich gute Funktionalität attestiert werden kann. Es wird ein hohes Fe-Ausbringen in die verwertbare Wunschfraktion der Fe-Vorkonzentrate erreicht. Im NE-Vorkonzentrat findet sich dagegen so gut wie kein freies Eisen.

Das höchste Wertstoffausbringen in das Fe-Vorkonzentrat wurde für die Fraktion 4-10 mm erzielt. In der Kornklasse 10-30 mm konnte dagegen ein Anteil von über 20 bzw. 30 Ma.-% des freiliegenden Eisens erst in der zweiten Stufe mit dem Trommelmagnet abgeschieden werden und wäre für eine Vermarktung verloren. Da dieser Effekt sowohl bei der Nass- als auch bei der Trockenschlacke auftrat, lag möglicherweise ein anlagenspezifischer systematischer Grund hierfür vor.

Abbildung 4-9 zeigt für die freiliegenden Nichteisenmetalle erheblich größere Verluste bzw. ein deutlich geringeres Ausbringen in die Wertstofffraktion als beim Eisen. Die Verluste betreffen im Wesentlichen jene Nichteisenmetalle, die im Wirbelstromscheider nicht erfasst werden konnten und somit in die Mineralikfraktion gelangt sind. Im Eisenvorkonzentrat finden sich fast gar keine freien Nichteisenmetalle und im Eisenverbund lediglich geringe Anteile von maximal 5 Ma.-%.

Besonders auffallend sind die sehr hohen NE-Metallverluste bei Trockenschlacke der Kornklasse 4-10 mm. Hier beträgt das Wertstoffausbringen des NE-Vorkonzentrates lediglich 17 Ma.-%, wohingegen 82 Ma.-% des freien Nichteisens in die Stoffgruppe Mineralik fehlausgetragen, also vom WS-Scheider nicht erfasst wurden. Bei den beiden größeren Kornfraktionen werden deutlich höhere Ausbeuten des NE-Vorkonzentrates erreicht, wobei für die Nassschlacke die niedrigeren Werte (50-65 Ma.-%) ermittelt wurden.

Abbildung 4-9: Wertstoffausbringen der NE-Metalle (freiliegend) für die vier Produktfraktionen aus der technischen Aufbereitung, differenziert nach Kornklassen

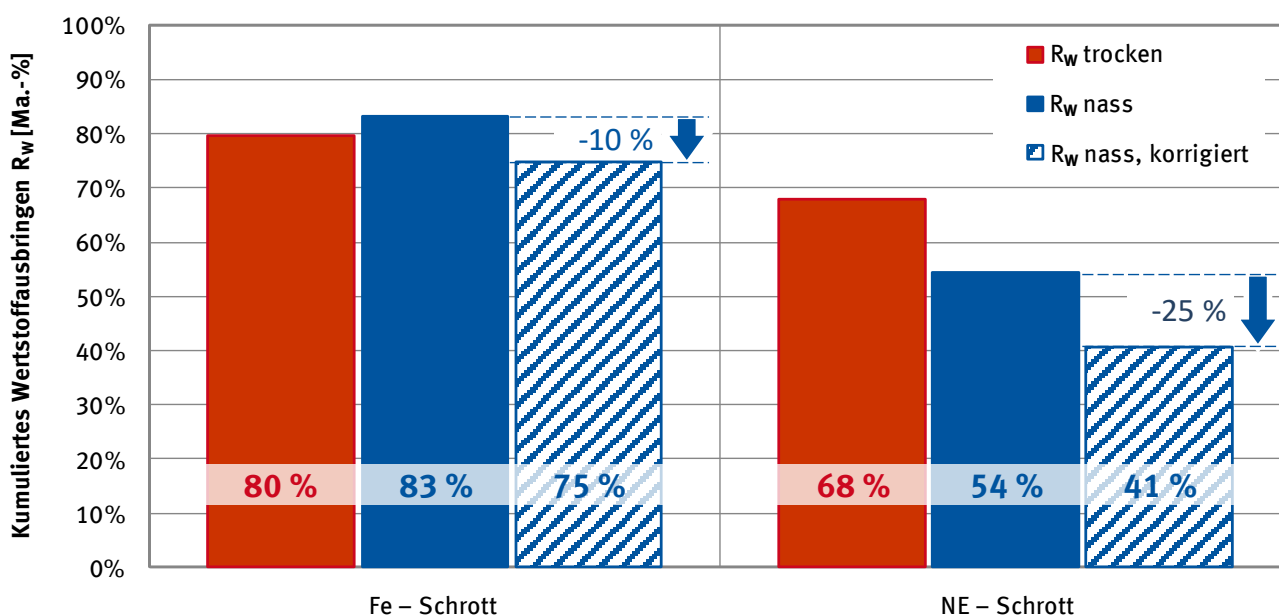


Die Bewertung der Versuchsergebnisse erfolgt auf Basis des Wertstoffausbringens und der Qualität der gewinnbringenden, vermarktbareren Produkte, also der Eisen- und Nichteisenmetalle in Fe- und NE-Vorkonzentrat. Das Wertstoffausbringen, kumuliert über alle Kornklassen, ist in Abbildung 4-10 dargestellt.

Das Ausbringen der Eisenmetalle unterscheidet sich zwischen Nass- und Trockenschlacke kaum. Der drei Prozentpunkte höhere Wert für die Nassschlacke ist nicht signifikant und erübrigt daher eine weitere Interpretation.

Beim Wertstoffausbringen der Nichteisenmetalle wurde dagegen für die Trockenschlacke mit 67 Ma.-% ein um 14 % deutlich höherer Wert als für die Nassschlacke erreicht. Dieses höhere Wertstoffausbringen wurde, wie bereits erwähnt, mit den gleichen Maschineneinstellungen bei der mechanischen Aufbereitung erreicht und ist damit auf die Beschaffenheit des Einsatzmaterials zurückzuführen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass mit spezifisch auf die unterschiedliche Schlackencharakteristik (insbesondere die unterschiedlichen mittleren Korndurchmesser von 14 bzw. 22 mm) angepassten Aufbereitungskonzepten bzw. Maschineneinstellungen das Wertstoffausbringen optimiert werden kann. Im vorliegenden Projekt war das Ziel jedoch die vergleichende Charakterisierung der beiden Schlackentypen, die zwangsläufig eine identische Aufbereitung nötig macht, und nicht die Maximierung des Wertstoffausbringens.

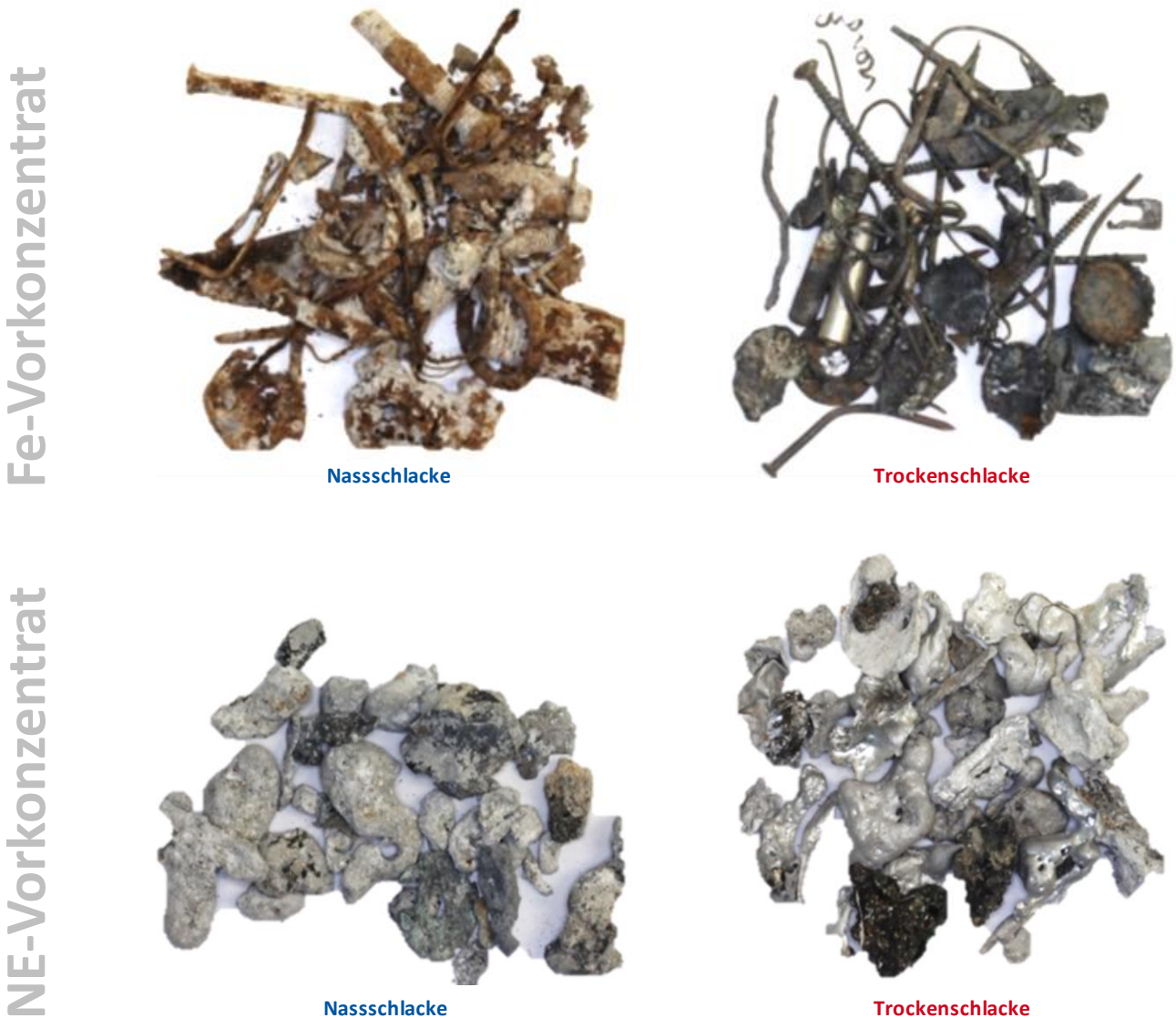
Abbildung 4-10: Kumuliertes Wertstoffausbringen von freiliegenden Eisen- und Nichteisenmetallen in den vermarktaren Produkten Fe- und NE-Vorkonzentrat aus Trocken- und Nassschlacke der Kornfraktion 4-80 mm und korrigiertes Wertstoffausbringen der Nassschlacke (bzgl. Korrekturfaktor Nassschlacke siehe Text)



Neben dem Wertstoffausbringen ist die Qualität und damit die Vermarktbarkeit der Produkte aus der Aufbereitung von Nass- und Trockenschlacke für die Bewertung der beiden Entschlackungsvarianten von zentraler Bedeutung. Wie Abbildung 4-11 verdeutlicht, haben die Produkte aus der Nassentschlackung eine deutlich geringere Qualität als jene aus der Trockenentschlackung (weitere Bilder finden sich in Anhang 1). Neben den offensichtlichen Korrosionserscheinungen an der nass ausgetragenen Eisenfraktion sind sowohl beim Eisen- als auch am Nichteisenprodukt mineralische Anhaftungen in erheblichem Umfang vorhanden. Diese Anhaftungen bilden sich in Folge des Nassentschlackungsprozesses beim Kontakt der mineralischen Bestandteile mit Wasser (Karbonatisierung) und sind nur schwer von den Metallen zu trennen. Eine Möglichkeit diese abgebundenen Mineralphasen zu entfernen, ist eine selektive Nachzerkleinerung der Metallkonzentrate durch Einsatz einer Prallmühle, in der das Material durch Schlag- und Prallbeanspruchungen aufgeschlossen wird. Wie von Rüßmann et al. (2015) beschrieben, wird durch die Aufschlusszerkleinerung der NE-Produkte aus Nassschlacke mittels Prallmühle ein Großteil der anhaftenden Mineralik abgeschlagen und kann durch Siebung entfernt

werden. Damit können ähnliche Metallqualitäten wie für die Trockenschlacke erreicht werden. Allerdings führt die mechanische Behandlung zu einem Masseverlust von etwa 25-30 Ma.-% des NE-Vorkonzentrates (Rüßmann et al. 2015). Dieser Verlust ist bei der Beurteilung des Wertstoffausbringens zu berücksichtigen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die einfache Prallbeanspruchung keine Metallverluste in die Mineralik erzeugt werden. Diese treten erst bei mehrfacher Prallbeanspruchung oder dem Einsatz schlagender Zerkleinerungsaggregate in geringem Umfang auf.

Abbildung 4-11: Vergleich der Produkte Fe-Vorkonzentrat und NE-Vorkonzentrat aus der Aufbereitung von Nassschlacke und Trockenschlacke (Fe: Kornklasse 30-80 mm; NE: Kornklasse 10-30 mm; weitere Bilder in Anhang 1)



Nach den langjährigen Erfahrungen des Instituts für Aufbereitung und Recycling der RWTH Aachen im Bereich der Aufbereitung von MV-Schlacken tritt der beschriebene Effekt der oberflächlichen mineralischen Anhaftungen auch beim Eisen auf, allerdings in geringerem Umfang. Durch eine nachfolgende mechanische Behandlungsstufe zur Entfernung der anhaftenden Mineralik sind bei der Eisenfraktion Verluste im Bereich von etwa 10 Ma.-% zu kalkulieren.

Die Anwendung von Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung der Mineralikanteile in den Metallwertstofffraktionen auf die Ermittlung des Wertstoffausbringens ist in Abbildung 4-10 für die

vorliegenden Untersuchungen dargestellt (schraffierte Säulen). Für die NE-Fraktion wurde ein Korrekturfaktor von 25 %, für die Fe-Fraktion von 10 % berücksichtigt. Damit ergibt sich für die Nassschlacke ein Wertstoffausbringen von 75 Ma.-% an Eisenmetallen und 41 Ma.-% an NE-Metallen. Diese korrigierten Werte scheinen für einen Vergleich mit dem Wertstoffausbringen der Trockenschlacke geeigneter, da das Konzentrat aus der Nassschlacke erst nach dem finalen mechanischen Reinigungsschritt eine vergleichbare Qualität wie jenes aus der Trockenschlacke aufweist. Ob und inwieweit auch für die Trockenschlacke eine Korrektur des Wertstoffausbringens erforderlich wäre – hier ist der Abzug der mineralischen Bestandteile in den Versinterungen und Agglomeraten aus der Feuerung zu diskutieren – konnte im Rahmen des Projektes nicht abschließend geklärt werden. Die Ansprache des Materials zeigt jedenfalls, dass auch in den Metallkonzentraten aus der Trockenschlacke mineralische Bestandteile vorkommen, die zumindest zum Teil mit den metallischen Wertstoffen fest verbunden sind. Hier wären ebenfalls Schritte zur mechanischen Nachbehandlung zu prüfen, um diese Mineralikbestandteile abzutrennen.

Der Wertstoffinhalt gibt an, welcher Anteil der Gesamtmasse des Aufgabegutes als Wertstoff durch die Aufbereitung zurückgewonnen wurde (vgl. Abbildung 3-2). Tabelle 4-8 enthält die bei den durchgeführten Versuchen ermittelten Zahlenwerte. Es ergaben sich relativ ähnliche Werte für Nass- und Trockenschlacke, sowohl bezüglich Eisen als auch hinsichtlich der NE-Metalle, wobei die Wertstoffinhalte für die trocken entschlackten Proben etwas höher lagen. Auch für die Wertstoffinhalte sind aufgrund der oben erläuterten Überlegungen korrigierte Werte für die Metallkonzentrate aus der Nassschlacke angegeben, die den wahren Metallanteil, ohne die anhaftende Mineralik, widerspiegeln.

Tabelle 4-2: Gegenüberstellung Wertstoffinhalt Fe- und NE-Metalle von Nass- und Trockenschlacke

[%]	Masseausbringen R_M [Ma.-%]		Wertstoffgehalt c_W [Ma.-%]		Wertstoffinhalt [Ma.-%] korrigiert			
	Fe	NE	Fe	NE	Fe	NE	Fe [10 %]	NE [25 %]
Trockenschlacke	4,92	1,50	71	58	3,49	0,87		
Nassschlacke	5,48	1,58	59	53	3,23	0,84	2,91	0,63

Als Ergebnis der mechanischen Aufbereitung kann festgehalten werden, dass (unter den für die Versuche gewählten Rahmenbedingungen) das Wertstoffausbringen und der Wertstoffinhalt bei der Aufbereitung der Trockenschlacke, insbesondere hinsichtlich der NE-Metalle, auf höherem Niveau lagen als jene Werte, die für das Material aus der Nassschlacke ermittelt wurden. Zudem hatten die metallischen Produkte aus der Trockenschlacke eine deutlich höhere Qualität.

Aus den Versuchsergebnissen kann weiterhin geschlossen werden, dass Nass- und Trockenschlacken mit unterschiedlichen aufbereitungstechnischen Konzepten behandelt werden müssen, um eine optimierte Rückgewinnung der Wertstoffe zu erreichen. Insbesondere können folgende Maßnahmen abgeleitet werden:

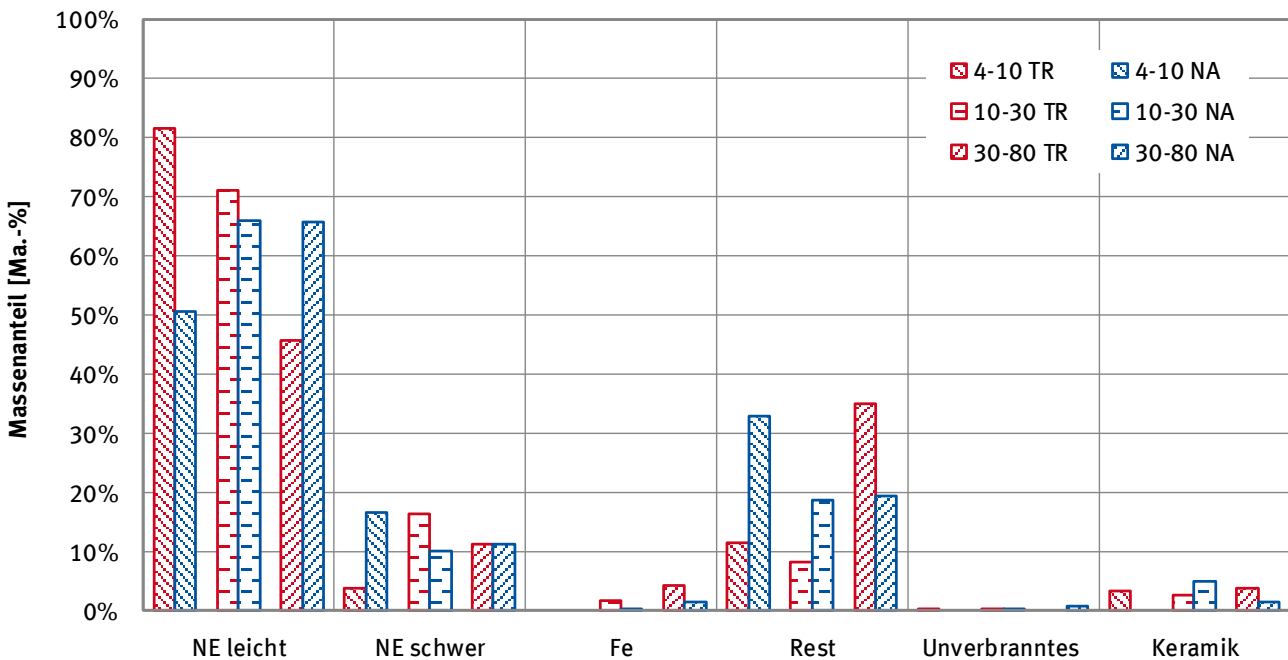
- Nachbehandlung der Metall-Vorkonzentrate aus der Nassschlacke in einer Prallmühle mit anschließender Absiebung der abgeschlagenen Mineralik
- Vorzerkleinerung der in der Feuerung entstandenen Agglomerate in der Trockenschlacke zur Freilegung eingeschlossener Metalle

Weiterhin sind die Anlagenparameter der verwendeten Aufbereitungsmaschinen zur optimierten Wertstoffrückgewinnung auf die Eigenschaften des jeweiligen Aufgabegutes anzupassen. Hierbei ist vor allem die unterschiedliche Korngrößenverteilung der nass und trocken entnommenen Schlacken zu berücksichtigen.

4.2.2 Metallurgische Untersuchungen

Die Ergebnisse der Konditionierung der NE-Vorkonzentrate im Vorfeld der metallurgischen Untersuchungen, mit den Schritten Sortierung, Brechen und Dichtentrennung, zeigt Abbildung 4-12. Dargestellt ist die Zusammensetzung der NE-Vorkonzentrate, differenziert nach Kornklassen. Unterschieden wird nach schwerer und leichter NE-Fraktion, Eisenbestandteilen, Keramik, Unverbranntem und dem Rest, der vor allem mineralische Bestandteile enthält, die zum Teil erst bei der Konditionierung durch den Backenbrecher vom Metall entfernt wurden.

Abbildung 4-12: Zusammensetzung der NE-Vorkonzentrate, unterschieden nach Kornfraktionen



Die NE-Vorkonzentrate enthalten vor allem Nichteisenmetalle, wobei die leichte NE-Fraktion (Dichte < 3 kg/l) dominiert. Es wurden Gesamt-NE-Gehalte zwischen 56 und 87 Ma.-% erreicht. Neben den Metallen bestehen die NE-Vorkonzentrate vor allem aus der (mineralischen) Restfraktion. Deren Anteil variiert zwischen 8 und 35 Ma.-%. Der Vergleich zwischen den NE-Konzentraten aus Trocken- und Nassschlacke zeigt, dass der Anteil an Störstoffen in den NE-Vorkonzentraten aus der Aufbereitung der Nassschlacke der Kornklassen 4-10 und 10-30 mm deutlich höher ist als bei den Produkten der Trockenschlacke. Dies war aufgrund der massiven mineralischen Anhaftungen, die sich bei der Nassentschlackung bilden und bei der Konditionierung aufgebrochen werden, zu erwarten.

Bei der Kornklasse 30-80 mm ist dagegen der Anteil der Restfraktion im NE-Vorkonzentrat aus der Trockenschlacke erhöht. Dies ist wahrscheinlich vor allem auf den Eintrag separater mineralischer Fremdbestandteile und von Agglomeraten mit NE-Anteil in das NE-Vorkonzentrat zurückzuführen, da an den metallischen Bestandteilen kaum anhaftende Mineralik festgestellt werden konnte.

Bei den Umschmelzversuchen der leichten Fraktion wurde eine Gesamtwiederfindung von Metall und Schlacke (Schmelzsalz) von durchschnittlich 91 Ma.-% erreicht (vgl. Abbildung 4-13, links). Die Wiederfindung des Metalls beträgt durchschnittlich ca. 83 Ma.-%, die der Schlacke ist dagegen wie erwartet (und in Kapitel 3.2.2 erläutert) geringfügig größer als 100 Ma.-%. Bei Umschmelzversuchen solcher Materialien nach dem beschriebenen Verfahren sind Ergebnisse in dieser Größenordnung typisch und entsprechen den Erwartungen.

Abbildung 4-13: Wiederfindung von Metall und Schlacke (Schmelzsatz) beim Umschmelzen der Fraktionen "leicht" (linke Grafik) und „schwer“ (rechte Grafik) aus den NE-Vorkonzentrat

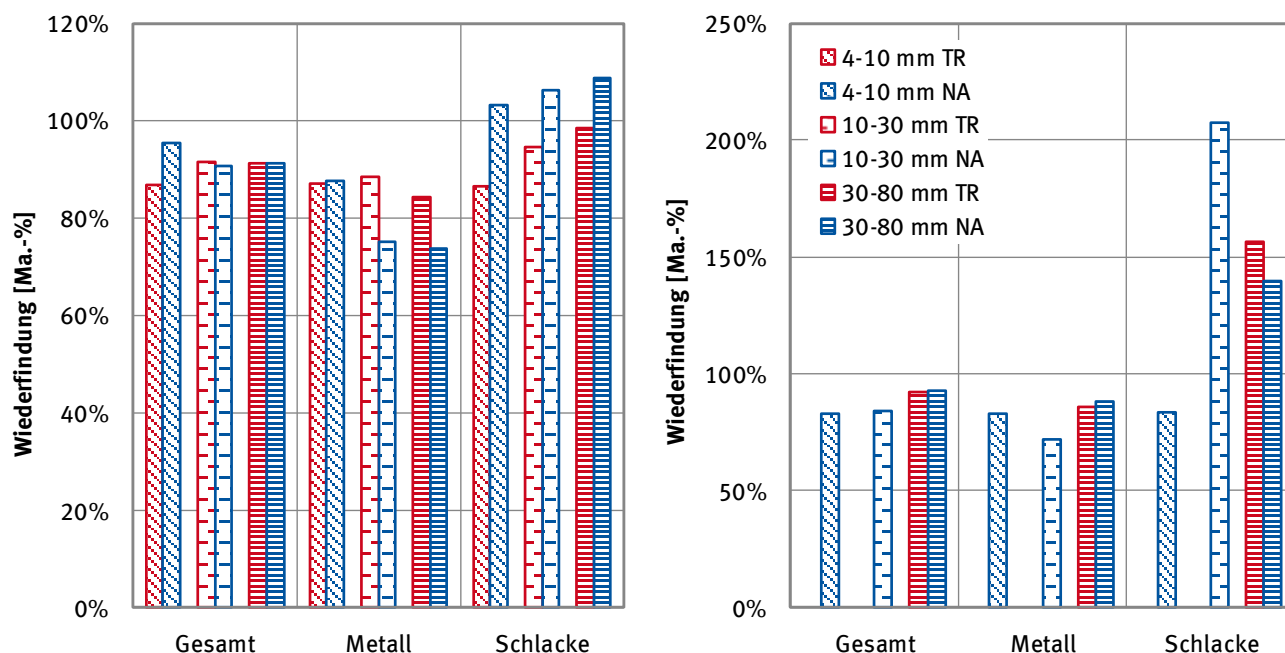
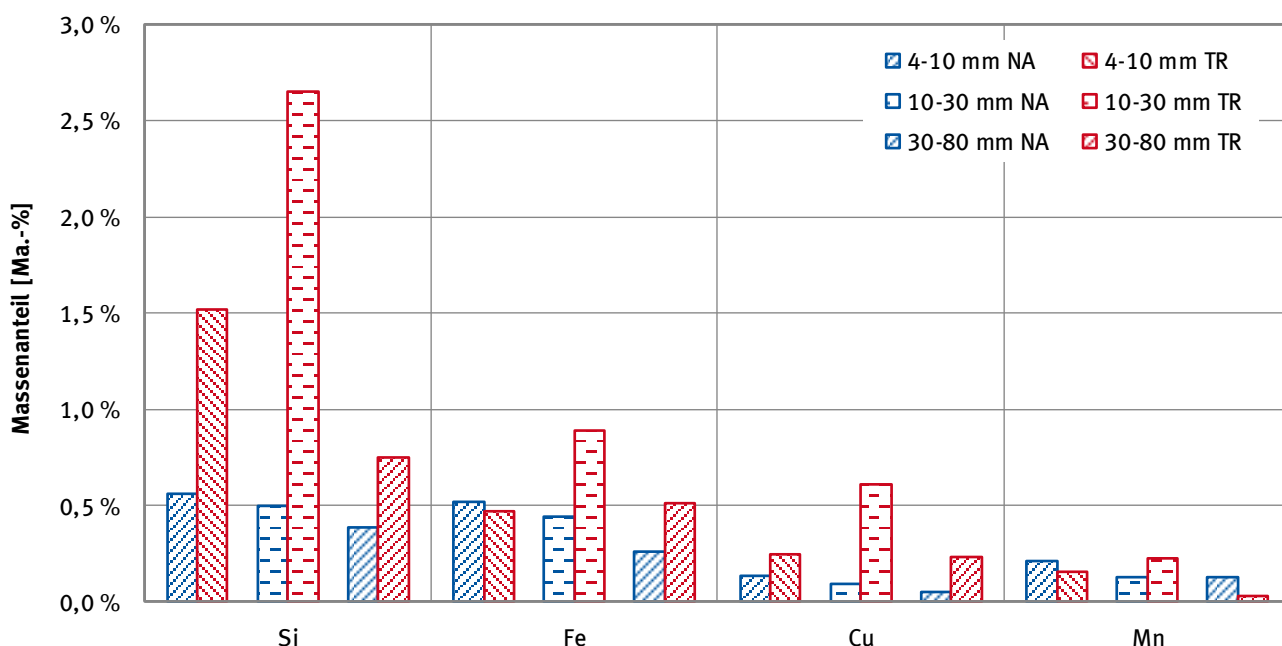


Abbildung 4-14 zeigt die Zusammensetzung der Fraktion „leicht“. Nicht dargestellt ist der Anteil des Hauptbestandteils Aluminium, der meist über 97 Ma.-% liegt. Die Begleitelemente der leichten Fraktion sind hauptsächlich:

- Silicium, ein typisches Legierungselement für Aluminiumlegierungen, in Gehalten zwischen 0,4 Ma.-% und 2,6 Ma.-%,
- Eisen mit 0,3 Ma.-% bis 0,9 Ma.-%,
- Kupfer mit 0,1 Ma.-% bis 0,6 Ma.-%
- Mangan mit 0,1 Ma.-% bis 0,2 Ma.-%

Abbildung 4-14: Zusammensetzung der Fraktion "leicht" aus den NE-Vorkonzentrat

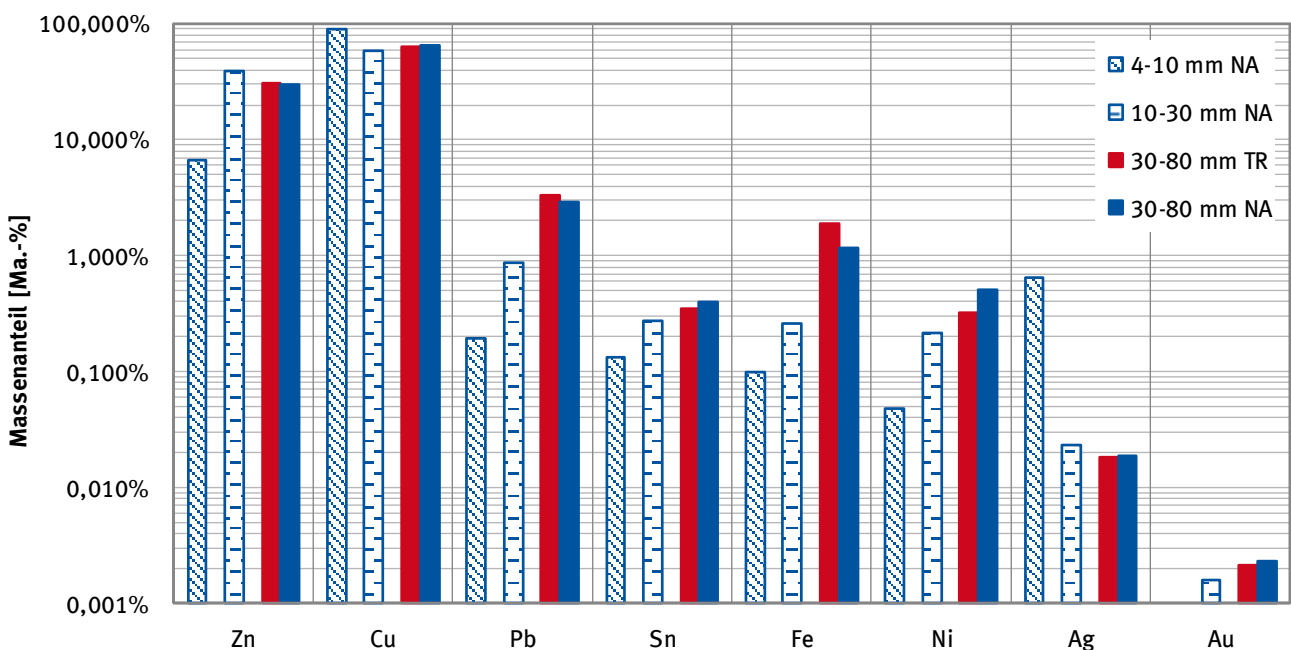


Der Vergleich zwischen Trocken- und Nassschlacke zeigt bei den Begleitelementen keine gravierenden Unterschiede. Lediglich Silizium ist in den feineren NE-Kornfraktionen aus der Trockenschlacke gegenüber dem nass entschlackten Material erhöht. Bei letzterem könnte ein Trend zur Abnahme der Begleitelemente mit zunehmender Korngröße aus den Daten abgelesen werden. Ob dies tatsächlich stoff- und/oder aufbereitungstechnische Hintergründe hat oder dem Zufall geschuldet ist, soll hier nicht diskutiert werden.

Die Massenbilanzen der Umschmelzversuche mit der Fraktion "schwer" zeigt das rechte Diagramm von Abbildung 4-13. Die Kornklassen 4-10 und 10-30 mm aus der Trockenschlacke konnten aufgrund zu geringer Probemengen nicht umgeschmolzen werden. Die Gesamtwiederfindung der übrigen Proben betrug im Mittel 88 Ma.-%, wobei die Wiederfindung für die Korngröße 30-80 mm mit etwa 93 Ma.-% deutlich höher lag, als bei den übrigen Kornklassen (ca. 84 Ma.-%). Die Wiederfindungsrate der metallischen Phase lag im Mittel bei ca. 82 Ma.-% und somit im Bereich der Fraktion "leicht". Die Wiederfindung für die Schlacke zeigt dagegen starke Unterschiede. Es wurden Werte zwischen 83 und 207 Ma.-% gemessen. Die Schwankungen und Extremwerte sind durch die geringen Mengen an Schmelzsalz begründet, die bei diesen Umschmelzversuchen eingesetzt wurden. Vor diesem Hintergrund sind auch die Wiederfindungsraten für die Fraktion „schwer“ als unauffällig zu bewerten.

Abbildung 4-15 zeigt die Zusammensetzung der Fraktion "schwer". Kupfer und Zink sind die Hauptelemente dieser Fraktion und besitzen gemeinsam einen Anteil zwischen 94 und 97 Ma.-%. In der Feinfraktion 4-10 mm (Nassschlacke) dominiert mit ca. 91 Ma.-% das Kupfer, bei einem Zinkgehalt von rund 7 Ma.-%. In den beiden anderen Kornklassen ist der Zinkgehalt mit 30-39 Ma.-% dagegen deutlich höher (bei 58-65 Ma.-% Kupfer). Dies kann damit begründet werden, dass reines Kupfer häufig in Form von feinen Drähten vorliegt, wie sie in Litzenkabeln vorkommen. In den größeren Kornfraktionen tritt Kupfer dagegen auch als Messinglegierung auf (Münzen, Hosenknöpfe o.Ä.). Die Begleitelemente der schweren Fraktion sind Blei, Eisen, Zinn und Nickel, deren Anteile mit der Korngröße zunehmen. Die Schwerfraktion enthält weiterhin Spuren der Edelmetalle Silber und Gold.

Abbildung 4-15: Zusammensetzung der Fraktion "schwer" aus den NE-Vorkonzentraten



4.3 Umweltverträglichkeit und bautechnische Untersuchungen

Die Untersuchungen zur bautechnischen Eignung wurden für die Kornklasse 0-32 bzw. 0-35 mm von zwei Labors durchgeführt (vgl. Kapitel 3.3). Die Nassschlacke wurde im gealterten Zustand untersucht, die Trockenschlacke nach Lagerung über den gleichen Zeitraum in einem Big Bag.

4.3.1 Materialspezifische Eigenschaften

Tabelle 4-3 zeigt die Ergebnisse der materialspezifischen Untersuchungen beider Labore. Die zugrunde gelegten Anforderungen entstammen den in Tabelle 3-4 aufgeführten Regelwerken.

Stoffliche Zusammensetzung und Rohdichte beider Schlackesorten lagen in einem für MV-Schlacken typischen Bereich, bei vergleichbarer Zusammensetzung von Nass- und Trockenschlacke. Diese sind Abbildung 4-16, im Vergleich mit typischen Praxiswerten dargestellt, wobei nur die Mineralik nach der Metallabtrennung (im Labor der TU manuell) berücksichtigt ist. Es sind deutliche Abweichungen zwischen den Ergebnissen der beiden Labore festzustellen, die offensichtlich systematischen Charakter haben und auf unterschiedliches Vorgehen bei der Durchführung und/oder Auswertung der Untersuchungen hindeuten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass nach unterschiedlichen Vorschriften gearbeitet wurde (vgl. Tabelle 3-4) und die TU München eine manuelle Aufbereitung im Labormaßstab selbst durchgeführt hat, während das Heiden Labor eine aufbereitete und metallabgereicherte Probe erhalten hat.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der materialspezifischen Untersuchungen von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach den in Tabelle 3-4 gelisteten Vorschriften (grün = Anforderungen erfüllt; rot = Anforderungen nicht erfüllt; das angegebene Calcit-Anhydrit-Verhältnis von ≥ 3 entspricht den Erfahrungen der TU München)

Parameter	Anforderungen	Nassschlacke		Trockenschlacke	
		TU München	Heiden Labor	TU München	Heiden Labor
Stoffliche Zusammen- setzung	Asche/Schlacke 30-80 Ma.-%	50	78,7	52,2	74,9
	Glas/Keramik 10-50 Ma.-%	49,5	20,6	47,8	24,7
	Metalle 0-5 Ma.-%	--	0,5	--	0,4
	Unverbranntes $\leq 0,5$ Ma.-%	0,5	0,2	--	--
Kornrohichte	2,2-2,7 Mg/m ³	2,38	2,0	2,64	2,3
Wasseraufnahme		10,9	7,4	4,5	3,3
Schüttdichte		1,11	1,11	1,29	1,2
Kornform Heiden: 8-12 mm TUM: 4-32 mm	SI ≤ 50 Ma.-%	SI ₅₀	SI ₂₀	SI ₅₀	SI ₂₀
Widerstand gegen Zertrümmerung	SZ ≤ 40 Ma.-%	31,3	--	37,1	--
	LA ≤ 45 Ma.-%	--	43	--	35
Frost-Tau-Wider- stand TL Gestein-StB	Anteil < 4 mm - gesamt ≤ 4 Ma.-%	12,2	4	0,8	2,6
Mineralogische Un- tersuchung	Calcit-Intensität ≥ 140 Counts	126	489	130	621
	Anhydrit-Intensität ≤ 40 Counts	76	353	82	644
	Verhältnis Calcit und Anhydrit ≥ 3	1,7	1,4	1,6	1

Von beiden Laboren wurde (ebenfalls bei signifikant unterschiedlichen Absolutwerten) für die Nassschlacke eine höhere Wasseraufnahme ermittelt als für die Trockenschlacke. Dies deutet darauf hin,

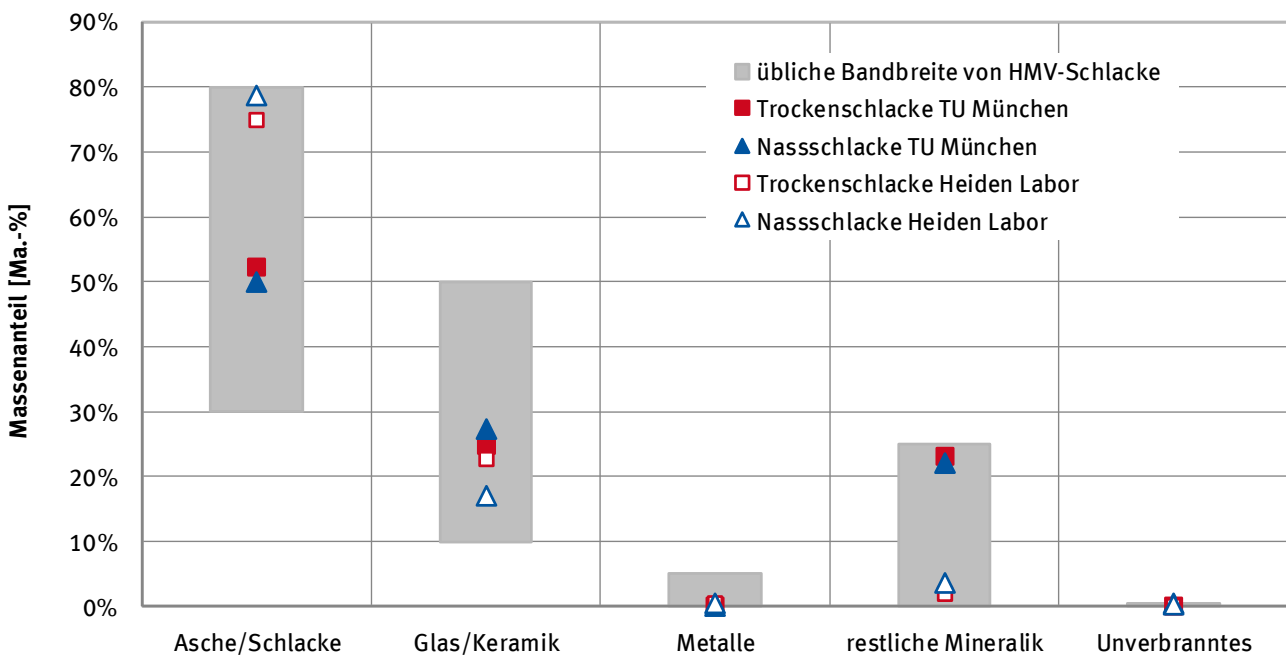
dass die Nassschlacke eine porösere Struktur besitzt. Die höhere Schüttdichte der Trockenschlacke stützt diese Hypothese.

Beide Labore attestierten vergleichbare Kornformverhältnisse von Nass- und Trockenschlacke und in beiden Fällen wurde die Einhaltung der Vorgabe, dass die Anzahl ungünstig geformter Körner (Verhältnis Länge : Dicke größer als 3 : 1) unter 50 Ma.-% liegen muss (SI_{50}), bestätigt. Die Werte lagen in einem für Schlacken typischen Bereich. Die Ergebnisse der Labore wichen jedoch wiederum deutlich voneinander ab. Während die TU München eine Kornformkennzahl von SI_{50} ermittelte, ergaben die Untersuchungen des Heiden Labors weniger als 20 Ma.-% ungünstig geformter Körner (SI_{20}).

Auch die Kornfestigkeiten der untersuchten Materialien lagen für die beiden angewendete Prüfverfahren (Schlagzertrümmerung und Los-Angeles-Verfahren) im Bereich der üblichen Werte von Schlacken. Die Nassschlacke wies dabei eine etwas geringere Kornfestigkeit auf. Dies zeigte sich in der höheren Kornverfeinerung der Nassschlacke im Zertrümmerungsversuch.

Die Anforderungen an die Calcit- und Anhydrit-Intensität wurden von beiden Schlacken nicht erfüllt. Wiederum unterschieden sich die von den beiden Laboren bestimmten Absolutwerte. Die aufgezeigten Tendenzen sind jedoch vergleichbar. Die Anhydrit-Intensität war bei beiden Schlacken deutlich zu hoch. In Folge dessen war das Verhältnis von Calcit und Anhydrit zu niedrig. Erst ab einem Calcit/Anhydrit-Verhältnis von 3 ist eine ausreichende Raumbeständigkeit gegeben.

Abbildung 4-16: Ergebnisse der Analysen zur stofflichen Zusammensetzung von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach der Metallabtrennung, sowie übliche Bandbreiten dieser Stoffgruppen bei Schlacken aus der Siedlungsabfallverbrennung nach (FGSV 2014)



4.3.2 Gemischspezifische Eigenschaften

Tabelle 4-4 zeigt die Ergebnisse der beiden Labore für die gemischspezifischen Untersuchungen von Nass- und Trockenschlacke.

Die Korngrößenverteilung von Nass- und Trockenschlacke sowie die einzuhaltende Bandbreite für eine Frostschutzschicht der Kornfraktion 0-32 mm ist in Abbildung 4-17 dargestellt. Die Ergebnisse der Prüfsiebungen zeigen ein ähnliches Ergebnis wie die technische Siebung im Rahmen der mechanischen Aufbereitung (siehe Kapitel 4.2.1). Der Feinanteil der Nassschlacke war gegenüber der Trocken-

schlacke erhöht, sodass im Bereich $< 0,063$ mm die Vorgaben der TL SoB (FGSV 2007) nicht eingehalten wurden. Des Weiteren war der Anteil > 16 mm bei der Trockenschlacke zu niedrig. Durch entsprechende Klassierungsschritte kann die geforderte Korngrößenverteilung jedoch nachträglich eingestellt werden.

Tabelle 4-4: Ergebnisse der gemischtspezifischen Untersuchungen von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach den in Tabelle 3-5 gelisteten Vorschriften (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; gelb = im Grenzbereich; weiß = nicht untersucht)

Parameter	Anforderungen	Nassschlacke		Trockenschlacke	
		TU München	Heiden Labor	TU München	Heiden Labor
Korngrößen-verteilung	Anteil $< 0,063$ mm ≤ 2 Ma.-%	8,0	5,3	5,2	1,1
Frost-Tau-Widerstand TL SoB-StB	Feinanteil $< 0,063$ mm - durch Befrostung ≤ 2 Ma.-% - gesamt ≤ 9 Ma.-%	2,8 10,8	1,4 6,7	1,0 6,2	0,9 2,0
Frosthebeversuch	maximale Frosthebung 15 mm Frosthebungsgeschwindigkeit maximal 1 mm d^{-1} (Kornklasse 0-22,4 mm)	6,1 0,1		12,5 0,2	
Proctorversuch	Proctordichte $1,5\text{-}1,9 \text{ g cm}^{-3}$ Optimaler Wassergehalt 11-19 %	2,1 16	1,5 17,5	1,7 12	1,7 13,9
Tragverhalten	CBR Wert 19-42 %	35	43,8	40	46,9
Zertrümmerungsversuch	Gehalt an Feinanteilen max. 7,0 %	11,1		6,2	
Wasser-durchlässigkeit	Wasserdurchlässigkeit $\geq 5 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Raum-beständigkeit	Hebung nach 30 Tagen ≤ 3 ‰ Hebung nach 120 Tagen ≤ 5 ‰	2,5 3,4	0,4 --	10,7 12,8	3,3 --

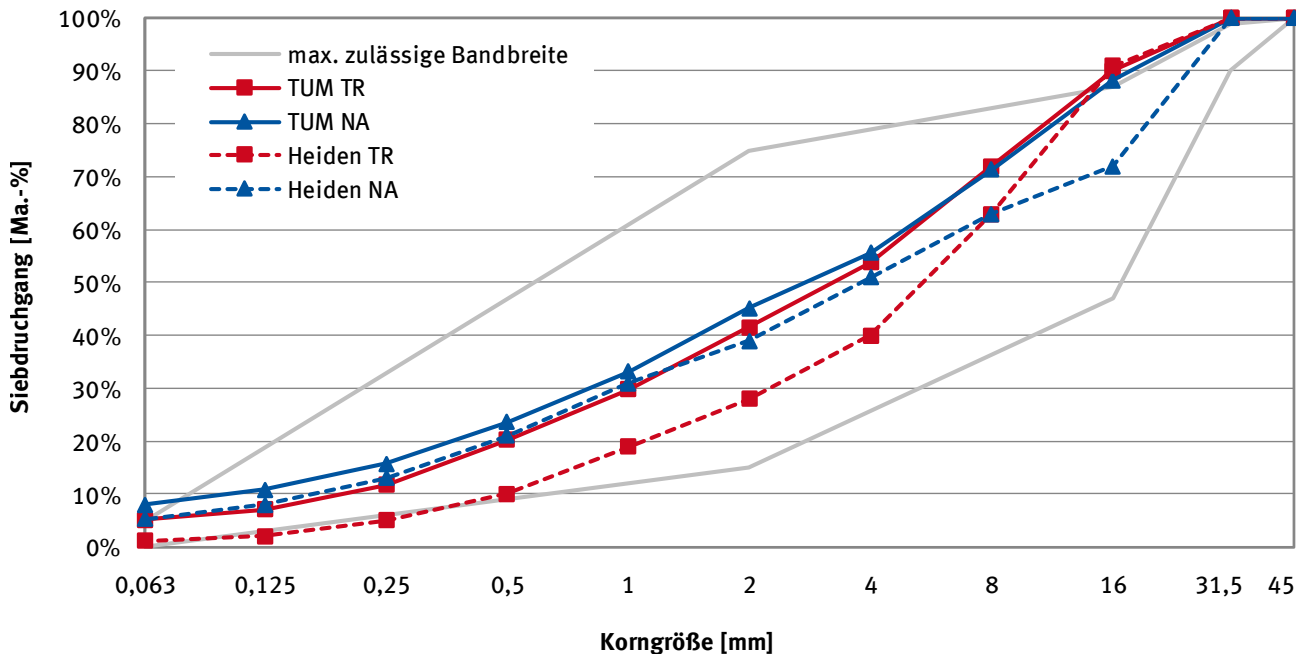
Bei den Untersuchungen zum Frost-Tau-Widerstand wurden von den Labors unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Die TU München ermittelte für die Nassschlacke eine Überschreitung der Feinanteile nach Frost-Tau-Beanspruchung. Nach den Untersuchungen des Heiden Labors konnten beide Proben die Anforderungen erfüllen, wobei die Trockenschlacke günstigere Werte zeigte.

Im Frosthebeversuch reagierte die Nassschlacke im Vergleich zur Trockenschlacke weniger stark. Die Einhaltung der Vorgaben wurde durch beide Labors sowohl für die Nass- als auch die Trockenschlacke bestätigt. Bei der Frosthebung sind vor allem die Bildung von Eislinsen, die Porengrößenverteilung und die kapillarbrechende Wirkung des Porensystems von Bedeutung. Der Einfluss der Gesamtporosität ist dagegen nicht entscheidend. Beobachtungen während des Versuchs haben gezeigt, dass auch Quellungs- und Verfestigungsvorgänge auftraten. Es kam zur Überlagerung verschiedener Effekte. Der Einfluss der Frosthebung schien dabei größer als der Einfluss der Quellung. Diese Beobachtungen wurden bei beiden Schlacken gemacht.

Proctordichte und optimaler Wassergehalt beim Proctorversuch zeigten ein unterschiedliches Verhalten für Nass- und Trockenschlacke. Die für die Trockenschlacke von beiden Laboren bestimmten Werte bewegten sich im typischen Bereich für MV-Schlacken. Die Proctordichte der Nassschlacke lag dagegen außerhalb der üblichen Werte von MV-Schlacken – interessanterweise wurde vom einen Labor

eine Überschreitung, vom anderen eine Unterschreitung des Sollbereichs festgestellt. Übereinstimmend wurden jedoch für den optimalen Wassergehalt der Nassschlacke höhere Werte ermittelt als für die Trockenschlacke. Dies bestätigt die Hypothese der höheren Porosität der Nassschlacke.

Abbildung 4-17: Korngrößenverteilung für Nass- (blau) und Trockenschlacke (rot), ermittelt durch die TU München (< 32 mm) und das Heiden Labor (< 35 mm), sowie zulässiger Korngrößenbereich für Frostschutzschichten 0-32 mm nach (FGSV 2007) (grau)



Bei den Versuchen zur Tragfähigkeit des Labors der TU München wurde die Erfüllung der Anforderungen für beide Schlacken bestätigt, während das Heiden Labor eine (moderate) Überschreitung der Grenzwerte feststellte. Im Zertrümmerungsversuch erfuhr die Nassschlacke eine größere Kornverfeinerung als die Trockenschlacke und konnte somit die Vorgaben nicht einhalten.

Insgesamt ließen sich die Schlacken gut verdichten und waren nur schwach wasserdurchlässig. Dementsprechend wurden die Anforderungen an die Wasserdurchlässigkeit nicht eingehalten.

Abbildung 4-18: Prüfkörper der Hebungsversuche zur Ermittlung der Raumbeständigkeit von Nass- (links) und Trockenschlacke (rechts)



Nassschlacke



Trockenschlacke

Quelle: Aufnahmen Labor cbm der TU München

Die Untersuchungen zur Raumbeständigkeit (vgl. Abbildung 4-18) zeigten, dass beide Schlacketypen noch reaktiv waren, wobei die Trockenschlacke die deutlich höhere Aktivität zeigte und damit die Vorgaben nicht einhielt. Ähnlich der Vorgänge bei der Frosthebung konnten auch bei den Untersuchungen zur Raumbeständigkeit eine Hebung und Verfestigung des Materials festgestellt werden. Die Hebung hat ihren Ursprung in einer quellenden Wirkung der Inhaltsstoffe. Für die Verfestigung der Materialien sind hydraulische Reaktionen verantwortlich. Im Vergleich liefen diese Reaktionen bei der Nassschlacke in abgeschwächter Form ab. Das niedrigere Reaktionspotenzial der Nassschlacke ist auf die bereits bei der Nassentschlackung durch den Kontakt mit Wasser induzierten und seitdem stattfindenden Reaktionen zurückzuführen. Die Trockenschlacke besaß hingegen noch die vollständige Reaktionsfähigkeit. Die stärkere Reaktivität der Trockenschlacke wurde durch eine erhöhte Korrosionswirkung gegenüber der Versuchsanordnung unterstrichen.

Eine wesentliche Erkenntnis der bautechnischen Untersuchungen war, dass die Alterungsprozesse in beiden Schlacken nicht abgeschlossen sind. Um diese bei der Trockenschlacke überhaupt erst in Gang zu setzen, ist eine Befeuchtung, nach der Metallabscheidung, im Laufe des Aufbereitungs- oder Lagerungsprozesses, zur Einleitung der entsprechenden Reaktionen zwingend notwendig.

4.3.3 Umweltverträglichkeit

Neben den bautechnischen Eigenschaften muss die Restmineralik der Schlacke für eine Nutzung als Baustoff bestimmte Anforderungen an die Umweltverträglichkeit einhalten, wie insbesondere Grenzwerte für die Feststoffzusammensetzung und Eluatparameter. Auf Grund der gegenwärtig noch fehlenden bundeseinheitlichen Regelung von Grenzwerten werden die im Projektrahmen ermittelten Eluatparameter, für die bautechnisch betrachtete Kornklasse 0-30 mm, mit den Grenzwerten des Merkblattes LAGA M20 und des Verwertererlasses des Bundeslands Nordrhein-Westfalen verglichen. Die untersuchten Proben stammen aus der gleichen Grundgesamtheit wie die Mineralik, die bei den bautechnischen Untersuchungen verwendet wurde. Tabelle 4-5 zeigt die Grenz- bzw. Zuordnungswerte in den berücksichtigten Regelwerken.

Tabelle 4-5: Zuordnungs- und Grenzwerte nach LAGA M20 und Verwertererlass des Landes NRW

Parameter	Einheit	Grenzwerte/Zuordnungswerte		
		LAGA M20 Z2 ¹	Verwertererlass NRW ²	
			HMVA I	HMVA II
pH	[-]	7-13	7-13	7-13
Lf	[μScm^{-1}]	6000	2000	5000
Cd	[mg l^{-1}]	0,005	0,005	0,005
Cl ⁻	[mg l^{-1}]	250	50	250
Cr _{ges}	[mg l^{-1}]	0,2	0,05	0,05
Cu	[mg l^{-1}]	0,3		
Hg	[mg l^{-1}]	0,001	0,001	0,001
Ni	[mg l^{-1}]	0,04		
Pb	[mg l^{-1}]	0,05	0,05	0,05
SO ₄ ²⁻	[mg l^{-1}]	600	200	600
Zn	[mg l^{-1}]	0,3	0,3	0,3

¹ LAGA Mitteilung 20 Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln, Stand 2003

² Anforderungen an den Einsatz von mineralischen Stoffen aus industriellen Prozessen im Straßen- und Erdbau 2001

Tabelle 4-6: Erfüllungsgrad der Zuordnungs- und Grenzwerten für die Restmineralik der Nassschlacke < 30 mm (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; weiß = nicht untersucht)

Parameter n = 15, außer anders vermerkt	Einheit	Grenzwerte/Zuordnungswerte		
		LAGA M20 Z2 ¹	„Verwertererlass“ NRW	
			HMVA I	HMVA II
pH	[-]			
Lf	[µS/cm]		53%	
Cd	[mg/l]			
Cl ⁻	[mg/l]	73%	100%	73%
Cr _{ges} (n = 5)	[mg/l]		80%	80%
Cu	[mg/l]	100%	100%	100%
Hg	[mg/l]			
Ni	[mg/l]			
Pb	[mg/l]			
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	67%	100%	67%
Zn	[mg/l]			

Tabelle 4-7: Erfüllungsgrad der Zuordnungs- und Grenzwerten für die Restmineralik der Trockenschlacke < 30 mm (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; weiß = nicht untersucht)

Parameter n = 18, außer anders vermerkt	Einheit	Grenzwerte/Zuordnungswerte		
		LAGA M20 Z2 ¹	„Verwertererlass“ NRW	
			HMVA I	HMVA II
pH	[-]			
Lf (n = 15)	[µS/cm]		27%	
Cd	[mg/l]			
Cl ⁻	[mg/l]	22%	100%	22%
Cr _{ges} (n = 5)	[mg/l]			
Cu	[mg/l]			
Hg	[mg/l]			
Ni	[mg/l]			
Pb	[mg/l]	78%	78%	78%
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	11%	89%	11%
Zn	[mg/l]			

In Tabelle 4-6 und Tabelle 4-7 ist die Einhaltung bzw. Überschreitung der Werte bei den Eluatuntersuchungen nach DEV S4 für die Nass- und Trockenschlacke dokumentiert. Die Unterschreitung ist durch eine grüne Einfärbung der entsprechenden Felder visualisiert. Eine Überschreitung des jeweiligen Zuordnungs- bzw. Grenzwertes ist durch eine rote Einfärbung gekennzeichnet. Zudem vermerkt ist die

prozentuale Anzahl der Proben, bei denen eine Überschreitung auftrat. So wurde beispielsweise der Eluatwert für Kupfer der Nassschlacke bei allen 15 durchgeführten Analysen überschritten.

Die Parameter Leitfähigkeit, Chlorid Cl^- und Sulfat SO_4^{2-} werden sowohl im Eluat der Nass- als auch der Trockenschlacke (zum Teil) überschritten. Darüber hinaus wurden im Eluat der Nassschlacke – wie schon angesprochen – in allen Fällen zu hohe Kupferkonzentrationen und teilweise Überschreitungen des Chromwertes gemessen. In mehr als dreiviertel der Eluatproben aus der Trockenschlacke zeigten sich dagegen erhöhte Bleiwerte.

Somit kann festgehalten werden, dass sich das Eluatverhalten von Nass- und Trockenschlacke hinsichtlich bestimmter Metalle deutlich unterscheidet. Die Löslichkeit der einzelnen Elemente ist von ihrer Bindungsform bzw. der Löslichkeit der entsprechenden Verbindung abhängig. Die Ergebnisse zeigen, dass nach der Trockenentschlackung die Metalle Chrom und Kupfer – im Gegensatz zu Nassschlacke – in der mineralischen Matrix fixiert sind. Blei hingegen liegt in eluierbarer Form vor.

4.4 Nassmechanische Aufbereitung der Fraktion < 30 mm

Während des nassmechanischen Aufbereitungsprozesses wurden keine besonderen Reaktionen oder Auswirkungen aufgrund des Kontaktes der Nass- oder Trockenschlacke mit Wasser beobachtet. Durch die Nasssiebung wurden oberflächliche mineralische Anhaftungen auf den Partikeln der Nassschlacke gelöst. Metallische Bestandteile zeigten danach zum Teil eine ähnliche optische Qualität wie bei der Trockenschlacke (siehe Abbildung 4-19). Die wässrige Phase im Zulaufbehälter nahm im Verlauf des Versuchs eine trübe und graue Farbe an und zeigte geringe Schaumbildung.

Abbildung 4-19: Vergleich der Produkte aus der Trocken- und Nassklassierung der Nassschlacke.



Produkt trockene Klassierung

Produkt Nassklassierung

Abbildung 4-20 zeigt die Siebrückstandslinien für die technische Nasssiebung der Nass- und Trockenschlacke < 30 mm. Die Verläufe sind fast identisch, ein Unterschied ist kaum zu erkennen. Die Kornklasse 4-30 mm besitzt jeweils einen Anteil von etwa 60 Ma.-%. Die Kornfraktion 0,25-4 mm umfasst 30 % der Gesamtmasse und die Feinfraktion liegt bei etwa 10 Ma.-%. Im Gegensatz zur trockenmechanischen Aufbereitung (vgl. Abbildung 4-6 und Abbildung 4-17) ergab sich nach der nassmechanischen Aufbereitung kein erhöhter Feinanteil in der Nassschlacke. Dieser wurde zumindest teilweise über die Waschflüssigkeit ausgetragen.

Abbildung 4-20: Siebrückstandslinie technische Nasssiebung von Nass- und Trockenschlacke < 30 mm

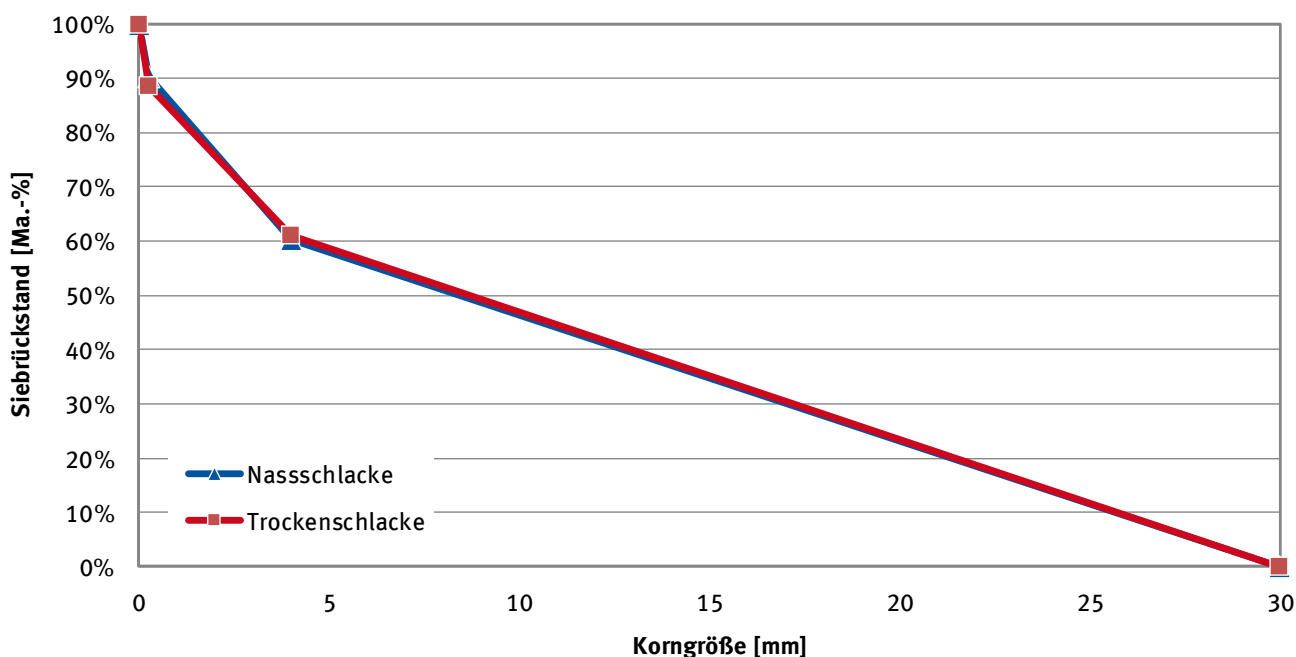
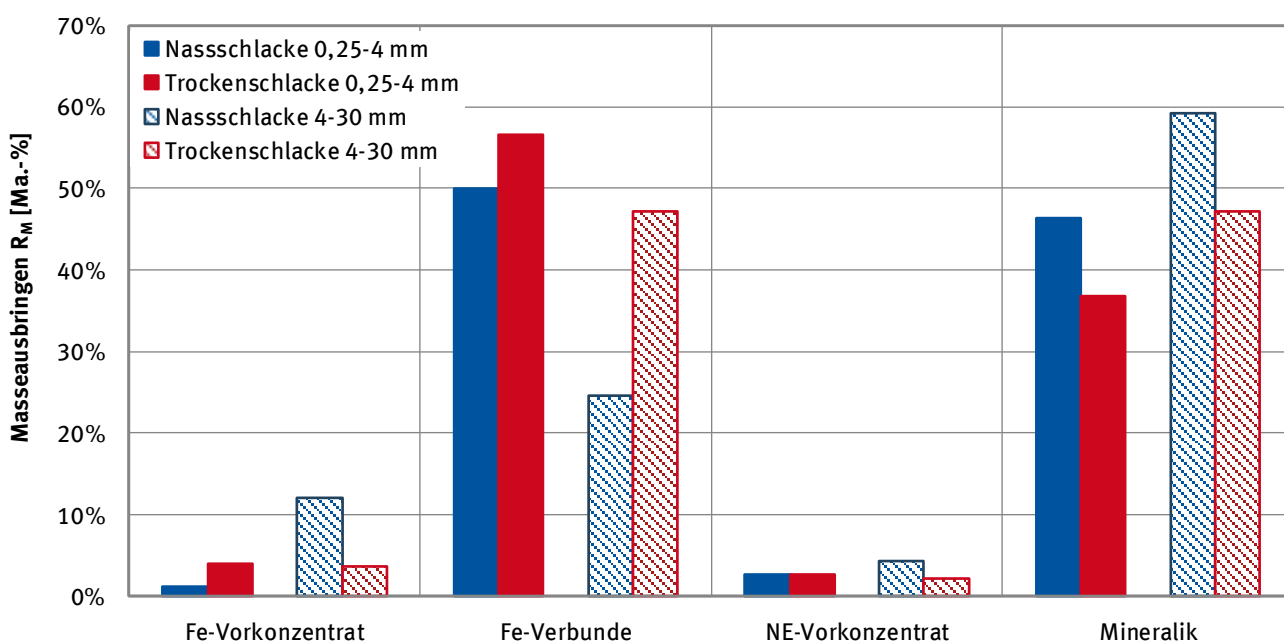


Abbildung 4-21 zeigt das Masseausbringen in die einzelnen Produkte der Metallrückgewinnung. Die Werte für Nass- und Trockenschlacke zeigen zum Teil deutliche Unterschiede. Wie schon bei der trockenmechanischen Aufbereitung zeigt sich ein gegenüber der Nassschlacke stark erhöhtes Masseausbringen von Fe-Verbunden bei der Trockenschlacke, aufgrund der vermehrt in dieser Fraktion auftretenden Agglomerate.

Abbildung 4-21: Vergleich des Masseausbringens von Metallprodukten und Mineralik (0,25-30 mm), nach nassmechanischer Aufbereitung und Metallrückgewinnung



Das Wertstoffausbringen konnte aufgrund der beschränkten Ressourcen im Projekt nicht bestimmt werden. Die einzelnen Produkte wurden lediglich optisch bewertet. Beim Vergleich der Produkte aus der Nass- und Trockenschlacke zeigten sich keine merkbaren Unterschiede. Das erzeugte Eisen-Vor-

konzentrat aus beiden Schlackearten und in beiden Kornklassen kann als saubere, relativ mineralikarme Fe-Fraktion bezeichnet werden. Das NE-Vorkonzentrat der Kornklasse 0,25-4 mm enthielt einen mäßigen Störstoffanteil an Glas und in der Kornklasse 4-30 mm einen geringen Anteil an Keramik. Der Wertstoffverlust in die Mineralik wurde ebenfalls nicht bestimmt.

Nach einer Lagerungszeit von 3 Wochen waren Veränderungen an den Eisenprodukten, sowohl der Nass- als auch der Trockenschlacke, zu erkennen (siehe Abbildung 4-22). Der Kontakt mit dem Wasser während der Klassierung führte auch bei der Trockenschlacke zur Oxidation der Fe-Metalle. Insgesamt zeigten die Metallkonzentrate aus der nass aufbereiteten Nass- und Trockenschlacke ein ähnliches Aussehen.

Abbildung 4-23 zeigt den Vergleich von Eluatparametern des Materials < 30 mm vor der nassmechanischen Aufbereitung mit den Mineralikfraktionen (< 0,25 mm, 0,25-4 mm, 4-30 mm) aus der nassmechanischen Aufbereitung mit anschließender Metallrückgewinnung.

Abbildung 4-22: Vergleich der Metall-Vorkonzentrate (0,25-4 mm) nach einer Lagerung von 3 Wochen.



NE-Vorkonzentrat Nassschlacke



NE-Vorkonzentrat Trockenschlacke



Fe-Vorkonzentrat Nassschlacke



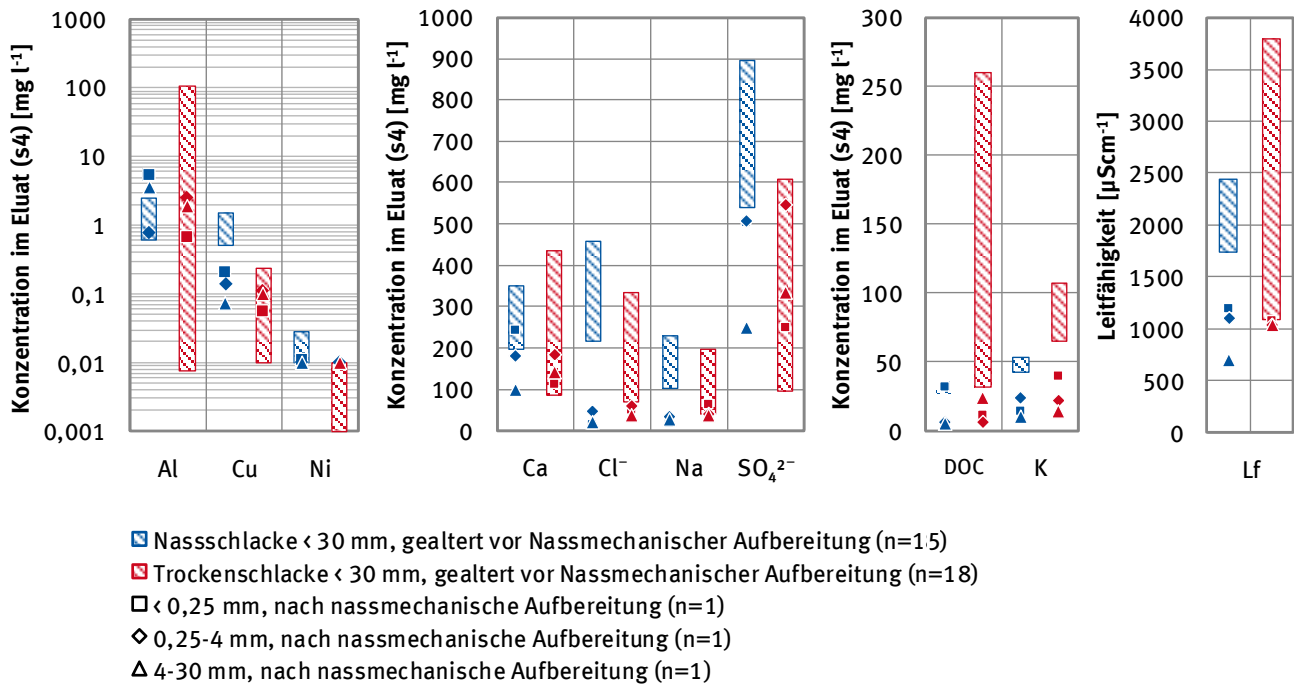
Fe-Vorkonzentrat Trockenschlacke

Die Eluatparameter von Nass- und Trockenschlacke liegen nach der nassmechanischen Aufbereitung zum größten Teil im gleichen Bereich.

Beim Vergleich der einzelnen Eluatparameter vor und nach der nassmechanischen Aufbereitung wird deutlich, dass die Konditionierung eine zum Teil signifikante Absenkung vieler Eluatparameter bewirkt. Dies ist nicht überraschend, da während der Behandlung mit Wasser eine Elution löslicher Bestandteile erfolgte. Signifikante Reduktionen sind bei den Parametern Chlorid, Sulfat, Na, K, Cu, DOC und Leitfähigkeit, insbesondere für die Nassschlacke, erkennbar. Bei der Trockenschlacke tritt dieser Effekt nur bei wenigen Komponenten und weniger stark ausgeprägt auf. Es ist also zu vermuten, dass der sofortige Kontakt der Schlacke mit dem Wasser bei der Nassentschlackung die Löslichkeit vieler

Bestandteile bzw. die Bildung löslicher Verbindungen befördert, sodass diese bei der Nassmechanischen Aufbereitung leichter ausgewaschen werden können. Aus diesen Beobachtungen lässt sich ableiten, dass eine Nassmechanische Aufbereitung der Feinfraktion sinnvollerweise mit einer Nassentschlackung gekoppelt werden sollte.

Abbildung 4-23: Vergleich der Eluatparameter des Ausgangsmaterials (< 30 mm, gealtert) mit jenen der Restmineralik nach Metallabscheidung und Nassmechanischer Aufbereitung



4.5 Metallextraktion aus der Feinfraktion < 4 mm

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse aus der chemischen und biologischen Aufbereitung der Fraktion unter 4 mm. Zunächst werden die Resultate aus der Konditionierung und Materialcharakterisierung vorgestellt.

4.5.1 Materialcharakterisierung

4.5.1.1 Konditionierung

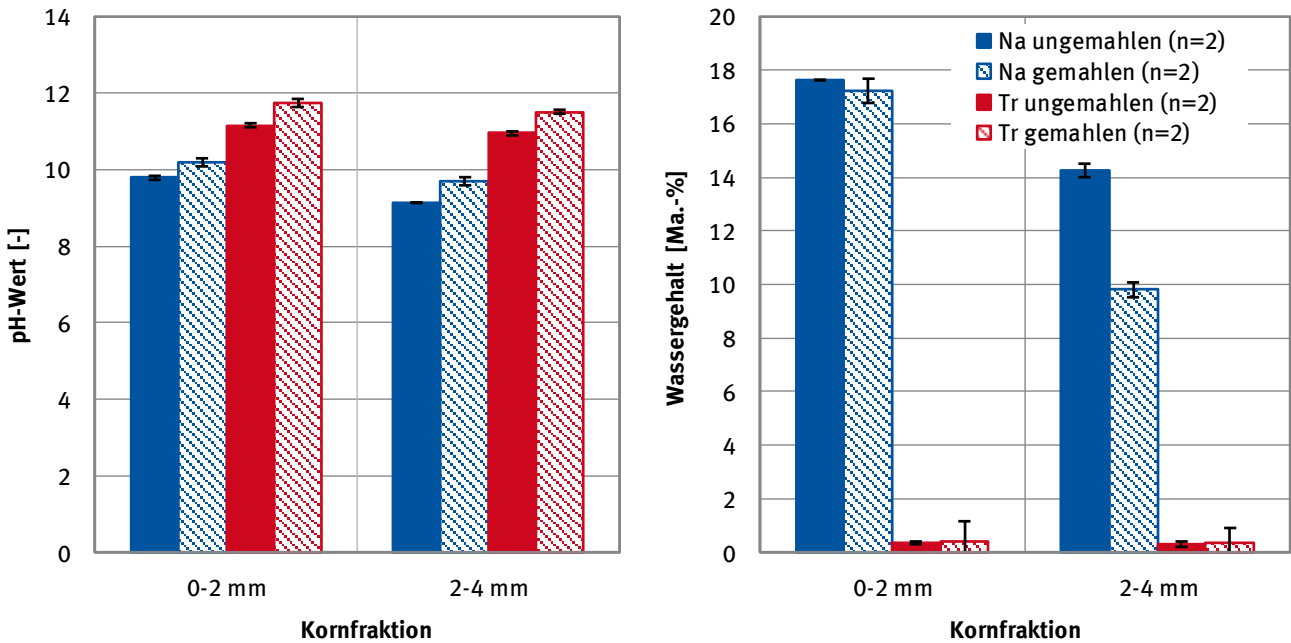
Im Rahmen der Schlacken Konditionierung wurden pro Kornklasse jeweils 2 Teilproben hochenergetisch gemahlen. Bei der Mahlung der Nassschlacken wurde beobachtet, dass mit zunehmender Mahldauer das zerkleinerte Schlackenmaterial an den Wänden des Mahlbeckers agglomerierte. Dies führte dazu, dass keine weitere Zerkleinerung des Materials mehr stattfand. Als Grund für die Anbackungen kann der höhere Wassergehalt der Nassschlacke angesehen werden. Die Proben der Trockenschlacke konnten problemlos und ohne Belagbildung zerkleinert werden.

4.5.1.2 Analyse

Bei der Messung des pH-Wertes von Trocken- und Nassschlacke (1 g Schlacke auf 100 ml Wasser) zeigte sich, dass beide Schlackentypen eine hohe Basizität besitzen. Der pH-Wert der Trockenschlacke lag bei 11-12 und damit höher als jener der Nassschlacke, von 9-10,5. Durch das Aufmahlen wurde der pH-Wert, vermutlich durch Freisetzung von eingebundenen alkalischen Bestandteilen, sowohl bei der Nass- als auch der Trockenschlacke erhöht (Abbildung 4-24, links).

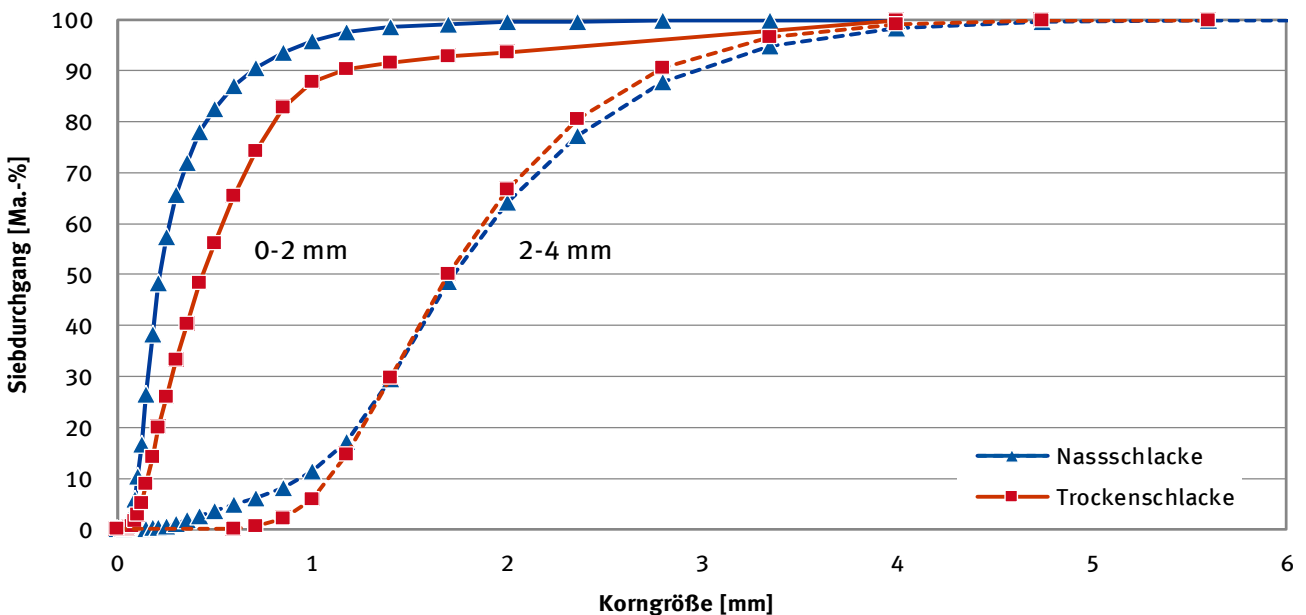
Beim Wassergehalt zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen Trocken- und Nassschlacke (Abbildung 4-24, rechts). Während sich bei den Trockenschlacken, unabhängig von Mahlgrad und Kornfraktion, die Wassergehalte auf gleichem Niveau, im Bereich < 1 Ma.-% bewegten, lag der Wassergehalt der Nassschlacke mit 0-2 mm Korngröße fast doppelt so hoch (18,4 Ma.-%) wie jener der größeren Fraktion (9,5 Ma.-%). Aufgrund der höheren Oberfläche der Feinfraktion kann mehr Wasser aufgenommen und gespeichert werden.

Abbildung 4-24: pH-Wert (1 g Schlacke/100 ml Wasser) und Wassergehalt (mittels Karl-Fischer-Titration) der Feinfraktion < 4 mm vor und nach der hochenergetischen Mahlung



Nach der hochenergetischen Mahlung konnte für beide Kornfraktionen ein Rückgang des Wassergehaltes beobachtet werden, der auf die Wasserverdunstung bei Vorbereitung und Durchführung der Mahlung zurückgeführt werden kann.

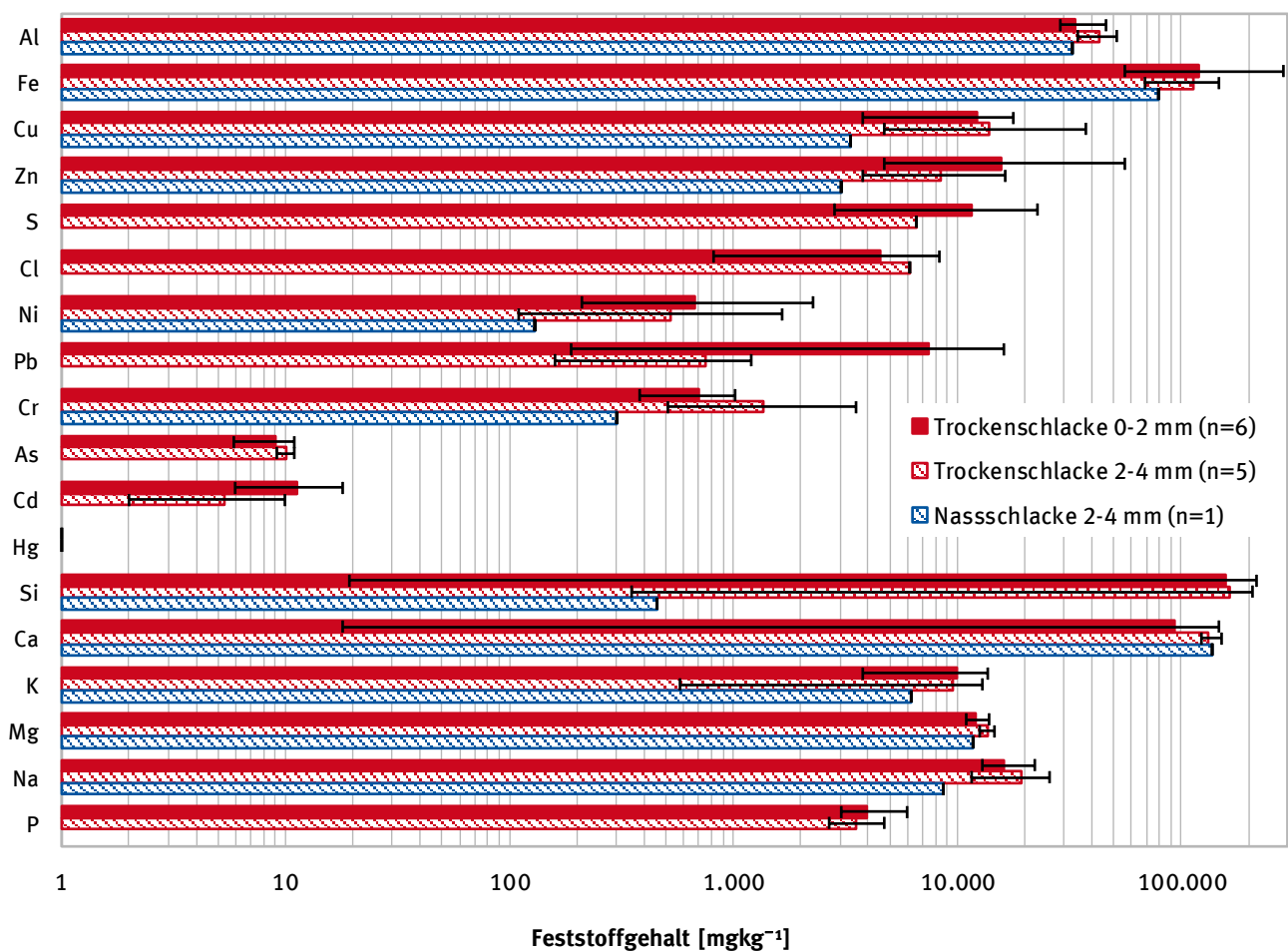
Abbildung 4-25: Siebdurchgangslinie der Kornklassen 0-2 und 2-4 mm von Trocken- und Nassschlacke



Die Korngrößenverteilungen der beiden Fraktionen 0-2 und 2-4 mm sind in Abbildung 4-25 aufgetragen. Wie bereits anhand der technischen Siebung (Abbildung 4-6) und im Rahmen der bautechnischen Untersuchungen (Abbildung 4-17) festgestellt, zeigt sich auch im Feinstkornbereich 0-2 mm erneut ein signifikant höherer Feinanteil in der Nassschlacke. Der charakteristische Durchmesser d_{90} (90 Ma.-% des Materials kleiner als d_{90}) liegt für die Trockenschlacke bei 1,1 mm, für die Nassschlacke bei 0,7 mm. Der d_{50} der Nassschlacke ist mit 0,22 mm nur halb so groß wie bei der Trockenschlacke (43 mm). Es wurden Partikel bis 4 mm Kantenlänge in der Fraktion 0-2 mm gefunden.

Die Partikelgrößen der Kornklasse 2-4 mm liegen im Bereich zwischen 0 mm und 5 mm. Bemerkenswert ist der hohe Feinanteil kleiner 2 mm – also mit einer Korngröße unterhalb der Trenngrenze der Fraktion. Dieser Anteil (< 2 mm) macht rund 65 Ma.-% der gesamten Kornklasse aus. Das Ergebnis deutet auf eine unzureichende Klassierung bei der mechanischen Aufbereitung hin.

Abbildung 4-26: Zusammensetzung der Kornklassen 0-2 und 2-4 mm von Trocken- und Nassschlacke



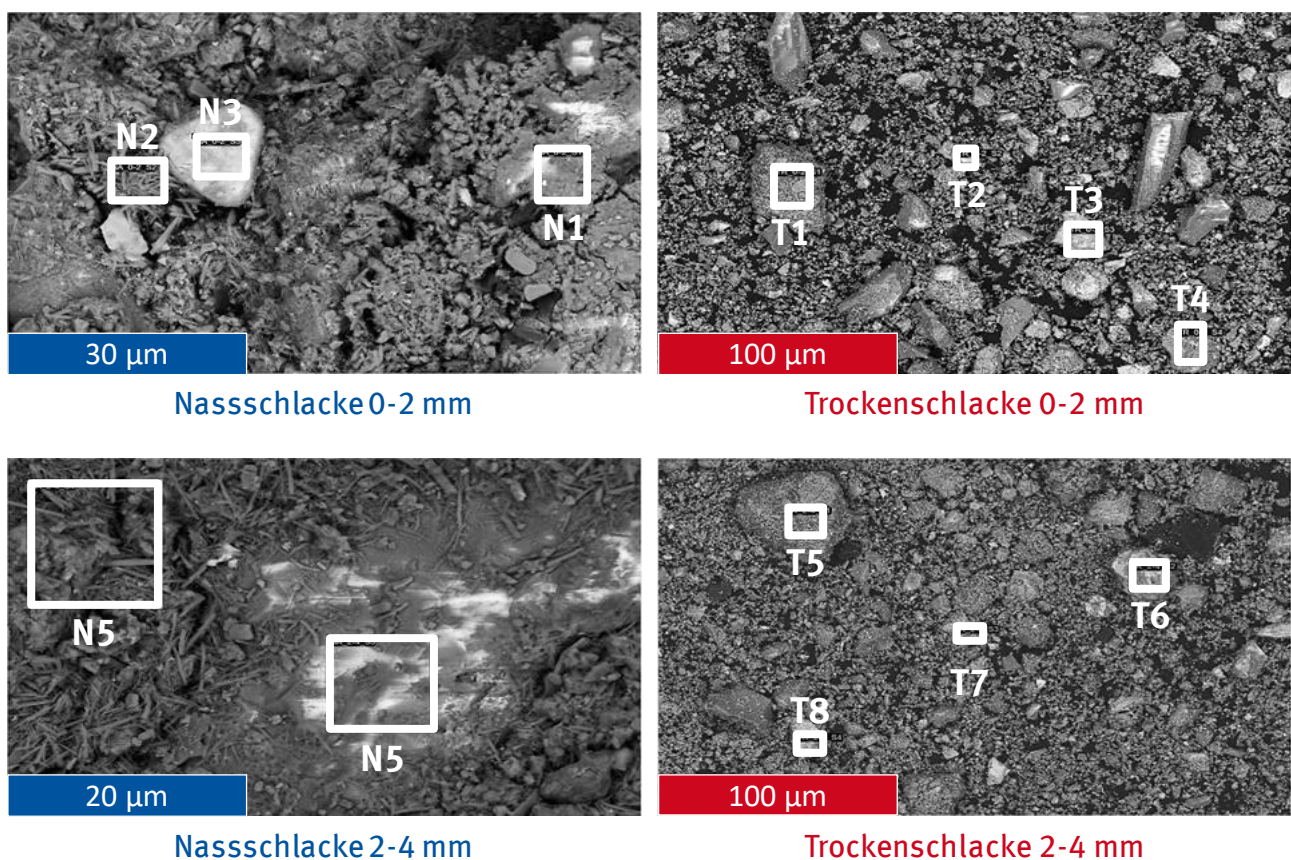
Die Untersuchungen zur Materialzusammensetzung der Schlacken zeigten, dass in der Feinfraktion große Schwankungen hinsichtlich der einzelnen Feststoffgehalte auftreten (Abbildung 4-26). Dies ist der starken Heterogenität dieser Reststoffe aus der Abfallverbrennung geschuldet. Dementsprechend können keine charakteristischen Unterschiede zwischen der Zusammensetzung des nass und trocken entschlackten Materials festgestellt werden, die sich von den starken materialspezifischen Schwankungen signifikant abheben würden. Eine Interpretation der Unterschiede in der Feststoffzusammensetzung der Fraktionen erübrigt sich daher.

Festzuhalten ist jedoch, dass die Feinfraktion von 0-4 mm ein erhebliches Potenzial zur Metallrückgewinnung aufweist.

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der Feinfraktion < 4 mm zu erhalten, wurden die gemahlenen Proben mittels REM-EDX-Analyse untersucht. Abbildung 4-27 zeigt REM-Aufnahmen von Nass- und Trockenschlacke der Kornfraktionen 0-2 und 2-4 mm. Die mittels EDX bestimmten Elementgehalte können der Tabelle in Anhang 5 entnommen werden. Um die genaue Zusammensetzung von Mineralphasen zu bestimmen, wurden verschiedene Proben mittels Röntgendiffraktometrie analysiert.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich die trocken und nass entschlackten Materialien grundsätzlich in der Ausprägung der Partikel unterscheiden. Während die Partikel bei der Trockenschlacke klar voneinander abgegrenzt vorliegen, sind bei der Nassschlacke viele Partikel agglomeriert. Darüber hinaus haben sich bei den Nassschlacken, durch Abbindereaktionen des Schlackenmaterials nach Kontakt mit Wasser, nadelförmige Strukturen gebildet.

Abbildung 4-27: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der gemahlenen Nass- und Trockenschlacke



Die REM-Aufnahmen der gemahlenen Nassschlacke 0-2 mm bestätigen deren heterogene Zusammensetzung. Neben agglomerierten Fraktionen (N1) sind nadelförmige Bestandteile (N2) sowie separate Partikel (N3) zu erkennen. Die Ergebnisse der EDX-Analysen zeigen signifikante Anteile der Elemente Sauerstoff, Calcium, Silizium, Kohlenstoff und Schwefel. Weiterhin wurden Aluminium (N1 und N2), sowie Eisen (N1 und N3) und Magnesium (N1) detektiert. Dies legt den Schluss nahe, dass das Material ein Gemisch unterschiedlicher Silikate (Silizium und Sauerstoff), Carbonate (Kohlenstoff und Sauerstoff) und Sulfate (Schwefel und Sauerstoff) darstellt. Calcium ist ein Hauptelement und Basis für die unterschiedlichen Phasen. Die nadelförmigen Fraktionen haben gegenüber den anderen Bereichen höhere Anteile an Calcium, Schwefel und Aluminium. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich bei den Nadeln um sulfatische und alumosilikatische Bestandteile auf der Basis von Calcium handelt. Die separat vorliegenden Teilchen (N3) zeigen deutliche Gehalte an Zink, Schwefel sowie Eisen, während Calcium, verglichen mit den anderen Bereichen, in deutlich geringerer Konzentration vorliegt. Die

nachgewiesenen Elemente deuten auf die Anwesenheit von Zinksulfid (ZnS) und Zinkferrit (ZnFe_2O_4) hin.

Auch die Fraktion 2-4 mm der Nassschlacke zeigt im REM-Bild die charakteristischen Nadelstrukturen. Im Vergleich zur Nassschlackefraktion 0-2 mm liegt der silikatische Anteil höher. Der sulfatische Anteil im gröberen Material ist geringer. Der Anteil an Kohlenstoff ist mit dem der Feinfraktion (0-2 mm) vergleichbar. Der Bereich mit den agglomerierten Partikeln (N5) weist einen erhöhten Anteil an Zink auf, der gemeinsam mit Silizium, Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff auftritt. Neben Carbonaten auf Basis von Calcium deutet dies auf das Vorliegen von Zinksilikaten hin, während die nadelförmigen Bestandteile (N4) vornehmlich aus Calcium, Schwefel, Aluminium, Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen.

Im Gegensatz zu den Nassschlacken liegen die Partikel in der Trockenschlacke vermehrt in sphärischer Form und deutlich voneinander separiert vor (Abbildung 4-27, rechts). Die mit EDX untersuchten Bereiche (T1 bis T4) bestehen im Wesentlichen aus Mischsilikaten, auf einer Basis von Calcium, Aluminium, Silizium und Sauerstoff. Aufgrund der Anwesenheit signifikanter Anteile an Alkali- und Erdalkalimetallen können die Silikate der Pyroxen- bzw. Olivin-Gruppe zugeordnet werden.

Die beiden Kornfraktionen der Trockenschlacke 0-2 und 2-4 mm zeigen im REM ein ähnliches Erscheinungsbild. Die mit EDX untersuchten Bereiche der Trockenschlacke 2-4 mm (T5-T8) bestehen aus Mischsilikaten auf der Basis von Calcium, Aluminium, Silizium und Sauerstoff. Der Bereich T8 enthält erhöhte Anteile an Titan und Zink. Des Weiteren liegen im Unterschied zur Kornklasse 0-2 mm Bereiche vor, die vornehmlich aus Eisen in Form von Oxiden und Silikaten bestehen. Im Gegensatz zur Nassschlacke liegen die Partikel kaum agglomeriert vor.

Die Schlackeproben wurden vor und nach der Mahlung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) hinsichtlich der auftretenden Hauptmineralphasen untersucht. Die in Tabelle 4-8 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse zeigen Siliziumdioxid (SiO_2) und Calciumsulfat (CaSO_4) als Hauptbestandteile. Im Vergleich zu den Nassschlacken wurde in den Trockenschlacken ein deutlich größerer Anteil an freiliegendem Eisenoxid in Form von Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4) festgestellt. Deren Bildung wird durch den Abkühlvorgang an Luft begünstigt. Das Vorliegen von Calciumcarbonat in den Nassschlacken weist auf Abbindevorgänge innerhalb des Schlackenmaterials nach dem Kontakt mit Wasser hin. Eine Umwandlung der Hauptphasen aufgrund der vorangegangenen hochenergetischen Mahlung ist nicht erkennbar. Die im Rahmen der EDX-Analysen angedeuteten Mischsilikate stellen lokale Veränderungen im SiO_2 -Gitter dar.

Tabelle 4-8: Wiederfindung von einzelnen Phasen mittels Röntgendiffraktometrie in Nass- und Trockenschlacke (grau = Wiederfindung, weiß = keine Wiederfindung)

Phase	Chemische Formel	NA 2-4 mm	NA 2-4 mm gemahlen	TR 0-2 mm	TR 0-2 mm gemahlen
Calciumsulfat	CaSO_4	X	X	X	X
Calciumcarbonat	CaCO_3	X	X		
Siliziumdioxid	SiO_2	X	X	X	X
Magnesiumcalcit	$(\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03})\text{CO}_3$				X
Magnetit	Fe_3O_4				X
Hämatit	Fe_2O_3			X	

4.5.2 Chemische Behandlung

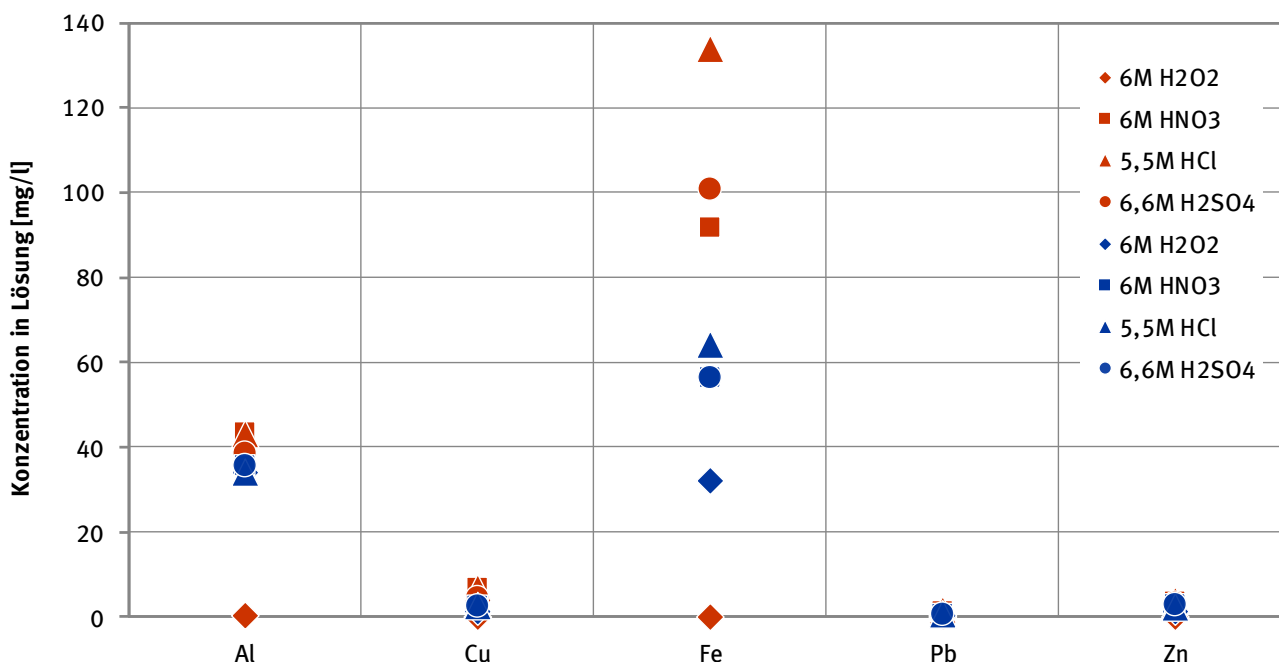
Um das Potenzial chemischer Extraktionsverfahren für die Rückgewinnung von Metallen zu untersuchen, wurde zunächst ein Screening potenzieller Extraktionsmittel durchgeführt. Auf Basis der Materialcharakterisierung der Feinfraktion < 4 mm erfolgte die Auswahl der Metalle Al, Cu, Fe, Pb und Zn als Zielelemente der chemischen Aufbereitung. Um die grundsätzliche Eignung besser beurteilen zu können, wurden die Extraktionsmittel zunächst in hoher Konzentration eingesetzt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen sowohl deutliche Unterschiede bei der Wirksamkeit der Extraktionsmittel als auch hinsichtlich des Verhaltens von Nass- und Trockenschlacke (siehe Abbildung 4-28).

Grundsätzlich konnten aus der Trockenschlacke größere Metallkonzentrationen in Lösung gebracht werden als aus der Nassschlacke. Die deutlichsten Unterschiede zwischen den Schlackearten wurden bei Eisen und Aluminium beobachtet, für die auch insgesamt die höchsten Konzentrationen in der Lösung erreicht wurden. Mit den Säuren wurden die besten Ergebnisse erzielt, wobei Salzsäure insgesamt das größte Potenzial zeigte. Anzumerken ist, dass die Behandlung der Nassschlacke mit Schwefelsäure zu keiner Extraktion von Blei in die Lösung führte.

Auffallend ist das unterschiedliche Verhalten von Nass- und Trockenschlacke bei Anwendung von Wasserstoffperoxid. Mit H_2O_2 konnten aus der Trockenschlacke keine Metalle extrahiert werden. Bei der Nassschlacke war dies möglich, allerdings bei den meisten Metallen in geringerem Umfang als bei Einsatz von Salz- oder Schwefelsäure. Die Ausnahme bildete Aluminium, bei dem für Wasserstoffperoxid eine ähnlich hohe Konzentration erzielt werden konnte, wie beim Einsatz der Säuren.

Abbildung 4-28: Extraktionsversuche mit Trocken- (rot) und Nassschlacke (blau) 2-4 mm: Konzentration ausgewählter Metalle in Lösung nach 24 h

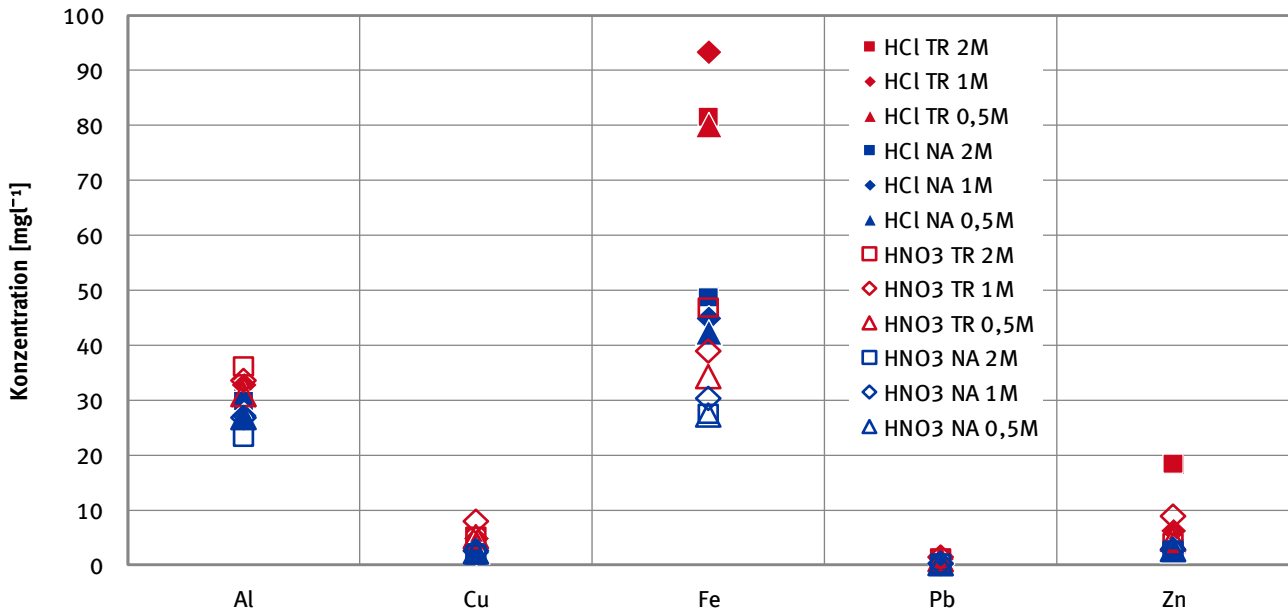


Auf Basis der Screening-Ergebnisse wurden für die folgenden Untersuchungen Salz- und Salpetersäure als Extraktionsmittel ausgewählt, da Salzsäure für alle untersuchten Proben und Salpetersäure besonders bei der Trockenschlacke gute Ergebnisse nachweisen konnten.

Im weiteren Verlauf wurde geprüft, wie weit die Konzentrationen der Säuren herabgesetzt werden kann. Dazu wurden die Säuren in Konzentration von 0,5M, 1M und 2M eingesetzt. Abbildung 4-29 die

Konzentrationen der einzelnen Metalle in Lösung bei Einsatz der beiden Säuren mit den genannten drei Molaritäten.

Abbildung 4-29: Extraktionsversuche (n=2) mit Trocken- (rot) und Nassschlacke (blau) unter Einsatz unterschiedlich konzentrierter Extraktionsmitteln: Konzentration ausgewählter Metalle in Lösung nach 24 h



Bei den Nassschlacken ergaben sich unter Verwendung von Salzsäure im Wesentlichen vergleichbare Ergebnisse, wie mit den hochkonzentrierten Säuren bei den Screeningversuchen. Interessant ist, dass Salpetersäure in den hier angewendeten geringeren Konzentrationen im Gegensatz zu den Vorversuchen nun auch bei der Behandlung der Nassschlacke einen Effekt zeigte.

Die Versuche mit Trockenschlacke ergaben ein differenzierteres Bild. Beim Einsatz von Salzsäure wurden für Aluminium, Kupfer und Blei etwa die gleichen Konzentrationen in der Lösung erreicht, wie vorher in den Screeningversuchen mit höherer Säurekonzentration. Beim Eisen lagen die Ergebnisse niedriger, bei Zink wurden dagegen höhere Konzentration erreicht.

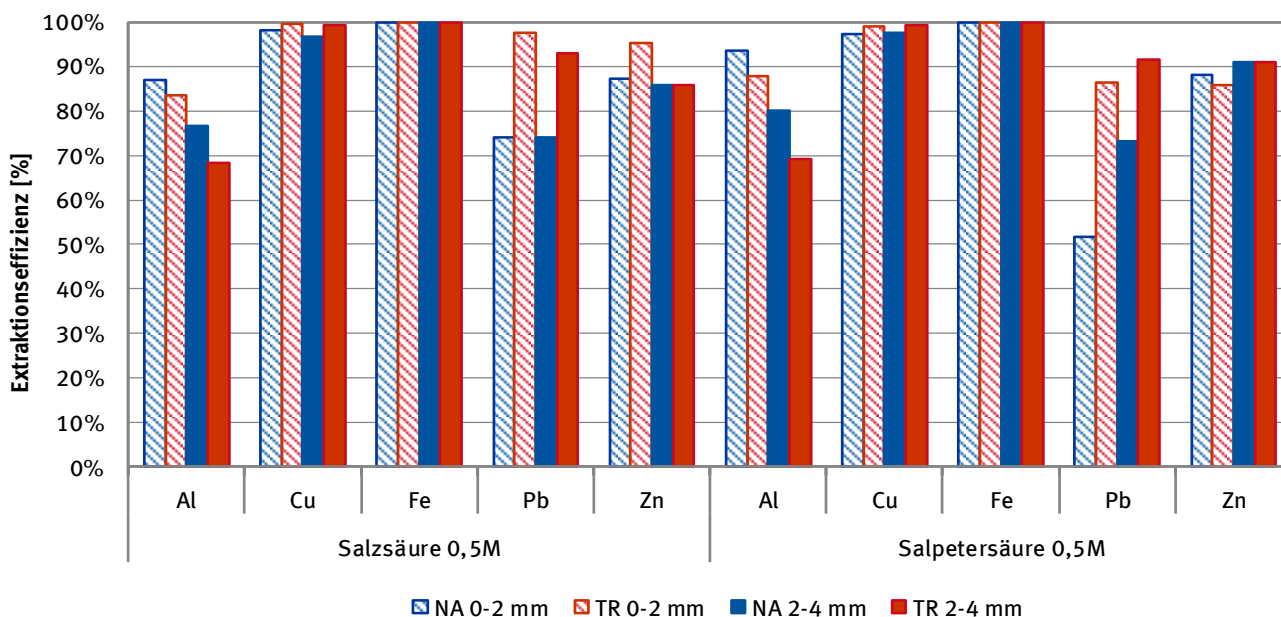
Allgemein ist festzustellen, dass die Säurestärke – in den gewählten Konzentrationsbereichen – einen geringen oder gar keinen Einfluss auf die Extraktion besitzt.

Dies erzielten Ergebnisse sind vor dem Hintergrund der Heterogenität des Materials zu sehen. Es ist durchaus möglich, dass bei den Versuchen unterschiedliche Ausgangskonzentrationen der Metalle in den Schlacken vorlagen. Somit kann die erzielbare Metallkonzentration in den Lösungen nur einen Hinweis zur Beurteilung des Extraktionsvorgangs geben. Ein besseres Kriterium ist die Extraktionseffizienz. Diese beschreibt das Verhältnis der jeweiligen Metalle in Lösung, zur vorher im Feststoff insgesamt vorliegenden Metallmasse. Zur Ermittlung der Extraktionseffizienz wurden die Konzentrationen in Abhängigkeit der eingesetzten Extraktionsmittel (HCl, HNO₃), deren Stärke, sowie des Einsatzmaterials bestimmt (siehe Anhang 6).

Abbildung 4-30 zeigt die Extraktionseffizienz von Salzsäure und Salpetersäure nach 24 h für die Kornklassen 0-2 mm sowie 2-4 mm von Nass- und Trockenschlacke. Die Ergebnisse zeigen, dass Eisen und Kupfer mit beiden Säuren (fast) vollständig extrahiert werden konnten. Die Extraktionseffizienz für Zink erreicht Werte zwischen 85 und 90 %, wobei kein Einfluss von Schlackentyp, Korngröße oder Art der Säure feststellbar ist. Aluminium lässt sich aus der feineren Kornfraktion der Nassschlacke besser extrahieren als aus größerem und trocken entschlacktem Material. Die Effizienzen liegen zwischen 70 und 90 %. Die Extraktion von Blei zeigt keine Korngrößenabhängigkeit. Im Gegensatz zum Aluminium

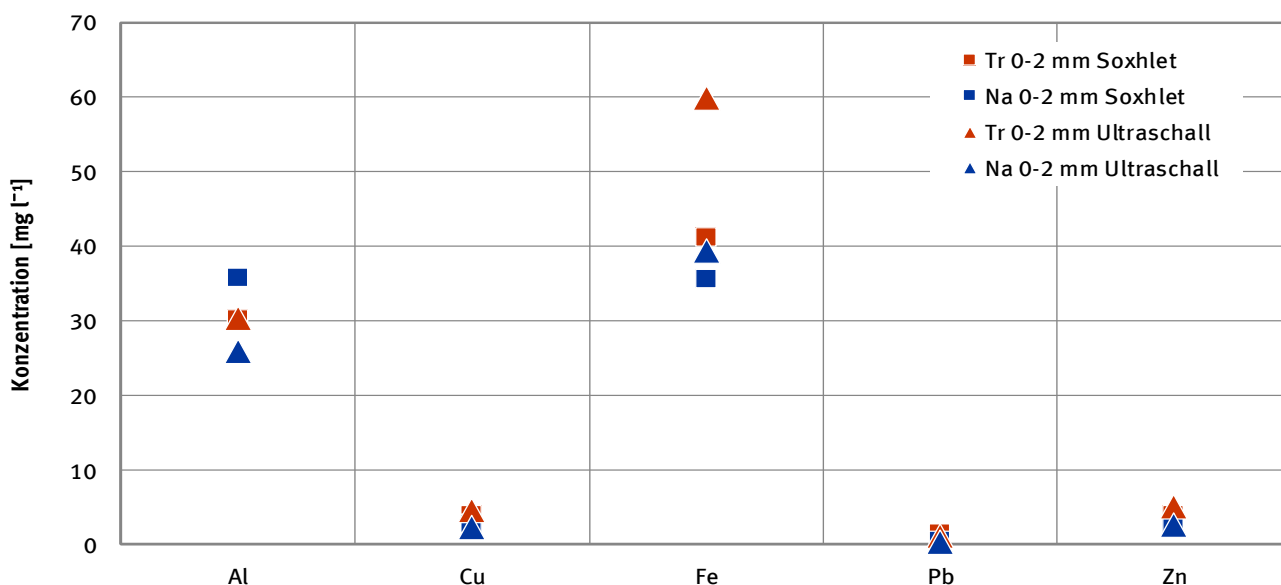
werden hier deutliche höhere Extraktionseffizienzen für die Trockenschlacken gemessen. Die Unterschiede zwischen Salz- und Salpetersäure sind insgesamt sehr gering.

Abbildung 4-30: Extraktionseffizienz mit unterschiedlichen Extraktionsmittel nach 24 h



Im Rahmen der chemischen Extraktionsversuche wurden auch die beiden Extraktionsmethoden Soxhlet-Aufsatz und Ultraschallbad miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4-31.

Abbildung 4-31: Vergleich unterschiedlicher Extraktionsmethoden: Konzentration der extrahierten Metalle



Die Versuche mit dem Soxhlet-Aufsatz wurden mit 1M HCl durchgeführt. Beim Vergleich der Extraktionsergebnisse zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den vorhergehenden Diagrammen. Mit Trockenschlacke werden die etwas besseren Ergebnisse erzielt. Eisen und Aluminium besitzen die höchsten Konzentrationen in der Lösung, wobei die erreichten Eisenkonzentrationen niedriger lagen, als bei den Versuchen vorher (Abbildung 4-28 und Abbildung 4-29). Ein Trend, welches Extraktionsverfahren geeigneter ist, kann nicht abgeleitet werden. Lediglich beim Eisen scheint eine höhere Effizienz mit dem

Ultraschallverfahren erreichbar. Allerdings soll hier nochmals betont werden, dass bei einer Beurteilung der Ergebnisse die möglicherweise schwankende Einsatzstoffzusammensetzung und die geringe Datenanzahl zu berücksichtigen ist.

4.5.3 Biologische Behandlung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der biologischen Aufbereitung – Bioleaching sowie Biologische Flotationstechniken – erläutert und bewertet.

4.5.3.1 Bioleaching

Die Untersuchungen des Bioleachings unterteilten sich in Voruntersuchungen, die der Konzeptionierung und Bewertung der Extraktionsuntersuchungen dienten, und die Hauptuntersuchungen. Ziel der Hauptuntersuchungen war es, die Effizienz und das Potenzial der Extraktion von Metallen mit Hilfe von Mikroorganismen aus der Trockenschlacke zu untersuchen. Da der Aufwand derartiger Experimente durch die Dauer und die erforderliche Mehrfachbestimmung relativ hoch ist, und der Fokus auf der Ermittlung geeigneter Mikroorganismen und Reaktionsbedingungen lag, wurde aus Gründen beschränkter Ressourcen in diesem Arbeitspaket auf vergleichende Untersuchungen mit Nassschlacke verzichtet.

Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde zunächst das Zusammenwirken von Schlacke und Nährmedium – das für das Wachstum der Mikroorganismen vorgelegt werden musste – untersucht. Der Verlauf des pH-Wertes in der Schlackesuspension (Abbildung 4-32) zeigt, dass bei der Zugabe von 10 g Schlacke pro 100 ml der anfängliche pH-Wert von 1,8 sofort stark anstieg und Werte zwischen 8 und 10 erreichte. Nach 24 Stunden lag der pH-Wert bei allen Proben über 11.

Bei Zugabe von nur 1 g Schlacke pro 100 ml stieg der pH-Wert in der ersten halben Stunde nur geringfügig an. Bei Kornklasse 0-2 mm lag er nach 30 min zwischen 3,1 und 3,5. Nach 24 h war ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Korngröße zu beobachten. Der pH-Wert der Kornklasse 2-4 mm veränderte sich wenig und stieg auf lediglich 4,1 bzw. 4,5 an. Die Kornklasse 0-2 mm zeigte dagegen einen deutlichen Anstieg auf pH-Werte von 9,6 bzw. 10,2.

Wurde dem Medium lediglich 0,1 g Schlacke zugeführt, blieb der pH-Wert fast unverändert. Ein Einfluss der Korngröße war hier nicht mehr zu beobachten.

Für die weiteren Versuche wurde eine Feststoffkonzentration von 1 g Trockenschlacke pro 100 ml Medium gewählt. Die Zunahme des pH-Wertes erschien in diesem Bereich noch beherrschbar. Bei den Versuchen wurde durch den Stoffwechsel der Mikroorganismen ebenfalls Säure produziert, sodass dies einem pH-Wertanstieg mit der Zeit ebenfalls entgegenwirkte. Eine geringere Feststoffkonzentration erschien aus Gründen der Signifikanz der Ergebnisse nicht sinnvoll.

Bei der Untersuchung der beiden eingesetzten Nährmedien auf deren Metallgehalte zeigte sich, dass in höheren Konzentrationen vor allem Mangan ($2,8 \pm 0,05 \text{ mg l}^{-1}$), Nickel ($0,7 \pm 0,01 \text{ mg l}^{-1}$) und Zink ($0,44 \pm 0,01 \text{ mg l}^{-1}$) zu finden waren (vgl. Abbildung 4-33). Die erhöhten Konzentrationen dieser Metalle waren lediglich im Medium mit Eisenzusatz zu finden und offensichtlich durch Verunreinigungen des verwendeten Fe^{2+} ins Medium gelangt. Die Eisenkonzentration wurde bei der Darstellung der Versuchsergebnisse mit *A. ferrooxidans* und *L. ferrooxidans* nicht wiedergegeben, weil Eisen als Elektronendonator zugegeben wurde. Durch eine teilweise Ausfällung des Eisens als Eisen(III)-hydroxid war eine genaue Quantifizierung im Medium nicht möglich.

Abbildung 4-32: pH-Werte (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) des Mineralmediums DSMZ 882 (100 ml, pH 1,8) nach Zugabe von 0,1-10 g Schlacken der Korngrößen 0-2 und 2-4 mm pro 100 ml. Die Werte wurden mit einer pH-Elektrode nach 0,5 und 24 Stunden gemessen

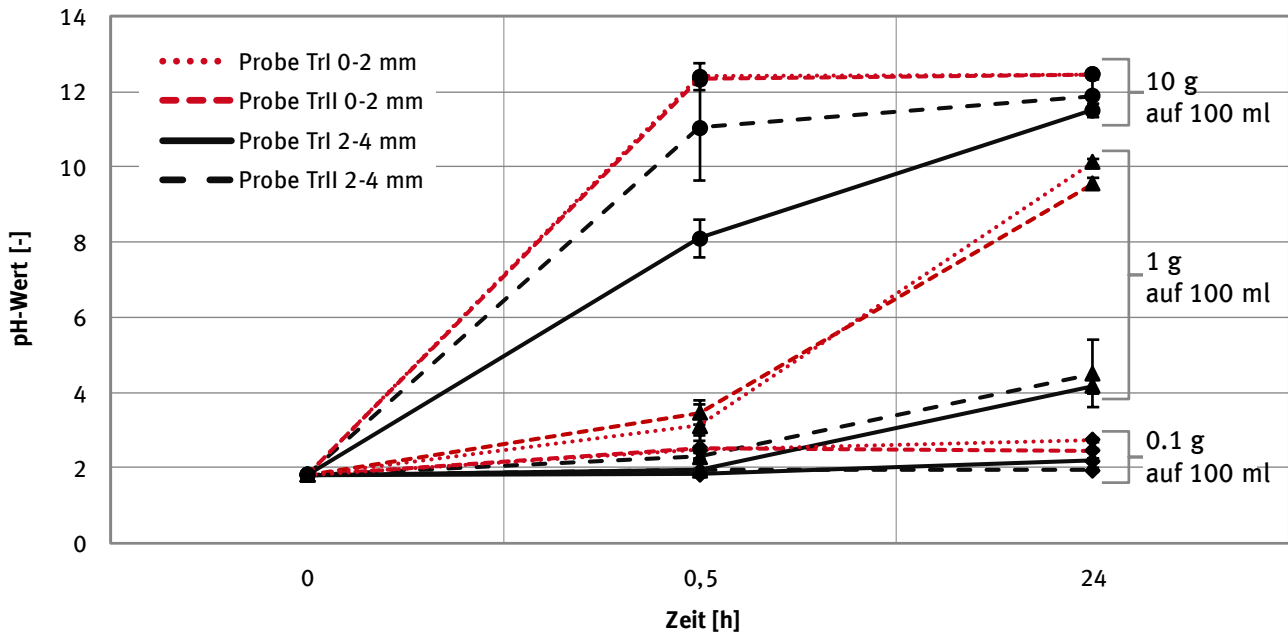
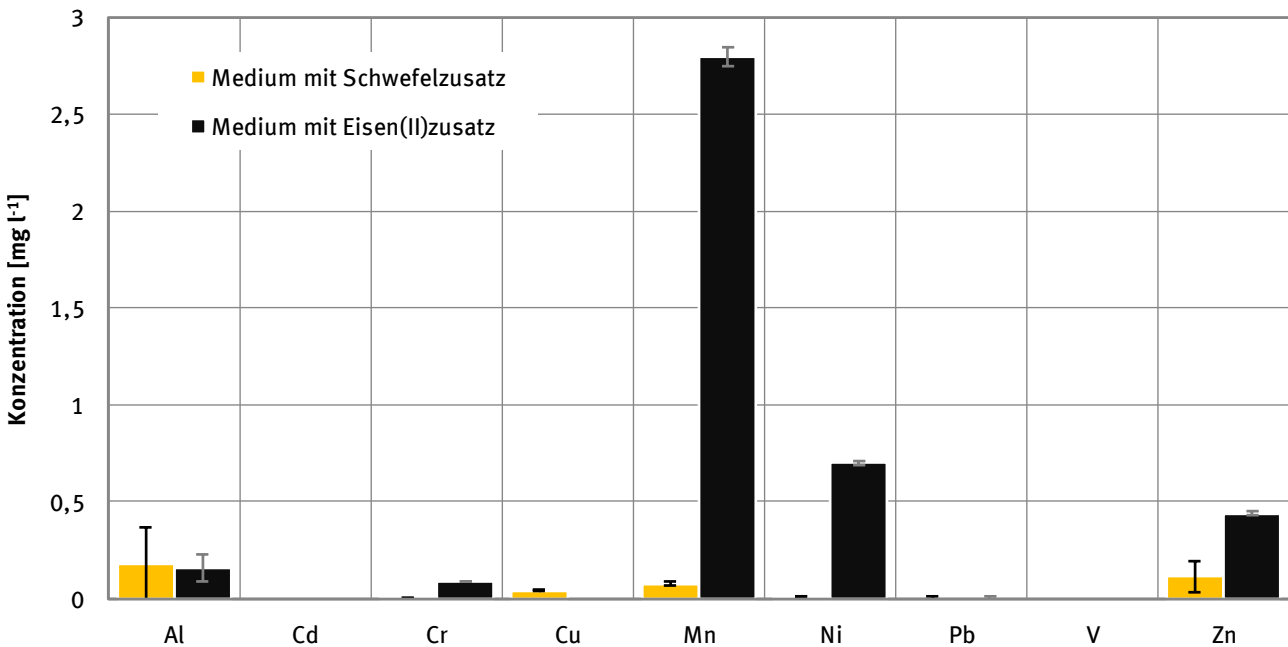


Abbildung 4-33: Metallkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) des Mediums DSMZ 882 mit Zusatz von Eisen(II) zur Kultivierung von *A. ferrooxidans* und Zusatz von Schwefel für die Kultivierung von *A. thiooxidans*



Extraktionsuntersuchungen

Es sind insgesamt sechs unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt worden. Folgende Mikroorganismen wurden untersucht:

- ▶ *Acidithiobacillus thiooxidans*
- ▶ *Acidithiobacillus ferrooxidans*

- ▶ *A. thiooxidans* und *A. ferrooxidans* in Kokultur
- ▶ *Leptospirillum ferrooxidans*
- ▶ *Aspergillus niger*
- ▶ Anreicherung aus den MV-Schlacken

Versuche mit *Acidithiobacillus thiooxidans*

Bei den Versuchen mit *A. thiooxidans* kam es trotz der Vorversuche zur Bestimmung der pH-Wert-Verläufe (s. oben) in den meisten Proben zu einem Anstieg des pH-Werts, sodass es zu keinem Wachstum der Bakterien kommen konnte. Auch bei den hochvermahlenden Proben konnte kein Wachstum und keine Braunverfärbung des Kulturmediums beobachtet werden. Die Säurebildung von *A. thiooxidans* reichte nicht aus, um der Basizität der Schlacken entgegen zu wirken. Aus diesem Grund erfolgten keine weiteren Versuche mit *A. thiooxidans* als alleinigem Mikroorganismus.

Versuche mit *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Die Kulturen mit *A. ferrooxidans* waren nach 14 Tagen alle, mit Ausnahme einer Probe (TrI 0-2 mm), gewachsen und die pH-Werte lagen alle um 2. Es kam zur typischen Rotfärbung des Mediums (siehe Abbildung 4-34), die auch bei den Proben ohne Schlackezusatz beobachtet wurde. Die Rotfärbung wird durch die Oxidation des als Elektronendonator zugesetzten Fe^{2+} zu Eisen(III)-hydroxiden durch die Bakterien hervorgerufen. In allen Kulturen, mit Ausnahme genannten Probe (TrI 0-2 mm) ohne Wachstum, wurden mikroskopisch eine Vielzahl an Bakterien im Medium nachgewiesen.

Abbildung 4-34: Erlenmeyerkolben mit Kulturen von *A. ferrooxidans* nach 14 Tagen Inkubation mit der Probe TrII 2-4 mm (oben) und ohne Schlacken (unten)



Trockenschlacke 2-4 mm mit Kulturen



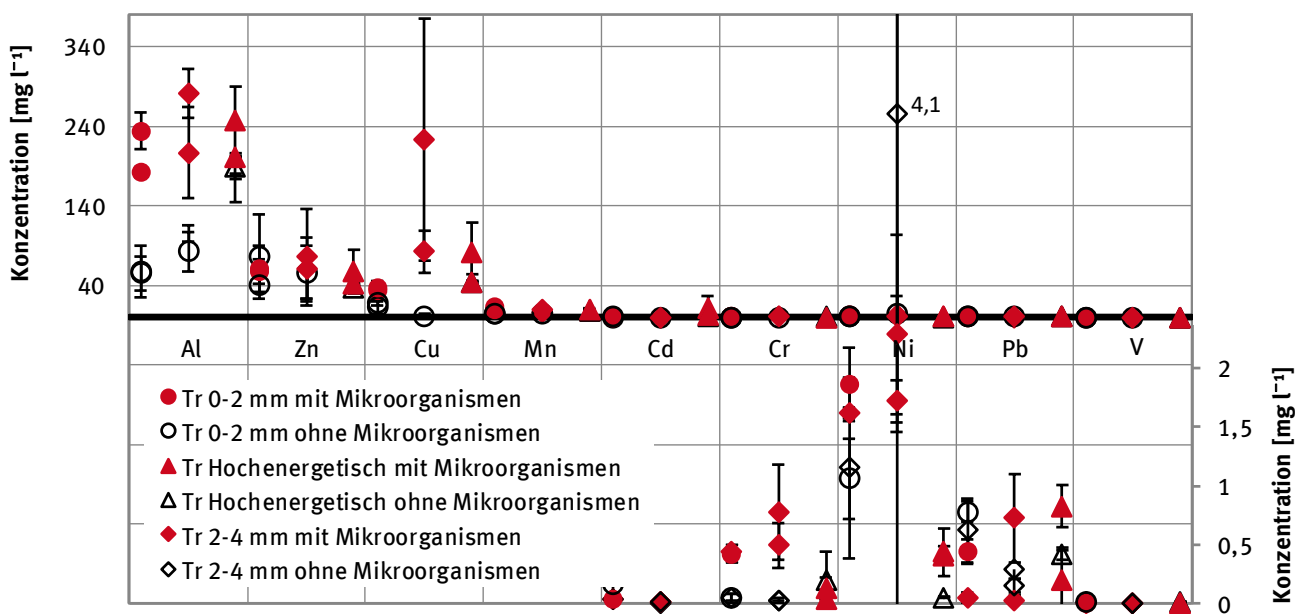
Blindansatz ohne Schlacke

Abbildung 4-35 zeigt die Elementkonzentrationen nach dem Bioleaching mit *A. ferrooxidans* für die Kornklassen 0-2 mm und 2-4 mm sowie die hochenergetisch gemahlene Trockenschlacke. Bei den Proben 0-2 mm wurden in größeren Mengen Al, Zn und Cu extrahiert. Dagegen gingen nur sehr geringe Mengen an Cd, Cr, Ni, Pb und V in Lösung. Die Menge an Metall die extrahiert wurde, war für Al, Cu, Cr und Mn höher als bei den Vergleichsproben ohne *A. ferrooxidans*. Bei den Metallen Zn, Pb und V gab es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Extraktionsergebnissen. Zum Teil war die Menge an extrahierten Metallen bei den Vergleichsproben ohne *A. ferrooxidans* auch höher.

Bei den Proben 2-4 mm wurden ebenfalls Al, Zn und Cu im Vergleich zu den weiteren untersuchten Metallen in höheren Mengen extrahiert. Für Al, Mn und Zn lag die Konzentration an extrahiertem Metall im ähnlichen Größenbereich wie bei den Versuchen mit der Kornklasse 0-2 mm. Bei Cu war die Konzentration ($223,0$ und $82,7 \text{ mg l}^{-1}$) signifikant höher als in der Kornklasse 0-2 mm ($33,7$ und $36,8$

mg l⁻¹). Nur geringe Mengen wurden an Ni, Cd, Cr, V und Pb extrahiert. Auffällig ist die hohe Nickelkonzentration in den Vergleichsproben ohne *A. ferrooxidans*. Insgesamt waren bei den Proben der Kornklasse 2-4 mm die Standardabweichungen deutlich größer als bei den Proben der Fraktion 0-2 mm. Die Standardabweichungen hängen stark von der Heterogenität des Ausgangsmaterials ab.

Abbildung 4-35: Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (schwarz-weiß) *A. ferrooxidans* (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen < 5 mg l⁻¹ dargestellt)



In den Extraktionsversuchen wurden auch die hochenergetisch vermahlene Schlackenproben in der ursprünglichen Korngröße 0-2 bzw. 2-4 mm eingesetzt. Zur Abschätzung der Geschwindigkeit des Extraktionsvorgangs wurde bei allen Ansätzen mit den gemahlene Schlacken auch am 7. Tag eine Probe zur Elementaranalyse entnommen. Zwischen Tag 7 und Tag 14 ergab sich kein wesentlicher Unterschied in der Konzentration der gelösten Metalle. In Abbildung 4-35 ist daher lediglich der Wert nach 14 Tagen Inkubation aufgetragen. Wie bei den nicht vermahlene Proben, waren die Konzentrationen von Al, Cu, und Zn im Extrakt am höchsten. Unter den niedrig konzentrierte Elementen waren die Werte von Blei am höchsten. Die Unterschiede zwischen den Ansätzen mit und ohne Zusatz von *A. ferrooxidans* waren weniger stark ausgeprägt als bei den ungemahlene Proben.

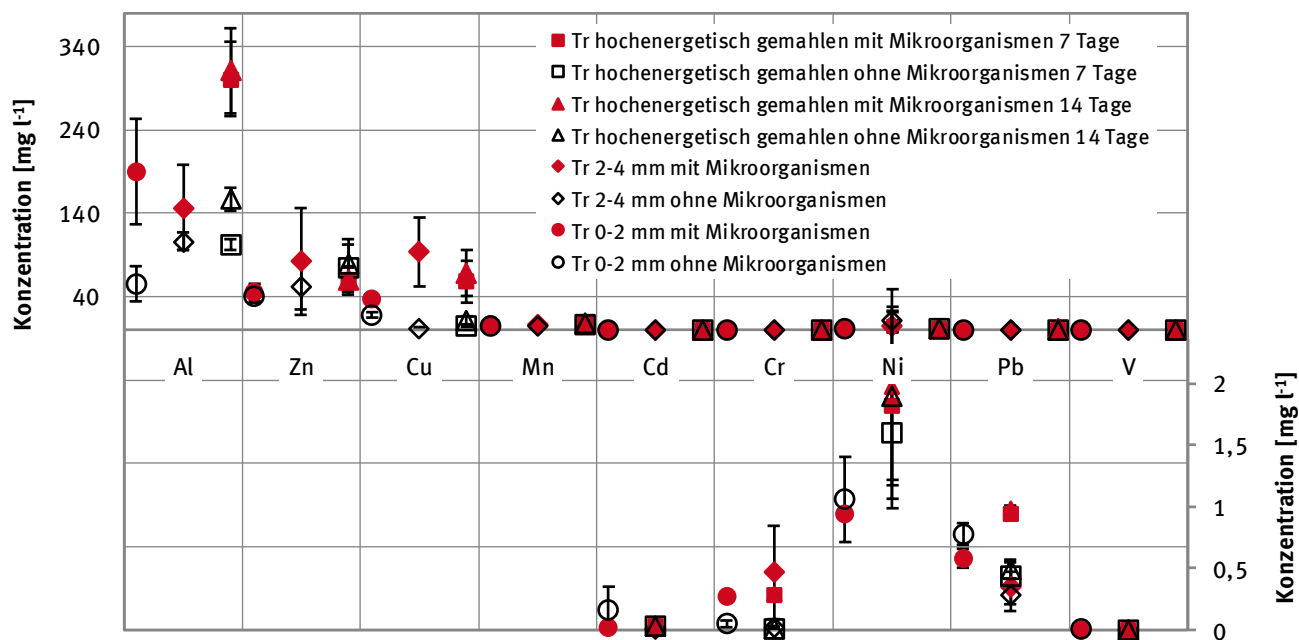
Versuche mit *Acidithiobacillus thiooxidans* und *Acidithiobacillus ferrooxidans* in Kokultur

In Abbildung 4-36 sind die Metallkonzentrationen in der Extraktionslösung mit *A. thiooxidans* und *A. ferrooxidans* in Kokultur, nach 14 Tagen aufgetragen. Für die Versuche mit der gemahlene Trockenschlacke sind sowohl die Konzentration nach 7 als auch nach 14 Tagen angegeben.

Die Ergebnisse mit der nicht aufgemahlene Trockenschlacke zeigten im Wesentlichen ein ähnliches Bild wie jene, bei denen *A. ferrooxidans* als Einzelkultur verwendet wurde (siehe Abbildung 4-35). Wie beim Versuch mit *A. ferrooxidans* in Einzelkultur ergab sich auch beim Einsatz der Kokultur nach den ersten 7 Tagen kein weiterer signifikanter Anstieg der Metallkonzentrationen in der Lösung. Der Vergleich der Ansätze mit und ohne Bakterienzugabe ergab tendenziell höhere Werte beim Bioleaching.

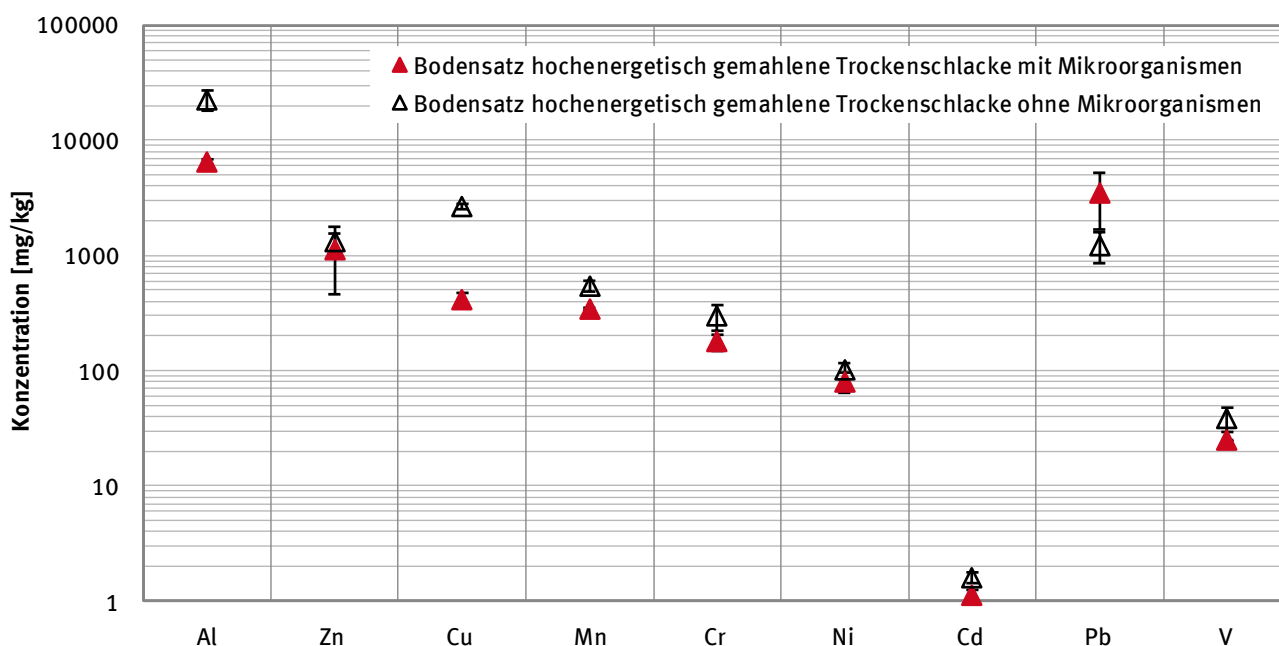
Neben der Konzentration der Metalle in der Extraktionslösung ist auch der Restgehalt der nicht extrahierten Metalle im Bodensatz der Suspension für die Bewertung der Extraktion von Interesse.

Abbildung 4-36: Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) im Medium nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (weiß) *A. thiooxidans* und *A. ferrooxidans* (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)



Die Metallkonzentrationen im Bodensatz sind in Abbildung 4-37 aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen, dass für fast alle Metalle bei Anwesenheit der Mikroorganismen eine geringere Konzentration im Feststoff erreicht werden kann, als ohne Bakterieneinsatz.

Abbildung 4-37: Elementkonzentrationen (Mittelwert von $n=3 \pm SD$) im Bodensatz nach der Extraktion von 1 g aufgemahlener Trockenschlacke (vorher 2-4 mm) in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (weiß) *A. ferrooxidans* und *A. thiooxidans* in Kokultur

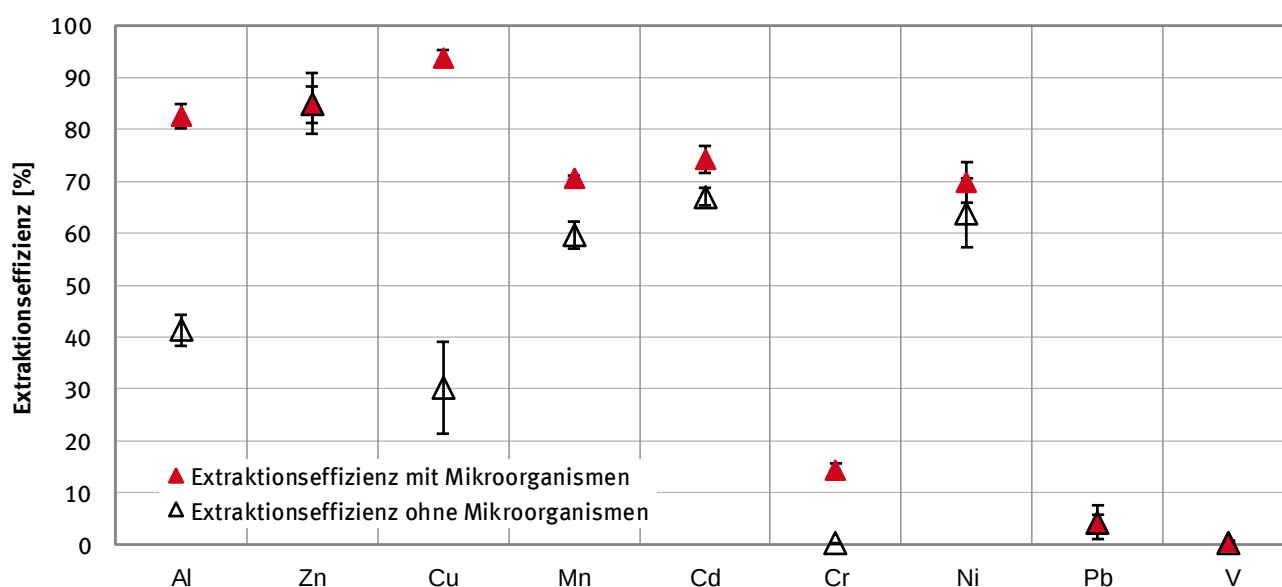


Besonders deutlich ist dies bei den Elementen Al und Cu. Für Aluminium wurde mit Mikroorganismen ein Gehalt im Bodensatz von $6.470,6 \pm 274,4 \text{ mg Al pro kg Schlacke}$ gemessen, ohne Bakterien lag der

Wert bei $22.638,7 \pm 4.472,2$ mg Al pro kg Schlacke. Für Kupfer ergaben sich mit *A. ferrooxidans* und *A. thiooxidans* in Kokultur $408,6 \pm 58,7$ mg Cu pro kg Schlacke und ohne Bakterien $2.660,9 \pm 153,5$ mg Cu pro kg Schlacke. Nur für Blei wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. Hier lagen die Konzentrationen im Bodensatz bei Verwendung der mikrobiellen Kokultur deutlich über der Blindprobe.

Abbildung 4-38 zeigt die Extraktionseffizienzen (vgl. Abschnitt 3.5.3.1), die bei den Versuchen mit *A. ferrooxidans* und *A. thiooxidans* in Kokultur erreicht wurden. Al, Cu, Mn, Cd, und Cr wurden unter Verwendung der Bakterienkulturen in signifikant größerem Umfang extrahiert und in Lösung gebracht als bei den Blindproben. Die Unterschiede bei Al und Cu sind mit 41 % und 64 % Differenz am deutlichsten. Bei den Metallen Zn und Ni konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Mikroorganismen festgestellt werden.

Abbildung 4-38: Extraktionseffizienz (Mittelwert aus $n=3 \pm \text{SD}$) für gemahlene Schlacke mit *A. ferrooxidans* und *A. thiooxidans* in Kokultur (rot) und ohne Bakterienzusatz (weiß)

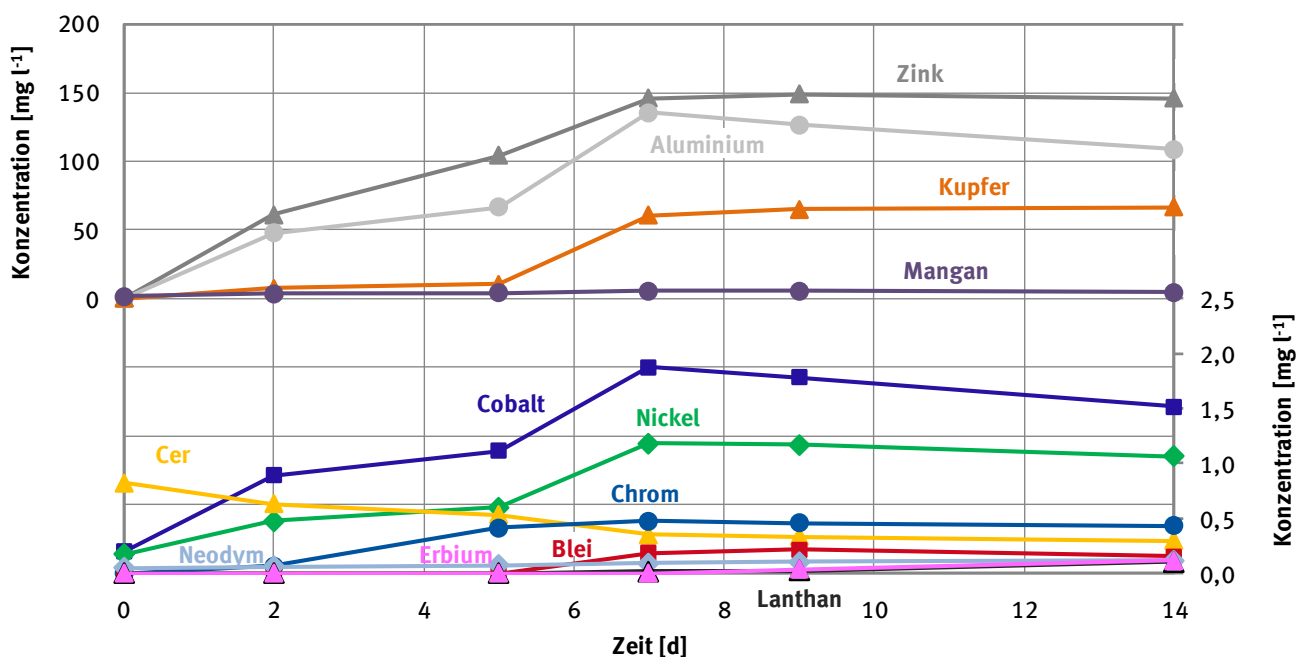


Hohe bis sehr hohe Extraktionseffizienzen wurden für Cu ($93,8 \% \pm 1,4$), Al ($82,5 \% \pm 2,3$), Cd ($74,2 \% \pm 2,5$) und Mn ($70 \% \pm 0,4$) erreicht. Die Werte für Cr ($14,5 \% \pm 1,2$), Pb ($4,4 \% \pm 3,2$) und V ($0,66 \% \pm 0,18$) lagen dagegen sehr niedrig. Dies unterstreicht, dass die Bakterienkulturen bei der biologischen Extraktion ein durchaus selektives Verhalten zeigen.

Versuche mit *Leptospirillum ferrooxidans*

Als zweiter eisenoxidierender Mikroorganismus (neben *A. ferrooxidans*) wurde *L. ferrooxidans* eingesetzt. Diese Bakterienart wurde lediglich zur Extraktion der Trockenschlacke mit Korngröße 2-4 mm verwendet. Während des Versuchs wurde der zeitliche Verlauf der Metallkonzentrationen in der Lösung ermittelt und diese hierfür zu Beginn des Experiments und an den Tagen 2, 3, 7, 9 und 13 beprobt. Der Versuch wurde in vierfacher Wiederholung durchgeführt. Neben den bisher diskutierten Elementen wurden die Proben hinsichtlich der Anwesenheit weiterer Metalle analysiert: Ag, Ce, Co, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Nd, Pr, Sm, Tb und Yb. In den Proben konnten nur Co, Ce, Er, La und Nd zusätzlich nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4-39).

Abbildungung 4-39: Zeitlicher Verlauf der Elementkonzentrationen (Mittelwert aus n=4) in der Lösung bei Extraktion von 1 g Trockenschlacke (2-4 mm) in 100 ml Medium mit *Leptospirillum ferrooxidans* (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen < 2,5 mg l⁻¹ dargestellt)



Grundsätzlich ist mit zunehmender Verweilzeit ein Anstieg der Metallkonzentrationen in der Lösung zu beobachten. Nach etwa 7 Tagen wird ein Sättigungsniveau erreicht. Danach werden keine wesentlichen Konzentrationserhöhungen mehr beobachtet. Eine Ausnahme bildete das Element Cer, das bereits zu Beginn der Extraktionsversuche in Lösung vorlag (ca. 0,8 mg l⁻¹) und dessen Konzentration im Laufe der Inkubationszeit (sowohl mit als auch ohne Mikroorganismen) durch Ausfällungsreaktionen immer weiter zurückging (auf etwa 0,3 mg l⁻¹ nach 14 Tagen).

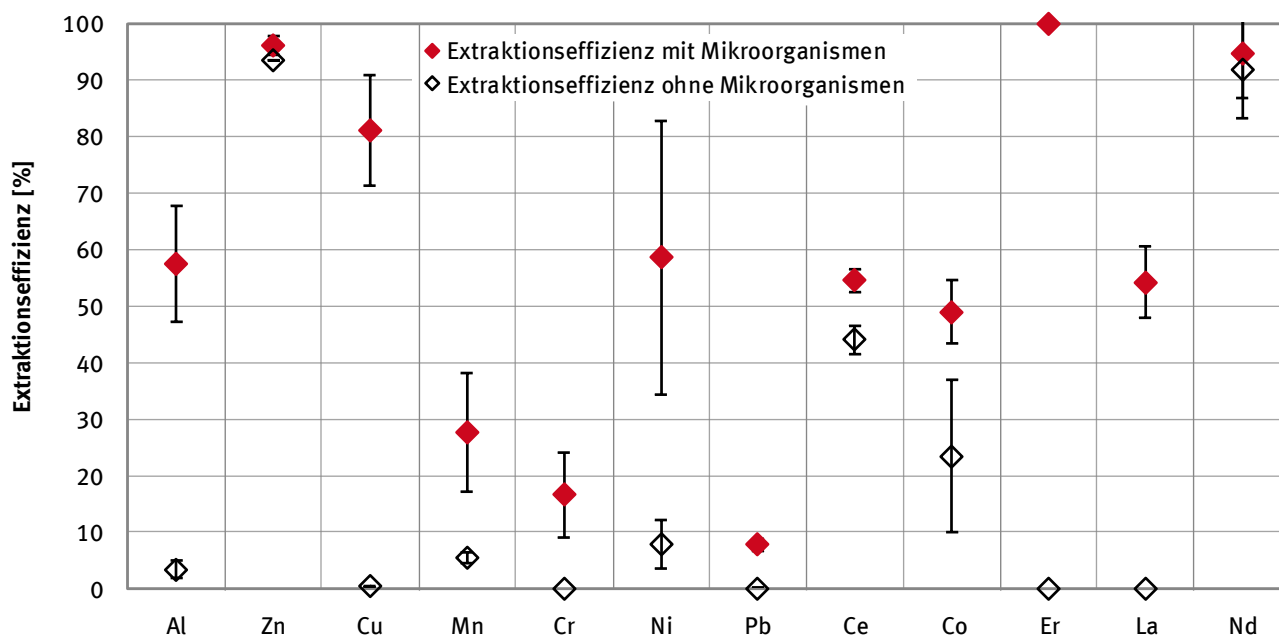
Ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Versuchen, konnten auch mit *L. ferrooxidans* Zn, Al und Cu in größeren Mengen aus der Schlacke extrahiert werden, wobei die Konzentration von Aluminium deutlich geringer war, als bei Verwendung von *A. ferrooxidans*. Die übrigen Metalle erreichten deutlich geringere Konzentrationen, die durchweg unter 5 mg l⁻¹ lagen.

Abbildungung 4-40 zeigt die Extraktionseffizienzen, die bei den Versuchen mit *L. ferrooxidans* für die verschiedenen Elemente erreicht wurden. Cu, Al, Ni, La und insbesondere Er (Erbium) konnten in Anwesenheit von Mikroorganismen wesentlich besser gelöst werden als ohne. Auch Mn, Cr, Ce und Co zeigten im Ansatz mit Mikroben eine höhere Löslichkeit als im Blindansatz ohne Zugabe von *L. ferrooxidans*. Bei Zn und Nd konnte kein Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Bakterienzusatz festgestellt werden.

Bemerkenswert ist der Effekt von *L. ferrooxidans* auf die Seltenen Erden La und Er. Während diese Elemente in den Blindansätzen ohne Mikroorganismen überhaupt nicht in Lösung gebracht werden konnten, wurden bei Anwesenheit der Bakterienkultur für La 54,5 % ± 2,0 und für Er sogar 100 % Extraktionseffizienz erreicht. Allerdings konnte dieses Ergebnis im Wiederholungsversuch nicht bestätigt werden, da bei der Analyse weder im Überstand noch im Bodensatz Er nachzuweisen war. Dieser Punkt sollte im Rahmen von weiteren Untersuchungen geklärt werden, um das tatsächliche Potenzial von *L. ferrooxidans* für die Extraktion Seltener Erden zu ermitteln. Sollten sich die Ergebnisse bestätigen lassen, so eröffnet sich hier ein potenzieller Ansatz, um die künftig sicherlich vermehrt in Schlacken anzutreffenden Seltenen Erden, zurückzugewinnen. Die großtechnische Realisierbarkeit solcher An-

sätze kann davon aber nicht abgeleitet werden, da hierfür eine ganze Reihe von Einflussfaktoren, insbesondere Wirtschaftlichkeit, Platzbedarf und Verwertbarkeit der mineralischen Reststoffe, berücksichtigt und geprüft werden muss.

Abbildung 4-40: Extraktionseffizienz (Mittelwert von $n=3 \pm \text{SD}$) für Trockenschlacke 2-4 mm, bei Einsatz von *L. ferrooxidans* (rot) und ohne Mikroorganismen (weiß)



Versuche mit *Aspergillus niger*

Neben den genannten Bakterienkulturen wurde auch der Pilz *Aspergillus niger* im Rahmen der Extraktionsversuche betrachtet (siehe Abbildung 4-41).

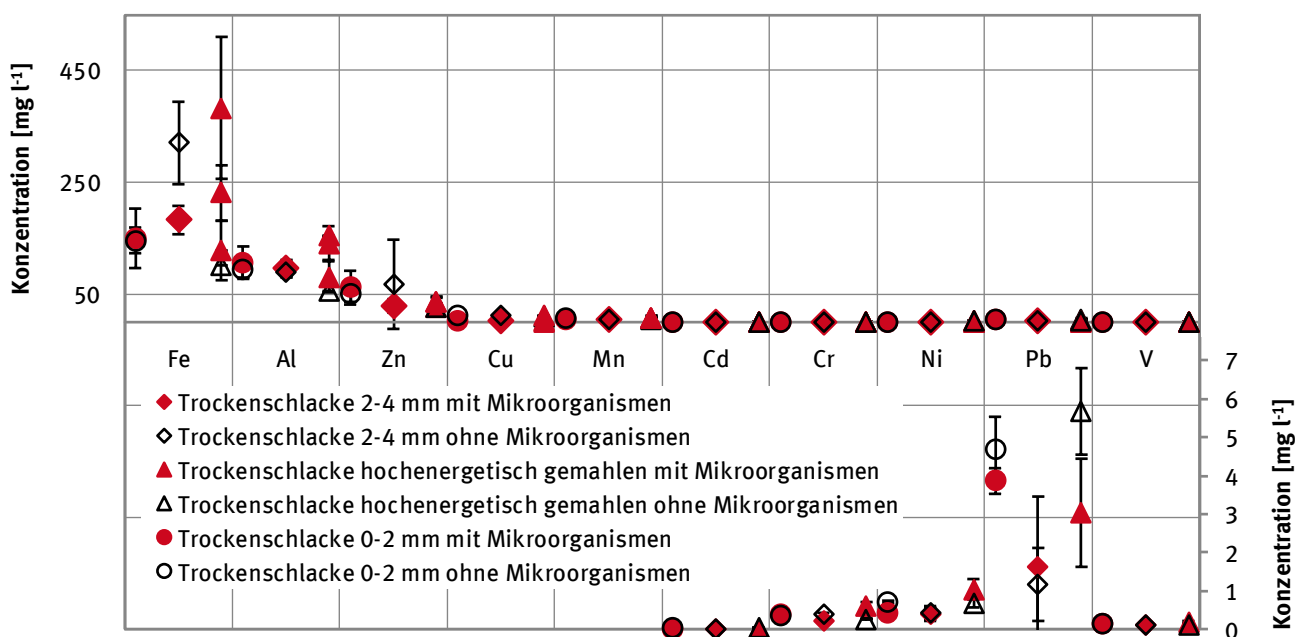
Abbildung 4-41: Erlenmeyerkolben mit Kulturen von *Aspergillus niger* nach 1 Tag (oben) und 14 Tagen (unten) Inkubation mit Trockenschlacke (links: 2-4 mm, rechts: 0-2 mm)



Bei Behandlung der Kornklasse 2-4 mm kam es anfänglich zu einem verzögerten Wachstum. Nach einigen Tagen war jedoch kein Unterschied zum Ansatz mit der Kornfraktion 0-2 mm mehr erkennbar. Nach 14 Tagen hatte der Pilz den Kolben vollständig ausgefüllt.

Abbildung 4-42 zeigt die Elementkonzentration, die bei der Extraktion mit *Aspergillus niger* in Lösung gebracht werden konnten. Bei den Versuchen mit der Kornklasse 0-2 wurden für Cu und Ni bei der Extraktion ohne Pilz deutlich höhere Konzentrationen in der Lösung gemessen. Für alle weiteren Metalle ergaben sich in dieser Kornklasse nach 14 Tagen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Ansätzen mit und ohne *Aspergillus niger*. Ein ähnliches Ergebnis zeigten die Versuche mit der Kornklasse 2-4 mm. Bei diesen Ansätzen wurden Cd, Cr, Cu und Mn bei den Blindansätzen in höheren Mengen in Lösung gebracht, als in den Versuchen mit *A. niger*. Bei den gemahlenen Schlackeproben waren die Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne *A. niger* ausgeprägter als bei den nicht vermahlenden Kornklassen. Fe, Al, Mn, Cr, und V konnten bei den Versuchen mit Pilz mit höheren Konzentrationen in Lösung gebracht werden als ohne Pilz. Alle Ansätze zeigten kaum Unterschiede zwischen den Analyseergebnissen am 7. und 14. Tag.

Abbildung 4-42: Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm \text{SD}$) nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage, mit (rot) und ohne (weiß) *A. niger* (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)

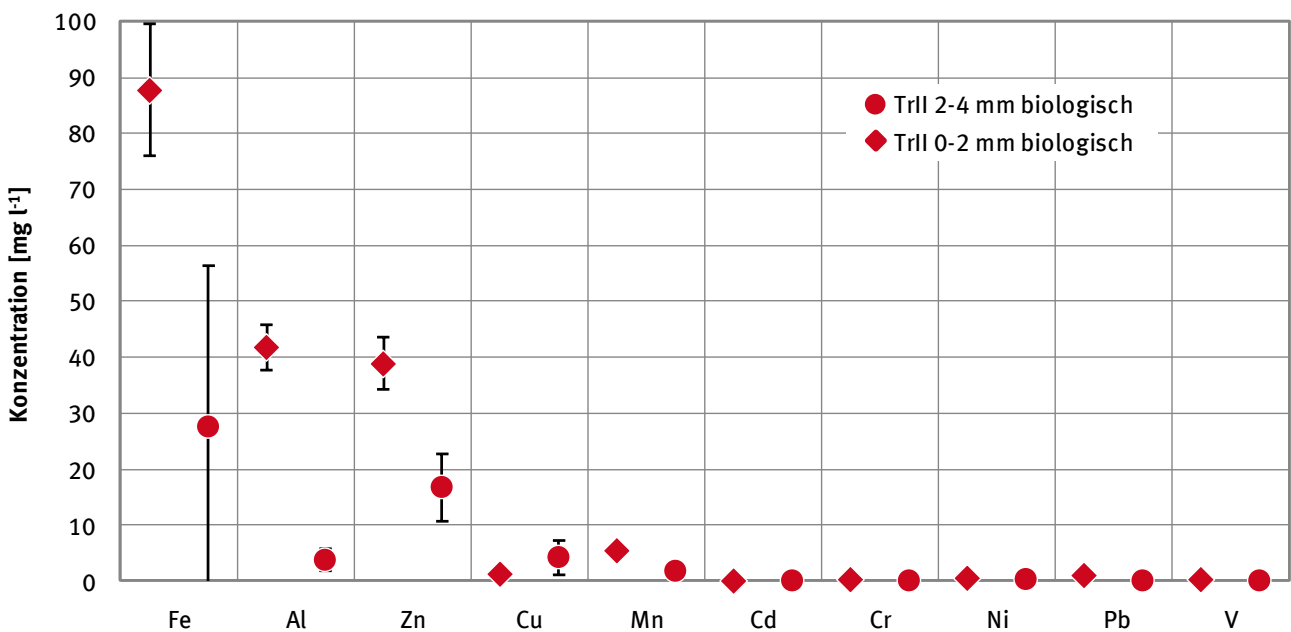


Versuche zur Anreicherung natürlich in den Schlacken vorkommender Mikroorganismen

Neben den Versuchen unter gezielter Zugabe ausgewählter Mikroorganismen wurde untersucht, ob die natürlich auf den Schlacken vorkommenden Bakterien durch Inkubation mit dem Saccharose-Medium für eine Extraktion der Metalle genutzt werden können. Im Verlauf der Versuche kam es zur Absenkung des pH-Werts von $8,3 \pm 0,7$ auf $5,5 \pm 0,3$ bei der Kornklasse 2-4 mm und von $8,8 \pm 0,6$ auf $4,2 \pm 0,1$ bei der Kornklasse 0-2 mm. Alle Metalle konnten nach der Extraktion in der Lösung nachgewiesen werden (siehe Abbildung 4-43.). Abgesehen von Kupfer wurden für die Kornklasse 0-2 mm höhere Konzentrationen in der Lösung gemessen als bei der Kornklasse 2-4 mm, sicherlich aufgrund der höheren Oberfläche in der kleineren Kornfraktion. Neben den in der Abbildung dargestellten Metallen wurden auch andere Elemente aus den Schlacken gelöst, insbesondere Na und S in höheren Konzentrationen.

Die Mikroorganismen, die sich nach dem Abkühlen der Schlacke auf natürlichem Weg angesiedelt haben, wären somit ebenfalls in der Lage, Metalle aus Schlacken zu extrahieren, wenn organisches Substrat und Feuchtigkeit vorhanden sind. Die Menge an organischem Material in Schlacken liegt zwischen 0,5 % und 5 % TOC (Dugenest et al. 1999; Ferrari et al. 2002; Guo et al. 2010; Zhang et al. 2004). Bayard et al. (2009) konnten sowohl auf frischer als auch gealterter Schlacke mikrobielle Aktivität messen und eine Extraktion von Al, Cr, Cu, Fe, Pb und Zn feststellen. Dies deckt sich mit den vorgestellten Ergebnissen im Rahmen dieses Projektes.

Abbildung 4-43: Elementkonzentrationen (Mittelwert ($n=3$) $\pm$ SD) in mg pro l im Medium nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke (TrII) in 100 ml Medium über 7 und 14 Tage mit Anreicherungen von Mikroorganismen von den Schlacken



Fazit Bioleaching

Die Experimente zum Bioleaching konnten die grundsätzliche Eignung der Methode zur Extraktion von Metallen aus Schlacken zeigen. Dabei wurden selektive Unterschiede hinsichtlich der Lösungsfähigkeit der einzelnen Metalle beobachtet. Al, Cu, Mn, Cd, Cr, und Ni konnten in den Experimenten mit Bakterien signifikant besser extrahiert werden als in den Kontrollen ohne Bakterien. Das Gleiche gilt für die Seltenen Erden Ce, La und Er. Die Extraktionseffizienzen für Al, Cu und Er lagen mit Bakterien zwischen 70 und 100 %, für Ce, Ni und La im Bereich von 50 %. Die Extraktion mit dem Pilz *Aspergillus niger* zeigte keine Unterschiede zum Kontrollversuch ohne Pilz.

Ein Bioleachingprozess zur Metallrückgewinnung aus Schlacken scheint für die Metalle Al, Cu und Ni möglich. Ce und La können effektiv extrahiert werden. Durch die geringen Konzentrationen dieser Metalle in den Proben scheint dies technisch aktuell jedoch nicht machbar. Neben der Metallrückgewinnung wäre auch eine Schadstoffentfrachtung der Schlacken durch Mikroorganismen denkbar, da toxische Schwermetalle wie Cadmium und Kupfer effektiv gelöst werden.

Bei einer technischen Umsetzung könnte auf eine Wärmezufuhr bei der Kultivierung der Mikroorganismen verzichtet werden, da diese auch bei Umgebungstemperaturen wachsen können, allerdings führen höhere Temperaturen zu einer effektiveren Extraktion. Zur pH-Einstellung der alkalischen

Schlacken wird Schwefelsäure benötigt. Durch den Einsatz der Schwefelsäure und aufgrund der Lösung toxischer Schwermetalle muss ein derartiges Verfahren in einem abgeschlossenen System durchgeführt werden. Eine Wiederverwendung der Schwefelsäure sollte dabei möglich sein. Es wäre beispielsweise denkbar, Tankbioleachingverfahren, wie sie beim industriellen Bioleaching von Gold angewandt werden, zu adaptieren.

Aufgrund des erforderlichen Aufwandes, durch Zerkleinerung, Säurezugabe, den nötigen Verweilzeiten und dem resultierenden Platzbedarf, sowie eventuellen Beschränkungen bei der anschließenden Verwertung der mineralischen Fraktion, erscheint eine technische Umsetzung von Bioleachingverfahren zur Behandlung der Schlacken aktuell nicht realistisch.

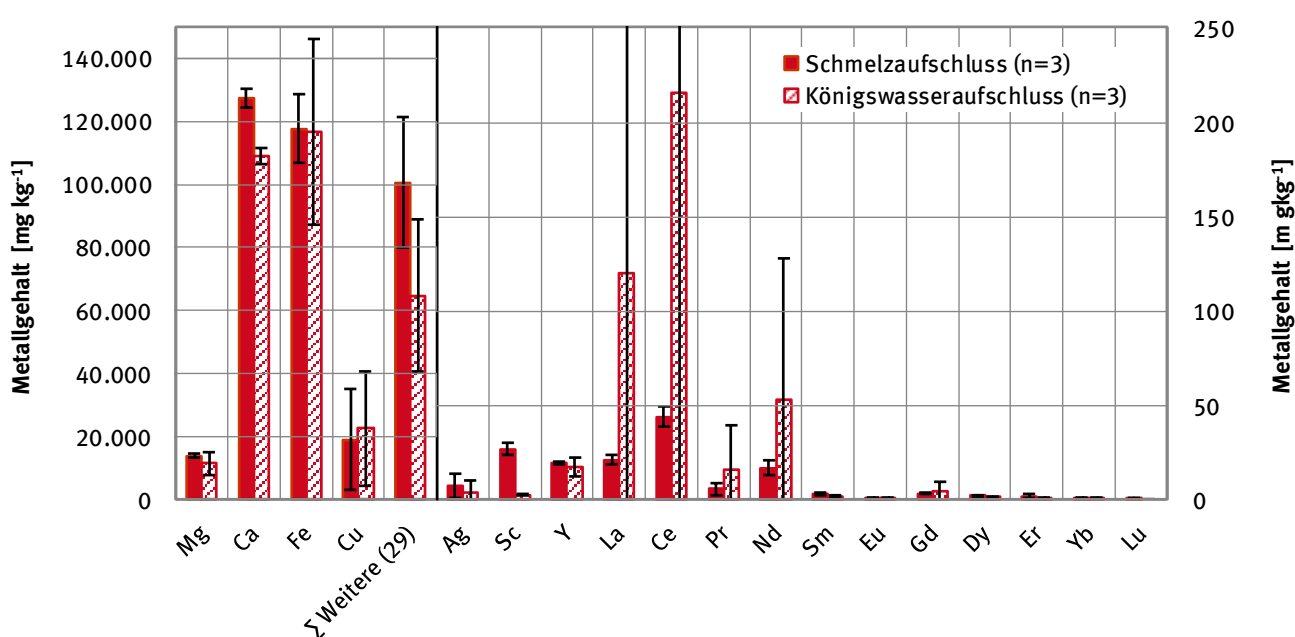
4.5.3.2 Biologische Flotationstechniken

Die Untersuchungen zu den biologischen Flotationstechniken unterteilten sich in Voruntersuchungen und zwei Versuchsreihen zu den betrachteten Techniken der Flotation und Eindickung.

Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde zunächst der Gehalt an potenziell rückgewinnbaren Metallen ermittelt. Die Bestimmung erfolgte mittels ICP-MS-Analyse nach Schmelz- bzw. Königswasseraufschluss. Die Ergebnisse der Elementaranalysen für die Trockenschlacke zeigt Abbildung 4-44. In hohen Anteilen wurden die Elemente Ca, Fe sowie Cu und Mg nachgewiesen. Dagegen konnten weder in der Trocken- noch in der Nassschlacke Goldanteile detektiert werden. Der Silbergehalt des Probenmaterials lag bei einer Konzentration von durchschnittlich 6 ppm. Dies entspricht in etwa dem Silbergehalt eines armen Silbererzes wie es heutzutage schon teilweise abgebaut wird. Aus diesem Grund fokussierten sich die Untersuchungen auf die Anreicherung von elementarem Silber. Des Weiteren wurde auch die Anreicherung von Metallen der Seltenen Erden betrachtet. Im Probenmaterial lagen diese in geringen, aber dennoch signifikanten Mengen von 2-30 ppm vor.

Abbildung 4-44: Metallgehalte der Trockenschlacke 2-4 mm (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) mittels ICP-MS-Analytik nach Schmelz- bzw. Königswasseraufschluss

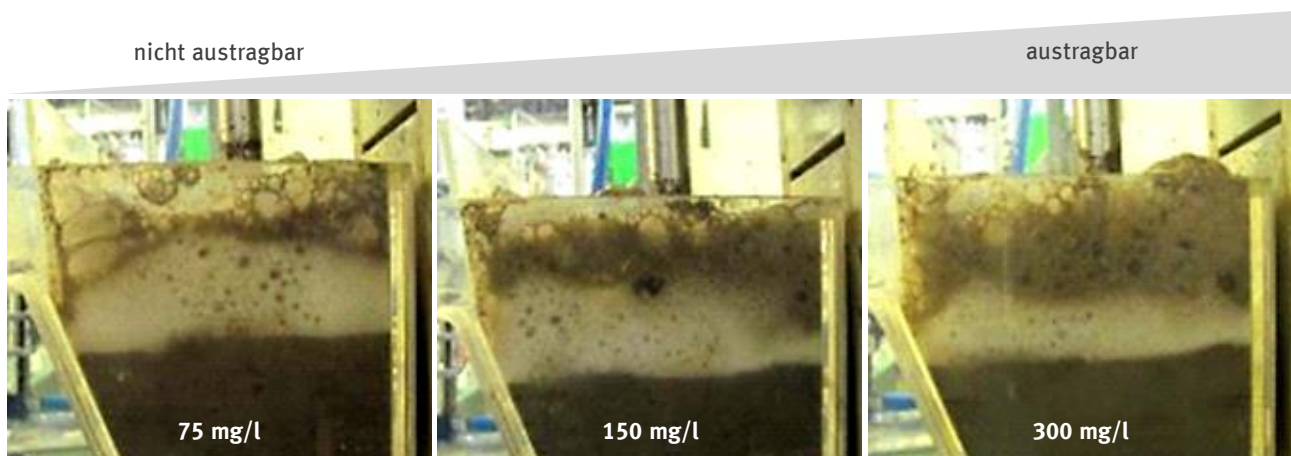


Auf Basis der Schlackenanalyse wurden die folgenden Metalle als Zielelemente der Untersuchungen definiert:

- ▶ Magnesium
- ▶ Calcium
- ▶ Eisen
- ▶ Kupfer
- ▶ Silber
- ▶ Seltene Erden:
Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu

In den Voruntersuchungen wurde weiterhin die für eine erfolgreiche Bioflotation notwendige Menge an Mikroorganismen ermittelt. Die ausgewählten Mikroorganismen hatten sich bereits in früheren Arbeiten für die Anreicherung von Silber als geeignet erwiesen. Ergebnis der Voruntersuchungen war, dass für eine erfolgreiche aktive Flotation etwa 100-300 mg MO/l erforderlich sind. Bei zu geringen Mengen an Mikroorganismen war der gebildete Schaum instabil (vgl. Abbildung 4-45). Für die Versuche zur Eindickung (passive Flotation) wurde eine optimale Konzentration von 50-150 mg MO/l bestimmt.

Abbildung 4-45: Schaumbildung bei der Flotation einer Suspension mit 12 % Schlackenanteil (Kornklasse 2-4 mm, hochenergetisch gemahlen) bei Zusatz unterschiedlicher Biomasseanteile



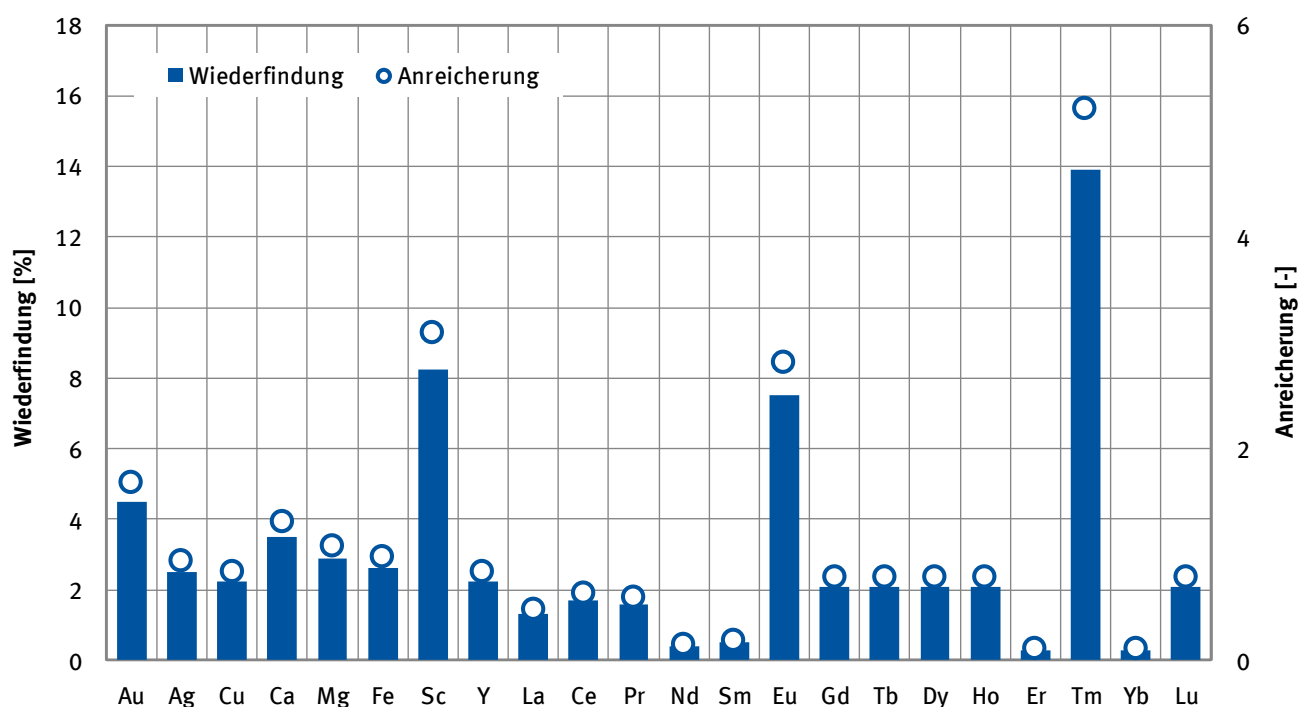
Aktive Flotation

Im Rahmen der Versuche zur aktiven Flotation wurden drei mikrobielle Stämme (MO 1-3) eingesetzt und daraufhin untersucht, ob und inwieweit die definierten Zielmetalle angereichert werden können. Es zeigte sich, dass das Verfahren grundsätzlich für Nass- und Trockenschlacke anwendbar ist. In beiden Fällen konnte bei einer definierten Rührgeschwindigkeit und einer Konzentration an Mikroorganismen von 150-300 mg/l eine Schaumbildung realisiert werden. Bei allen Versuchen und mit allen Mikroorganismen konnten Partikel ausgetragen werden. Die Analyse des Schaumaustrags bzw. Flotats zeigt, dass keine selektive Anreicherung von Wertmetallen erfolgte. Der pH-Wert der wässrigen Schlacke-Suspension lag in allen Versuchen bei ca. 11 und damit außerhalb des optimalen Milieus der Mikroorganismen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde daher unter Absenkung des pH-Wertes der Feststoffsuspensionen durchgeführt. Mittels eines geeigneten Puffers wurde der pH-Wert auf einen Bereich zwischen 4,5 und 7 eingestellt. Die Absenkung des pH-Wertes war jedoch zeitlich nicht stabil. Nach mehrstündiger In-

kubation der Schlacke mit den Mikroorganismen stellte sich trotz Pufferzugabe wieder ein stark alkalisches Milieu ein. Der Metallaustrag war auch im gepufferten System weitestgehend unspezifisch. Für die Seltenen Erden Scandium (Sc), Europium (Eu) und Thulium (Tm) konnte eine geringfügige Anreicherung erzielt werden (Abbildung 4-46). Der Anreicherungsgrad gibt das Verhältnis zwischen der Konzentration eines Wertstoffs im Flotat und im Ausgangsstoff an. Für Thulium beispielsweise, lag die Konzentration im Flotat gut 5-mal höher als im Ausgangsstoff. Des Weiteren wurde das Flotationsverfahren anhand der Wiederfindung bewertet. Die Wiederfindung für die einzelnen Zielmetalle war bei der Flotation im gepufferten System niedrig und lag bei maximal 14 Ma.-% (vgl. Abbildung 4-46).

Abbildung 4-46: Wiederfindung und Anreicherung von Metallen im Flotat der aktiven Flotation von Nassschlacke im gepufferten System bei pH 4,5



Um den pH-Wert deutlicher (und dauerhafter) abzusenken, wurde eine Vorbehandlung der Schlacken über drei Tage mit Salzsäure, Schwefelsäure und Zitronensäure durchgeführt. Der Feststoffgehalt bei der Vorbehandlung lag bei 17 %. Ziel dieser chemischen Vorbehandlung war es, eine Konditionierung der Schlacken durchzuführen, die eine anschließende pH-Regulierung mittels Puffersystem ermöglichen sollte.

Dieses Ziel konnte zwar erreicht werden, jedoch wurde die Oberfläche der Schlackepartikel durch die Behandlung derart verändert, dass im Anschluss keine Schaumbildung unter den gewählten Flotationsbedingungen mehr möglich war. Eine weitere Optimierung des biologischen Flotationsansatzes war im Rahmen des Projektes nicht mehr möglich und sollte in zukünftigen Arbeiten durchgeführt werden.

Passive Flotation (Eindickungsverfahren)

Auch bei der Erprobung dieses Untersuchungsansatzes kamen verschiedene Mikroorganismen (MO 4-6) zum Einsatz. Die Ergebnisse der Versuche zeigten, dass sich die Metallpartikel aus der Nassschlacke gut mittels passiver Flotation abtrennen lassen, während bei der Trockenschlacke keinerlei Anreicherungen bzw. Eindickung von Metall-Mikroorganismen-Partikeln zu beobachten war (vgl. Abbildung 4-47 und Abbildung 4-48). Dies gelang weder durch die Verwendung von unterschiedlichen Mikroorganismen noch durch die Anpassung der Matrix. Die oxidische Oberflächenbeschaffenheit der

Trockenschlacke, die sich bei der trockenen Entschlackung bildet, wird als Grund für dieses Ergebnis vermutet.

Abbildung 4-47: Wiederfindung und Anreicherungsgrad bei der passiven Flotation von Nass- (oben) und Trockenschlacke (unten) mit der Bakterienkultur MO 4

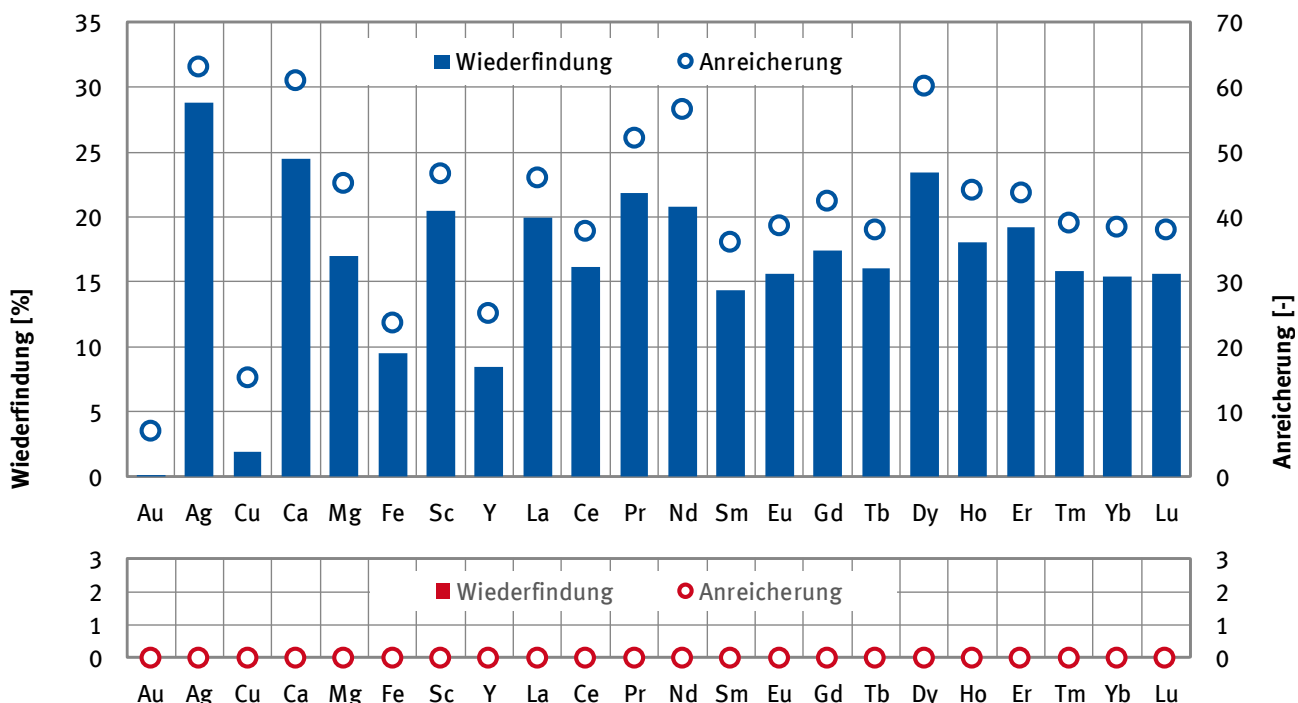


Abbildung 4-48: Versuchsansätze der passiven Flotation von Nass- (links) und Trockenschlacke (rechts) mit der Bakterienkultur MO 4



Nassschlacke

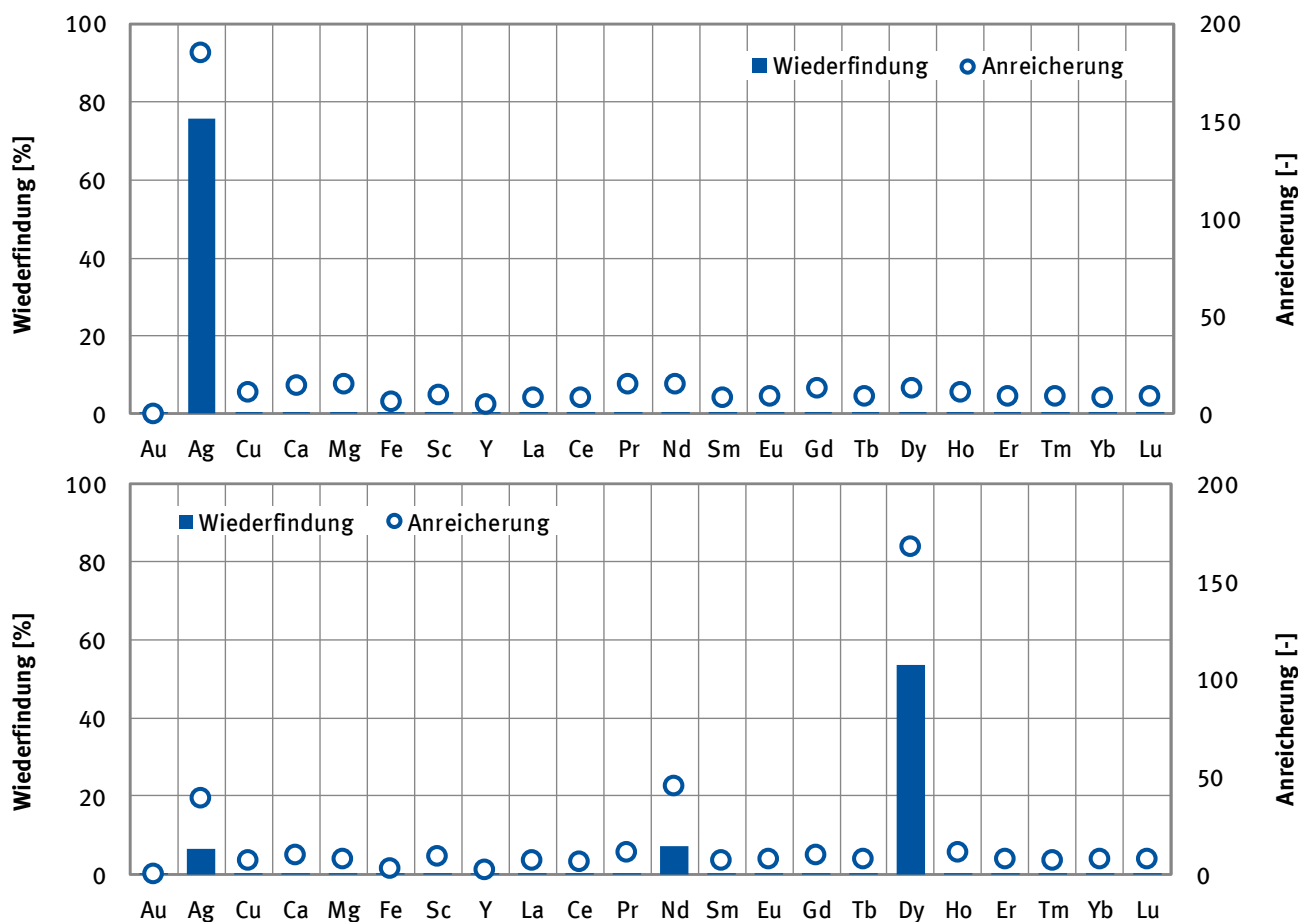


Trockenschlacke

Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass die Zusammensetzung des Flotats durch die Art der eingesetzten Mikroorganismen signifikant beeinflusst werden kann. Bei Einsatz von Mikroorganismus MO 4 (vgl. Abbildung 4-47) wurde ein sehr breites Spektrum an Metallen aus der Nassschlacke abgetrennt. Außer Gold und Kupfer wurden alle Zielmetalle im Flotat stark aufkonzentriert. Die Anreicherungsgrade lagen (abgesehen von Au und Cu) etwa zwischen 20 und 60. Dabei wurde ein Wertstoffausbringen (Wiederfindung) zwischen 8 und knapp 30 Ma.-% realisiert.

Mit der Kultur MO 5 konnte dagegen eine sehr spezifische Silberanreicherung von 185 erreicht werden (vgl. Abbildung 4-49). Das Wertstoffausbringen erreichte dabei einen beachtlichen Wert von 75 Ma.-%. Des Weiteren konnte mit dem Mikroorganismus MO 6 neben Silber und Neodym insbesondere die Seltene Erde Dysprosium im Flotat angereichert werden. Der Anreicherungsgrad lag bei 160, das Wertstoffausbringen bei rund 55 Ma.-%. Die Ergebnisse zeigen, dass beim Eindickerverfahren eine sehr selektive Abtrennung von Metallen aus Schlackesuspensionen durch den Einsatz entsprechender Mikroorganismen möglich ist.

Abbildung 4-49: Wiederfindung und Anreicherungsgrad bei der passiven Flotation von Nassschlacke mit den Bakterienkulturen MO 5 (oben) und MO 6 (unten)



Fazit Bioflotation

Im Vergleich der beiden biologischen Flotationstechniken zeigte sich, dass sich das untersuchte passive Flotationsverfahren (Eindickerverfahren) für die Aufbereitung von nass ausgetragenen Schlacken generell besser eignet als das aktive Flotationsverfahren. Als Gründe hierfür kommen sowohl die stark alkalische Wirkung als auch die relativ hohe Hydrophobizität des Ausgangsmaterials in Frage. Insbesondere die Hydrophobizität führt zu einer spontanen Schaumbildung, die einer selektiven Anreicherung von Metallen entgegensteht. Beim Eindickerverfahren konnten die Zielmetalle dagegen in Abhängigkeit der verwendeten Mikroorganismen selektiv angereichert werden. Interessant erscheint dabei insbesondere die Selektivität hinsichtlich der Seltenen Erden. Allerdings ist das Verfahren nur für nass ausgetragene Schlacken wirksam. Bei der Trockenschlacke konnte keinerlei Anreicherungsseffekt erzielt werden.

5 Zusammenfassung und Fazit

Zielsetzung des Projektes war der aufbereitungstechnische Vergleich von nass und trocken ausgetragenen Schlacken aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen auf Basis eines großtechnischen Versuchs. Neben konventionellen mechanischen Aufbereitungstechniken zur Metallrückgewinnung wurden die bautechnischen Eigenschaften und die Umweltverträglichkeit der Mineralik untersucht. Des Weiteren wurden verschiedene innovative Ansätze zur Aufbereitung der Feinfraktion betrachtet.

Um einen fundierten Vergleich auf Basis praxisnah erzeugter Schlacken ziehen zu können, wurden im Rahmen einer großtechnischen Beprobung jeweils rund 10 Mg Rostasche im nassen und trockenen Betrieb des Entschlackers an der gleichen Feuerungslinie des MHKW Mainz entnommen. Bei der Beprobung wurde auf eine möglichst homogene Brennstoffmischung sowie einen stabilen Betrieb der Feuerung geachtet. Während des Trockenaustrags kam es zu einer erhöhten Staubentwicklung, die jedoch, wie industriell umgesetzte Trockenentschlackungsverfahren in der Schweiz zeigen, technisch beherrschbar sind. Während der Beprobung wurden die Schlacken bei 100 mm klassiert. Der Anteil > 100 mm wurde nach manueller Sortierung und Bilanzierung verworfen. Dieser Anteil war bei der Trockenschlacke mit 16,6 Ma.-% der insgesamt entnommenen Schlackemenge, aufgrund eines signifikant höherer Agglomerataufkommens (12,4 Ma.-%), gegenüber der Nassschlacke mit (6,0 Ma.-% Überkorn und 2,4 Ma.-% Agglomerate) deutlich erhöht.

Im Rahmen der Untersuchungen zur vergleichenden Aufbereitung wurde die Rohschlacke < 100 mm untersucht. Durch die Feststoffanalyse der nass- und trocken ausgetragenen Schlacken konnte nachgewiesen werden, dass die Schlacken in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich waren.

Die nass ausgetragene Schlacke wurde nach der Entnahme für 3 Monate zur Alterung zwischengelagert. Zur Erfassung der chemischen Prozesse im Feststoff wurde die Schlacke dabei regelmäßig beprobt und analysiert. Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur beschriebenen Alterungsprozesse von Nassschlacke.

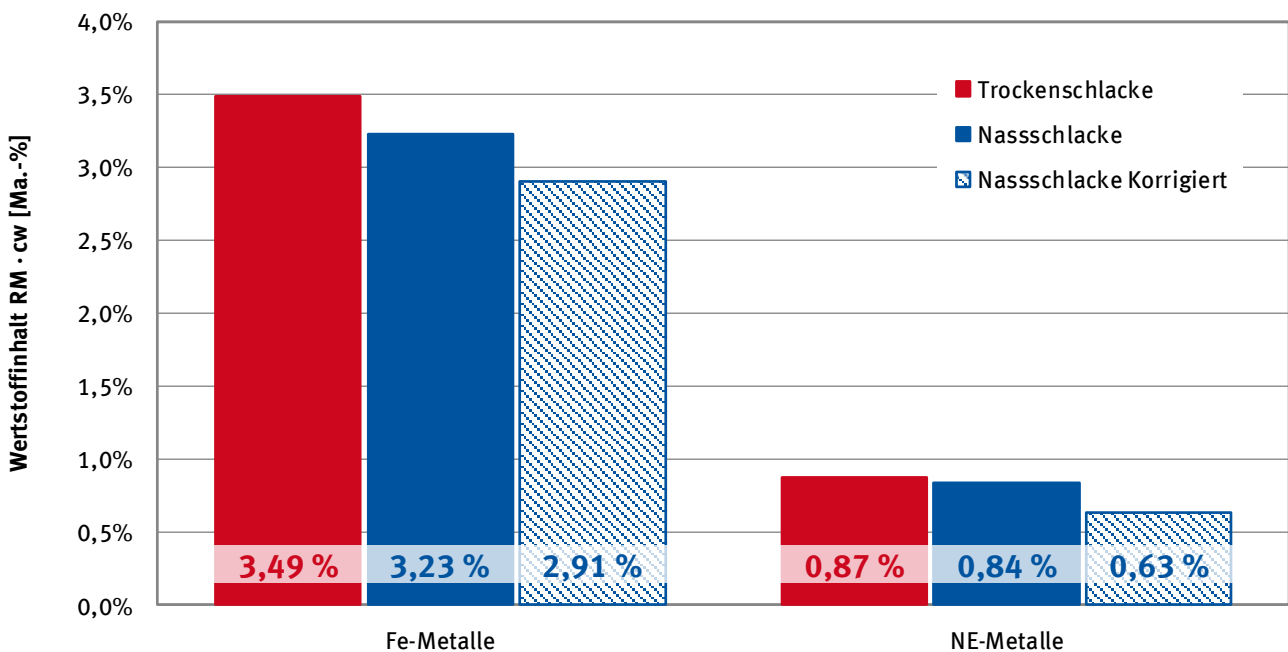
Die Trockenschlacke wurde direkt nach der Beprobung und die Nassschlacke nach der dreimonatigen Alterung trockenmechanisch aufbereitet. Die Ergebnisse der trockenmechanischen Aufbereitung der Fraktionen zwischen 4 und 80 mm zeigten, dass bei gleichen Versuchsbedingungen für beide Schlacken ein ähnlich hohes Wertstoffausbringen für Fe-Metalle erreicht wird. Das Wertstoffausbringen der NE-Metalle lag bei der trocken ausgetragenen Schlacke höher. Die Produkte aus der NE-Metallrückgewinnung von Nass- und Trockenschlacke waren – aufgrund der mineralischen Anhaftungen an der Nassschlacke – qualitativ jedoch nicht vergleichbar. Wertstoffausbringen und -inhalt der Nassschlacke wurden daher auf Basis von Erfahrungswerten korrigiert. Ob aufgrund der Agglomerate in der Trockenschlacke (Versinterungen aus der Feuerung) bei dieser ebenfalls ein Korrekturfaktor zur Anpassung des Wertstoffinhaltes angewendet werden müsste, ist durch weitere Untersuchungen noch zu klären. Abbildung 5-1 zeigt den Wertstoffinhalt der Produkte aus der trockenmechanischen Aufbereitung im Vergleich.

Für die Praxis ist aus diesem Ergebnis nicht direkt abzuleiten, dass bei der Trockenentschlackung ein signifikant höheres NE-Metallausbringen zu erwarten ist. Vielmehr zeigen die Ergebnisse, dass bei der Aufbereitung von nass und trocken ausgetragenen Schlacken unterschiedliche Konzepte und Maschineneinstellungen zur Wertstoffrückgewinnung anzuwenden sind. Grund hierfür sind die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen (d_{50} Nassschlacke: 14 mm, d_{50} Trockenschlacke: 22 mm), die mineralischen Anhaftungen an der Nassschlacke und der erhöhte Agglomeratanteil in der Trockenschlacke.

Für die Beurteilung der bautechnischen Eigenschaften der Restmineralik wurden Nass- und Trockenschlacke < 32 mm bezüglich der Anforderungen an den Einsatz als Frostschutzschicht im Straßenbau untersucht. Die Untersuchungen offenbarten, dass die Schlacken sich hinsichtlich ihrer material- und gemischspezifischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Die Trockenschlacke besitzt die besseren

materialspezifischen Eigenschaften. Auf Grund des höheren Feinanteils der Nassschlacke zeigte diese eine größere Wasseraufnahme, geringere Kornfestigkeit, niedrigeren Widerstand gegen Frostbeanspruch sowie eine stärkere Verfeinerung im Zertrümmerungsversuch. Die gemischtspezifischen Anforderungen wurden von der Nassschlacke besser erfüllt. Frosthebung und Raumbeständigkeit waren deutlich besser als bei der Trockenschlacke. Tragfähigkeit und Wasserdurchlässigkeit waren bei beiden Schlacken vergleichbar. Es ist festzuhalten, dass die Alterungsprozesse in beiden Schlacken noch nicht vollständig abgeschlossen waren. Somit wäre bei beiden Schlacken vor einem bautechnischen Einsatz eine weitere Aufbereitung bzw. Alterung notwendig. Für die Trockenschlacke wäre zudem eine Befeuchtung zur Einleitung der entsprechenden Reaktionen erforderlich.

Abbildung 5-1: Vergleich des Wertstoffinhalts von nass und trocken ausgetragener Schlacke (Korrekturfaktoren Nassschlacke: 10 % für Fe und 25 % für NE)



Neben den bautechnischen Eigenschaften ist für eine Nutzung als Baustoff die Einhaltung verschiedener Zuordnungswerte hinsichtlich der Umweltverträglichkeit – insbesondere zur Elution von Schwermetallen – notwendig. Die entsprechenden Untersuchungen zum Eluatverhalten der Restmineralik < 30 mm zeigten ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen Nass- und Trockenschlacke. Während bei der Nassschlacke die Parameter für Kupfer und Chrom überschritten wurden, wies die Trockenschlacke zu hohe Eluatwerte für Blei auf. Bei beiden Schlackearten wurden die Zuordnungswerte für Chlorid und Sulfat überschritten. Hierbei ist anzumerken, dass sich das Eluatverhalten auf Grund der in beiden Schlacken noch nicht abgeschlossenen Alterungsprozesse noch verändern kann.

Durch die Materialcharakterisierung der Feinfraktion < 4 mm konnte nachgewiesen werden, dass sich Nass- und Trockenschlacke auch in Beschaffenheit und Textur deutlich unterscheiden. Die Partikel liegen in der Trockenschlacke bevorzugt sphärisch, einzeln und klar abgegrenzt, bei der Nassschlacke dagegen vermehrt als zusammenhängende aber auch nadelförmige Strukturen vor.

Zusammenfassend ergibt der Vergleich der trockenmechanischen Aufbereitung von Nass- und Trockenaustrag folgende Ergebnisse:

- ▶ Höherer verfahrenstechnischer Aufwand durch Staubentwicklung bei Trockenaustrag
- ▶ Höherer Anteil von Agglomeraten in der Trockenschlacke
- ▶ Aufbereitung der Trockenschlacke (ohne Zwischenlagerung) problemlos möglich

- ▶ Qualität der Metalle aus der Nassschlacke auf Grund mineralischer Anhaftungen und Korrosionserscheinungen niedriger
- ▶ Lagerung/Alterung der Restmineralik (unter Befeuchtung der Trockenschlacke) bei beiden Austragsarten vor einer bautechnischen Verwertung notwendig

Mit der nassmechanischen Aufbereitung der Fraktion < 30 mm wurde – neben der Metallrückgewinnung – eine Möglichkeit zur Optimierung der Mineralikqualität betrachtet. Der Vergleich der Eluatparameter nach der nassmechanischen Aufbereitung zeigt, dass diese – insbesondere bei der Nassschlacke niedriger als im Ausgangsmaterial waren und somit bessere bautechnische Voraussetzungen bieten.

Zur Behandlung der Feinfraktion < 4 mm wurden verschiedene Ansätze untersucht. Die Materialcharakterisierung der Feinfraktion zeigte ein erhebliches Potenzial zur Metallrückgewinnung. Im Labormaßstab wurden hierzu sowohl chemische als biologische Ansätze untersucht.

Zur chemischen Laugung wurden unterschiedliche Extraktionsmittel verwendet. Ergebnis war, dass Salzsäure und Salpetersäure grundsätzlich zur Freisetzung von Metallen aus der Schlacke geeignet sind. Für Eisen und Kupfer konnten bei beiden Schlacketypen fast 100 % des vorhandenen Metallgehaltes in die Lösung überführt werden. Auf Grund der Einbindung von Aluminium und Zink in die Mineralmatrix war deren Rückgewinnung durch die Laugung nur bedingt möglich.

Bei der biologischen Laugung wurden Kupfer und Zink annähernd vollständig extrahiert. Interessant ist die gleich hohe Extraktionseffizienz für die Seltenen Erden Erbium und Neodym. Am effektivsten für die Extraktionen erwiesen sich chemolithoautotrophe Organismen. Zur Weiterentwicklung des Bioleachings von Schlacken wäre zunächst eine Optimierung des Verhältnisses von Extraktionsmittel zu Schlacke, z.B. durch verbesserte Puffersysteme oder kontinuierliche Systeme, empfehlenswert. Neben der Metallrückgewinnung bietet das Bioleaching auch Potenzial zur Schadstoffentfrachtung der Mineralik.

Als weiterer Ansatz zur Metallrückgewinnung wurden biologische Flotationstechniken – aktive und passive Flotation – untersucht. Die passive Flotation zeigte dabei das größere Potenzial und die höhere Selektivität zur Rückgewinnung von Metallen. Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass durch die Flotation mit Mikroorganismen Edelmetalle, wie z. B. Silber, aber auch Seltene Erden, wie Dysprosium, selektiv angereichert werden können.

Abschließend ist festzuhalten, dass die durchgeführten Untersuchungen aufgrund der begrenzten Ressourcen ausschließlich stichprobenartigen Charakter aufweisen. Von der Ableitung konkreter technischer Aufbereitungsmethoden aus den Ergebnissen wird abgeraten. Hierfür sind weiterführende, statistisch abgesicherte Untersuchungen angeraten.

6 Quellenverzeichnis

- Adam, Franz; Böni, Daniel, et al. (Oktober 2011): Technischer Statusbericht Thermo-Recycling. http://zar-ch.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Oeffentliche_Dokumente/zar_technischerzwischenbericht.pdf. aufgerufen am 01.02.2016.
- Adamse, A. D.; Deinema, M., et al. (1984): Studies on bacterial activities in aerobic and anaerobic waste water purification. *Antonie van Leeuwenhoek*, 50. Jg. (5-6), S. 665–682.
- Alwast, Holger; Riemann, Axel (Oktober 2010): Verbesserung der umweltrelevanten Qualitäten von Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen. <http://www.uba.de/uba-info-medien/4025.html>. aufgerufen am 30.01.2016.
- Anjum, F.; Shahid, M., et al. (2014): Combined ultrasonic and bioleaching treatment of hospital waste incinerator bottom ash with simultaneous extraction of selected metals. *Environmental Technology*, 35. Jg. (3), S. 262–270.
- Ardia, P.; Böni, D., et al. (2015): Geschäftsbericht / Tätigkeitsbericht 2014. http://zar-ch.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Oeffentliche_Dokumente/ZAR_GB_2014_DE.pdf. aufgerufen am 04.04.2016.
- Aung, K. M. M.; Ting, Y. -P (2005): Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*, 116. Jg. (2), S. 159–170.
- Bajestani, M. Ijadi; Mousavi, S. M., et al. (2014): Bioleaching of heavy metals from spent household batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans* Statistical evaluation and optimization. *Separation and Purification Technology*, 132. Jg., S. 309–316.
- Bayard, R.; Pestre, C., et al. (2009): Aerobic microbial activity in fresh and aged bottom ashes from municipal solid waste incineration (MSWI). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63. Jg. (6), S. 739–746.
- Berkhout, Peter; Rem, Peter (o.A.): Separation apparatus.
- Bilitewski, Bernd; Härdtle, Georg (2013): Abfallwirtschaft. Berlin, Heidelberg.
- Böni, Daniel (2010): Ausbeute aus der Trockenschlacke. http://zar-ch.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Oeffentliche_Dokumente/Ausbeute__aus_Trockenschlacke.pdf. aufgerufen am 15.01.2016.
- Born, Jan-Peter (2015): Green Deal zu Abfallverbrennungssaschen in den Niederlanden – Vorgeschichte, Umsetzung und erzielbare Qualitätsverbesserung der Mineralfraktion –. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2. Neuruppin, S. 292–302.
- Bosshard, P. P.; Bachofen, R., et al. (1996): Metal leaching of fly ash from municipal waste incineration by *Aspergillus niger*. *Environmental Science & Technology*, 30. Jg. (10), S. 3066–3070.
- Brandl, H.; Bosshard, R., et al. (2001): Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy*, 59. Jg. (2-3), S. 319–326.
- Breitenstein, Boris; Goldmann, Daniel, et al. (2013): ReNe-Verfahren zur Rückgewinnung von dissipativ verteilten Metallen aus Verbrennungsrückständen der thermischen Abfallbehandlung. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Neuruppin, S. 341–352.
- Breitenstein, Boris; Goldmann, Daniel, et al. (2015): NE-Metallrückgewinnung aus Abfallverbrennungsschlacken unterschiedlicher Herkunft. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2. Neuruppin, S. 255–270.
- Brierley, C. L. (2008): How will biomining be applied in future? Transactions of Nonferrous Metals. *Society of China*, 18. Jg. (6), S. 1302–1310.
- Brombacher, C.; Bachofen, R., et al. (1998): Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. *Application Environmental Microbiology*, 64. Jg. (4), S. 1237–1241.
- Bunge, Rainer (März 2016): Recovery of metals from waste incinerator bottom ash. http://www.igenass.ch/fileadmin/user_upload/igenass.ch/Dokumente/Publicationen/Metals_from_MWIBA_V2016.pdf. aufgerufen am 11.04.2016.
- Cerruti, C.; Curutchet, G., et al. (1998): Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology*, 92. Jg. (3), S. 209–219.

- Chen, S. -Y; Huang, Q. -Y (2013): Heavy metals recovery from printed circuit board industry wastewater sludge by thermophilic bioleaching process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89. Jg. (1), S. 158–164.
- Deike, Rüdiger; Ebert, Dominik, et al. (16. 12. 2012): Recyclingpotenziale bei Rückständen aus der Müllverbrennung. <https://www.itad.de/information/studien/20130110DEIKEHMARecyclingpotentialAbschlussbericht.pdf>. aufgerufen am 30.01.2016.
- Drobikova, K.; Rozumova, L., et al. (2015): Bioleaching of hazardous waste. *Chemical Papers*, 69. Jg. (9), S. 1193–1201.
- DSMZ GmbH (2015): 882. *Leptosprillum* (HH) Medium. http://www.dsmz.de/microorganisms/medium/pdf/DSMZ_Medium882.pdf. aufgerufen am 30.10.2015.
- Dugenest, S.; Casabianca, H., et al. (1999): Municipal solid waste incineration bottom ash Physicochemical characterization of organic matter. *Analisis*, 27. Jg. (1), S. 75–80.
- Eberhard, Stefan; Röcken, Raphael (2015): Resource Mining – Rohstoff aus Schweizer Abfall – Rückgewinnung von Produkten aus Abfallverbrennungsrückständen –. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2. Neuruppin, S. 137–148.
- Ferrari, S.; Belevi, H., et al. (2002): Chemical speciation of carbon in municipal solid waste incinerator residues. *Waste Management*, 22. Jg. (3), S. 303–314.
- Fleck, Edmund; Langhein, Eva-Christine, et al. (2013): Metallrückgewinnung aus trocken ausgetragenen MVA-Schlacken. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Neuruppin, S. 323–339.
- Franz, Markus (Juni 2014): KVA - Schlackenaufbereitung in der Schweiz Von den Anfängen bis heute. <http://www.nute-cag.ch/home/images/Nutec/downloads/Schlacke.pdf>. aufgerufen am 04.04.2016.
- FRITSCH (o. A.): Bedienungsanleitung FRITSCH pulverisette 6 - classic line. http://www.fritsch.de/uploads/tx_downloads/e_Planetary_Mills_classic_line.pdf. aufgerufen am 15.12.2015.
- G, Mercier; M, Chartier, et al. (1999): Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environmental management*, 24. Jg. (4), S. 517–528.
- Gillner, Ronald (2011): Nichteisenmetallpotential aus Siedlungsabfällen in Deutschland. Zugl. Dissertation an der RWTH Aachen. Aachen.
- Guo, Z.; Zhang, L., et al. (2010): Effects of pH, pulp density and particle size on solubilization of metals from a Pb/Zn smelting slag using indigenous moderate thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy*, 104. Jg. (1), S. 25–31.
- Holm, Olaf (2014): r³ Verbundprojekt ATR. Essen.
- Holm, Olaf (2015): r³ Verbundprojekt ATR. Bonn.
- Ishigaki, T.; Nakanishi, A., et al. (2005): Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 60. Jg. (8), S. 1087–1094.
- Kawatra, S. K. (o. A.): Froth Flotation – Fundamental Principles. http://www.chem.mtu.edu/chem_eng/faculty/kawatra/Flotation_Fundamentals.pdf. aufgerufen am 19.08.2015.
- Knorr, Wolfgang; Hentschel, Bernhard, et al. (1999): Rückstände aus der Müllverbrennung. Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken. Initiativen zum Umweltschutz, Bd. 13. Berlin.
- Konishi, Y.; Matsui, M., et al. (2003): Zinc leaching from fly ash in municipal waste incineration by thermophilic archaean *Acidianus brierleyi* growing on elemental sulfur. *Separation Science and Technology*, 38. Jg. (16), S. 4117–4130.
- Koralewska, Ralf (1999): Naßchemische Behandlung von Rostschlacken aus MVA. Zugl. Dissertation an der TU München. Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Bd. 151. München.
- Koralewska, Ralf (2013): Verfahren zur Inertisierung von Aschen/Schlacken aus der Rostfeuerung. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Beckmann, Michael (Hrsg.): Energie aus Abfall.
- Krebs, W.; Bachofen, R., et al. (2001): Growth stimulation of sulfur oxidizing bacteria for optimization of metal leaching efficiency of fly ash from municipal solid waste incineration. *Hydrometallurgy*, 59. Jg. (2-3), S. 283–290.

- Kuchta, Kerstin; Enzner, Verena (Oktober 2015): Metallrückgewinnung aus Rostaschen aus Abfallverbrennungsanlagen - Bewertung der Ressourceneffizienz. <http://www.entsorgungsgemeinschaft.de/index.php?id=154>. aufgerufen am 12.12.2015.
- Lechner, Peter; Mostbauer, Peter, et al. (Juni 2010): Grundlagen für die Verwertung von MV-Rostasche. Teil B: Aufbereitungstechnik und Innovationen. https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:3e990e78-f77d-4d52-b9a1-b3b5ffe5630a/BOKU_Grundsatz_Teil_A_Rostasche.pdf. aufgerufen am 30.01.2016.
- Lee, J. -C; Pandey, B. D. (2012): Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review. *Waste Management*, 32. Jg. (1), S. 3–18.
- LfU Bayern (Oktober 2015): Sekundärrohstoffe in MVA-Aschen. http://www.bestellen.bayern.de/application/stmug_app000033?SID=760889205&ACTIONxSESSxSHOWPIC%28BILDxKEY:lfu_abfall_00224,BILDxCLASS:Artikel,BILDxTYPE:PDF%29. aufgerufen am 07.04.2016.
- Lübben, Stefan (2015a): Verwertung von Abfallverbrennungsasche als Zuschlagsstoff in der Beton-, Asphalt- und Zementindustrie. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2. Neuruppin, S. 321–335.
- Lübben, Stefan (2015b): Treatment of bottom ash, metal recovery and recycling of minerals. Hamburg.
- Lübben, Stefan (2016): Schlacke als Quelle für mineralische Baustoffe. Hamburg.
- Lück, Thomas (2004): Die weitergehende Aufbereitung von Müllverbrennungsschlacke nach dem Verfahren der Scherer + Kohl GmbH. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Beckmann, Michael (Hrsg.): Optimierung der Abfallverbrennung. Neuruppin, S. 621–642.
- Martens, Hans (2016): Recyclingtechnik. Wiesbaden.
- Martin, Johannes J.E.; Koralewska, Ralf, et al. (2015): Advanced solutions in combustion-based WtE technologies. *Special Thematic Issue: Waste-to-Energy Processes and Technologies*, 37. Jg., S. 147–156.
- MARTIN GmbH (2015): Firmenunterlagen.
- Meinfelder, T.; Richers, U. (2008): Entsorgung der Schlacke aus der thermischen Restabfallbehandlung. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7422.
- Mesters, Klaus; Gläseker, Wilfried, et al. (Oktober 2009): Wissenschaftliche Studie zu Verwertungsmöglichkeiten von HMV-Schlacke des Hanseatischen Schlackenkontors im Straßen- und Erdbau unter Berücksichtigung bau- und umwelttechnischer Aspekte. http://www.schlackenkontor.de/de/oeffentlichkeitsarbeit/studie_dr_mesters_end.pdf. aufgerufen am 30.01.2016.
- Morf, Leo; Kuhn, Elmar, et al. (April 2009): Qualitätsentwicklung konventionell ausgetragener Schlacke. http://www.awel.zh.ch/internet/audirektion/awel/de/abfall_rohstoffe_altlasten/veroeffentlichungen/_jcr_content/contentPar/publication_2/publicationitems/schlacke_qualitaetsentwicklung/download.spooler.download.1320054462148.pdf/qualitaetsentwicklung_austrag_schlacke_2009.pdf. aufgerufen am 28.01.2016.
- Öztan, S.; Düring, R. -A (2012): Microwave assisted EDTA extraction-determination of pseudo total contents of distinct trace elements in solid environmental matrices. *Talanta*, 99. Jg., S. 594–602.
- Pfrang-Stotz, G.; Reichelt, J. (Januar 2005): Einfluss geänderter Stoffströme in der Abfallwirtschaft auf die zukünftige Qualität und die Verwertungsmöglichkeiten von Müllverbrennungsschlacken. http://primo.bibliothek.kit.edu/primo_library/libweb/action/dlDisplay.do?vid=KIT&docId=KITSRCE0270060423&tab=kit_evastar&srt=date.
- Pradhan, D.; Patra, A. K., et al. (2013): A novel sequential process of bioleaching and chemical leaching for dissolving Ni, V, and Mo from spent petroleum refinery catalyst. *Hydrometallurgy*, 131-132, S. 114–119.
- Rastegar, S. O.; Mousavi, S. M., et al. (2014): Cr and Ni recovery during bioleaching of dewatered metal-plating sludge using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Bioresource Technology*, 167. Jg., S. 61–68.
- Reichelt, Jürgen (1996): Mineralogische Aspekte bautechnischer und umweltrelevanter Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken. Zugl. Dissertation an der TH Karlsruhe. Blauen Reihe, Bd. 47. Karlsruhe.
- Rendek, Eva; Ducom, Gaëlle, et al. (2007): Influence of waste input and combustion technology on MSWI bottom ash quality. *Waste Management*, 27. Jg. (10), S. 1403–1407.

Rüßmann, David; Pretz, Thomas, et al. (2015): Verlustminimiertes Metallrecycling aus Müllverbrennungsaschen durch sensorgestützte Sortierung - VeMRec, TP 6 Aufbereitung : BMBF-Förderprogramm "r³ - Innovative Technologien für Ressourceneffizienz - Strategische Metalle und Mineralien: Urban Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus anthropogenen Lagern, Gewinnung von Wertstoffen aus dem Rückbau von Altdeponien und Hüttenhalden sowie aus Verbrennungsrückständen" : Schlussbericht zu dem vom BMBF geförderten Verbundprojekt : Laufzeit: 01.05.2012 - 31.04.2015. o. A.

Schauenburg Anlagenbau GmbH (o.A).

Scherer, Gerhard (2008): Verfahren zur Schlackenaufbereitung.

Schippers, Axel; Vasters, Jürgen, et al. (13. 12. 2011): Biomining - Entwicklung der Metallgewinnung mittels Mikroorganismen im Bergbau.

http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/39_biominin g.pdf?__blob=publicationFile&v=3. aufgerufen am 11.04.2016.

Seifert, Severin; Thome, Volker, et al. (2014): Elektrodynamische Fragmentierung - Eine Technologie zur effektiven Aufbereitung von Abfallströmen -. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Goldmann, Daniel (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe. Neuruppin, S. 431–438.

Simon, Franz-Georg; Andersson, Karl-Hugo (1995): InRec process for recovering materials from solid waste incineration residues. *ABB Review*, (9), S. 15–20.

Simon, Franz-Georg; Holm, Olaf (2013): Aufschluss, Trennung und Rückgewinnung von Metallen aus Rückständen thermischer Prozesse. Verdoppelung der Metallausbeute aus MVA-Rostasche. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Neuruppin.

Statistische Bundesamt (7. 10. 2015): Abfallbilanz (Abfallaufkommen/-verbleib, Abfallintensität, Abfallaufkommen nach Wirtschaftszweigen) 2013. Wiesbaden. <https://www.destatis.de/DE/Publikationen/Thematisch/UmweltstatistischeErhebungen/Abfallwirtschaft/Abfallbilanz5321001137004.pdf>. aufgerufen am 30.01.2016.

Thomé-Kozmiensky, Karl J. (2013): Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von Sekundärabfällen aus der Abfallverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Neuruppin, S. 79–278.

Thomé-Kozmiensky, Karl Joachim; Pahl, Uwe (Hrsg.) (1994): Thermische Abfallbehandlung. 2. Auflage. Berlin.

UMTEC (27. 11. 2015): Interessengemeinschaft Nassaustrag. <http://www.igenass.ch>. aufgerufen am 05.04.2016.

Umweltbundesamt (Oktober 2008): Stellenwert der Abfallverbrennung in Deutschland. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3649.pdf>. aufgerufen am 30.03.2016.

van de Weijer, Rogier (o. A.): Optimisation of bottom ash treatment. <http://www.aebamsterdam.nl/media/1323/04-presentatie-bodemass.pdf>. aufgerufen am 14.02.2016.

Vestola, E. A.; Kuusenaho, M. K., et al. (2010): Acid bioleaching of solid waste materials from copper, steel and recycling industries. *Hydrometallurgy*, 103. Jg., S. 74–79.

Vries, Walter de; Rem, Peter, et al. (o. A.): ADR: A New Method For Dry Classification. http://www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledgebase/paper34.pdf. aufgerufen am 19.03.2016.

Vries, Walter de; Rem, Peter, et al. (2014): ADR – a New Method for Dry Classification. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Thiel, Stephanie (Hrsg.): Waste-to-energy. Waste management, Bd. 4. Neuruppin, S. 331–344.

Weh, Alexander (2015): Effiziente Metallrückgewinnung aus Kehrlichtverbrennungsasche mittels Hochspannungsimpulsverfahren. In: Thomé-Kozmiensky, Karl J. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2. Neuruppin, S. 167–191.

Wei, S.; Juan, W., et al. (2013): Bioleaching of fly ash from municipal solid waste incineration using kitchen waste saccharified solution as culture medium. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 35. Jg. (1), S. 212–216.

Wieduwilt, Markus; Müller, Rene, et al. (2015): Advanced Urban Mining: A Summary of the State of the Art of Metal Recovery out of Dry Bottom Ash. In: Thomé-Kozmiensky, Karl. J.; Thiel, Stephanie (Hrsg.): Waste-to-energy. Waste management, / Karl J. Thomé-Kozmiensky ... ; Vol. 5. Nietwerder-Neuruppin.

Wu, H. -Y; Ting, Y. -P (2006): Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash—Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme and Microbial Technology*, 38. Jg. (6), S. 839–847.

Xu, T. -J; Ting, Y. -P (2004): Optimisation on bioleaching of incinerator fly ash by *Aspergillus niger* – use of central composite design. *Enzyme and Microbial Technology*, 35. Jg. (5), S. 444–454.

Yang, J.; Wang, Q., et al. (2008): Comparisons of one-step and two-step bioleaching for heavy metals removed from municipal solid waste incineration fly ash. *Environmental Engineering Science*, 25. Jg. (5), S. 783–789.

Yang, J.; Wang, Q., et al. (2009): Heavy metals extraction from municipal solid waste incineration fly ash using adapted metal tolerant *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, 100. Jg. (1), S. 254–260.

Zhang, S.; Herbell, J. D., et al. (2004): Biodegradable organic matter in municipal solid waste incineration bottom ash. *Waste Management*, 24. Jg. (7), S. 673–679.

Zhao, L.; Zhu, N. -W, et al. (2008): Comparison of bio-dissolution of spent Ni-Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate. *Chemosphere*, 70. Jg., S. 974–981.

Zhu, N.; Xiang, Y., et al. (2011): Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 192. Jg. (2), S. 614–619.

Zhu, N.; Zhang, L., et al. (2003): Recycling of spent nickel–cadmium batteries based on bioleaching process. *Waste Management*, 23. Jg. (8), S. 703–708.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Klassischer Weg der Rostasche	2
Abbildung 2-2:	Nassentschlacker der Fa. Martin GmbH.....	6
Abbildung 2-3:	Kratzketten- (links) und Plattenbandentschlacker (rechts) für Abfallverbrennungsanlagen.....	7
Abbildung 2-4:	Trockenentschlackung der Fa. Martin GmbH im Verbund mit einer Rostfeuerung.....	8
Abbildung 2-5:	Trockenentschlackung der KEZO Hinwil (Ofenlinien 2 und 3).....	9
Abbildung 2-6:	Trockenmechanische Aufbereitung von Schlacke - Stand der Technik	10
Abbildung 3-1:	Arbeitspakete im Projekt (Nassschlacke blau, Trockenschlacke rot). ..	15
Abbildung 3-2:	Kenngößen zur Charakterisierung eines Trennprozesses	16
Abbildung 3-3:	Schema des MHKW Mainz (Längsschnitt)	18
Abbildung 3-4:	Vorgemischter Müll bei der Aufgabe in den Trichter (links) und Blick in Feuerung (rechts).....	18
Abbildung 3-5:	Stangensieb zur Trennung (bei 100 mm) und Loren zur Erfassung der Schlacken. Feinfraktion (hintere Lore) und Überkorn (Vordergrund) Nassentschlackung (Bild rechts).....	19
Abbildung 3-6:	Übersicht über die händisch sortierten Grobfraktionen > 100 mm.....	20
Abbildung 3-7:	Transportcontainer (links) und dreimonatige Zwischenlagerung (rechts) der Nassschlacke	21
Abbildung 3-8:	Vorgehen bei Beprobung und Alterung (Nassschlacke blau, Trockenschlacke rot)	21
Abbildung 3-9:	Kreisschwingsieb IFE Aufbereitungstechnik GmbH: Seitenansicht (links) und treppenstufige Anordnung der Siebbeläge (Mitte), Spannwellensieb Hein Lehmann GmbH (rechts).	22
Abbildung 3-10:	Aufbereitungskette zur Metallseparation im Technikum des I.A.R. an der RWTH Aachen	23
Abbildung 3-11:	Übersicht der gelieferten Proben und deren Aufbereitung	26
Abbildung 3-12:	Versuchsstand der Schauenburg MAB Anlagenbau GmbH zur nassmechanischen Schlackenaufbereitung und -fraktionierung	28
Abbildung 3-13:	Aufbereitungskette zur Metallseparation aus den nassmechanisch gewonnenen Fraktionen.....	29
Abbildung 3-14:	Versuchsaufbau zur aktiven Flotation	34
Abbildung 3-15:	Methodisches Vorgehen bei der Flotation (rechts), verwendete Apparaturen im Einliter-Maßstab (links oben) und getrocknete Flotate (links unten)	35
Abbildung 3-16:	Versuchsaufbau passive Flotation	35
Abbildung 3-17:	Methodisches Vorgehen bei der Eindickung (rechts), verwendete Apparaturen (links) und Bechergläser mit gebildetem Flotat (Mitte) ..	36

Abbildung 4-1:	Soll- (gestrichelte Linien) und Ist-Werte für Dampfmenge, O ₂ -Gehalt (Kesselende) und Feuerraumtemperatur bei der Nass- (blau) und Trockenentschlackung (rot)	37
Abbildung 4-2:	Feststoffzusammensetzung der nass- (blau) und trocken ausgetragenen (rot) Rohschlacken, im Vergleich mit Werten aus der Literatur (grau)	39
Abbildung 4-3:	Relative Änderung von pH-Wert, TIC und charakteristischer Eluatparameter der Nassschlacke im Verlauf der dreimonatigen Alterungsphase, normiert auf den Ausgangszustand (die Anfangswerte der einzelnen Parameter sind in der Legende vermerkt)	40
Abbildung 4-4:	Vergleich der Eluatwerte für Rohschlacke und gealterte Schlacke (sind Fehlerbalken dargestellt, lag die Anzahl der Analysenwerte bei n=2).....	40
Abbildung 4-5:	Massenanteile der sechs erzeugten Kornfraktionen (< 100 mm) nach der mechanischen Aufbereitung von Nass- und Trockenschlacke	41
Abbildung 4-6:	Kumulierte Siebrückstandslinie der technischen Siebung von Nass- und Trockenschlacke (< 100 mm) im Vergleich zu Literaturwerten..	42
Abbildung 4-7:	Vergleich des Masseausbringens von Metallprodukten und Mineralik für die Nass- und Trockenschlacke insgesamt, sowie aufgeschlüsselt nach Kornklassen (n=10).....	43
Abbildung 4-8:	Wertstoffausbringen von Eisen (freiliegend) für die vier Produktfraktionen der technischen Aufbereitung, differenziert nach Kornklassen	43
Abbildung 4-9:	Wertstoffausbringen der NE-Metalle (freiliegend) für die vier Produktfraktionen aus der technischen Aufbereitung, differenziert nach Kornklassen.....	44
Abbildung 4-10:	Kumuliertes Wertstoffausbringen von freiliegenden Eisen- und Nichteisenmetallen in den vermarktaren Produkten Fe- und NE-Vorkonzentrat aus Trocken- und Nassschlacke der Kornfraktion 4-80 mm und korrigiertes Wertstoffausbringen der Nassschlacke (bzgl. Korrekturfaktor Nassschlacke siehe Text).....	45
Abbildung 4-11:	Vergleich der Produkte Fe-Vorkonzentrat und NE-Vorkonzentrat aus der Aufbereitung von Nassschlacke und Trockenschlacke (Fe: Kornklasse 30-80 mm; NE: Kornklasse 10-30 mm; weitere Bilder in Anhang 1)	46
Abbildung 4-12:	Zusammensetzung der NE-Vorkonzentrate, unterschieden nach Kornfraktionen.....	48
Abbildung 4-13:	Wiederfindung von Metall und Schlacke (Schmelzsatz) beim Umschmelzen der Fraktionen "leicht" (linke Grafik) und „schwer“ (rechte Grafik) aus den NE-Vorkonzentraten	49
Abbildung 4-14:	Zusammensetzung der Fraktion "leicht" aus den NE-Vorkonzentraten.....	49
Abbildung 4-15:	Zusammensetzung der Fraktion "schwer" aus den NE-Vorkonzentraten.....	50

Abbildung 4-16:	Ergebnisse der Analysen zur stofflichen Zusammensetzung von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach der Metallabtrennung, sowie übliche Bandbreiten dieser Stoffgruppen bei Schlacken aus der Siedlungsabfallverbrennung nach (FGSV 2014).....	52
Abbildung 4-17:	Korngrößenverteilung für Nass- (blau) und Trockenschlacke (rot), ermittelt durch die TU München (< 32 mm) und das Heiden Labor (< 35 mm), sowie zulässiger Korngrößenbereich für Frostschuttschichten 0-32 mm nach (FGSV 2007) (grau).....	54
Abbildung 4-18:	Prüfkörper der Hebungsversuche zur Ermittlung der Raumbeständigkeit von Nass- (links) und Trockenschlacke (rechts).	54
Abbildung 4-19:	Vergleich der Produkte aus der Trocken- und Nassklassierung der Nassschlacke.....	57
Abbildung 4-20:	Siebrückstandslinie technische Nasssiebung von Nass- und Trockenschlacke < 30 mm.....	58
Abbildung 4-21:	Vergleich des Masseausbringens von Metallprodukten und Mineralik (0,25-30 mm), nach nassmechanischer Aufbereitung und Metallrückgewinnung.....	58
Abbildung 4-22:	Vergleich der Metall-Vorkonzentrate (0,25-4 mm) nach einer Lagerung von 3 Wochen.....	59
Abbildung 4-23:	Vergleich der Eluatparameter des Ausgangsmaterials (< 30 mm, gealtert) mit jenen der Restmineralik nach Metallabscheidung und nassmechanischer Aufbereitung	60
Abbildung 4-24:	pH-Wert (1 g Schlacke/100 ml Wasser) und Wassergehalt (mittels Karl-Fischer-Titration) der Feinfraktion < 4 mm vor und nach der hochenergetischen Mahlung	61
Abbildung 4-25:	Siebdurchgangslinie der Kornklassen 0-2 und 2-4 mm von Trocken- und Nassschlacke.....	61
Abbildung 4-26:	Zusammensetzung der Kornklassen 0-2 und 2-4 mm von Trocken- und Nassschlacke.....	62
Abbildung 4-27:	Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen der gemahlenen Nass- und Trockenschlacke	63
Abbildung 4-28:	Extraktionsversuche mit Trocken- (rot) und Nassschlacke (blau) 2-4 mm: Konzentration ausgewählter Metalle in Lösung nach 24 h..	65
Abbildung 4-29:	Extraktionsversuche (n=2) mit Trocken- (rot) und Nassschlacke (blau) unter Einsatz unterschiedlich konzentrierter Extraktionsmitteln: Konzentration ausgewählter Metalle in Lösung nach 24 h.....	66
Abbildung 4-30:	Extraktionseffizienz mit unterschiedlichen Extraktionsmittel nach 24 h	67
Abbildung 4-31:	Vergleich unterschiedlicher Extraktionsmethoden: Konzentration der extrahierten Metalle	67
Abbildung 4-32:	pH-Werte (Mittelwert aus n=3 ± SD) des Mineralmediums DSMZ 882 (100 ml, pH 1,8) nach Zugabe von 0,1-10 g Schlacken der	

	Korngrößen 0-2 und 2-4 mm pro 100 ml. Die Werte wurden mit einer pH-Elektrode nach 0,5 und 24 Stunden gemessen	69
Abbildung 4-33:	Metallkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) des Mediums DSMZ 882 mit Zusatz von Eisen(II) zur Kultivierung von <i>A. ferrooxidans</i> und Zusatz von Schwefel für die Kultivierung von <i>A. thiooxidans</i>	69
Abbildung 4-34:	Erlenmeyerkolben mit Kulturen von <i>A. ferrooxidans</i> nach 14 Tagen Inkubation mit der Probe TrII 2-4 mm (oben) und ohne Schlacken (unten).....	70
Abbildung 4-35:	Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (schwarz-weiß) <i>A. ferrooxidans</i> (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)	71
Abbildung 4-36:	Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) im Medium nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (weiß) <i>A. thiooxidans</i> und <i>A. ferrooxidans</i> (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)	72
Abbildung 4-37:	Elementkonzentrationen (Mittelwert von $n=3 \pm SD$) im Bodensatz nach der Extraktion von 1 g aufgemahlener Trockenschlacke (vorher 2-4 mm) in 100 ml Medium über 14 Tage mit (rot) und ohne (weiß) <i>A. ferrooxidans</i> und <i>A. thiooxidans</i> in Kokultur	72
Abbildung 4-38:	Extraktionseffizienz (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) für gemahlene Schlacke mit <i>A. ferrooxidans</i> und <i>A. thiooxidans</i> in Kokultur (rot) und ohne Bakterienzusatz (weiß).....	73
Abbildung 4-39:	Zeitlicher Verlauf der Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=4$) in der Lösung bei Extraktion von 1 g Trockenschlacke (2-4 mm) in 100 ml Medium mit <i>Leptospirillum ferrooxidans</i> (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 2,5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)	74
Abbildung 4-40:	Extraktionseffizienz (Mittelwert von $n=3 \pm SD$) für Trockenschlacke 2-4 mm, bei Einsatz von <i>L. ferrooxidans</i> (rot) und ohne Mikroorganismen (weiß)	75
Abbildung 4-41:	Erlenmeyerkolben mit Kulturen von <i>Aspergillus niger</i> nach 1 Tag (oben) und 14 Tagen (unten) Inkubation mit Trockenschlacke (links: 2-4 mm, rechts: 0-2 mm)	75
Abbildung 4-42:	Elementkonzentrationen (Mittelwert aus $n=3 \pm SD$) nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke in 100 ml Medium über 14 Tage, mit (rot) und ohne (weiß) <i>A. niger</i> (im oberen Teil sind die hohen (linke Ordinate), im unteren Teil (rechte Ordinate) die niedrigen Konzentrationen $< 5 \text{ mg l}^{-1}$ dargestellt)	76
Abbildung 4-43:	Elementkonzentrationen (Mittelwert ($n=3$) $\pm SD$) in mg pro l im Medium nach Extraktion von 1 g Trockenschlacke (TrII) in 100 ml Medium über 7 und 14 Tage mit Anreicherungen von Mikroorganismen von den Schlacken	77

Abbildung 4-44:	Metallgehalte der Trockenschlacke 2-4 mm (Mittelwert aus n=3 $\pm$ SD) mittels ICP-MS-Analytik nach Schmelz- bzw. Königswasseraufschluss	78
Abbildung 4-45:	Schaumbildung bei der Flotation einer Suspension mit 12 % Schlackenanteil (Kornklasse 2-4 mm, hochenergetisch gemahlen) bei Zusatz unterschiedlicher Biomasseanteile	79
Abbildung 4-46:	Wiederfindung und Anreicherung von Metallen im Flotat der aktiven Flotation von Nassschlacke im gepufferten System bei pH 4,5	80
Abbildung 4-47:	Wiederfindung und Anreicherungsgrad bei der passiven Flotation von Nass- (oben) und Trockenschlacke (unten) mit der Bakterienkultur MO 4.....	81
Abbildung 4-48:	Versuchsansätze der passiven Flotation von Nass- (links) und Trockenschlacke (rechts) mit der Bakterienkultur MO 4	81
Abbildung 4-49:	Wiederfindung und Anreicherungsgrad bei der passiven Flotation von Nassschlacke mit den Bakterienkulturen MO 5 (oben) und MO 6 (unten).....	82
Abbildung 5-1:	Vergleich des Wertstoffinhalts von nass und trocken ausgetragener Schlacke (Korrekturfaktoren Nassschlacke: 10 % für Fe und 25 % für NE).....	84

Tabellenverzeichnis

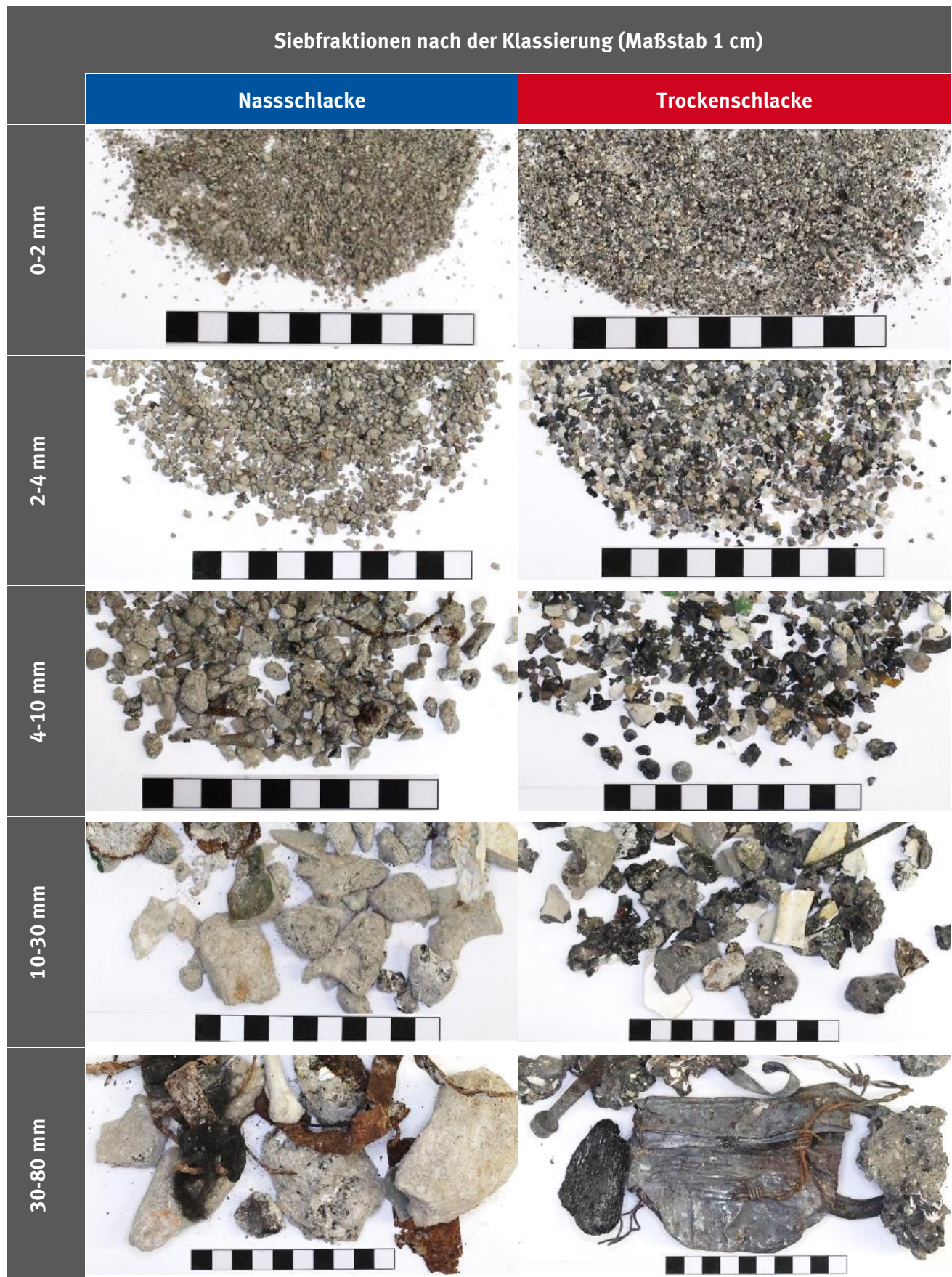
Tabelle 2-1:	Zusammenstellung chemischer Analysen von Schlacken aus der Siedlungsabfallverbrennung (Schwankungsbereiche) [Angabe in g/kg, Quecksilber u. Cadmium in mg/kg].....	3
Tabelle 2-2:	Eluatwerte für Rohschlacken und gealterte Schlacken.....	4
Tabelle 2-3:	Vergleich der in der Literatur publizierten Rückgewinnungsraten bei Bioleachingexperimenten mit Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen	14
Tabelle 3-1:	Zur Schlackenanalytik angewendete Vorschriften	16
Tabelle 3-2:	Einstellungen der Metallabscheider im Technikum des I.A.R., in Abhängigkeit der Kornklassen (Prinzipskizzen zur Erläuterung finden sich Anhang 2:):.....	23
Tabelle 3-3:	Typische Eigenschaften der Produkte aus der Metallseparation	24
Tabelle 3-4:	Materialspezifische Untersuchungen und deren Anforderungen.....	26
Tabelle 3-5:	Gemischspezifische Untersuchungen und Anforderungen.....	27
Tabelle 3-6:	Apparateeinstellung zur Metallseparierung aus den nassmechanisch erzeugten Schlackefractionen, in Abhängigkeit der Korngröße (erläuternde Prinzipskizzen enthält Anhang 3).....	28
Tabelle 3-7:	Untersuchungsprogramm für die Feinfraktion < 4 mm, Analysengeräte und Normen	29
Tabelle 3-8:	Bioleaching: Verwendete Mikroorganismen und Behandlungsbedingungen.....	32
Tabelle 3-9:	Versuchsplan Bioleaching (grau = durchgeführt, weiß = nicht durchgeführt)	33
Tabelle 4-1:	Massenbilanz zur Beprobung der Nass- und Trockenschlacke am MHKW Mainz	38
Tabelle 4-2:	Gegenüberstellung Wertstoffinhalt Fe- und NE-Metalle von Nass- und Trockenschlacke	47
Tabelle 4-3:	Ergebnisse der materialspezifischen Untersuchungen von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach den in Tabelle 3-4 gelisteten Vorschriften (grün = Anforderungen erfüllt; rot = Anforderungen nicht erfüllt; das angegebene Calcit-Anhydrit-Verhältnis von ≥ 3 entspricht den Erfahrungen der TU München)	51
Tabelle 4-4:	Ergebnisse der gemischspezifischen Untersuchungen von Nass- und Trockenschlacke (< 32 bzw. 35 mm) nach den in Tabelle 3-5 gelisteten Vorschriften (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; gelb = im Grenzbereich; weiß = nicht untersucht):.....	53
Tabelle 4-5:	Zuordnungs- und Grenzwerte nach LAGA M20 und Verwertererlass des Landes NRW	55
Tabelle 4-6:	Erfüllungsgrad der Zuordnungs- und Grenzwerten für die Restmineralik der Nassschlacke < 30 mm (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; weiß = nicht untersucht).....	56

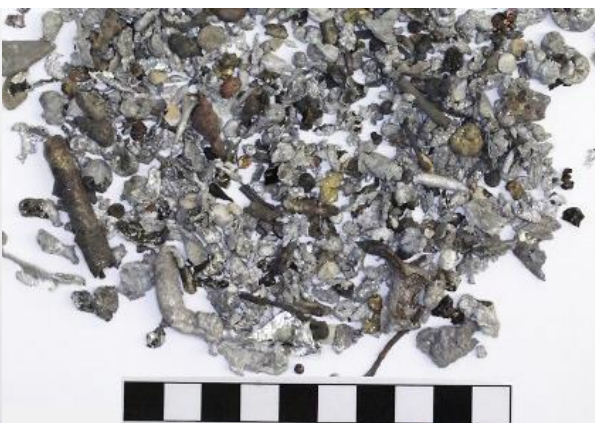
Tabelle 4-7:	Erfüllungsgrad der Zuordnungs- und Grenzwerten für die Restmineralik der Trockenschlacke < 30 mm (grün = Anforderungen erfüllt; rot = nicht erfüllt; weiß = nicht untersucht)	56
Tabelle 4-8:	Wiederfindung von einzelnen Phasen mittels Röntgendiffraktometrie in Nass- und Trockenschlacke (grau = Wiederfindung, weiß = keine Wiederfindung).....	64

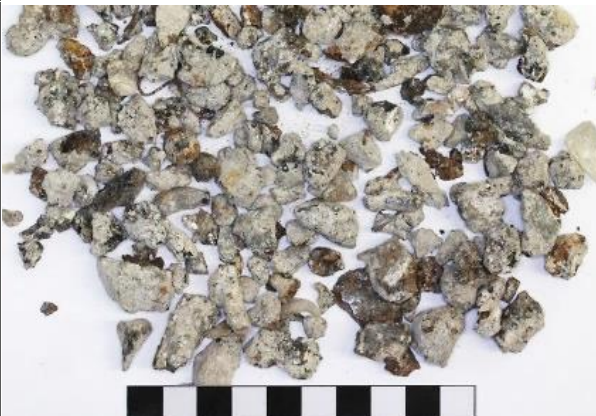
Verzeichnis der Anhänge

Anhang 1:	Fotodokumentation der Fraktionen aus der mechanischen Aufbereitung (vgl. Kap. 4.2.1).....	99
Anhang 2:	Kenndaten und Prinzipskizzen der verwendeten Anlagentechnik zur trockenmechanischen Aufbereitung (vgl. Kapitel 3.2)	103
Anhang 3:	Prinzipskizzen zur Funktionsweise der Aggregate zur Metallabscheidung im Arbeitspaket nassmechanische Aufbereitung (vgl. Kapitel 3.4).....	105
Anhang 4:	Kenndaten sowie Prinzipskizzen zur Mahlung der Feinfraktion (vgl. Kapitel 3.5.1)	106
Anhang 5:	Elementare Zusammensetzung der untersuchten Phasen (s. Abbildung 4-27) in den Kornklassen 0-4 mm in Ma.-% (Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX)	107
Anhang 6:	Konzentrationen der Metalle in der Lösung und im Rückstand bei der chemischen Extraktion, in Abhängigkeit des Extraktionsmittel und dessen Konzentration (vgl. Kapitel 4.5.2)	108

Anhang 1: Fotodokumentation der Fraktionen aus der mechanischen Aufbereitung (vgl. Kap. 4.2.1)



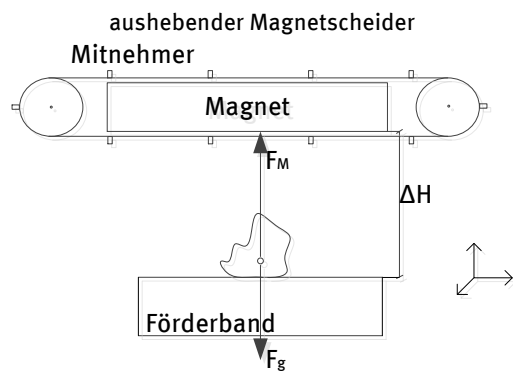
Fraktionen nach der Metallrückgewinnung – Kornfraktion 4-10 mm (Maßstab 1 cm)		
	Nassschlacke	Trockenschlacke
Restmineralik		
NE-Vorkonzentrat		
Fe-Verbund		
Fe-Vorkonzentrat		

Fraktionen nach der Metallrückgewinnung – Kornfraktion 10-30 mm (Maßstab 1 cm)		
	Nassschlacke	Trockenschlacke
Restmineralik		
NE-Vorkonzentrat		
Fe-Verbund		
Fe-Vorkonzentrat		

Fraktionen nach der Metallrückgewinnung – Kornfraktion 30-80 mm (Maßstab 1 cm)		
	Nassschlacke	Trockenschlacke
Restmineralik		
NE-Vorkonzentrat		
Fe-Verbund		
Fe-Vorkonzentrat		

Anhang 2: Kenndaten und Prinzipskizzen der verwendeten Anlagentechnik zur trockenmechanischen Aufbereitung (vgl. Kapitel 3.2)

Kenndaten Kreisschwingsieb	
Hersteller	IFE Aufbereitungstechnik GmbH
Siebgruppe	Wurfsieb (Kreisschwingsieb)
Antriebsleistung	5 kW
Abmessungen Siebfläche	2 Siebeläge à 780 x 1.000 mm (B x L)
Verwendete Sieböffnungsweiten	34 x 34 mm, 81 x 84 mm
Gewicht	1.330 kg
Max. Schwingweite	14 mm
Kenndaten Spannwellensieb	
Hersteller	Hein, Lehmann GmbH
Siebgruppe	Wurfsieb (senkrechter Wurf)
Antriebsleistung	2,2 kW
Abmessungen Siebfläche	8 Matten à 500 x 355 mm (B x L)
Verwendete Sieböffnungsweiten	2 x 20 mm, 4 x 5 mm, 10 x 10 mm
Gewicht	800 kg
Siebneigung	variabel 15-25 °, bei Versuchen eingestellt: 25 °
Kenndaten Überbandmagnetscheider	
Hersteller	Steinert Elektromagnetbau GmbH
Arbeitsprinzip	aushebende Betriebsweise
Antriebsleistung Gurt	1,5 kW
Gewicht	1.000 kg
Abmessungen Magnet	726 x 600 x 244 mm
Magnetsystem	Permanentmagnetisch
Arbeitsabstand	ca. 250 mm, variabel je nach Kornfraktion
Einsatzbereich	Abtrennung grobstückiger Fe-Bestandteile
Anordnung	Queraustrag oder Längsaustrag möglich
Kenndaten Trommelmagnetscheider	
Hersteller	Steinert Elektromagnetbau GmbH
Arbeitsprinzip	Abwerfende Betriebsweise
Antriebsleistung	1,5 kW
Gewicht	150 kg
Trommeldrehzahl	mit FU einstellbar von 27-270 U/min
Trommelabmessungen	400 x 500 mm
Magnetsystem	verstellbar, permanentmagnetisch aus NdFeB mit Scheibenpolen sowie einem Querpol
Induktion Magnetfeld	An der Oberfläche der Trommel ca. 0,4 Tesla
Einsatzbereich	Abtrennung feiner bis grober Fe-Bestandteile
Kenndaten Wirbelstromscheider	
Hersteller	Steinert Elektromagnetbau GmbH
Arbeitsweise	Selektive Auslenkung von Nichteisenmetallen auf Grund der Induktion von Wirbelströmen
Antriebsleistungen	2,2 kW (Gurt) 5,5 kW (Polrad)
Gewicht	1.600 kg
Achsabstand	1.300 mm
Aufgabebreite	500 mm
Gurtgeschwindigkeit	einstellbar je nach Kornfraktion 0,1 bis 2,7 m/s
Magnetsystem	exzentrisch und verstellbar in der Kopftrommel angeordnetes Polrad mit NdFeB-Permanentmagneten
Feldfrequenz	einstellbar bis ca. 1.000 Hz
Einsatzbereich	Abtrennung von NE-Metallen der Körnung 1 bis ca. 150 mm, vorklassiert
Sonstiges	Beschickung durch Schwingförderrinne mit integriertem Aufgabebunker

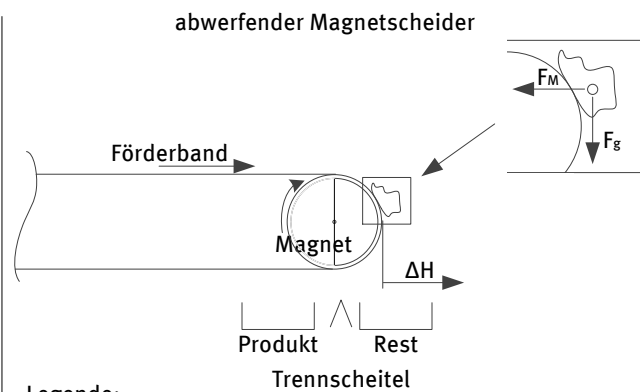


Legende:

F_M : Magnetkraft

F_g : Gewichtskraft

ΔH : Magnetische Feldstärke

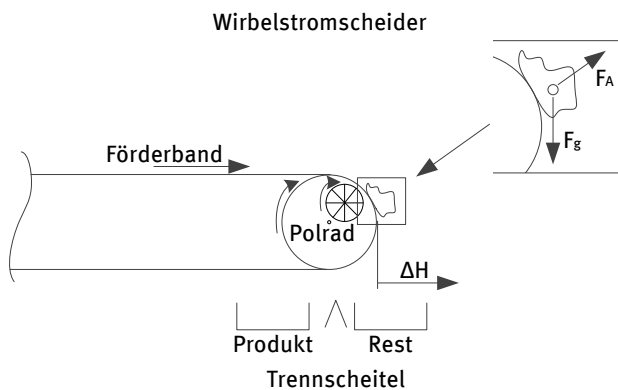


Legende:

F_M : Magnetkraft

F_g : Gewichtskraft

ΔH : Magnetische Feldstärke

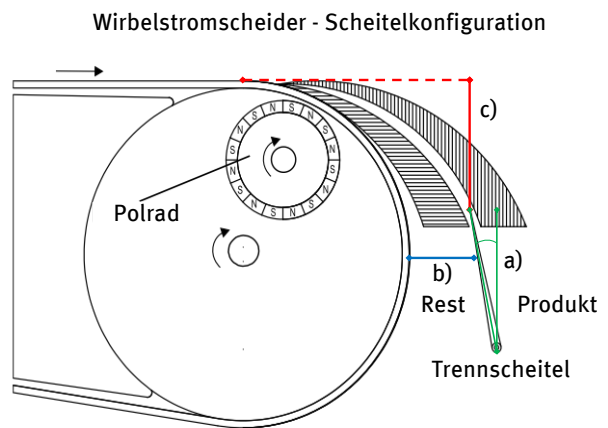


Legende:

F_M : Magnetkraft

F_g : Gewichtskraft

ΔH : Magnetische Feldstärke



Legende:

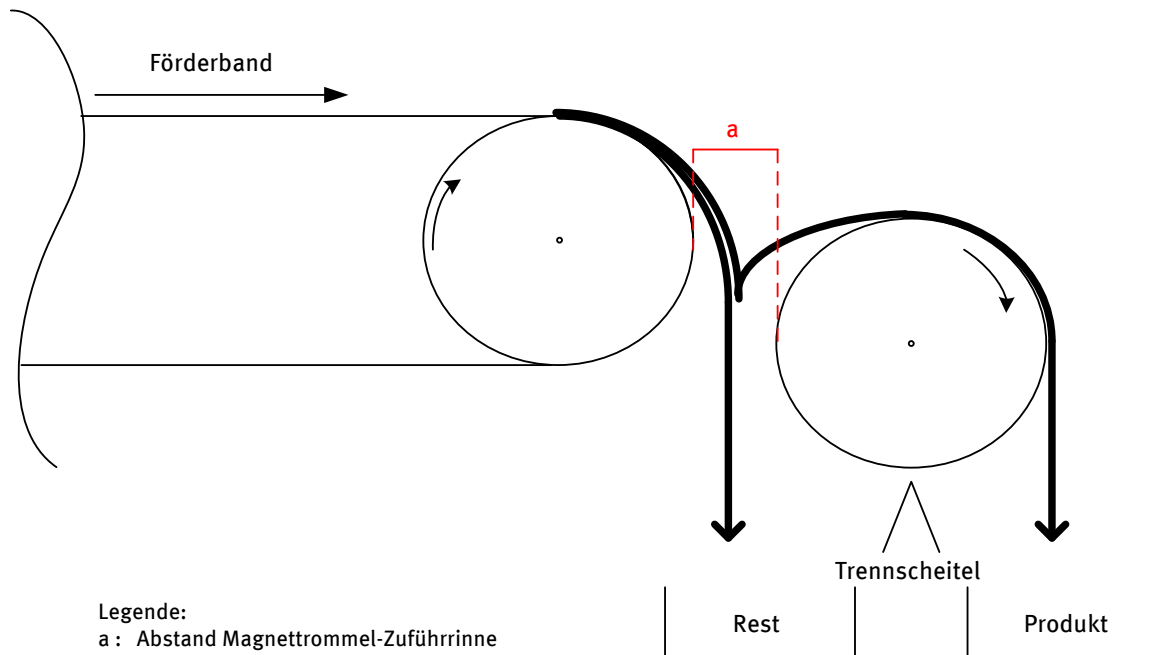
a): Winkel

b): Abstand

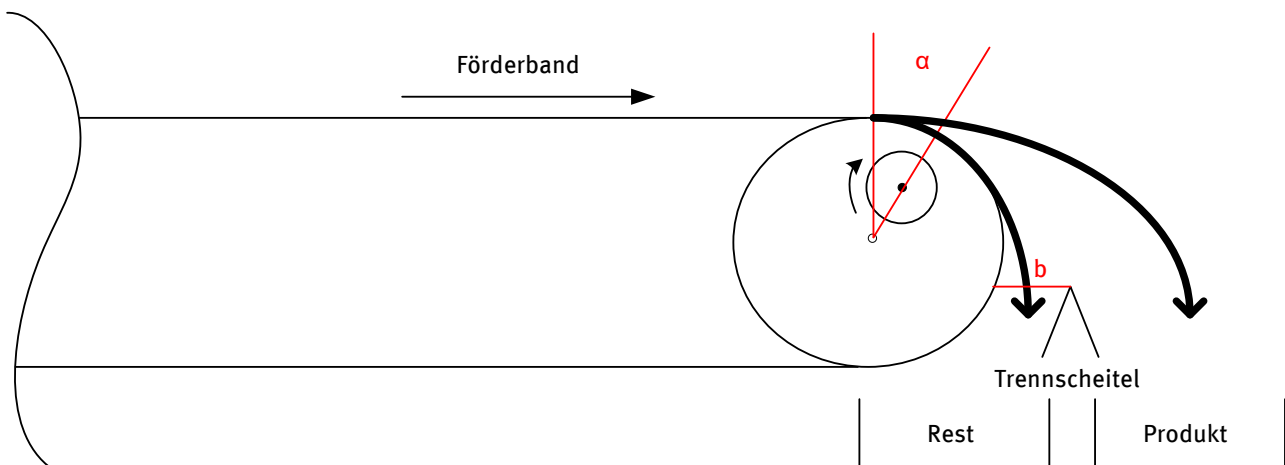
c): Höhe

Anhang 3: Prinzipskizzen zur Funktionsweise der Aggregate zur Metallabscheidung im Arbeitspaket nassmechanische Aufbereitung (vgl. Kapitel 3.4)

Aushebende Permanentmagnettrommel im Technikum von Steinert



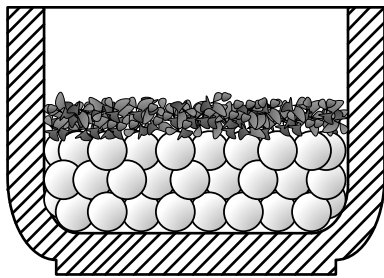
Wirbelstromscheider im Technikum von Steinert



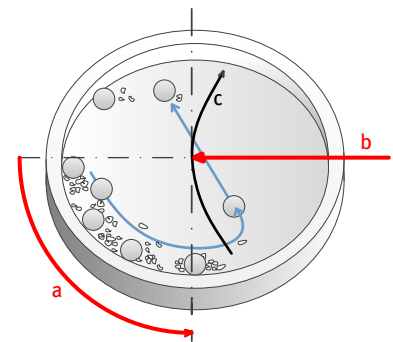
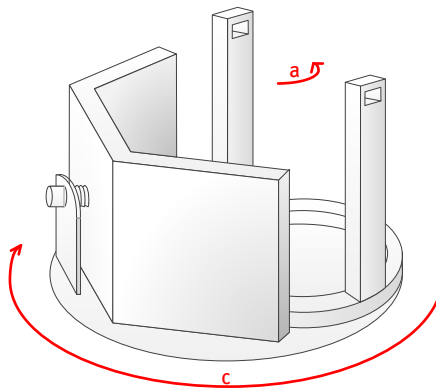
Legende:
 α : Winkel des exzentrisch gelagerten Polrads
 b : Scheitelabstand

Anhang 4: Kenndaten sowie Prinzipskizzen zur Mahlung der Feinfraktion (vgl. Kapitel 3.5.1)

Parameter	Einstellung
Werkstoff Mahlbecher	rostfreier Stahl
Volumen Mahlbecher	250 ml
Werkstoff Mahlkugeln	C-Mn Stahl
Durchmesser Mahlkugeln	10 mm
Anzahl Mahlkugeln	10
Volumen Mahlgut	80 ml (32 %)
Dichte Mahlgut	1,65 g/cm ³
Drehzahl	650 min ⁻¹
Mahlzeit	30 min



- a Rotation des Mahlbechers
- b Zentrifugalkraft
- c Bewegung der Tragscheibe



Quelle: (FRITSCH o. A.)

Anhang 5: Elementare Zusammensetzung der untersuchten Phasen (s. Abbildung 4-27) in den Kornklassen 0-4 mm in Ma.-% (Energiedispersive Röntgenspektroskopie EDX)

[%]	Nassschlacke					Trockenschlacke							
	0-2 mm			2-4 mm		0-2 mm				2-4 mm			
	N1	N2	N3	N4	N5	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8
C	12,19	8,52	16,6	11,66	17,38	8,78	14,9	9,72	10,05	9,08	12,1	11,02	13,6
O	36,03	46,55	11,3	43,12	43,8	32,85	41,39	36,03	39,19	36,16	31,38	34,28	20,3
Na	0,68	0,12	0	0,61	3,58	5,49	0,7	1,14	2,93	1,35	0,6	0,93	0
Mg	1,89	0,06	0,08	1,53	0,39	1,27	2,28	0,79	1,47	1,14	0,75	0,96	0,20
Al	4,05	4,46	1,03	2,67	0,52	2,45	6,51	5,93	5,82	4,56	1,86	2,23	1,03
Si	8,03	1,65	0,96	7,12	15,6	11,7	15,72	16,29	16,95	14,8	6,22	8,67	1,36
P	0,29	0,09	0,12	0,28	0	3,47	0,74	0,73	0,45	0,58	0,2	0,26	0,12
S	6,02	10,71	15,38	4,84	0,54	1,99	0,31	0,35	1,48	2,54	1,4	5,71	14,56
Cl	1,86	0,34	0,09	0,93	0,38	0,85	0,09	0,34	1,52	1,5	1,07	3,64	0,09
K	0,71	0,12	0,1	0,35	0,51	1,08	4,45	0,59	2,2	1,11	0,51	1,18	0,1
Ca	21,56	25,25	2,21	21,15	6,37	24,12	6,72	16,64	6,75	21,82	9,61	28,22	3,45
Ti	0,21	0,01	0,07	0,89	0,1	0,36	0,22	1,05	1,13	0,45	0,28	0,28	4,59
Fe	5,23	1,44	7,83	3,43	0,42	2,83	4,94	7,9	7,83	3,38	32,77	2,26	6,33
Zn	0,5	0,36	44,24	0,22	10,32	1,71	0,85	0,45	0,74	0,6	0,68	0,09	34,27
Ba	0,73	0,32	0	1,19	0,09	1,05	0,17	2,05	1,5	0,92	0,58	0,25	0

Anhang 6: Konzentrationen der Metalle in der Lösung und im Rückstand bei der chemischen Extraktion, in Abhängigkeit des Extraktionsmittel und dessen Konzentration (vgl. Kapitel 4.5.2)

[mg/g]				Metalle im Rückstand					Metalle in Lösung				
				Al	Cu	Fe	Pb	Zn	Al	Cu	Fe	Pb	Zn
HCl	2M	TR	0-2 mm	5,21	0,09	0,44	0	0,16	30,1	4,1	63,6	1,11	4,75
			2-4 mm	15,51	0,05	0,13	0	3,09	35,84	5,94	99,28	0,91	31,75
		NA	0-2 mm	5,77	0,05	0,02	0,02	1,62	29,76	2,36	41,2	0,28	2,55
			2-4 mm	5,98	0,03	0,03	0,01	0,68	29,97	2,38	55,94	0,42	3
	1M	TR	0-2 mm	3,64	0,01	0	0,04	0,46	28,8	4,07	87	1,17	4,8
			2-4 mm	11,14	0	0	0	0,13	36,88	5,67	99,84	1,05	7,81
		NA	0-2 mm	3,35	0,1	0,36	0,05	0,06	25,92	2,26	39,42	0,26	2,56
			2-4 mm	7,56	0,04	0,13	0,03	0,18	28,46	2,09	50,26	0,32	2,85
	0,5M	TR	0-2 mm	5,63	0,02	0,09	0,03	0,23	28,46	3,89	57,02	1,28	4,7
			2-4 mm	15,53	0,03	0,13	0,06	0,64	33,47	4,88	103,0	0,78	3,86
		NA	0-2 mm	3,69	0,06	0,03	0,07	0,38	24,36	3,06	36,8	0,2	2,6
			2-4 mm	8,99	0,07	0,04	0,08	0,48	29,37	2,05	47,87	0,23	2,88
HNO ₃	2M	TR	0-2 mm	5,66	0,03	0,2	0,01	0,05	30,77	3,97	34,83	1,14	4,32
			2-4 mm	21,22	0,02	0,1	0,02	0,15	41,72	6,26	59,02	1,11	3,79
		NA	0-2 mm	5,38	0,05	0,02	0,05	0,19	17,45	1,37	18,01	0,32	2,26
			2-4 mm	8,63	0,05	0,03	0,06	0,22	29,16	2,28	37,04	0,46	2,78
	1M	TR	0-2 mm	3,06	0,02	0,02	0,14	0,29	28,34	4	30,38	1,17	4,44
			2-4 mm	18,77	0,07	0,06	0,18	1,16	38,9	12,17	47,34	1,61	13,49
		NA	0-2 mm	2,76	0,05	0,22	0,02	0,09	24,63	2,67	26,74	0,25	2,84
			2-4 mm	5,91	0,04	0,05	0,03	0,18	29,32	2,55	33,78	0,43	2,83
	0,5M	TR	0-2 mm	3,8	0,04	0,05	0,17	0,71	27,19	3,8	26,25	1,07	4,33
			2-4 mm	15,56	0,05	0,06	0,1	0,5	34,72	6,65	42,6	1,1	5
		NA	0-2 mm	1,72	0,06	0,01	0,15	0,36	25,23	2,16	24,25	0,16	2,66
			2-4 mm	7,02	0,06	0,03	0,11	0,28	28,4	2,47	30,52	0,3	2,86