

# **Abschlussbericht zum Projekt „Recyclingpotenziale bei Rückständen aus der Müllverbrennung“.**

**16.12.12**

**Prof. Dr.-Ing. Rüdiger Deike**

**Dominik Ebert, B. Eng.**

Universität Duisburg-Essen

**Dr.-Ing. Ragnar Warnecke**

Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH

**Dipl.-Ing. Martin Vogell**

C.C. Reststoff - Aufbereitung GmbH + Co. KG, Würzburg

## Inhalt

0. Executive Summary.....	3
0. Kurzdarstellung .....	5
1. Einleitung .....	8
2. Stand des Wissens.....	11
2.1. Entwicklungen auf den internationalen Rohstoffmärkten .....	11
2.2. Charakteristische Eigenschaften und Reaktionen von MV-Schlacken im Verlauf der Aufbereitung .....	13
2.3. Verfahrenskonzepte zur Gewinnung von Metallen aus MV-Schlacken .....	21
3. Versuchsdurchführung .....	26
4. Ergebnisse .....	28
4.1 Chemische Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Korngröße.....	28
4.2 Magnetitbildung in den kleinen Korngrößenfraktionen der Feinschlacke .....	34
4.3 Oxidation von Kupferpartikeln in der Feinschlacke .....	42
4.4 Bestimmung von Metallgehalten in der Schlacke durch Umschmelzen .....	43
5. Recyclingpotenziale von Metallen in MV-Schlacken .....	45
6. Mögliche zukünftige Recyclingstrategien für die Rückgewinnung von Metallen aus MV-Schlacken .....	48
7. Ausblick.....	54
8. Literatur.....	58
9. Bilder.....	62

## 0. Executive Summary

The separation of ferrous and non-ferrous metals from the bottom ash of Waste-to-Energy plants is a state of the art bottom ash treatment processes. Regarding the need to increase the resource efficiency of expensive and precious metals, often used in the electronic industry, it is necessary to determine what additional recycling potential will exist in the future in order to increase the economic viability of reusing metals from bottom ash.

In this study samples of fine (0-12 mm) and coarse (12-32 mm) particle sizes were taken from fresh bottom ash, which had been treated using conventional preparation techniques. The bottom ash was collected from 3 standard Waste-to-Energy plants with a capacity of about 540.000 t/a and an average input of about 79% household and 21% commercial waste. The samples were sieved into different particle size fractions without undergoing any additional crushing or milling operation. Afterwards chemical analysis and metallographic inspection were carried out.

This study concentrates on the particle size fraction  $< 2$  mm, which corresponds to about 25% of the total amount of dry bottom ash. Today this fraction is considered to be a low value part of bottom ash. The study shows that this fraction consists of a high amount (about 50%) of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), which is sintered together with other mineral components.

Regarding the reuse of magnetite in metallurgical processes, in future further research activities will be necessary to determine how clean magnetite can be separated using additional preparation techniques. When magnetite is separated from this particle size fraction a copper content of 0.3-0.4% can be assumed in the residual part, which would correspond with the content of poor quality copper ores.

In addition, it is necessary to evaluate if an increase of metal recycling from bottom ash is economically advantageous when important parameters such as metal prices, varying bottom ash composition and so on will change in future. For example, from today's perspective it appears not to be economically viable to recycle rare earth elements from bottom ash, because of the low content of these elements (20 – 100 ppm) in bottom ash in comparison with the ore contents found.

If it would be possible to separate metals like iron, copper etc. from the particle size fraction < 2 mm, the secondary effect of a cleaner mineral fraction must be investigated in future. Perhaps it would be possible for the quality of the mineral fraction to improve, so that the material can be used for purposes in which it cannot currently be used.

In this study a model of the input metal flow and the output metal flow via the bottom ash of a Waste-to-Energy plant was developed. This model demonstrates that 92.3% of the metal input is already recycled using existing state of the art bottom ash treatment processes today. For example steel scrap from these processes is classified as a recycled product (German steel scrap list nr. 46) and is regularly sold at a discount of between 60-30% on the reference price (German Sorte 2) depending on the scrap size. In a similar way electric motors and other devices with higher copper contents are collected in bottom ash treatment processes and reused in metallurgical processes.

In this study a number of additional metal recycling possibilities from bottom ash are presented. If it would be possible to realize all this potential using economically advantageous processes, recycling rates > 100% would be achievable from Waste-to-Energy plants' bottom ash in future. This should be possible because bottom ash is a kind of concentrate in which most of the metals are collected, even the very fine particles, which are too fine to separate prior to thermal treatment.

## 0. Kurzdarstellung

Eisen und NE-Metalle aus MV-Schlacken abzutrennen ist bereits heute schon Stand der Technik. Vor dem Hintergrund der Steigerung der Ressourceneffizienz von teuren Industriemetallen, die unter anderem auch in der Elektronikindustrie verwendet werden, stellt sich aktuell allerdings die Frage, welche zusätzlichen Recyclingpotenziale bei der Verwertung von Metallen aus MV-Schlacken zukünftig unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten noch zu entwickeln sind.

Im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchung wurden Proben aus Fein (0-12 mm)- und Grobschlacke (12-32 mm) einer frischen MV-Schlacke entnommen. Diese frische MV-Schlacke wurde mit einer konventionellen und industriell üblicherweise genutzten Technologie aufbereitet und entstammte drei Müllverbrennungsanlagen, die dem durchschnittlichen Stand der Technik entsprechen und in einer Größenordnung von 540.000 t/a im Mittel ca. 79% Haus- und 21% Gewerbemüll verbrennen. Die frischen MV-Schlackeproben wurden ohne weitere Brech- oder Mahloperationen gesiebt und in den verschiedenen Korngrößenklassen chemisch und z.T. metallographisch untersucht.

Im Detail wurde die Korngrößenfraktion < 2 mm untersucht, da dieser Fraktion im Hinblick auf die Metallgewinnung üblicherweise kein größerer Wert beigemessen wird. Auf diese Korngrößenfraktion entfallen ca. 25% der gesamten Menge an trockener Schlacke. In dieser Fraktion sind größere Mengen einer magnetischen Fraktion (ca. 50%) enthalten, die im Wesentlichen aus Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) besteht, der aber mit anderen mineralischen Fraktionen mehr oder weniger stark versintert ist.

In zukünftigen Arbeiten muss die Frage geklärt werden, in wie weit und mit welcher Reinheit die magnetische Fraktion in Produktionsanlagen abgetrennt werden kann. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen kann sehr wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass in der restlichen Fraktion < 2 mm Kupfergehalte in einer Größenordnung von 0,3 – 0,4% erwartet werden können. Damit würde diese Fraktion

der MV-Schlacke hinsichtlich des Kupfergehaltes ein Niveau aufweisen, das dem armer Kupfererze entsprechen würde.

Des Weiteren gilt es zu klären, in wie weit theoretisch bestehende Recyclingpotenziale tatsächlich wirtschaftlich realisiert werden können und welches die wesentlichen Einflussgrößen (z.B. sich verändernde Metallpreise oder variierende Schlackenzusammensetzungen in Abhängigkeit von den Aufbereitungsanlagen usw.) auf die Wirtschaftlichkeit solcher Prozesse sind. So ist z.B. bei Gehalten an Seltenen Erden in einer MV-Schlacke in der Größenordnung von 20 -100 ppm nach derzeitigem Kenntnistand eine wirtschaftliche Rückgewinnung nicht zu erwarten.

Sollte diese hier skizzierte Form des Recyclings der Metalle (Eisen, Kupfer usw.) aus den kleinen Fraktionen der MV-Schlacke wirtschaftlich möglich sein, wäre mit dieser Abtrennung sehr wahrscheinlich der zweite Effekt verbunden, dass die Metallgehalte in der verbleibenden mineralischen Fraktion, die im Rahmen von Deponie- und Straßenbaumaßnahmen verwertet wird, geringer wären, so dass unter Umständen eine qualitative Aufwertung der mineralischen Fraktion erreicht werden kann.

Zur Bewertung der Recyclingpotenziale von Metallen aus MV-Schlacken ist im Rahmen der vorliegenden Untersuchung ein Bilanzierungsmodell erstellt worden, mit dem die Metallströme in einer Müllverbrennungsanlage und im Verlauf der Aufbereitung der Schlacke erfasst werden können. Mit Hilfe dieses Modells wird gezeigt, dass bereits heute aus MV-Schlacken recycelte Metallmengen aus Eisen und NE-Metall, in Relation zum Metalleintrag über den Müll-Input, einer Ist-Metall-Recycling-Quote von 92,3% entsprechen.

So sind z.B. Stahlschrotte, die auf diese Art und Weise in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden, klassifizierte Recyclingprodukte (Schrottsortenliste Nr. 46), die am Markt entsprechend den Unterteilungen in Fein-, Mittel- und Grobschrott mit Preisabschlägen in der Größenordnung von 60-30% zur Sorte 2 (Referenzsorte in

Deutschland) gehandelt werden, wobei hier allerdings auch durchaus lokale Unterschiede bestehen können. In gleicher Weise gibt es einen etablierten Markt für Elektromotoren, die aufgrund ihrer Kupfergehalte aus der Müllverbrennung in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden können.

Sollten die oben skizzierten Potenziale, zusätzlich zu den schon bestehenden Verfahren, wirtschaftlich realisiert werden können, so ist bei einer konservativen Abschätzung eine potenzielle Recyclingquote von > 100 % in der Zukunft durchaus möglich. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass über die Schlacke, die das Ergebnis eines Aufkonzentrationsprozesses im Verlauf der Müllverbrennung ist, auch Metalle potenziell zurückgewonnen werden können, die in sehr fein verteilter Form vorliegen und nicht im Rahmen von Sortierungen detektiert werden können.

## 1. Einleitung

Unter dem Titel „Die Grenzen des Wachstums“ [1] wurde zu Beginn der 70er Jahre zum ersten Mal versucht, die Entwicklung der Welt mit Hilfe eines formalen mathematischen Modells zu beschreiben. In der Folge wurde in den reichen Industrienationen das Denken der heranwachsenden Generationen dahin gehend verändert, dass sich der notwendige Schutz der Umwelt und der natürlichen Ressourcen zur anerkannten Maxime gesellschaftlichen Handelns entwickelte. Heute ist es in modernen Gesellschaften ebenfalls zur Maxime gesellschaftlichen Handelns geworden, den eigenen Zivilisationsmüll so weit wie möglich nicht mehr zukünftigen Generationen zu überlassen, sondern ihn selbst und zeitgleich unter anderem in Müllverbrennungsanlagen zu verwerten [2].

Standen im Verlauf der bisherigen Entwicklung bei der Müllverbrennung die Fragen des Schutzes der Umwelt, der Energiegewinnung aus den organischen Bestandteilen des Mülls und der Verwertung der mineralischen Fraktion in Form der MV-Schlacke im Vordergrund, so wächst in jüngster Zeit in der Öffentlichkeit, unter dem Aspekt der Steigerung der Ressourceneffizienz, das gesellschaftliche Bewusstsein, dass Metalle als Sekundärrohstoffe aus den MV-Schlacken zurückgewonnen werden können. In der Literatur werden zur Kennzeichnung der verschiedenen Stadien der Aufbereitung der Schlacke die folgenden Definitionen verwendet:

- MV-Rohschlacken  
Unter MV-Rohschlacken werden die Rückstände aus der Verbrennung von Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen verstanden, die am Ende des Rostes den Feuerraum verlassen.
- MV-Schlacken  
Unter MV-Schlacken werden aufbereitete MV-Rohschlacken verstanden, wobei diese in der Praxis noch unterschieden werden



in:

- Frische MV-Schlacken, die direkt nach der Aufbereitung anfallen
- MV-Fertigschlacken, bei denen es sich um aufbereitete und mindestens 3 Monate abgelagerte MV-Schlacken handelt.

In der Literatur werden die Begriffe MV-Schlacke und MV-Asche synonym verwendet, wobei mit beiden Begriffen dasselbe Material gemeint ist. Im weiteren Verlauf dieses Berichtes wird der Begriff MV-Schlacken verwendet.

Eisen und NE-Metalle aus MV-Schlacken abzutrennen, ist bereits heute schon Stand der Technik. Vor dem Hintergrund der Steigerung der Ressourceneffizienz von teuren Industriemetallen, die unter anderem auch in der Elektronikindustrie verwendet werden, stellt sich aktuell allerdings die Frage, welche zusätzlichen Recyclingpotenziale bei der Verwertung von Metallen aus MV-Schlacken zukünftig unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten noch zu entwickeln sind. Wobei die Beantwortung dieser Frage allerdings sehr wesentlich davon abhängt, wie sich die Metallpreise entwickeln werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden die metallischen Komponenten einer frischen MV-Schlacke in verschiedenen Korngrößenpektren analysiert und charakterisiert. Die durchgeführten Untersuchungen beziehen sich im Wesentlichen auf die Metallgehalte in der Fraktion der frischen MV-Schlacke  $< 12$  mm und insbesondere auf die Korngrößenklassen  $< 2$  mm.

Dabei stehen allerdings nicht die zu ermittelnden Gesamtanalysen im Vordergrund, sondern die Frage, wie sich verschiedene Elemente auf die unterschiedlichen Korngrößenklassen verteilen. Des Weiteren wird im Rahmen dieser Untersuchungen der Frage nachgegangen, in welcher Form,

- metallisch,
- oxidisch,
- sulfidisch usw.

die Metalle in bestimmten Fraktionen der frischen MV-Schlacken vorliegen. Diesbezügliche Kenntnisse sind die Voraussetzung um evtl. Rückgewinnungspotenziale abschätzen zu können.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wird geklärt, wieso in den kleineren Korngrößenklassen größere Anteile magnetischer Fraktionen enthalten sind. Von unterschiedlichen Bestandteilen der frischen MV-Schlacken werden Phasenanalysen durchgeführt, mit dem Ziel, insbesondere die Bildungsmechanismen der magnetischen Phasen erklären zu können.

Im Rahmen von Umschmelzversuchen werden Gesamtgehalte an Metallen in ausgewählten frischen MV-Schlacken bestimmt. Die sich dabei ergebenden Metallagglomerate werden phasenanalytisch untersucht.

Zur Bewertung von Recyclingpotenzialen von Metallen in MV-Schlacken wird ein Bilanzierungsmodell erstellt, mit dem die Metallströme in einer Müllverbrennungsanlage und im Verlauf der Aufbereitung der Schlacke erfasst werden.

Allerdings sind zusätzliche wirtschaftliche Recyclingmaßnahmen unter der Prämisse zu bewerten, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion weiterhin uneingeschränkt gewährleistet sein muss.

## 2. Stand des Wissens

### 2.1. Entwicklungen auf den internationalen Rohstoffmärkten

Durch die rasante wirtschaftliche Entwicklung in China und durch die damit stark gestiegene Rohstoffnachfrage sind in den letzten 10 Jahren die Preise [3,4] für viele Rohstoffe (**Abb. 1**) in einem bis dahin nicht gekannten Maß angestiegen, wobei sich die Märkte darüber hinaus zusätzlich durch eine extreme Volatilität auszeichnen. In einer Vielzahl der Fälle ist die Volatilität darauf zurückzuführen, dass im Gegensatz zur Vergangenheit heute in zahlreichen Bereichen die Märkte für Rohstoffe durch sehr unausgewogene Marktstrukturen gekennzeichnet sind. Aus **Abb. 2** ist zu entnehmen, dass z.B. China die größte Zink verbrauchende Nation [3,5] ist und damit bei der Nachfrage nach Zink eine absolut dominierende Position einnimmt.

Marktstrukturen dieser und ähnlicher Art können im Bereich der Rohstoffe [6] heute vielfach beobachtet werden. Strukturen dieser Art sind dadurch gekennzeichnet, dass Entscheidungen im Verantwortungsbereich des größten Marktteilnehmers, z.B. beim Bedarf und der Preisgestaltung, direkt alle anderen Marktteilnehmer ohne große zeitliche Verzögerungen betreffen.

Im Rahmen einer von der EU in Auftrag gegebenen Studie [7] wurden für die EU kritische Rohstoffe identifiziert, deren Versorgungsrisiken nicht so sehr durch die tatsächlichen physischen Verfügbarkeiten dieser Rohstoffe sondern durch:

- die politische wirtschaftliche Stabilität in den Ländern, in denen die Rohstoffe gewonnen werden
- den Grad der Konzentration der Produktion in einem Land oder einer Region
- die Möglichkeit der Substitution durch andere Elemente und Verbindungen
- existierende bzw. realisierbare Recyclingverfahren und –quoten

bestimmt werden.

Unter solchen Marktstrukturen können kurzfristige Preisveränderungen - in der Regel Preiserhöhungen, zur Erreichung bestimmter Ziele aber durchaus auch Preiserniedrigungen - initiiert werden, die plötzlich und nicht vorhersehbar auftreten und mit ihren Folgen im Prinzip nicht zu kalkulieren sind. Ein sehr typisches Beispiel [8, 9, 10] dafür sind die Seltenen Erden, deren Preisentwicklungen am Beispiel der Elemente Lanthan und Cer in **Abb. 3** dargestellt sind. Bei einer jährlichen Produktion von ca. 130.000 t und derzeit verfügbaren Reserven in einer Größenordnung von 100 Mio. t [9,10] sind die Seltenen Erden durchaus nicht selten. Vor diesem Hintergrund ist es von daher weder ressourcen- noch energieeffizient, wenn aus MV-Schlacken Seltene Erden zurückgewonnen werden sollen, die in einer Größenordnung von 20- 100 ppm in den MV-Schlacken aus der Hausmüllverbrennung enthalten sind. Hier ist es deutlich sinnvoller, zu versuchen, Seltene Erden aus den Abfällen der Elektronikindustrie zurückzugewinnen, in denen sie in deutlich höheren Gehalten vorhanden sind.

Das Problem der Gewinnung von Seltenen Erden ist derzeit auch nicht in deren prinzipieller Verfügbarkeit sondern in der Tatsache zu sehen, dass Seltene Erden sehr oft in der Natur gemeinsam mit radioaktiven Elementen vorkommen und das Seltenen Erden im Moment fast ausschließlich in China gewonnen werden. Von daher hat der Angebotsmarkt einen typischen Monopolcharakter. Darüber hinaus ist die jährliche produzierte Menge im Vergleich zu anderen klassischen Industriemetallen sehr gering, so dass zu Beginn des Jahres 2011 bei Preissteigerung auf das 7-fache innerhalb eines halben Jahres sehr wahrscheinlich nicht nur von Nachfrageeffekten der Realwirtschaft ausgegangen werden kann. Mit Minen außerhalb Chinas, die derzeit wieder in den USA oder neu in Australien in Betrieb genommen werden, kann zukünftig sehr wahrscheinlich mit einer veränderten Angebotsstruktur gerechnet werden, die allerdings bei einer verstärkten Nachfrage nicht vor steigenden Preisen schützt.

## 2.2. Charakteristische Eigenschaften und Reaktionen von MV-Schlacken im Verlauf der Aufbereitung

Vor dem Hintergrund zukünftig sehr wahrscheinlich weiter steigender Metallpreise macht es Sinn, MV-Schlacken auf ihre Recyclingpotenziale hin zu untersuchen. Wird der prinzipielle Entropieverlauf [11] und der damit verbundene Energieaufwand z.B. bei der Nutzung von Metallen betrachtet, so ergibt sich vom Prinzip her der in **Abb. 4** dargestellte Verlauf.

Werden die Metalle als Primärrohstoff aus Erzen gewonnen, so liegen sie - je nach Metallgehalt in den Erzen- in Zuständen vor, die durch eine mehr oder weniger große Entropie gekennzeichnet sind. In 1. Näherung kann die Entropie hier als ein Maß für die Verteilung angesehen werden. Durch die Aufbereitung und Verarbeitung sind die Metalle dann in den jeweiligen Produkten in der Regel durch eine höhere Konzentration, d.h. geringere Entropie gekennzeichnet. Nach Beendigung der Produktphase und mit dem Übergang in die Abfallphase liegen die ehemaligen Produkte verteilt in einer größeren Menge anderer Elemente oder Materialien vor, so dass die Entropie wieder zunimmt.

Je größer die Entropie in der Abfallphase ist, desto größer ist der damit verbundene Energie- und Kostenaufwand zur Wiedergewinnung des gewünschten Elementes oder Produktes. Somit ist das Recycling von Produkten aus dem Bereich I wie z.B. Stahlschrott aufgrund der geringeren Entropie leichter und weniger energieaufwendig als das Recycling von Produkten aus dem Bereich II. Ob sich ein Recyclingprozess wirtschaftlich lohnt oder nicht, hängt damit sehr wesentlich von den Metallpreisen und der Konzentration bzw. Dispersion des Zielstoffes in der Matrix ab. Darüber hinaus ist entscheidend, ob aus einem Recyclingprozess ein oder mehrere Produkte gleichzeitig gewonnen werden können.

Wird unter diesem Aspekt die Müllverbrennung betrachtet, so handelt es sich bei dem Müll im angelieferten Zustand [12] um ein Gemisch (**Abb. 5**) in dem die metallischen Wertstoffe in einem relativ hohen Dispersionsgrad (Zustand II in Abb. 4)

vorliegen. Durch den Verbrennungsprozess wird als erstes Produkt Energie gewonnen und gleichzeitig werden die Metalle in den Filteraschen und der MV-Rohschlacke aufkonzentriert, so dass sie anschließend in einem Zustand geringerer Entropie vorliegen. Dies entspricht in der Abb. 4 einer Veränderung vom Zustand II in Richtung auf den Zustand I hin. Dabei sind flüchtige Metalle und Metallverbindungen hauptsächlich in den Aschen der Abgasreinigung und gröbere Bestandteile in der MV-Rohschlacke zu finden.

Im Jahr 2009 sind ca. 4,76 Mio. t Schlacken (**Abb.6**) aus der Müllverbrennung [13] angefallen, davon wurden:

- 76% in mineralischer Form im Deponie- und Straßenbau verwertet
- 7% als metallisches Eisen und 0,7% in Form von NE-Metallen gewonnen
- 7% einer Untertage- oder sonstigen Verwertung zugeführt
- 10% deponiert.

Petrologische Untersuchungen von MV-Schlacken [14,15] zeigen, dass es sich bei MV-Rohschlacken um eine Mischung aus den folgenden Komponenten handelt:

- 45% feinkörnige Aschen
- 40% grobkörnige gesinterte Verbrennungsprodukte
- 10% inerte Abfallstoffe wie Glas, Keramik und Steinen
- 5% Metalle
- bis zu 2% organisches Material.

Wobei die Zusammensetzungen dieser MV-Rohschlacken bzw. MV-Rohaschen abhängen [14,16] von:

- der Abfallzusammensetzung
- den Feuerungsbedingungen
- der Verweilzeit in der Anlage
- der Art des Schlackenaustrags.

Bei MV-Schlacken handelt es sich im Wesentlichen um Calcium-Aluminium-Silikate [14,17] in denen außerdem noch größere Mengen an Eisen enthalten sind.

Des Weiteren sind

- als Nebenbestandteile eine Reihe von Metallen (Mg, Ti, Na, K...)
- als Spurenelemente Zn, Pb, Cu ...
- als Anionen Chlorid, Sulfat, Fluorid und Phosphat

in den MV-Schlacken enthalten, die z.T. auch für die hohe Reaktivität der MV-Schlacken verantwortlich sind.

Untersuchungen von Schlacken an fünf verschiedenen Müllverbrennungsanlagen [18] haben gezeigt, dass sowohl in den Grob- als auch in den Feinfraktionen auf die Silikate (Cristobalit, Pyroxene...) neben den Carbonaten (Calcit, Dolomit...) und den Oxiden (Spinelle, Hämatit..) die Hauptanteile der kristallinen Phasen entfallen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Sulfate (Anhydrit) und Hydroxide (Portlandit) in den Fraktionen < 8 mm deutlich stärker angereichert sind als in den Fraktionen 8-32 mm.

Auf die Tatsache, dass die Mineralphasen einen sehr wesentlichen Einfluss auf das Auslaugverhalten der Schlacken haben und dass die komplexen Zusammensetzungen der Schlacken zur Folge haben, dass die Vorgänge beim Auslaugen nur zum Teil erklärt werden können, wird in [19] hingewiesen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Ergebnisse von vier Untersuchungen (Tab.1) vorgestellt, die sich mit den mineralischen Strukturen von Schlacken beschäftigen. Von Stämpfli werden besonders die mineralischen Phasen beschrieben, die mit einer Verfestigung der Schlacke im Verlauf der Alterung im Zusammenhang stehen. Mineralphasen wie Glas, Magnetit, Quarz, Mellit und Feldspat, die in MV-Schlacken deutscher Müllverbrennungsanlagen im Verlauf der Alterung der Schlacke identifiziert werden konnten, werden von Vehlow beschrieben. Die Besonderheit der Untersuchung von Kirby und Rimsstedt ist darin zu sehen, dass die MV-Schlacke geringe Mengen an

Flugasche enthält. Die mineralischen Zusammensetzungen von MV-Schlacken in amerikanischen Anlagen werden von T.T. Eighmy vorgestellt. Trotz der hier vorgestellten Untersuchungen sind nach Angaben der Autoren der International Ash Working Group [19] weitere Forschungsaktivitäten notwendig, um den Einfluss der Mineralphasen auf das Auslaugverhalten der Schlacken verstehen und bewerten zu können.

Tab 1: Mineralphasen in MV-Schlacken sortiert nach abnehmenden Gehalten [19].

Mineral Phases in Bottom Ash (in relative order of decreasing abundance)			
Stämpfli (1992) <sup>b</sup>	Vehlow et al., (1992) <sup>c</sup>	Kirby and Rimstidt (1993) <sup>d</sup>	Eighmy et al. (1994) <sup>e</sup>
SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> • 2H <sub>2</sub> O	MgCa <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Ca, Na) <sub>2</sub> (Al, Mg)(Si, Al) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) • 2(SiO <sub>2</sub> ) TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Fe <sup>0</sup>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>
FeO	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Ca <sub>2</sub> Al(OH) <sub>7</sub> • 6.5H <sub>2</sub> O	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	KCl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NaCl	CaSO <sub>4</sub>
CaSO <sub>4</sub>	Ca(Mg, Fe)Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		CaO
(Ca, Na)(Al, Si) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		Al(OH) <sub>3</sub>
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NaCl
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ZnCl <sub>2</sub>
	CaMgSiO <sub>4</sub>		NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>
	Ca(OH) <sub>2</sub>		TiO <sub>2</sub>
	CaSO <sub>4</sub>		

<sup>b</sup> Based on XRPD  
<sup>c</sup> Based on petrography and XRPD  
<sup>d</sup> Based on XRPD  
<sup>e</sup> Based on petrography, XRPD, XPS, SEM/XRM



Wenn die MV-Rohschlacken den Feuerungsraum verlassen, kommt es im Nassentschlacker zu Reaktionen zwischen Bestandteilen der Schlacke und dem Wasser und im Weiteren während der Alterung nach [14,17] zu diversen Umwandlungsprozessen wie:

- Hydratisierungsreaktionen
- Verfestigungsreaktionen
- Salzbildungsreaktionen
- Lösungsreaktionen
- Reaktionen zwischen Eisen und Aluminium

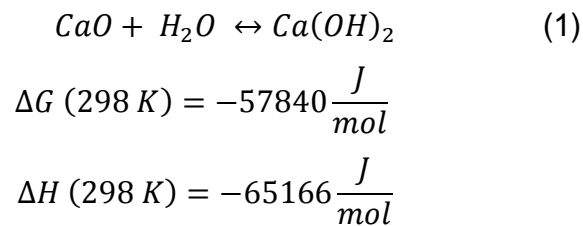
Unter dem Aspekt der Verwertung der mineralischen Fraktion der MV-Schlacke ist in zahlreichen Arbeiten [18] untersucht worden, auf welchem Weg Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen aus den Schlacken gelöst werden und in den Wasserkreislauf gelangen. Nach entsprechenden standardisierten Auslaugversuchen werden in den Eluaten Parameter wie:

- pH-Wert
- Leitfähigkeit
- Schwermetallkonzentration

gemessen, anhand derer auf die Mobilität der Schwermetalle geschlossen werden kann, die sehr wesentlich von den vorliegenden Bindungsformen aber auch von der Korngröße abhängt. Nach [18,20] befinden sich ca. 30% der Metalle und ca. 40% der Anionen in den Korngrößenklassen < 2 mm, so dass von daher auch bei Auslaugversuchen dieser Korngrößenklassen deutlich höhere Schwermetallkonzentrationen in den Eluaten gefunden wurden.

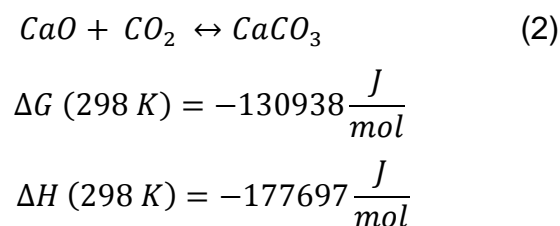
Bei der Lagerung der MV-Schlacken im Freien oder unter künstlicher Bewässerung kann eine Auswaschung leicht löslicher Salze wie z.B. von Chloriden und Sulfaten [18,21] stattfinden. Dabei wird das Auslaugverhalten der Metalle sehr wesentlich durch den pH-Wert [22] beeinflusst. Unter alkalischen Bedingungen wird das

Auslaugverhalten der Schlacken [18,23] sehr wesentlich durch Calciumhydroxide, -silikate und -carbonate bestimmt. Calciumhydroxid kann sich dabei ähnlich wie beim Kalklöschchen durch die Reaktion von freiem Kalk mit Wasser:



bilden. Der negative Wert der Freien Standard-Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) zeigt, dass die Reaktion unter Standardbedingungen bei Raumtemperatur von selbst (irreversible Reaktion) abläuft. Der negative Wert der Standard-Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) bei Raumtemperatur zeigt, dass es sich dabei um eine exotherme Reaktion handelt. Diese Reaktion findet bereits während der Verweilzeit [18] im Entschlacker statt

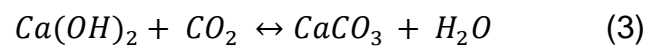
Freier Kalk (CaO) kann aber ebenfalls in Gegenwart von Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) bei Raumtemperatur zu Calciumcarbonat reagieren:



Der negativere Wert der Freien Standard-Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) deutet darauf hin, dass Kalk bei einer rein thermodynamischen Betrachtung unter Standardbedingungen bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Wasser und Kohlendioxid eher zu Calciumcarbonat als zu Calciumhydroxid reagieren würde. Da hierbei aber die Reaktionskinetik ebenfalls eine sehr wesentliche Rolle spielt, können unter realen Bedingungen unter Umständen durchaus andere Reaktionsabfolgen

beobachtet werden. Der negativere Wert der Standard Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$ ) zeigt, dass unter Standardbedingungen bei der Bildung von Calciumcarbonat eine mehr als doppelt so große Wärmemenge frei wird wie bei Bildung von Calciumhydroxid.

Die Kombination dieser beiden Reaktionen (1) und (2) entspricht der Reaktion des Luftmörtels:



$$\Delta G (298 K) = -73118 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta H (298 K) = -112531 \frac{J}{mol}$$

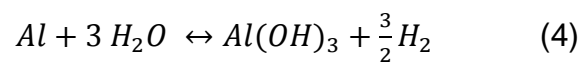
bei der es sich ebenfalls um eine exotherme Reaktion handelt. Mit dieser Reaktion kann neben verschiedenen anderen potenziellen Reaktionen erklärt werden, dass sich der in frischen MV-Schlacken enthaltene Portlandit ( $Ca(OH)_2$ ) im Verlauf der Alterung [24] zurückbildet. Mit diesem Reaktionsmechanismus könnte auch die Beobachtung erklärt werden, dass an einigen MV-Schlacken im Verlauf der Alterung [18] zunehmende Konzentrationen an Calciumcarbonat (Calcit) auftraten.

Auf Reaktionen dieser und ähnlicher Art ist es zurückzuführen, dass die Temperaturen in MV-Schlacken während der Alterung ansteigen. Es ist davon auszugehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser thermodynamisch unter Standardbedingungen ablaufenden Reaktionen allerdings sehr wesentlich von den kinetischen Bedingungen bestimmt werden. Von daher ist es verständlich, dass das Auslaugverhalten bei kleineren Korngrößen aufgrund der damit verbundenen größeren Oberflächen ein anderes ist, als bei größeren Korngrößen.

Vor diesem Hintergrund sind sehr wahrscheinlich auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Schlacken aus fünf Müllverbrennungsanlagen [18] zu

interpretieren, die zeigen, dass z.B. die Bleikonzentrationen in den Eluaten der Feinfraktionen um einen Faktor von ca. 10 und die Kupfer- sowie Zinkkonzentrationen um einen Faktor von ca. 2-3 größer sein können, als in den Eluaten der groben Fraktionen.

Auf der Basis dieser Überlegungen zur Reaktionskinetik ist es ebenfalls verständlich, dass die Bildung von Aluminiumhydroxid durch die Reaktion mit Wasser:



$$\Delta G (298 K) = -427283 \frac{J}{mol}$$

$$\Delta H (298 K) = -418630 \frac{J}{mol}$$

unter Standardbedingungen an kleineren Körnern schneller abläuft als an größeren Körnern. Bei kleineren Körnern findet unter Umständen eine vollständige Umsetzung des Aluminiums gemäß der Gleichung 4 statt, wobei das fein verteilte Aluminiumhydroxid dann eventuell noch an weiteren Reaktionen (z.B. Calciumaluminathydrate) teilnehmen kann.

Im Gegensatz dazu muss bei größeren Körnern damit gerechnet werden, dass durch die passivierende Wirkung des Aluminiumhydroxids im Kern der Partikel Aluminium als Metall erhalten bleibt. Möglicherweise kann damit auch erklärt werden, dass beim Aluminium im Gegensatz zu den anderen Metallen in den Grobfraktionen im Eluat höhere Konzentrationen gemessen werden als in den Feinfraktionen, sofern das Aluminiumhydroxid im Verlauf der Auslaugung kontinuierlich von der Oberfläche der Partikel entfernt wird.

Zusammenfassend kann nach [18] auf der Basis von Ergebnissen aus umfangreichen Untersuchungen von fünf unterschiedlichen MV-Schlacken festgestellt werden, dass die Eluate der Feinfraktionen –abgesehen von Aluminium-

in der Regel höhere Metall- und Anionengehalte aufweisen als die der Grobfraktionen. Dabei sind allerdings Korrelationen zwischen den Metallgehalten in der MV-Rohschlacke und den Schwermetallkonzentrationen im Eluat nicht zu erkennen gewesen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Schwermetallgehalte in den Schlacken während der untersuchten Alterungszeiträume konstant geblieben sind.

### 2.3. Verfahrenskonzepte zur Gewinnung von Metallen aus MV-Schlacken

Im Rahmen eines CEWEP-Seminars im September 2011 zur Gewinnung von Metallen aus MV-Schlacken wurden verschiedene Strategien und Konzepte zur Rückgewinnung von Metallen aus MV-Schlacken vorgestellt.

Die verstärkte Nutzung von MV-Schlacken als zukünftiges Rohstoffpotenzial wird nach [25] vor dem Hintergrund der statischen Reichweiten einiger Metalle und Mineralien sowie einer Risikoabschätzung bezüglich der Versorgung mit Platin, Molybdän und Zinn diskutiert. Auf der Basis absoluter verfügbarer Massen und der Zusammensetzungen der Verbrennungsrückstände werden entsprechende Abschätzungen hinsichtlich zukünftiger Verwertungsstrategien vorgestellt.

Die Bedingungen unter denen Abfallstoffe durch Rückgewinnungsprozesse den Status als Abfall verlieren können, werden im Detail [26] vorgestellt. Durch den Verlust der Klassifikation als Abfallstoff wird das Material zu einem Produkt und unterliegt damit anderen gesetzlichen Bestimmungen, sowohl national als auch EU weit. Relevante Abfallstoffe werden in zwei Klassen unterteilt:

1. Stoffe, die als Einsatzmaterial in industriellen Prozessen genutzt werden können (Schrotte, Glas, Papier)
2. Stoffe, die in ihrer üblichen Anwendung direkt der Umwelt ausgesetzt sind, wie Aschen und Schlacken.

Für Stoffe der Kategorie 2 werden Grenzwerte und die dazugehörigen Analysemethoden entwickelt. Die Grenzwerte sollen zweistufig sein. Stoffe, die den

niedrigeren Grenzwert erfüllen, sind frei einsetzbar. Stoffe die nur den höheren Grenzwert erfüllen, sind unter bestimmten Bedingungen einsetzbar.

Das Potenzial [27] für ein verstärktes Recycling von Aluminium aus MV-Schlacken wird auf der Basis von Anlagendaten aus Europa (z.T. mit Stoffflussdiagrammen) aus den Jahren 2008-2009 vorgestellt. Im Rahmen dieser Studie werden Aluminiumgehalte in den unterschiedlichen Stoffen vorgestellt, die in einer Müllverbrennungsanlage eingesetzt werden, wobei angenommen wird, dass ca. 80% des gesamten eingetragenen Aluminiums metallisch sein sollen. Bei dem Rest soll es sich um Aluminium in mineralischen Strukturen handeln. Nach Angaben des Autors kann angenommen werden, dass ca. 2/3 des Aluminiums aus

Verpackungsrückständen in den MV-Schlacken wiederzufinden sind, wobei das Aluminium mehr oder weniger gleichmäßig über alle Korngrößen verteilt ist. Jede Müllverbrennungsanlage liefert eine MV-Schlacke mit einer spezifischen Korngrößenverteilung, wobei in der Regel mindestens 50% auf das Spektrum < 5 mm entfallen und es nach Auffassung des Autors zukünftig darum gehen wird, diese Fraktionen optimal zu behandeln um das Metallrecycling steigern zu können.

Eine zweiteilige Studie zu MV-Schlacken [28] beschäftigt sich mit

1. der Aluminiumrückgewinnung aus MV-Schlacken
2. dem Einsatz als Baumaterial

Zur Beurteilung der Aluminiumrückgewinnungsquote wurden große Mengen Hausmüll von Hand sortiert und in zwei Hälften unterteilt. Eine Hälfte des Mülls wurde dann nachträglich mit Aluminiumverpackungsmaterialien angereichert. Eine entsprechende Verbrennungsanlage wurde getrennt mit beiden Fraktionen beschickt und anschließend wurden Proben der Rostschlacke, der Flugasche und der Rauchgasreinigungsprodukte auf deren Aluminiumgehalte hin untersucht. Die Aluminiumrecyclingquote in diesem Experiment schwankte zwischen 66 und 96%. Das Aluminium wurde dabei hauptsächlich in der Feinfraktionen gefunden (ca. 40%

in Korngrößen  $< 4$  mm), wobei allerdings kein Zusammenhang zwischen der Dicke des Ausgangsmaterials im Müll und der Rückgewinnungsquote gefunden wurde.

Zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit als Baumaterial wurden übliche Auslaugungsversuche unter Laborbedingungen einer Art Großversuch gegenüber gestellt, in dem das Fundament einer Autobahn, das aus MV-Schlacke bestand, nach 10 Jahren ausgehoben und untersucht wurde. Die Resultate deuten darauf hin, dass die üblichen Auslaugungsversuche erheblich höhere Werte ausweisen als dies in der Realität der Fall ist, so dass das Material unter Umständen doch als Rohstoffersatz verwendet werden könnte.

Die Möglichkeiten zur Verbesserung des Recyclings von Aluminium werden unter Berücksichtigung einer zu erwartenden deutlichen Steigerung des Müllaufkommens in Italien [29] untersucht. Aluminium, das ca. 60% der gesamten NE-Fraktion ausmacht, wird allerdings durch Oxidationsverluste während der Müllverbrennung und eine unvollständige Rückgewinnung in der Schlackenaufbereitung nur zu ca. 32% zurückgewonnen. Um MV-Schlacke sicher für die Betonproduktion einsetzen zu können, muss metallisches Aluminium unter dem Aspekt einer potenziellen Wasserstoffentwicklung vollständig entfernt werden. Es wird vorgestellt, wie Eisen mittels einer Magnetabscheidung von der MV-Schlacke getrennt und diese anschließend durch Waschen von der Feinfraktion befreit wird. Durch das Waschen werden Schwermetalle ausgeschwemmt, die nach anschließender Trocknung durch Wirbelstromabscheider aussortiert werden können. Abschließend wird die Schlacke auf eine gewünschte Sieblinie gebrochen, so dass sie als Bestandteil von Betonen (ca. 10 bis 40%) für Fertigbauteile eingesetzt werden kann. Im Weiteren wird auf der Basis des kumulierten Energieverbrauchs (KEV bzw. Cumulative Energy Demand CED) und des Global Warming Potentials 100 (GWP100) ein Life Cycle Assessment (LCA) durchgeführt.

Unter dem Titel „NF extraction by various detection techniques“ [30] werden verschiedene Detektor-Separator Kombinationen beschrieben, die drei verschiedene Fraktionen der Schlacke (4-15 mm, 15-50 mm,  $> 50$  mm) trennen sollen.

1. TITECH-Finder nutzt einen elektromagnetischen Sensor in Kombination mit einer Bilderkennungssoftware, um auf einem Förderband leitfähige Objekte bis zu einer minimalen Korngröße von 1mm zu erkennen und anhand ihrer Eigenschaften zu unterscheiden, um sie anschließend aus dem Schüttgutstrom ausschleusen zu können.
2. TITECH-X-TRACT [T] verwendet einen Röntgentransmissionssensor, um den Stoffstrom aus einem Wirbelstromabscheider anhand der Dichte eines Partikels in Leicht- und Schwermetalle zu trennen.
3. TITECH-COMBISENSE nutzt eine Videokamera, um die Schwermetallfraktion aus X-TRACT [T] anhand der Größe, Form und Farbe weiter zu sortieren. Es werden Zink, Kupfer/Bronze, Edelstahl und Münzen separiert. Dieses Prinzip soll zukünftig auch zur Freifall-Abscheidung von Glas aus der metallischen Fraktion genutzt werden.
4. TITECH-AUTOSORT benutzt einen spektroskopischen Infrarot-Nahfeld (NIR)-Sensor zur Erkennung individueller spektraler Eigenschaften einzelner Partikel.
5. TITECH-X-TRACT [XRF] soll zukünftig das Prinzip der Röntgenfluoreszenz nutzen, um metallische Partikel ihrer Zusammensetzung nach zu sortieren (beispielsweise verschiedene Edelstähle)

Ein Pilotprojekt zur Nassreinigung der MV-Asche eines Müllverbrennungskraftwerks mit dem Ziel, die Schlacke als nachhaltiges Baumaterial im Straßenbau und in der Beton- und Asphaltherstellung einsetzen zu können, wird von [31] vorgestellt. Dazu wird die MV-Asche mehrstufig mit Wasser gereinigt, in fünf Fraktionen getrennt und anschließend wieder entwässert. Die Massebilanz setzt sich zu 40,1% aus Sand (0,063-4 mm), 43,4% Granulaten (4-20 mm), 14,7% Feinanteil (<63 µm), 1% Eisen und 0,8% NE-Metallen zusammen. Es wird gezeigt, dass der Reinigungsprozess die Konzentrationen von Schadstoffen reduziert, bzw. durch die Zugabe von Additiven in Laborversuchen noch weitere Reduzierungen möglich sind, so dass mittels der



Nassreinigung die Konzentrationen der meisten Elemente – bis auf die Ausnahme Antimon- unter die gesetzlich vorgegebenen Grenzwerte abgesenkt werden können.

Die Inashco “Advanced Dry Recovery” (ADR) Technologie [32] konzentriert sich auf die Metallrückgewinnung aus der Feinfraktionen (2-16 mm) von MV-Schlacken. Die über einen Nassentschlacker aus dem Feuerraum entfernte MV-Schlacke muss nicht gealtert werden, was einen Aluminiumverlust verhindern soll. Die Fraktion < 2 mm wird abgetrennt, und kann in der Zementindustrie verwendet werden. Aus der restlichen Fraktion 2-16 mm werden mittels Magneten und Wirbelstromabscheidern die Metalle entfernt und nach Angaben des Autors kann die mineralische Fraktion für die Betonherstellung genutzt werden.

Die Rückgewinnung von Metallen aus der Feinfraktion 0-6/10 mm, die aus technischen Gründen bisher nur vereinzelt durchgeführt wird, obwohl darin noch metallische Wertstoffe enthalten sind, kann nach [33] mit verschiedenen Anlagenkomponenten gesteigert werden. Die MV-Schlacke wird dabei trocken aus dem Feuerraum ausgetragen und die Metallabtrennung erfolgt über ein Kaskadensystem aus Magneten, Sieben und Wirbelstromabscheidern.

Neodym-Magnete separieren die magnetische Schlacke vom Stoffstrom und ein Vorsieb mit 0,5 mm bis 1 mm Maschenweite trennt den Staub ab, während Wirbelstromabscheider, die speziell für diese Anwendung optimiert wurden, die eigentliche NE-Metallfraktion abtrennen.

Mit einer vorherigen Bleiabscheidung mittels einer Shooting Wall können hohe Rückgewinnungsquoten erzielt werden. Bei dem Prinzip der Shooting Wall wird die Tatsache ausgenutzt, dass mineralische Komponenten, wenn sie mit einer gewissen Geschwindigkeit gegen eine harte Oberfläche geschossen werden, zurückspringen, während weichere Materialien wie Blei deutlich weniger stark zurückspringen.

Die Vorteile der Rückgewinnung von Metallen auf der Basis eines trockenen Schlackeaustrags aus dem Feuerraum werden am Beispiel der Müllverbrennungsanlage KEZO in der Schweiz [34] diskutiert. Durch den trockenen

Austrag müssen die MV-Schlacken nicht zur Alterung gelagert werden und können direkt weiter verarbeitet werden. Da die Metalle beim trockenen Austrag nicht in Kontakt mit Wasser kommen, ist das Ausbringen der Metalle aus der MV-Schlacke nach Auffassung des Autors höher. Die Ergebnisse dieses industriellen Prozesses deuten darauf hin, dass während der Verbrennung weniger als 5% der NE-Metalle oxidiert werden.

Vier unterschiedliche Konzepte zur Verbesserung des Metallausbringens aus MV-Schlacken werden anhand von Fließbildern vorgestellt und unter dem Aspekt der Investitions- und Betriebskosten [35] analysiert. Durch zusätzlich Siebschritte in Kombination mit zusätzlichen Wirbelstromverfahren lässt sich nach Auffassung des Autors das Metallausbringen aus MV-Schlacken auf eine wirtschaftliche Art und Weise erhöhen.

### 3. Versuchsdurchführung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden an jeweils fünf Proben (je 5 kg) der aufbereiteten Feinschlacke (0-12 mm) und fünf Proben (je 5 kg) der aufbereiteten Grobschlacke (12-32 mm) der Firma C.C.R.A. GmbH + Co. KG in Würzburg durchgeführt. Die Proben wurden im Rahmen eines üblichen konventionellen Aufbereitungsprozesses für MV-Schlacken genommen, wie er prinzipiell und in allgemeiner Form in **Abb. 7** dargestellt ist.

Die fünf Proben wurden im Abstand von 1 h durch Mitarbeiter der Fa. C.C.R.A. direkt vom Förderband genommen und in entsprechenden Eimern verpackt. Im Weiteren wurden die Proben nicht weiter zerkleinert sondern je vier Proben der feinen und der groben Fraktion zur Nasssiebung an das Institut für Geotechnik der Universität Duisburg-Essen gegeben. Je eine Probe der feinen und der groben Fraktion wurde zu Vergleichszwecken trocken gesiebt.

In den Siebkurven wird der relative Masseanteil der Gesamtprobe dargestellt, der das angegebene Sieb passiert hat. Aus **Abb. 8** kann z.B. entnommen werden, dass 82% der Probe 50-11 einer Korngröße  $< 4$  mm entsprechen.

Aus jeder Kornfraktion wurden mittels eines Probenteilers nach dem Prinzip „Häufen und Vierteln“ kleinere Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und verschiedene andere Untersuchungen entnommen.

Das Material wird bei diesem Verfahren mittig auf ein Kreuz aus Blech aufgegeben, sodass vier gleich große Teile der Probe entstehen. Je nach Größe der Ausgangsprobe und der benötigten Masse für die Analyse wird dieser Ablauf mit einem Viertel des vorherigen Durchgangs erneut durchgeführt, bis die gewünschte Probengröße erreicht ist.

Die Trennung der Proben in eine magnetische und eine nicht-magnetische Fraktion wurde mittels eines Permanentmagneten durchgeführt. Die Probe wird dabei in einen Messbecher aus Kunststoff gefüllt, der mit einer Schale aus Plexiglas mit einer Bodenstärke von 5 mm verschlossen wird. Auf dieser Schale wird der Permanentmagnet befestigt. Durch Drehung des Messbechers fällt das Probenmaterial auf die Plexiglasschale und ein Teil der magnetischen Fraktion bleibt haften. Dieser Vorgang wird solange durchgeführt, bis keine Partikel mehr haften bleiben.

Für die mikroskopische Untersuchung wurden Proben aus den zu untersuchenden Kornfraktionen entnommen, in Kunstharz eingebettet und lichtmikroskopisch im Auflicht untersucht.

Einzelne Partikel wurden zusätzlich mit einem Digitalmikroskop aufgenommen, so dass 3D-Aufnahmen von den Partikeln aufgenommen werden konnten. Diese Vorgehensweise hat gegenüber der konventionellen Mikroskopie den Vorteil, dass z.B. in einem Hohlraum tiefer liegende Partikel in gleichmäßiger Tiefenschärfe mit den entsprechenden unterschiedlichen auftretenden Farben fotografiert werden können.

Mit Hilfe dieser Aufnahmen war es bei den anschließenden REM-Aufnahmen möglich, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Farben deutlich zu erkennenden Bereiche mit Hilfe entsprechender EDX-Untersuchungen zu analysieren. Durch Elementverteilungsanalysen auf ausgewählten Flächen ergeben sich Einblicke in den Aufbau verschiedener Phasen.

Zur Bestimmung der Metallgehalte in ausgewählten Schlackenfraktionen wurde diese in einem Kammerofen in Tiegeln aus Korund mit 8 K/min auf 1500°C aufgeheizt und für zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Im Verlauf der Untersuchung stellte sich heraus, dass in den kleinen Kornfraktionen sehr oft Partikel zu finden waren, die sich in einer Hülle aus Magnetit befanden. Um die Frage der Entstehung dieser Magnetitschichten klären zu können, wurden Versuche durchgeführt, in denen zwei Proben (Abbildungen und Details s. Kap. 4.2) jeweils in einem separaten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel in einem Ofen auf Temperaturen von 850°C und 1000°C aufgeheizt und im Ofen wieder abgekühlt wurden. Bei diesen Versuchen befand sich jeweils in einem Tiegel eine Probe aus einer reinen Schlacke und in dem anderen Tiegel eine Probe, bei der die Schlacke mit Eisenpulver gemischt war. In beiden Tiegeln wurden die Temperaturen parallel kontinuierlich mit Thermoelementen des Typs K gemessen und mit einem Messgerät entsprechend elektronisch aufgezeichnet, so dass die Messdaten für weitere Auswertungen zur Verfügung standen.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Chemische Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der Korngröße

Die Ergebnisse der Siebanalysen der Fein- und der Grobschlacken sind in den **Abb. 8** und **9** dargestellt. Aus den Siebschnitten der Feinschlacke ist zu entnehmen, dass im Bereich der Korngrößen < 4 mm mit der Nasssiebung die verschiedenen kleinen Fraktionen deutlicher aufgetrennt werden können. Im Korngrößenbereichen > 4 mm

ist dieser Effekt nicht mehr zu erkennen. Diese Tatsache ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass im Bereich der kleinen Korngrößen  $< 4$  mm kleinere Partikel an größeren mehr oder weniger stark mechanisch haften und sich bei einer trockenen Siebung auch nicht von den größeren Partikeln lösen, so dass sie nicht separiert werden können. Bei der Nasssiebung werden die kleinen Partikel von den größeren Partikeln heruntergespült, so dass sie durch die Siebung voneinander getrennt werden können. Aufgrund der größeren Partikel in der Grobschlacke (Abb.9) ist zwischen den Siebschnitten der Nass- und Trockensiebung kein Unterschied zu erkennen.

Die **Abb. 10** und **11** zeigen die Gehalte der Elemente Aluminium (Al), Silicium (Si), Calcium (Ca) und Eisen (Fe) in Abhängigkeit von der Korngröße, bei denen es sich auch um die typischen schlackebildenden Elemente handelt. Beim Aluminium (Abb.10) ist zu erkennen, dass es über alle Korngrößen mehr oder weniger gleichmäßig in einer Größenordnung von 40.000 ppm verteilt ist. Es gibt hier auch keinen wesentlichen Unterschied zwischen der Fein- und Grobschlacke, wobei möglicherweise ein Trend zu höheren Gehalten in der Grobschlacke zu erkennen ist.

Im Gegensatz dazu ist beim Silicium eine deutliche Abhängigkeit der Gehalte von der Korngröße zu erkennen. In den Korngrößen  $< 1$  mm ist Silicium in deutlich geringeren Mengen (ca. 60.000 ppm) enthalten und in den Korngrößen  $> 1$  mm steigt die Konzentration auf ca. 140.000 ppm an. In der Grobschlacke ist im Vergleich zur Feinschlacke ein weiterer deutlicher Anstieg zu erkennen. Sehr wahrscheinlich kann davon ausgegangen werden, dass die größeren Partikel schon so in die Müllverbrennungsanlage eingetragen, möglicherweise durch Stoß und Abrieb noch zerkleinert worden sind, aber nur begrenzt an chemischen Reaktionen teilgenommen haben.

Die Verteilung der Gehalte des Calciums (Abb. 11) in Abhängigkeit von der Korngröße zeigt, dass die Gehalte in den Korngrößenklassen  $< 0,5$  mm mit Werten um die 150.000 ppm größer sind als in den größeren Klassen, in denen die Gehalte in einer Größenordnung von 100.000 ppm liegen. Bei den größeren Kornfraktionen

ist ebenfalls kein sehr großer Unterschied zwischen der Fein- und der Grobschlacke zu erkennen.

Die Eisengehalte (Abb.11) zeigen in der Feinschlacke eine leicht ansteigende Tendenz mit der Korngröße auf ca. 80.000 ppm und in der Grobschlacke Gehalte in der Größenordnung von 60.000 ppm mit tendenziell geringeren Werten mit zunehmender Korngröße. Die abnehmenden Eisengehalte in der Grobschlacke sind sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass mit den bestehenden Verfahren der Magnetabscheidung größere Partikel bereits entfernt worden sind.

Die Entwicklungen der Gehalte von Zink (Zn) und Kupfer (Cu) in Abhängigkeit von der Korngröße (**Abb. 12**) zeigen deutlich unterschiedliche Tendenzen. Bei den Zinkgehalten ist eine Anreicherung in den kleinen Kornfraktionen der Feinschlacke bis auf ein Niveau von 10.000 ppm zu erkennen, wohingegen die Kupfergehalte in der Feinschlacke mehr oder weniger konstant über alle Kornfraktionen in einer Größenordnung von 3.000 ppm verteilt sind. Die Anreicherung der Zinkgehalte in den kleinen Fraktionen kann sehr wahrscheinlich damit erklärt werden, dass Zink aufgrund seiner geringen Verdampfungstemperatur (907°C) im Feuerraum gasförmig gewesen ist und auf diese Weise unter Reaktionen mit anderen Elementen (z.B. Sauerstoff oder Schwefel) in der Schlacke hängen geblieben ist. In der Grobschlacke sind die Zink- und Kupfergehalte im Vergleich zu den Gehalten in der Feinschlacke geringer und die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmenden Korngrößen die Gehalte der beiden Elemente abnehmen. Sehr wahrscheinlich kann auch hier davon ausgegangen werden, dass mit den bestehenden Verfahren der Wirbelstromtrennung größere Partikel bereits entfernt worden sind. Darüber hinaus können aber unter Umständen auch einfache Verdünnungseffekte eine Rolle spielen.

Die Entwicklung der Bleiergehalte (Pb) in **Abb. 13** zeigt ein mehr oder weniger konstantes Niveau von 1.000 ppm in der Feinschlacke und deutlich fallende Gehalte in der Grobschlacke. Demgegenüber ist beim Antimon (Sb) eine deutlich ausgeprägte Tendenz zu höheren Gehalten bis auf ein Niveau von 150 ppm bei kleineren Korngrößen zu erkennen. In der Grobschlacke liegen die Gehalte dagegen

mehr oder weniger konstant auf einem Niveau von 70 ppm. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden niedrig schmelzenden Metalle (Schmelzpunkte/Verdampfungspunkte: Pb = 327°C/1818°C, Sb = 631°C/1618°C) kann eventuell darauf zurückgeführt werden, dass das Blei überwiegend in Legierungen mit dem Kupfer vorliegt und von daher eine ähnliche Verteilung wie das Kupfer über die Korngrößenklassen aufweist.

Bei den typischen Legierungselementen der Stähle wie Nickel (Ni), Mangan (Mn), Vanadium (V) und Titan (Ti), deren Gehalte in Abhängigkeit von der Korngröße in den **Abb. 14** und **15** dargestellt sind, zeigen sich in den Feinschlacken von der Tendenz her steigende Gehalte mit abnehmenden Korngrößen.

Die in **Abb. 16** dargestellten Chlor (Cl)- und Schwefelgehalte (S) zeigen, dass die Chlorgehalte möglicherweise in den kleinen Kornfraktionen der Feinschlacke tendenziell etwas erhöht sind, dass sie aber mit steigender Korngröße mehr oder weniger gleichmäßig auf einem Niveau von ca. 6.000 ppm über die größeren Kornklassen verteilt sind. In etwa der gleichen Größenordnung befinden sich auch die Chlorgehalte in der Grobfraction. Im Gegensatz dazu zeigen die Schwefelgehalte einen deutlichen Anstieg auf ca. 25.000 ppm mit kleiner werdenden Korngrößen in der Feinschlacke. Oberhalb der Korngrößenklasse 0,5-1 mm bewegen sich die Schwefelgehalte auf einem Niveau von ca. 7.000 ppm. In der Grobschlacke sind noch weiter fallende Gehalte zu erkennen.

Aus **Abb. 17** ist zu entnehmen, dass die Natriumgehalte (Na) in der Feinschlacke in den kleineren Korngrößen extrem niedrig sind und in den höheren Korngrößenklassen auf ein Niveau von 15.000 ppm ansteigen und sich in der Grobschlacke ebenfalls in etwa auf diesem Niveau bewegen. Von der Tendenz her zeigen die Kaliumgehalte (K) die gleiche Entwicklung, wobei sich in den größeren Kornklassen der Feinschlacke ein Niveau von 6.000 ppm einstellt. In der Grobschlacke ist Kalium mehr oder weniger gleichmäßig auf einem Niveau von 8.000 ppm verteilt.

Aus dem Vergleich (Tab.2 ) der im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnissen mit Daten aus der Literatur [19] wird deutlich, dass die Ergebnisse mit den Literaturdaten von der Größenordnung her übereinstimmen, wobei allerdings die Calcium-, Chlor- und Schwefelgehalte (relativ deutlich) über den Literaturwerten liegen.

Tab. 2: Vergleich von Metallgehalten in MV-Schlacken aus der vorliegenden Untersuchung mit Daten aus der Literatur [19]

Element	Gesamtanalyse der untersuchten MV-Schlacke in ppm	Spannweite der Elemente in MV-Schlacken nach Angaben aus der Literatur in ppm
Calcium (Ca)	131.374	370 – 123.000
Silicium (Si)	136.984	91.000 – 308.000
Eisen (Fe)	72.706	4.120 – 150.000
Aluminium (Al)	42.605	21.900 – 72.800
Schwefel (S)	12.336	1.000 – 5.000
Natrium (Na)	5.455	2.870 – 42.000
Element	Gesamtanalyse der untersuchten MV-Schlacke in ppm	Spannweite der Elemente in MV-Schlacken nach Angaben aus der Literatur in ppm
Chlor (Cl)	6.720	1.000 – 4.000
Titan (Ti)	7.095	3.000 – 9.500
Kalium (K)	6.751	750 – 16.000
Kupfer (Cu)	2.208	290 – 8.240
Mangan (Mn)	1.361	100 – 2.200
Blei (Pb)	887	98 – 13.700
Nickel (Ni)	221	100 - 300
Antimon (Sb)	96	10 - 432
Vanadium (V)	32	20 - 122



Aus **Abb. 18** ist zu entnehmen, dass Angaben in der Literatur [19] zu Elementverteilungen in Abhängigkeit von der Korngröße bei den Elementen Blei, Nickel und Zink von der Tendenz her den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung entsprechen. Insbesondere zeigen die Literaturdaten ebenfalls die ausgeprägte Tendenz der Zinkanreicherung in den kleinen Korngrößenklassen, wobei in der vorliegenden Arbeit die absoluten Gehalte geringfügig höher liegen. Im Gegensatz dazu ist in der vorliegenden Arbeit nicht die Anreicherung von Kupfer in den kleineren Korngrößenklassen zu erkennen, wie sie in der Literatur beschrieben wird. Eine Anreicherung von Kupfer in den kleineren Korngrößenklassen wird auch von [22] nicht gefunden.

Die Frage, welche Verbindungen sich unter den Temperatur- und Druckbedingungen sowie den variierenden Gaszusammensetzungen in einer Müllverbrennungsanlage bilden, ist einigermaßen exakt nur mit Hilfe aufwendiger Untersuchungen für jede einzelne Anlage differenziert zu beantworten. In 1.Näherung können Reaktionen mit Hilfe der Freien Standard-Bildungsenthalpien ( $\Delta G$ ) abgeschätzt, aber auch nur abgeschätzt werden.

In den **Abb.19-21** [36,37] sind die Freien Standard-Bildungsenthalpien der Reaktionen verschiedener Elemente zu Oxiden, Chloriden und Sulfiden dargestellt. Dem Konzept der Freien Standard-Bildungsenthalpien entsprechend, ist die Affinität eines Elementes zum Sauerstoff, Chlor oder Schwefel umso stärker, je tiefer die betreffende Gerade in dem jeweiligen Diagramm liegt. Ein Vergleich dieser Diagramme zeigt z.B., dass die Calciumverbindungen in allen drei Diagrammen die am tiefsten liegenden Geraden darstellen, wobei die Freie Standard-Bildungsenthalpie des Calciumoxids negativer als die des Calciumchlorids ist und die wiederum negativer als die des Calciumsulfids ist, so dass sich unter Standardbedingungen (reine Stoffe und die Gase  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_2$  haben jeweils einen Partialdruck von 1 bar) zuerst Calciumoxide, dann Calciumchloride und zuletzt

Calciumsulfide bilden würden. Unter realen Bedingungen – also Nicht-Standardbedingungen- können durchaus unterschiedliche Reihenfolgen auftreten, so dass die o.g. Ergebnisse nur als Hinweise aufzufassen sind, welche Reaktionen möglicherweise erwartet werden können.

#### 4.2 Magnetitbildung in den kleinen Korngrößenfraktionen der Feinschlacke

Im Verlauf der Untersuchungen der kleinen Korngrößenfraktionen stellte sich, in Analogie zu Angaben in der Literatur [22,38,39], ebenfalls heraus, dass diese zu nicht unerheblichen Anteilen magnetisch waren. Die im Weiteren durchgeführten Untersuchungen einzelner Partikel ergaben, dass sehr häufig Partikel identifiziert werden konnten, die, wie in **Abb. 22** dargestellt, aus einer äußeren Magnetitschale (roter Pfeil) bestanden und im Inneren eher hohl waren, wobei in den Hohlräumen zum Teil mineralische Partikel (**Abb. 23**) mit einem überwiegenden Anteil an Sauerstoff, aber auch mit Gehalten an Schwefel und Chlor identifiziert werden konnten. Die verschiedenen Farben der Partikel in **Abb. 23** deuten auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen hin.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der Magnetitschicht (**Abb. 24**) zeigen neben dem Magnetit Bereiche, in denen die Umwandlung zu Hämatit stattgefunden hat. Zwischen den Oxidpartikeln befinden sich Bereiche in denen sich Schlackenphasen gebildet haben, die auch als gräuliche Phasen in den Zwickeln zwischen den Eisenoxidkörnern zu erkennen sind.

Die in **Abb. 25** dargestellten Ergebnisse der EDX-Punktanalysen aus der Magnetitschicht zeigen, dass sich neben dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , im Wesentlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in dieser Schicht befinden. Werden die in der EDX-Analyse als Elemente angegebenen Gehalte der Metalle (Gew. %) in die o.g. Oxide umgerechnet, so ergeben sich daraus Sauerstoffgehalte in der Größenordnung von 27-30 Gew.%, die

im Rahmen einer solchen Analyse von der Größenordnung her mit den gemessenen Sauerstoffgehalten zwischen 34,3 - 35,4 Gew.% übereinstimmen.

Die EDX-Analysen des in **Abb. 26** wiedergegebenen Ausschnitts aus der Magnetitschicht bei einer höheren Vergrößerung zeigen mit den Spektren 1, 2 und 4 eine Zusammensetzung, die ebenfalls von der Größenordnung her der Zusammensetzung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entspricht, was aus einem Vergleich zwischen den theoretischen (24,8 – 25,1 Gew.%) und den gemessenen (30,9 – 31,5 Gew.%) Sauerstoffgehalten entnommen werden kann. Demgegenüber zeigt das Spektrum 3 relativ gut die Zusammensetzung einer Schlacke auf der Basis  $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$  ( $O_{\text{theor.}}/O_{\text{gemess.}} = 34,5/34,6$  Gew.%) die sich zwischen den Eisenoxidkörnern befindet.

Abweichungen zwischen theoretischen und realen Sauerstoffgehalten können neben Messungenauigkeiten unter Umständen auch auf die Tatsache zurückgeführt werden, dass es sich bei den einzelnen Eisenoxiden nicht um rein stöchiometrische Verbindungen handelt, sondern dass diese mit der Temperatur variierende Löslichkeiten für den Sauerstoff aufweisen. Aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff (**Abb.27**) [40] ist ersichtlich, dass Eisen in drei unterschiedlichen Oxiden auftreten kann. Hat ein Eisenpartikel z.B. bei 900°C Kontakt mit Sauerstoff, so wandelt es sich im Verlauf des Oxidationsprozesses zu Wüstit um, wobei der Wüstit in der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{FeO}$  in der Realität nicht existiert. Beim Wüstit handelt es sich um einen Kristall, bei dem Gitterplätze des Eisens nicht besetzt sind und er somit durch einen Eisenunterschuss gekennzeichnet ist, was durch die im Prinzip exaktere Schreibweise  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  ausgedrückt werden soll. Aufgrund dieser Tatsache ist der Wüstit ein Kristall, dessen Sauerstoffgehalt weiter zunimmt, sofern genügend Sauerstoff, in der Regel aus der Gasphase, angeboten wird. Mit der Oxidation des Eisens zu Wüstit ist eine Volumenzunahme von 76% verbunden. Bei einem weiter konstanten Angebot an Sauerstoff oxidiert der Wüstit zu Magnetit, womit eine Volumenzunahme von 19% verbunden ist. Bedingt durch diese

Volumenveränderungen bilden die Eisenoxide keine dichten Deckschichten, sondern durch die mit den Modifikationswechseln verbundenen Spannungen entstehen Risse, durch die der Sauerstoff relativ schnell an die Oberfläche des im Inneren noch vorhandenen Eisens diffundieren kann, so dass der Oxidationsprozess kontinuierlich weitergeht, bis das gesamte Eisen aufgezehrt und zu Eisenoxid umgewandelt ist.

Zur Klärung der Frage, wie sich mehr oder weniger dichte Magnetitschichten um die mineralischen Partikel herum gebildet haben könnten, wurde in einer ersten Hypothese (**Abb.28**) angenommen, dass sich eine flüssige Eisenoxidschmelze gebildet und die mineralischen Partikel umströmt hat und anschließend im Verlauf der Abkühlung erstarrt ist. Aus Abb. 28 ist zu entnehmen, dass die Oxidation des Eisens zu Magnetit ein stark exothermer Prozess ist und unter sehr schlechten Wärmeleitbedingungen wären lokale Temperaturerhöhungen vorstellbar, so dass ein Schmelzen der Eisenoxide stattgefunden haben könnte.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden Versuche durchgeführt, bei denen eine reine nichtmagnetische Feinschlacke in der Kornfraktion 1- 2 mm und die gleiche Schlacke, allerdings gemischt mit 20% Eisenpartikeln in zwei separaten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln (**Abb. 29**) [41] parallel auf Temperaturen von 850°C und 1000°C aufgeheizt wurden. Ein typischer Temperaturverlauf eines solchen Versuchs ist in **Abb. 30** dargestellt. Die in diesem Diagramm enthaltene grüne Kurve zeigt die Temperaturdifferenzen zwischen den Temperaturen in der Probe, Schlacke gemischt mit Eisen (blaue Kurve) und der Probe nur mit der Schlacke (rote Kurve). Aus dem Verlauf der Temperaturdifferenzen ist zu erkennen, dass beim Abkühlen zwar ein geringer Temperatureffekt auftritt, der noch näher untersucht werden muss, dass aber in keinem Fall Temperaturdifferenzen zu erkennen sind, die ein lokales Aufschmelzen von Eisenoxiden zur Folge hätten. Von daher kann die o.g. Hypothese als nicht zutreffend bezeichnet werden.

Die anschließende metallographische Untersuchung der Proben hat allerdings Hinweise darauf gegeben, wie es zu der schalenartigen Struktur des Magnetits in der Schlacke kommt. In **Abb. 31** ist bei einer Probe, die auf 850°C aufgeheizt wurde, zu erkennen, wie die Oxidation des Eisens vom Prinzip her stattfindet. Durch die Oxidation des Eisens in Kombination mit der Volumenvergrößerung bilden sich über die Oxidationszwischenstufe Wüstit die Magnetitschalen aus. Durch die Volumenveränderungen werden Rissbildungen in den Oxidschichten hervorgerufen, die zu einer weiteren Oxidation des Eisens führen, so dass z.B. ein Eisenpartikel im Inneren der Schale durch die weitere Oxidation aufgezehrt wird, mit der Folge, dass sich in der Magnetitschale Hohlräume ausbilden. Hohlräume dieser Art sind in **Abb. 31** in direkter Nähe der Eisenpartikel (helle Flächen), die mit einer leicht gräulichen Oxidschicht umgeben sind, zu erkennen.

In **Abb. 32** sind Strukturen von Oxidschichten dargestellt, wie sie sich nach dem Aufheizen auf 1000°C einstellen. Durch das Wachstum der Oxidschichten stoßen diese zusammen und versintern miteinander, bzw. beginnen auch mit anderen oxidischen Partikeln wie in **Abb. 32** dargestellt, zu versintern. Die sich in den Oxidschalen ergebenden Hohlräume sind darauf zurückzuführen, dass das vormals in ihnen befindliche Eisen durch die Oxidation aufgezehrt wurde und von daher einen Hohlraum hinterlässt. Des Weiteren ist aber auch nicht auszuschließen, dass während der Probenpräparation Eisenpartikel herausgefallen sind und dadurch einen entsprechenden Hohlraum hinterlassen haben. In der **Abb. 32** ist ebenfalls in unterschiedlichen Vergrößerungen zu erkennen, wie die Eisenoxidschichten auf der Oberfläche eines mineralischen Partikels (rechts unten im Bild) mit diesem beginnen zu versintern. Auf diese Weise kommt es zu relativ festen Verbindungen zwischen den Eisenoxidpartikeln und den mineralischen Partikeln.

In der **Abb. 33** ist bei einer höheren Vergrößerung zu sehen, wie ein Eisenpartikel (helle Phase) durch die Oxidbildung (graue Phase) aufgezehrt wird und wie sich durch die Volumenausdehnung Hohlräume im Verlauf der Oxidation bilden. Über diesen Mechanismus kann mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Bildung der Magnetitschale erklärt werden, die in **Abb. 34** zu identifizieren ist.

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich zu Beginn der Reaktion in dem Hohlraum ein Eisenpartikel befunden hat, das durch die Oxidation aufgezehrt oder das während der Probenpräparation herausgebrochen worden ist. Die jetzt in dem Hohlraum sichtbaren mineralischen Partikel haben sich sehr wahrscheinlich zu Beginn der Reaktion unterhalb des Eisenpartikels befunden und sind durch das Wachstum der Magnetitschicht mit dieser an den Kontaktstellen (siehe Abb. 32) versintert und haften somit teilweise an dem Magnetit.

Die EDX-Untersuchungen der mineralischen Fraktion (**Abb. 35**) zeigen, dass es sich bei den mineralischen Partikeln um Verbindungen mit einem relativ hohen Gehalt an Sauerstoff handelt. Mit Hilfe der EDX-Analyse kann nur gemessen werden, welches Element in welcher Höhe an der untersuchten Stelle vorliegt. Die EDX-Analyse sagt allerdings nichts darüber aus, in welchen Verbindungen die Elemente vorliegen. Eine gewisse Abschätzung ist möglich, wenn die Elemente theoretisch als Oxide, Carbonate usw. angenommen werden und die sich aus diesen Annahmen ergebenden stöchiometrischen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte mit den tatsächlichen gemessenen Werten verglichen werden. Stimmen diese Werte von der Größenordnung her überein, so kann dies als ein Indiz dafür angesehen werden, dass die theoretisch angenommenen Verbindungen möglicherweise den Zusammensetzungen der tatsächlich vorliegenden Verbindungen entsprechen.

Unter der Annahme, dass die mineralischen Partikel aus  $\text{FeCO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bestehen, ergibt sich der in Tab. 3 dargestellte

Vergleich zwischen stöchiometrisch zu erwartenden und tatsächlich gemessenen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten. Aus Tab.3 ist zu entnehmen, dass die Ergebnisse des Spektrums 4 (Abb. 35) sehr gut der o.g. Annahme entsprechen. Beim Spektrum 6 stimmen die Sauerstoffgehalt noch relativ gut, aber die Kohlenstoffgehalte weniger gut überein. Bei den Spektren 5 und 3 ist die Übereinstimmung als weniger gut zu bezeichnen, d.h. hier muss sehr wahrscheinlich von anderen Verbindungen ausgegangen werden.

Tab 3: Vergleich zwischen stöchiometrisch zu erwartenden und tatsächlich gemessenen Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten unter der Annahme, dass die mineralische Fraktion in Abb. 33 aus den folgenden Verbindungen besteht:  
 $\text{FeCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-ZnO-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$

Spektrum Nr.	Sauerstoff		Kohlenstoff	
	Gew.% stöchiometrisch	Gew.% gemessen	Gew.% stöchiometrisch	Gew. % gemessen
4	44,4	45,5	5,5	5,6
6	40,1	42,6	7,0	4,1
5	42,8	56,1	9,6	5,3
3	40,2	49	6,3	9,2

Allerdings ist an dieser Stelle auch darauf hinzuweisen, dass die Kohlenstoffbestimmung mit Hilfe der EDX-Analyse in der Regel als nur bedingt exakt angenommen werden kann.

Röntgendiffraktometrische Untersuchungen (**Abb. 36, 37**) an zwei nass gesiebten, getrockneten und mit unterschiedlichen magnetischen Verfahren getrennten Proben der Korngrößenklasse 0,71- 2 mm zeigen, dass in der ersten abgetrennten Fraktion (Abb. 36), das Eisen im Wesentlichen als Magnetit und Hämatit (**Tab. 4**) vorliegt.

Neben dem Magnetit und Hämatit konnten,

- Quarz ( $\text{SiO}_2$ )
- Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )
- Ackermanit ( $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ )
- Gehlenit ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ )

identifiziert werden.

Tab. 4: Mineralische Zusammensetzung der Proben in Gew% nach RiR

		Probe:	
		1	2
Mineral:	Formel:		
Quarz	$\text{SiO}_2$	40	65
Wüstit	$\text{FeO}$	-	-
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	15	-
Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	10	< 5
Gehlenit-Akermanit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{AlSi}_{1,5}\text{O}_7$	25	10
Pseudowollastonit	$\text{CaSiO}_3$	-	15
Freikalk	$\text{CaO}$	-	-
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-	-
Calcit	$\text{CaCO}_3$	10	10
met. Eisen	$\text{Fe}$	-	-
amorphes	-	ja	ja

<sup>1)</sup> Mengenangaben nach Reference Intensity Ratios sind grobe Näherungen

Des Weiteren ist aus Abb. 37 und Tabelle 4 zu entnehmen, dass die Eisenoxidgehalte in der zweiten Probe deutlich reduziert sind und diese im Wesentlichen aus Quarz und silikatischen Strukturen besteht.

Die magnetischen Anteile in der Fein- und Grobschlacke in Abhängigkeit von der Korngröße sind aus **Abb. 38** zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die magnetischen Anteile in den kleinen Korngrößen der Feinschlacke höher sind als in



den größeren Korngrößenklassen. In gleicher Weise ist eine abnehmende Tendenz der magnetischen Anteile mit zunehmender Korngröße in der Grobschlacke zu erkennen.

Diese Tendenzen lassen sich wahrscheinlich aufgrund der Tatsache erklären, dass in den kleinen Kornfraktionen der magnetische Effekt im Wesentlichen auf den Magnetit zurückzuführen ist und da dieser zum Teil mehr oder weniger intensiv mit den mineralischen Partikeln versintert ist, sind diese ebenfalls in den magnetischen Fraktionen mit enthalten.

Von daher lässt sich auch erklären, dass in den kleineren Korngrößenklassen trotz des höheren magnetischen Anteils die Eisengehalte niedriger (**Abb. 39**) sind. In den größeren Korngrößenklassen beruht der magnetische Effekt wahrscheinlich mehr auf den Eisenpartikeln und da von denen zum Teil schon im Verlauf der Aufbereitung ein großer Teil entfernt worden ist, sind die magnetischen Fraktionen geringer, allerdings sind die Eisengehalte in ihnen höher. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass auch die größeren Partikel oberflächlich oxidiert (s. **Abb. 33**) sind, aber aufgrund der geringeren spezifischen Oberfläche der magnetische Effekt des Magnetits hier von geringerer Bedeutung sein wird.

In den **Abb. 40-42** sind die Gehalte verschiedener Elemente in den magnetischen und nicht-magnetischen Fraktionen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass sich typische Legierungselemente des Eisens wie Chrom, Cobalt und Nickel tendenziell in der magnetischen Fraktionen anreichern, dass aber nur beim Chrom und Cobalt sehr deutliche Unterschiede zwischen den magnetischen und nicht-magnetischen Fraktionen zu erkennen sind.

Beim Kupfer sind insbesondere in den größeren Korngrößenklassen tendenziell höhere Kupfergehalte in der magnetischen Fraktion zu identifizieren. Demgegenüber sind beim Aluminium insbesondere in den größeren Korngrößenklassen tendenziell

höhere Aluminiumgehalte in der nicht-magnetischen Fraktion zu identifizieren. Möglicherweise kann dies als ein Indiz dafür gewertet werden, dass das Aluminium in den kleineren Korngrößenklassen als Aluminiumoxid ein Bestandteil der mineralischen Fraktion ist und dass in den größeren Korngrößenklassen das Aluminium möglicherweise auch noch als Oxid vorliegt aber nicht mehr so stark mit dem Eisenoxid versintert ist. Es ist aber auch denkbar, dass das Aluminium in den größeren Korngrößenklassen mehr und mehr metallisch vorliegt und somit nicht mehr sehr stark mit anderen Oxiden versintert ist. Für detailliertere Erkenntnisse wären an dieser Stelle weitergehende Untersuchungen notwendig.

#### 4.3 Oxidation von Kupferpartikeln in der Feinschlacke

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Oxidation von Eisen (Abb. 29) konnten ebenfalls metallographische Untersuchungen zur Oxidation von Kupferpartikeln durchgeführt werden. Die **Abb. 43** zeigt in zwei unterschiedlichen lichtmikroskopischen Vergrößerungen ein Kupferpartikel, das von einer Oxidschicht umgeben ist. Hier ist ebenfalls die Bildung der Oxidschichten mit der Bildung von Hohlräumen verbunden. Des Weiteren ist auch hier zu erkennen, wie sich Oxidschichten in der Kupferphase bilden.

Mit Hilfe der in **Abb. 44** dargestellten EDX-Flächenanalysen ergeben sich Erkenntnisse zur Zusammensetzung der Kupferphase und der Oxidschichten. Bei der Kupferphase handelt es sich im Wesentlichen um Kupfer, in dem sich kleinere Einschlüsse aus Schwefel befinden. Des Weiteren sind schwefelreiche Bereiche am unteren Rand des Partikels zu erkennen. Vor dem Hintergrund, dass Kupfer in der Natur in unterschiedlichster Art und Weise mit Schwefel vergesellschaftet vorkommt, ist hier die Verbindung zwischen Kupfer und Schwefel nicht überraschend.

Aus der Flächenanalyse ist ebenfalls zu entnehmen, dass es sich bei der Oxidphase im unteren linken Bereich im Wesentlichen um Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) handelt. Unter Umständen ist diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase das Ergebnis einer Reduktion einer Kupferoxidschicht, die ursprünglich auf der Oberfläche des Kupferpartikels vorhanden gewesen ist.

#### 4.4 Bestimmung von Metallgehalten in der Schlacke durch Umschmelzen

Ein Umschmelzen der Schlacke unter Laborbedingungen führt dazu, dass die Metalloxide weitgehend zu Metallen reduziert werden, die sich dann aufgrund der Dichteunterschiede am Boden absetzen, so dass nach Beendigung des Versuchs Schlacke und Metall leicht voneinander zu trennen sind. In **Abb. 45** ist das Ergebnis einer Metallabtrennung aus einer nicht-magnetischen Fraktion dargestellt, aus der im Vorfeld die Magnetitanteile und anhängende Mineralphasen über einen Magneten entfernt worden sind. Mit Hilfe dieser experimentellen Technik lässt sich eine sehr weitgehende Trennung von Metall und Schlacke realisieren. In dem vorliegenden Fall entsprach das Gewicht der Metallperle einem Anteil von 3,94% der Schlacke. In einem weiteren Versuch mit einer MV-Rohschlacke konnten auf diese Weise 7,5% Metall entfernt werden.

Aus den **Abb. 46** und **47** ist zu entnehmen, dass die auf diese Weise gewonnenen Metallfraktionen sehr heterogen zusammengesetzt sind. Aus den EDX-Punktanalysen der Abb. 46 und 47 lässt sich entnehmen, dass die metallischen Phasen grob in die folgenden 3 Gruppen unterteilt werden können:

1. Eine eisenreiche Phase (69 – 78 Gew.% Fe) mit höheren Phosphorgehalten (11 - 21 Gew.%) wie sie in den Spektren 1,5 und 6 in Abb. 46 dargestellt ist. Diese Phase kommt in ihrer Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Fe}_3\text{P}$  nahe, die gemäß ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung aus 84,4 Gew.% Eisen und 15,6 Gew.% Phosphor besteht.

2. Eine kupferreiche Phase (67 – 82 Gew.% Cu) mit höheren Zinn (10 - 20 Gew.% Sn)- und Antimongehalten (3 – 9 Gew.% Sb) wie sie in den Spektren 2,3 und 4 der Abb. 46 und 1, 2 und 4 der Abb. 47 dargestellt ist. Kupferreiche Phasen mit höheren Antimon- und Arsengehalten werden als Speisen bezeichnet und haben eine Dichte von 7.000-8.000 kg/m<sup>3</sup> [42].
3. Eine kupferreiche Phase mit 58 Gew.% Cu, 11 Gew.% Fe und 24 Gew.% S wie sie in Spekt. 3 der Abb. 47 dargestellt ist. Diese Phase kommt in ihrer Zusammensetzung sehr der Verbindung Cu<sub>3</sub>FeS<sub>3</sub> (Buntkupferkies) nahe, die aufgrund ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung aus 55,6 Gew.% Cu, 16 Gew.% Fe und 28 Gew.% S besteht.

In **Abb. 48** ist der Ausschnitt eines REM-Bildes der metallischen Phase gekennzeichnet, der mit einer Flächenanalyse auf seine Zusammensetzung hin untersucht worden ist. Die EDX-Analyse zeigt, dass es sich im Wesentlichen um eine Mischung aus Kupfer, Eisen und Schwefel handelt. Mischungen dieser Art werden als Steine oder Matten bezeichnet und haben im flüssigen Zustand eine Dichte 4.000-5.000 kg/m<sup>3</sup> [42]. Die entsprechenden Elementverteilungsanalysen in den **Abb. 49** und **50** zeigen, dass das Kupfer aber nicht gleichmäßig verteilt ist. Zum einen ist es in einer Mischung aus Eisen, Blei und Schwefel eingelagert und zum anderen befindet es sich als fast reine Kupferphase auf den Grenzflächen eines tropfenförmigen Gebildes in der Mitte des dargestellten Ausschnittes. Aus Abb. 50 ist zu entnehmen, dass der untersuchte Flächenausschnitt im rechten unteren Bereich aus einer Mischung aus Calcium-, Aluminium- und Siliciumoxid besteht.

## 5. Recyclingpotenziale von Metallen in MV-Schlacken

Zur Bewertung von Recyclingpotenzialen von Metallen in MV-Schlacken ist ein Bilanzierungsmodell erstellt worden, mit dem die Metallströme in einer Müllverbrennungsanlage und im Verlauf der Aufbereitung der Schlacke erfasst werden können. Das entwickelte Modell basiert dabei auf der in **Abb. 51** dargestellten Vorgehensweise.

Aus entsprechenden Sortieruntersuchungen des Müll-Inputs in Müllverbrennungsanlagen ist festgestellt worden, dass in Bayern [43] im Durchschnitt 2,34% Metall in eine Müllverbrennungsanlage (**Abb. 52**) [44] eingetragen werden, wobei von diesen 2,34% noch ca. 10% auf nichtmetallische Anhaftungen [45] an den aussortierten Metallen entfallen, so dass die wirkliche reine Metallmenge mit 2,106% (Metallgehalt im Müll-Input in Abb. 51) angenommen werden kann. Beim Verbrennungsprozess fallen aus 1 t Müll 241,4 kg trockene Schlacke an. Somit ergibt sich ein theoretischer Metallinhalt von 87,226 kg pro t trockener Schlacke (**Abb.53**), wenn in 1. Näherung die Metallgehalte in der Kessel- und Filterasche vernachlässigt werden.

Im Verlauf der heute schon durchgeführten Schlackenaufbereitung werden im Mittel aus einer 1 t trockener Schlacke 72,271 kg Eisen und 8,56 kg NE-Metall (Summe 80,83 kg) über Magnet- und Wirbelstromtrennverfahren recycelt und dem Wertstoffkreislauf (**Abb. 54**) wieder zugeführt. Diese Menge entspricht nach Abb. 51 dem Anteil Fe und NE aus Magnet- und Wirbelstromabscheider. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung wurden die Metallinhalte der NE-Fraktion (**Abb. 55**) durch Umschmelzen bestimmt. Aus den in **Abb. 56** dargestellten Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die hier untersuchten NE-Fractionen im Wesentlichen zu 82 – 92 Gew.% aus Aluminium und zu 10 – 13 Gew.% aus Kupfer bestanden. An dieser Stelle ist allerdings darauf hinzuweisen, dass Untersuchungen dieser Art in Abhängigkeit von den jeweiligen Aufbereitungsanlagen zu betrachten sind.

Wird diese bereits heute recycelte Metallmenge aus Eisen und NE-Metall zum Metallgehalt im Müll-Input in Relation gesetzt, so ergibt sich bereits heute eine Ist-Metall-Recycling-Quote (Abb. 51) von 92,7% (Abb.53).

Gemäß Abb. 51 lässt sich aus der Masse MV-Schlacke unterteilt in Fein- und Grobfaktion und entsprechenden Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA der einzelnen Kornklassen) ein elementarer Metallgehalt in der MV-Schlacke ermitteln. Dieser Metallgehalt entspricht in **Abb.57** der theoretischen Menge Metall (107,404 kg), die noch in der aufbereiteten trockenen Schlacke enthalten ist.

Der Unterschied zwischen den Abb. 53 und 57 ist wie folgt zu erklären. Das auf Excel basierende Modell ist so aufgebaut, dass die Metalle, die potenziell aus den Schlacken zurückgewonnen werden können, durch das Setzen eines Hakens in dem Feld „Berücksichtigte Elemente für die Metallbilanzierung“ über die Eingabemaske ausgewählt werden können. In Abb. 53 sind alle Elemente ausgewählt worden, so dass sich eine theoretische Metallmenge von 457,246 kg in einer Tonne der aufbereiteten trockenen Rostasche befindet. Diese Angabe ist rein theoretischer Natur, da Elemente wie Silicium, Calcium, Magnesium, teilweise Aluminium usw. in mineralischen Phasen vorliegen und zuerst davon auszugehen ist, dass sie nicht aus der Schlacke zurückgewonnen werden können.

Wird hingegen angenommen, dass potenziell die Elemente Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink und Zinn aus der Schlacke recycelt werden können, so ergibt sich nach Abb. 57 eine potenzielle Metallmenge von 107,404 kg die noch in einer Tonne aufbereiteter trockener MV-Schlacke enthalten ist. Im Weiteren muss jetzt durch entsprechende detaillierte Untersuchungen ein Recyclingpotenzial (Annahme des Recyclingpotenzials in Abb. 51) ermittelt werden.

Da die Metalle in der Schlacke nicht alle metallisch (**Abb. 58**) vorliegen -wie z.B. Aluminium, das zwar auch metallisch aber auch oxidisch in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt -, können die Metalle unter realen Bedingungen nicht vollständig zurückgewonnen werden. Die aus der aufbereiteten Schlacke unter realen Bedingungen noch zu recycelnden Metallmengen ergeben in Summe mit der Menge an Eisen und NE-Metall -die bereits heute schon im Rahmen der Aufbereitung gewonnen wird-, die gesamte zu recycelnde Metallmenge in Abb. 51. Wird diese Metallmenge in Relation zu der Metallmenge im Müll-Input gesetzt, so ergibt sich die potenzielle Recyclingquote in Abb. 51.

Aus Abb. 57 ist zu entnehmen, dass es bei einer heutigen Ist-Recyclingquote von 92,3% in der Zukunft durchaus möglich ist, mit einer noch weitergehenden Rückgewinnung von Metallen aus der MV-Schlacke eine Recyclingquote größer 100% (s. Kap.6) bezogen auf die Metallfraktion aus der Sortieranalyse zu erreichen. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass über die Schlacke, die das Ergebnis eines Aufkonzentrationsprozesses im Verlauf der Müllverbrennung ist (Abb. 4), auch Metalle potenziell zurückgewonnen werden können, die in sehr fein verteilter Form vorliegen. Diese Metalle in fein verteilter Form lassen sich durch Sortierungen des Mülls, wie sie im Rahmen von Untersuchungen zur Analyse des Metalleintrags durchgeführt werden, nur bedingt erfassen.

Potenzielle zukünftige weitergehende Recyclingmaßnahmen sind allerdings unbedingt unter der Prämisse zu bewerten, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion, die der mit weitem Abstand größten Abfallmenge entspricht, weiterhin uneingeschränkt gewährleistet sein muss.

## 6. Mögliche zukünftige Recyclingstrategien für die Rückgewinnung von Metallen aus MV-Schlacken

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung haben gezeigt, dass die Feinfraktion (< 2 mm) zu einem großen Anteil aus Eisenoxid ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) besteht, wobei in dieser Fraktion unter anderem auch ca. 0,3 – 0,4 Gew.% Cu enthalten sind. In der vorliegenden Form ist diese Fraktion sehr wahrscheinlich nur bedingt einsetzbar, da diese Fraktion tendenziell höhere Schwefel- und Chlorgehalte aufweist. Hier ist im Weiteren zu klären, ob diese Fraktion tatsächlich, wie in [32] erwähnt in der Zementindustrie eingesetzt werden kann.

Aufgrund der höheren Schwefel-, Chlor- und Alkalienghalte kann die Fraktion in der vorliegenden Form nicht in einem Prozess wie dem DK-Prozess [46,47] auf ihre Eisen- und Zinkgehalte hin recycelt werden. Die DK Recycling und Roheisen GmbH hat über Jahrzehnte hinweg auf der Basis eines klassischen Sinter- und Hochofenprozesses, wie er vom Prinzip her in jedem anderen integrierten Hüttenwerk betrieben wird, ein bisher einzigartiges Verfahren entwickelt, mit dem jährlich ca. 430.000 t von ihrer chemischen Zusammensetzung und Konsistenz her sehr unterschiedliche eisenhaltige oxidische Reststoffe in Form von Gießereiroheisen in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden.

Die zu verarbeitenden Reststoffe werden dabei in Abhängigkeit von dem zu produzierenden Roheisen nach bestimmten festgelegten Rezepturen gemischt und nach der Zugabe diverser Zuschläge (Koksgrus usw.) sowie der Einstellung eines optimalen Feuchtegehaltes auf ein kontinuierlich umlaufendes Sinterband gegeben. Im Verlauf des Sinterprozesses durchwandert eine schmale ca. 1450°C heiße Temperaturzone den ca. 35 cm dicken Sinterkuchen von oben nach unten.



Durch den Sinterprozess wird eine mineralogische Struktur eingestellt, die durch definierte Gehalte und Zusammensetzungen an Schlackenphase sowie Eisenoxiden ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bestimmt wird. Für das Recycling von eisenhaltigen oxidischen Reststoffen spielt die mineralogische Struktur des Sinters eine extrem wichtige Rolle, damit im weiteren Verlauf ein optimaler, auf die eingesetzten Rohstoffe abgestimmter Reduktionsprozess im Hochofen gewährleistet werden kann.

Die im Sinter enthaltenen Eisenoxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) werden im Hochofen indirekt und direkt durch das entstehende CO bzw. den Kohlenstoff im Koks stufenweise reduziert, so dass sich am Ende dieses Prozesses flüssiges Roheisen gemeinsam mit der flüssigen Schlacke im Herd des Hochofens ansammelt. Durch den intensiven Kontakt mit der Schlacke werden aus dem Roheisen Verunreinigungen entfernt und das Roheisen wird dann diskontinuierlich in einem Rhythmus von 1,5 bis 2 h abgestochen.

Die Besonderheit dieses Prozesses der Roheisenherstellung ist darin zu sehen, dass hier über Jahrzehnte sukzessive ein Prozess entwickelt wurde, der es möglich macht, die Eisenoxide in den relativ heterogen zusammengesetzten oxidischen Reststoffen (Typ Bereich II in Abb. 4) auf der Basis eines klassischen Hochofenprozesses wieder zu Roheisen reduzieren zu können. Durch eine intensive Prozesskontrolle von der Sinteranlage bis zu Hochofen und diverse metallurgische sowie prozesstechnische Maßnahmen konnte der Hochofenprozess im Rahmen eines längeren Entwicklungsprozesses dahin gehend optimiert werden, das heute bewusst höher zinkhaltige Reststoffe eingesetzt werden, so dass über den Staubaustrag aus dem Hochofen und die anschließenden Trocken- und Nassreinigungsstufen des Abgases ein hochreines Zn-Konzentrat mit Zn-Gehalten in einer Größenordnung von ca. 65% gewonnen werden kann.

Sofern aus der Feinfraktion der MV-Schlacke durch eine Zerkleinerung und eine weitere magnetische Trennung eine aufkonzentrierte eisenhaltige Fraktion erzeugt werden könnte und damit möglicherweise eine Abtrennung der Schwefel-, Chlor- und Alkaliengehalte zu realisieren wäre, könnte diese eisenhaltige Fraktion unter anderem (Tab. 5) eventuell in dem DK-Prozess eingesetzt werden. Sollte sich durch einen solchen Prozess unter Umständen ein relativ reines Produkt, das weitgehend aus Eisenoxid besteht, herstellen lassen, so könnte dieses Produkt eventuell in anderen Bereichen der Stahlindustrie eingesetzt werden.

Durch die Abtrennung des Eisenoxidanteils aus dieser Fraktion, würden die Metalle wie z.B. Kupfer in der Restfraktion mit den höheren Schwefel- und Chlorgehalten noch weiter aufkonzentriert werden. In einem ersten Ansatz kann geprüft werden, ob sich das Recycling eines Metalls aus einem Abfallstoff lohnt oder nicht, in dem die Metallgehalte in dem zu verwertenden Abfall mit den Gehalten in abbauwürdigen Erzen (**Abb.59**) [48] verglichen werden. Sofern die Gehalte in den Abfallstoffen deutlich unter denen in den Erzen liegen, kann in der Regel sehr wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass ein Recyclingprozess wirtschaftlich nicht darstellbar ist.

So ist z.B. aus Abb. 59 zu entnehmen, dass die Gehalte an Kupfer in der Erdkruste im Mittel bei ca.  $6 \cdot 10^{-3}$  Gew.% liegen, dass sie in den Erzen aber mit Faktoren von ca. 100 angereichert sind. Bei einem Anreicherungsfaktor von 100 bedeutet das, dass in einem abbauwürdigen Erz Gehalte an Kupfer in der Größenordnung von 0.6 Gew. % enthalten sein müssen. Hinsichtlich des Abbaus von Kupfer sind diese älteren Daten in der Zwischenzeit nicht mehr aktuell, da es heute Unternehmen gibt, die unter besonderen Bedingungen (abgeschriebene Anlagen, interessante Kuppelprodukte usw.) auch Kupfererze mit deutlich geringeren Kupfergehalten verarbeiten.

So werden z.B. in der Mine „Silver Bell“ der Fa. Asarco [49] in Arizona im Tagebau Erze mit Kupfergehalten von ca. 0,33 Gew.% mit Hilfe von hydrometallurgischen Verfahren gewonnen. In diesem Unternehmen werden pro Monat ca. 1,8 Mio. t Erz verarbeitet. In der Mine „Miami“ der Fa. Freeport McMoran in Arizona [50] werden oxidische und sulfidische Kupfererze mit Kupfergehalten in der Größenordnung von 0,47 Gew.% durch Laugungsverfahren und eine anschließende elektrolytische Kupfergewinnung verarbeitet.

Vor diesem Hintergrund kommen MV-Schlacken mit ca. 0,3 Gew.% Cu hinsichtlich ihres Cu-Gehaltes bereits armen, aber abbauwürdigen Erzqualitäten nahe. Durch eine Abtrennung und Weiterverarbeitung des Magnetits könnte hier sogar noch eine weitere Anreicherung erreicht werden.

Unter der konservativen Annahme, dass :

- ca. 25% der gesamten Menge an trockener Schlacke (919,2 kg aus Abb. 56) auf die Korngrößenfraktion < 2 mm entfallen
- diese Fraktion von 229,8 kg einen Kupfergehalt von 0,3% aufweist
- diese Fraktion einen magnetischen Anteil von 50% (114,9 kg) aufweist, der mit Hilfe einer Magnetabscheidung separiert werden kann
- dieser magnetische Anteil (114,9 kg) weiter aufbereitet werden kann
- dieser magnetische Anteil einen Eisengehalt von 18% enthält, der nach einer weiteren Zerkleinerung, Siebung mit einer Magnetabscheidung gewonnen werden kann,

wird die verbleibende mineralische Fraktion (94,2 kg) durch die Entfernung des Eisens auf einen Kupfergehalt von 0,37% aufkonzentriert.

Tab. 5: Potenzielle Verwertungsstrategien für Metalle aus MV-Schlacken

Prozess	Hindernis	Maßnahme	Potential
DK-Prozess	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chlor, Schwefel</li> <li>• Alkaliengehalte</li> <li>• Relativ geringer Eisenanteil</li> </ul>	Zerkleinerung und Aufkonzentration der Eisenoxidfraktion durch eine magnetische Trennung	Technisch relativ hoch, wirtschaftlich schwer zu bewerten, da die Feinfraktion bei der Verwertung der mineralischen Fraktion fehlt und möglicherweise eine Zuzahlung für die Verwertung gezahlt werden muss.
Zementindustrie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Chlor, Schwefel</li> <li>• metallische Spurenelemente</li> <li>• evtl. ungeeignetes CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis</li> </ul>	s. oben	s. oben
Stahlindustrie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zink, Chlor, Schwefel, Alkalien</li> <li>• sonstige Elemente wie Kupfer, Zinn, usw.</li> <li>• evtl. zu geringe Korngröße</li> <li>• in der Stahlindustrie wird hämatitisches Erz bevorzugt</li> </ul>	Abtrennung aller schädlichen Elemente durch Zerkleinerung, Sieben und eine weitergehende magnetische oder sonstige Trennung	Technisch relativ gering, da es möglicherweise sehr schwer sein wird, das Eisenoxid so sauber darstellen zu können.
Erzaufbereitung	Mögliche Hindernisse müssten durch entsprechende Kontakte zu Experten aus der Branche ermittelt werden, erscheinen in einem 1. Ansatz aber nicht sehr hoch	Abtrennung der Eisenoxidfraktion und Aufkonzentration der Restfraktion hinsichtlich des Kupfergehaltes und Transport in eine Erzaufbereitungsanlage	Technisch relativ hoch, wirtschaftlich schwer zu bewerten, da die Feinfraktion bei der Verwertung der mineralischen Fraktion fehlt. Des Weiteren müssen die Transportkosten möglichen Erlösen gegenübergestellt werden.
Separation der metallischen NE-Fraktion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• evtl. Deponierung der mineralischen Restfraktion</li> <li>• welche Sortenreinheit ist darstellbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zusätzliche Aufbereitungsschritte s. Kap. 2.3</li> </ul>	Technisch hoch, bzw. zum Teil schon realisiert (s. Kap. 2.3), wirtschaftlich schwer zu bewerten, da die zusätzlichen Aufbereitungskosten nicht bekannt sind. Des Weiteren ist die Verwertung der mineralischen Restfraktion nicht klar.

Unter der theoretischen Annahme, dass die gesamte Korngrößenfraktion  $< 2 \text{ mm}$  (229,8 kg) zur Gewinnung von Eisen und Kupfer zu nutzen wäre, könnten aus 919,2 kg trockener Schlacke zusätzlich noch:

- 20,7 kg Eisen
- 0,69 kg Kupfer

zurückgewonnen werden und damit ergäbe sich theoretisch eine gesamte zu recycelnde Metallmenge von 102,2 kg, die einer potenziellen Recyclingquote von 117% entsprechen würde.

Jedoch muss bei diesen Überlegungen berücksichtigt werden, dass durch eine weitere Aufarbeitung der Feinfraktion (Zerkleinern, magnetische Trennung usw.) diese nicht mehr für den Einsatz als Baumaterial zur Verfügung steht und damit unter Umständen die Verwertung der gesamten mineralischen Fraktion gefährdet werden würde, was in der Gesamtbetrachtung sicherlich nicht wirtschaftlich wäre. In diesem Zusammenhang würde allerdings auch eine sehr wesentliche Rolle die Frage spielen, inwiefern sich das Auslaugverhalten der mineralischen Fraktion [22] verändern, evtl. verbessern würde, wenn die Feinfraktion zumindest in Teilen zur Metallgewinnung verwertet werden könnte. Überlegungen dieser Art müssten in einer weiteren umfangreichen Untersuchung geprüft und diskutiert werden.

## 7. Ausblick

In der vorliegenden Untersuchung wurde der Frage nachgegangen, wie die verschiedenen Metalle in MV-Schlacken in Abhängigkeit von der Korngröße verteilt sind.

Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang, in welcher Form:

- metallisch,
- oxidisch,
- sulfidisch usw.

die Metalle in bestimmten Fraktionen der MV-Schlacken vorliegen. Die Berechnungen der Freien Standard-Bildungsenthalpien für die im Verlauf der Müllverbrennung auftretenden wichtigsten Oxide, Chloride und Sulfide deuten darauf hin, dass sich vermutlich Oxide vor Chloriden und Sulfiden bilden. Diesbezügliche Kenntnisse sind die Voraussetzung um evtl. Rückgewinnungspotenziale abschätzen zu können. Allerdings sind zusätzliche wirtschaftliche Recyclingmaßnahmen unter der Prämisse zu bewerten, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion weiterhin uneingeschränkt gewährleistet sein muss.

Im Rahmen dieses Projektes wurden die metallischen Komponenten einer aufbereiteten MV-Schlacke in verschiedenen Korngrößenspektren analysiert und charakterisiert. Die Ergebnisse der Analysen zeigen, dass es Elemente wie z.B. Aluminium und Kupfer in der Feinschlacke gibt, die mehr oder weniger gleichmäßig über die Korngrößenspektren verteilt sind, dass es aber auch Elemente wie z.B. Zink, Schwefel und Chlor gibt, die sich in den kleinen Korngrößenspektren anreichern. Im Gegensatz dazu liegt Silicium, in den größeren Korngrößenspektren in höheren Gehalten vor. Die hier ermittelten Gehalte sind mit Angaben in der Literatur weitgehend identisch.

Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass in den Fraktion mit kleinen Partikelgrößen durchaus interessante Metallgehalte zu finden sind. In weiteren Untersuchungen sollte zukünftig geklärt werden, inwieweit diese Metalle mit welchen Verfahren wirtschaftlich zurückgewonnen werden können.

Vor diesem Hintergrund sind die bei den vorliegenden Untersuchungen gefundenen höheren magnetische Anteile in den kleinen Korngrößenklassen interessant, die darauf zurückzuführen sind, dass sich Magnetit gebildet hat. Wichtige Erkenntnisse zum Mechanismus der Magnetitschalenbildung und der Versinterung mit in der Umgebung befindlichen mineralischen Partikeln konnten durch gezielte Versuche erarbeitet werden.

Aufgrund der magnetischen Eigenschaften des Magnetits sollte vom Prinzip her erwartet werden können, dass diese Fraktion über Magnetscheider abgetrennt werden kann. In wieweit und wie erfolgreich die magnetische Abtrennung des Magnetits im großtechnischen Maßstab tatsächlich realisiert und mit welcher Reinheit des Magnetits dargestellt werden kann, müsste in weiteren Arbeiten definitiv geklärt werden. Hier gilt es ebenfalls zu klären, ob evtl. vorangehende Zerkleinerungsprozesse das Trennergebnis deutlich verbessern, so dass bei einer entsprechenden Reinheit das Eisenoxid möglicherweise in der Eisen-, Stahl- oder Zementindustrie eingesetzt werden könnte.

Durch die Abtrennung der eisenoxidreichen Fraktionen werden damit die NE-Metalle in den Restfraktionen aufkonzentriert. Die Kupfergehalte in der heute schon vorliegenden Feinschlacke liegen mit ca. 0,3 Gew.% in der Größenordnung von armen Kupfererzen, die in verschiedenen Unternehmen auf der Welt wirtschaftlich gewonnen werden. In wie weit durch die Abtrennung der Eisenoxide aufkonzentrierte Feinschlacken einer weiteren Nutzung zugänglich wären, müsste ebenfalls in einer weiteren Untersuchung abgeklärt werden.

Darüber hinaus ist es ebenfalls denkbar, dass nach der Eisenabtrennung über Wirbelstromverfahren die NE-Metalle noch intensiver separiert werden können. Möglichkeiten einer solchen Rückführung der NE-Metalle wären sicherlich zu bevorzugen, da mit der Separation der Metalle aus der MV-Schlacke Zwischenprodukte entstehen, die von ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich den Endprodukten sind, die in einer Metallrecyclinghütte erzeugt werden. Damit einhergehend wäre ein deutlich geringerer Primärenergieaufwand im Vergleich zur Produktion aus Erzen verbunden.

Inwieweit sich solche Maßnahmen auf die Verwertungsmöglichkeiten der mineralischen Fraktion insgesamt auswirken, muss in weiteren Untersuchungen genauestens untersucht werden, da die Verwertung der mineralischen Fraktionen aufgrund ihrer sehr viel größeren Mengen eindeutig Vorrang haben muss. Wie sich durch eine intensivere Metallabtrennung aus der Feinfraktion das Auslaugverhalten der MV-Schlacke verändert, möglicherweise verbessert, ist eine weitere wichtige Fragestellung, deren Klärung einem zukünftigen weiteren Forschungsprojekt vorbehalten sein sollte.

Zur Bewertung von Recyclingpotenzialen von Metallen in MV-Schlacken ist ein Bilanzierungsmodell erstellt worden, mit dem die Metallströme in einer Müllverbrennungsanlage und im Verlauf der Aufbereitung der Schlacke erfasst werden können. Mit Hilfe dieses Modells wird gezeigt, dass bereits heute aus MV-Schlacken recycelte Metallmengen aus Eisen und NE-Metall in Relation zum Metalleintrag über den Müll-Input einer Ist-Metall-Recycling-Quote von 92,3% entsprechen.



Ob weitere Recyclingpotenziale durch:

- die Abtrennung von Eisenoxiden aus der Feinschlacke und deren anschließender Verwertung
- in Kombination mit einer noch intensiveren Rückgewinnung von NE-Metallen aus der Feinschlacke

im Produktionsmaßstab realisiert werden können, muss in weiteren Arbeiten untersucht werden. Auf der Basis der Laborergebnisse ist bei einer konservativen Abschätzung eine potenzielle Recyclingquote von 117 % in der Zukunft durchaus vorstellbar. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass über die Schlacke, die das Ergebnis eines Aufkonzentrationsprozesses im Verlauf der Müllverbrennung ist, auch Metalle potenziell zurückgewonnen werden können, die in sehr fein verteilter Form vorliegen.

Im Weiteren gilt es durch zukünftige Untersuchungen zu überprüfen, in wie weit weitere Recyclingpotenziale von MV-Schlacken, die sich aus Laboruntersuchungen ableiten lassen, im industriellen Maßstab wirtschaftlich realisiert werden können.

## 8. Literatur

- [1] Meadows, De.; Meadows, Do.; Zahn, E.; Milling, P.: *Die Grenzen des Wachstums*, Hamburg, Rowohlt Verlag, 1973.
- [2] Deike, R.; Ebert, D.; Warnecke, R.; Vogell, M.: *11. VDI Fachkonferenz Feuerung und Kessel-Belege und Korrosion in Großfeuerungsanlagen*, Bremen, 13.06.12
- [3] Deike, R.; Ebert, D.: *VGB-Workshop: Produkte aus der thermischen Abfallverwertung*, Bleicherode, 8.04.12
- [4] London Metals Exchange, [www.LME.com](http://www.LME.com).
- [5] BGR Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien 2009, [www.bgr.bund.de](http://www.bgr.bund.de)
- [6] Deike, R.: *Giesserei*, 97, Nr.12, S. 72-80, 2010.
- [7] European Commission, *Critical Raw Materials for the EU*, <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/documents>, 2010.
- [8] Deike, R.; Ebert, D.: *ITAD Messekongress, IFAT 2012*, München,
- [9] United States Geological Survey, [www.usgs.gov](http://www.usgs.gov);
- [10] British Geological Survey, [www.bgs.ac.uk](http://www.bgs.ac.uk)
- [11] Esser, R.: *AbfallwirtschaftsJournal*, vol 4, pp.227-238, 1992.
- [12] Alwast, H.: *Dechema Kolloquium „Siedlungsabfall als Rohstoffquelle für Metalle“*, Frankfurt, 09.02.2012
- [13] Umweltbundesamt, [www.umweltbundesamt.de](http://www.umweltbundesamt.de)
- [14] Beck, R.; Kröger, W.: *Bayerische Landesamt für Umweltschutz*, 2005
- [15] Lichtensteiger, T.: *Geowissenschaften* 14, S.173-179, 1999
- [16] Riedel, H.: *VGB PowerTech* 84, S.42-48, 2004
- [17] Pfrang-Stotz, G.; Reichelt, J.: *Müll und Abfall* 5, S.262-268, 1999
- [18] Knorr, W.; Hentschel, B.; Marb, C. u.a. in *Rückstände aus der Müllverbrennung*, (Hrsg. Deutsche Bundesstiftung Umwelt), Erich Schmidt Verlag GmbH&Co., Berlin, 1999

- [19] Chandler, A.J.; Eighmy, T.T.; Hartlén, J. et al: Municipal solid waste incinerator residues, (Hrsg. The International Ash Working Group IAWG), Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1997
- [20] Stegemann, J.A.; Schneider, J. in *Waste materials in construction* (Ed. Goumans, J.J.J.R.; van der Sloot, H.A.; Aalbers, T.G.), Elsevier Science Publishers B.V., 1991
- [21] Mesters, K.: VGB Kraftwerkstechnik 73, Nr. 12, S. 1058-1061, 1993
- [22] König, T. : *Untersuchungen zur Sortierung von Schlacken aus Hausmüllverbrennungsanlagen*, Diss. RWTH Aachen, 1993
- [23] Johnson, C.A.; Brandenberger, S.; Baccini, P.: Environ. Sci. Tech. 29, Nr.1, S.142-147, 1995
- [24] Johnson, A. ; Lichtensteiger, T. : in EAWAG Jahresbericht, Dübendorf, Schweiz, 1991
- [25] Stenzel, F.; Mocker, M.; Löh, I.; Faulstich, M.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011
- [26] Hjelmar, O.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011
- [27] Pruvost, F.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011
- [28] Steketee, J.; Oudenhoven, B.; Schokker, E.; Sirhuis, W.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011
- [29] Grosso, M.; Biganzoli, L.; Rigamonti, L.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011
- [30] Pak, C.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource“*, Copenhagen, 06.09.2011

- [31] Sierhus, W.; Kok, A.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource”*, Copenhagen, 06.09.2011
- [32] La Haye, A.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource”*, Copenhagen, 06.09.2011
- [33] Groothoff, J.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource”*, Copenhagen, 06.09.2011
- [34] Ammann, P.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource”*, Copenhagen, 06.09.2011
- [35] Kohaupt, U.: *CEWEP- EAA Seminar „From Ashes to Metals, Bottom ash from waste to energy plants as a material resource”*, Copenhagen, 06.09.2011
- [36] Algermissen, D.: *Bachelorarbeit Universität Duisburg-Essen, Duisburg, Juni 2012*
- [37] Barin, I.: *Thermochemical Data of Inorganic Substances*, Verlag Weinheim, 1995
- [38] Pretz, T.; Kortwig, J.: *AT International Mineral Processing*, 41, Nr.3, S.124-131, 2000
- [39] Wiemer, K.; Gronholz, C.: *23. Kasseler Abfall- und Biorenergieforum 2011*, Kassel, 2011
- [40] Oeters, F.: *Metallurgie der Stahlherstellung*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1989
- [41] Deike, R.; Ebert, D.: *CEWEP 2012*, Würzburg, 06.-07.09.12
- [42] Krüger, J.: *35. Metallurgisches Seminar der GDMB*, Aachen, 1999
- [43] LfU (Hrsg.): *Restmüllzusammensetzung, Einflussfaktoren, Abhängigkeiten von lokalen abfallwirtschaftlichen Rahmenbedingungen (EFRE-Ziel-2-Gebiete in Bayern)*, Augsburg, 2009

- [44] Warnecke, R.; Deike, R.; Ebert, D.; Vogell, M.: *17. Internationaler Erfahrungsaustausch für Betreiber thermischer Abfallbehandlungsanlagen „Dreiländertreffen“*, Linz, 14.-16.10.12
- [45] pers. Mitteilung von Dr.Riedel LfU Bayern, 2012
- [46] Deike, R.; Dings, J.: *Giesserei*, 94, Nr.6, S. 198-205, 2011
- [47] Deike, R.: *Ressourceneffizienz unter dem Aspekt sich verändernder Märkte für Industriemetalle*, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite201200063>, Aug. 2012
- [48] Stribrny, B.; Wagner, M.: *Geowissenschaftliche Aspekte der Verfügbarkeit von Rohstoffen für die Stahlindustrie*, Stahltag, Düsseldorf 10./11.11.2005
- [49] Website der Fa. Asarco, <http://www.asarco.com/about-us/our-locations/silver-bell-mine/> abgerufen am 11.09.2012
- [50] Website der Fa. Freeport McMoran, [http://www.fcx.com/operations/USA\\_Miami.htm](http://www.fcx.com/operations/USA_Miami.htm) abgerufen am 11.09.2012

## 9. Bilder

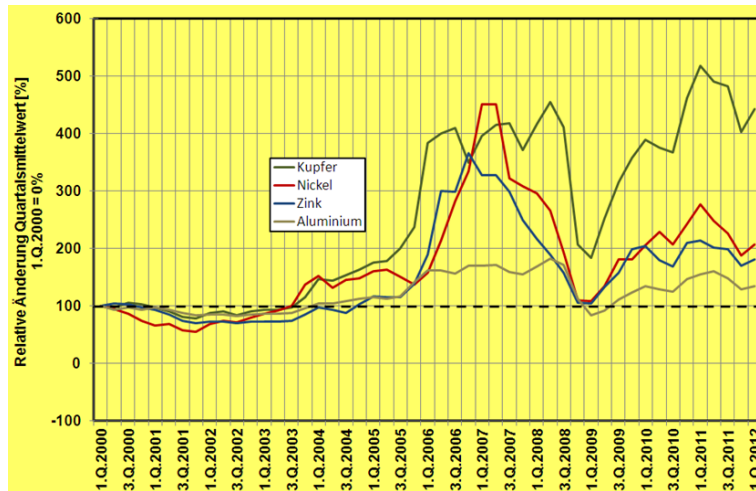


Abb. 1: Entwicklung diverser Metallpreise, Quartalsmittelwerte (1. Q. 2000 = 100%) [3] (nach Daten von [4]).

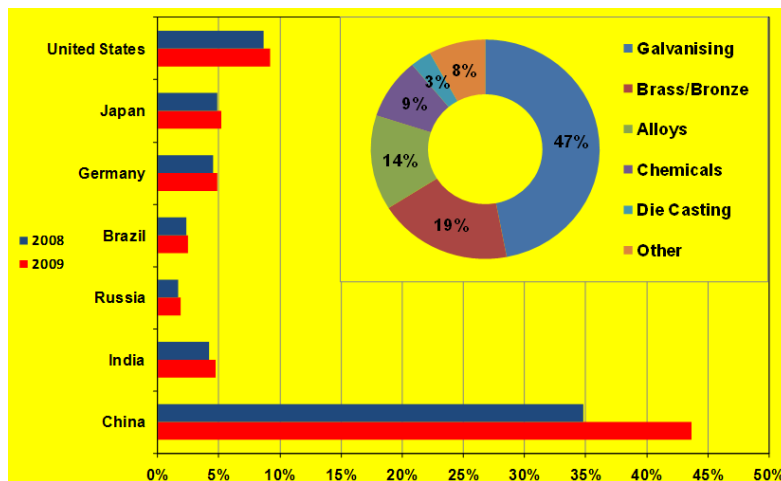


Abb. 2: Welt Zinkverbrauch in 2008/2009 (11,5 / 10,8 Mio t/a) unterteilt nach Regionen und den wichtigsten Verbrauchern [3] (nach Daten von [4,5]).

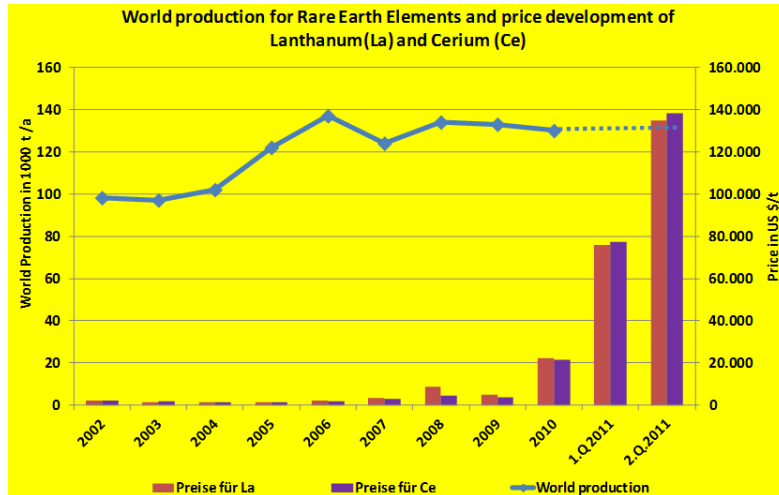


Abb. 3: Weltproduktion an Seltenen Erden und die Entwicklung der Preise für Lanthan und Cer [8] (nach Daten von [9,10]).

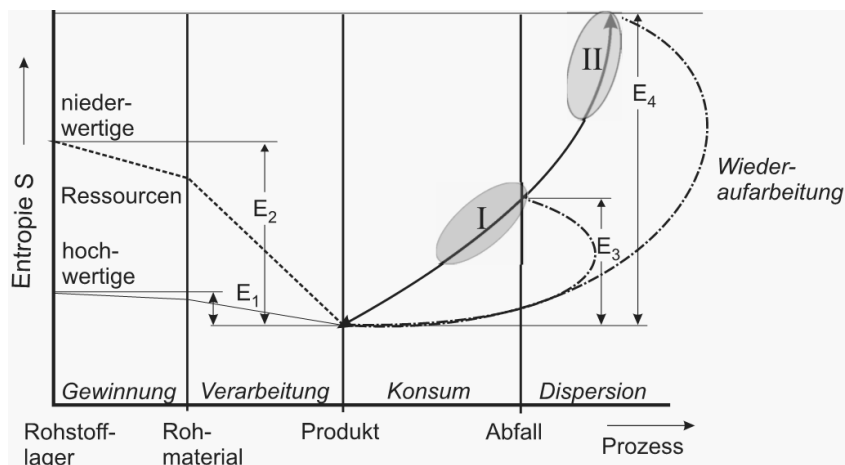


Abb.4: Die Entwicklung der Entropie im Verlauf der Herstellung, der Nutzung und des Recyclings von Produkten (in Anlehnung an [11]).

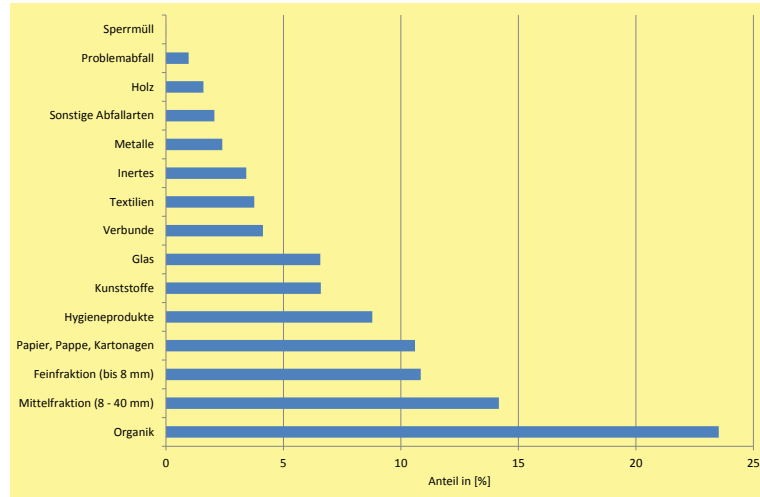


Abb.5: Exemplarische Zusammensetzung von Hausmüll (graue Tonne) im Jahr 2010 (13,7 Mio. t/a) in Deutschland [12].

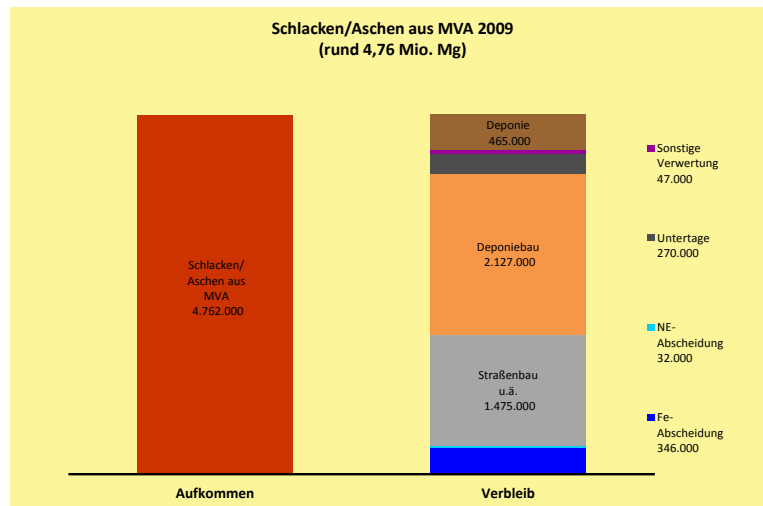


Abb.6: Geschätztes Aufkommen und Verbleib von Schlacken aus der Feuerung aus MVA in Deutschland im Jahr 2009 [13].



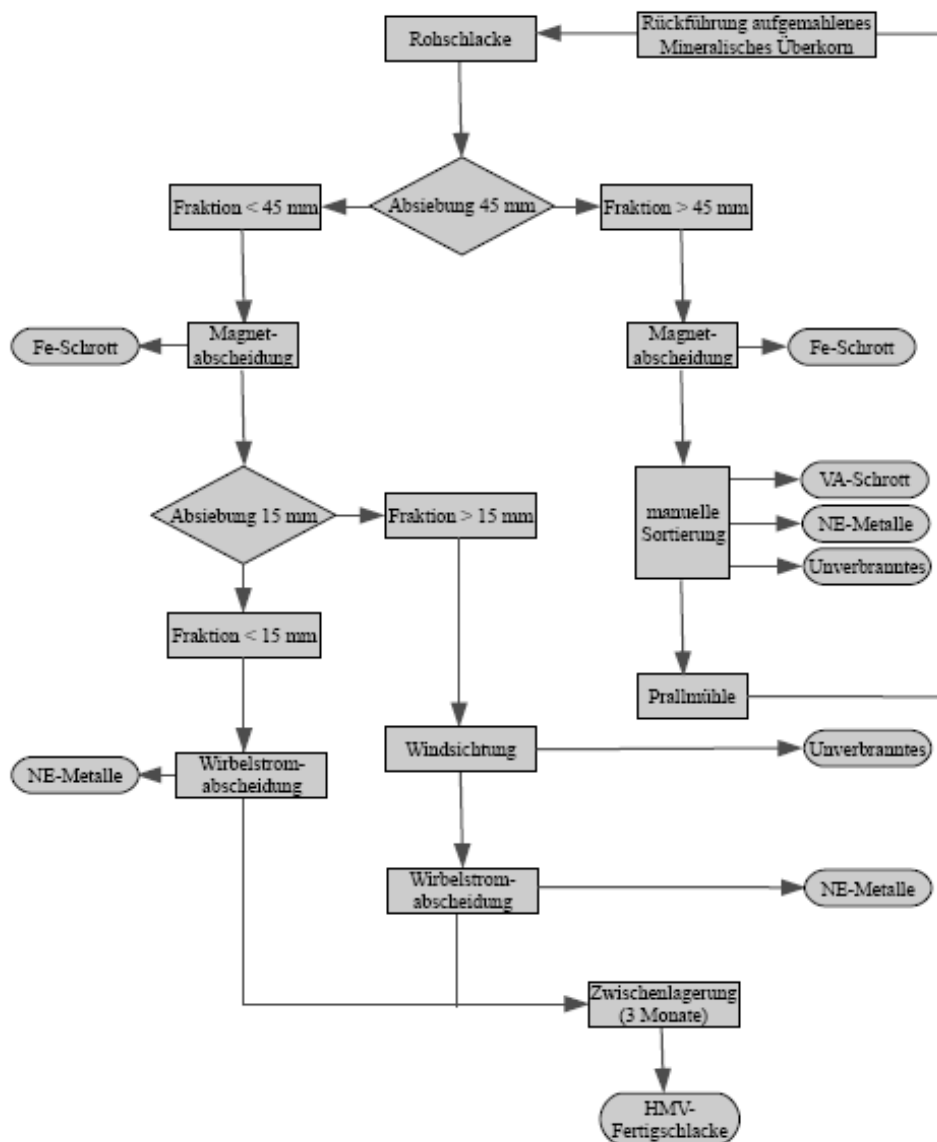


Abb.7: Allgemeine Darstellung eines konventionellen Aufbereitungsprozesses für MV-Schlacken.

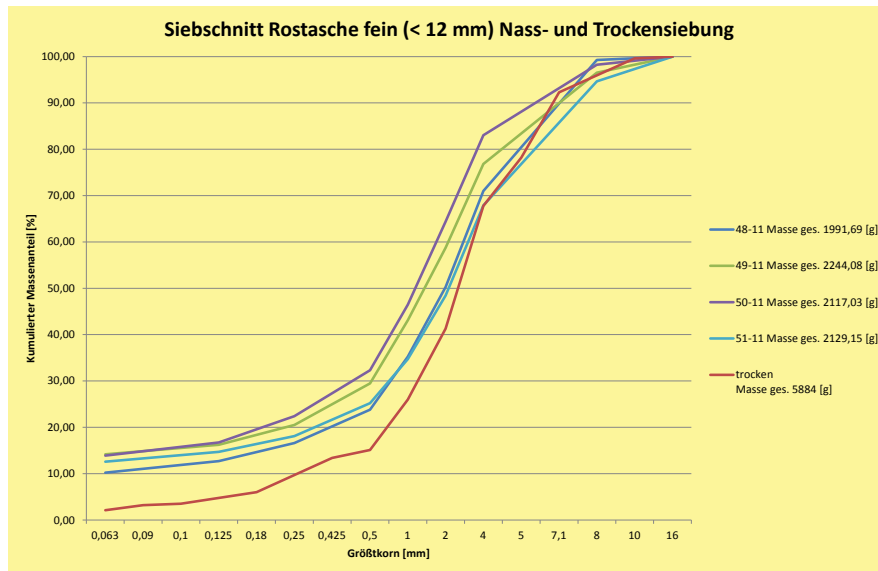


Abb.8: Vergleichende Darstellung der Siebanalysen der Nass- und Trockensiebung der aufbereiteten Feinschlacken [2].

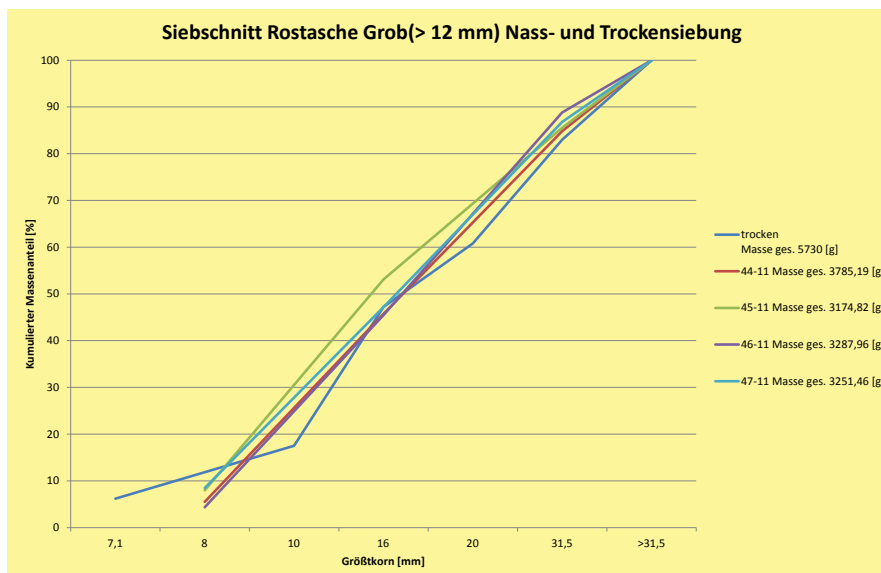


Abb.9: Vergleichende Darstellung der Siebanalysen der Nass- und Trockensiebung der aufbereiteten Grobschlacken [2].

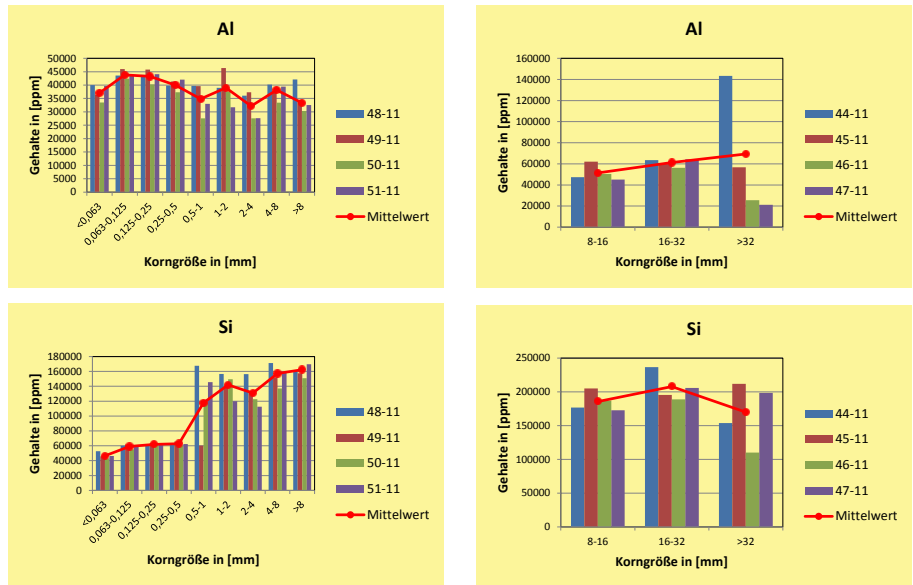


Abb.10: Die Aluminium- und Siliciumgehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

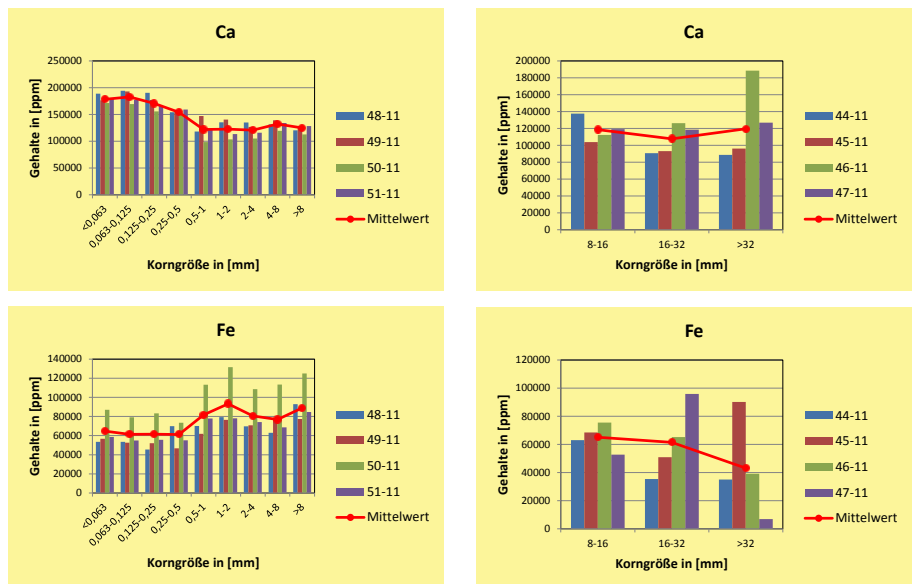


Abb.11: Die Calcium- und Eisengehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

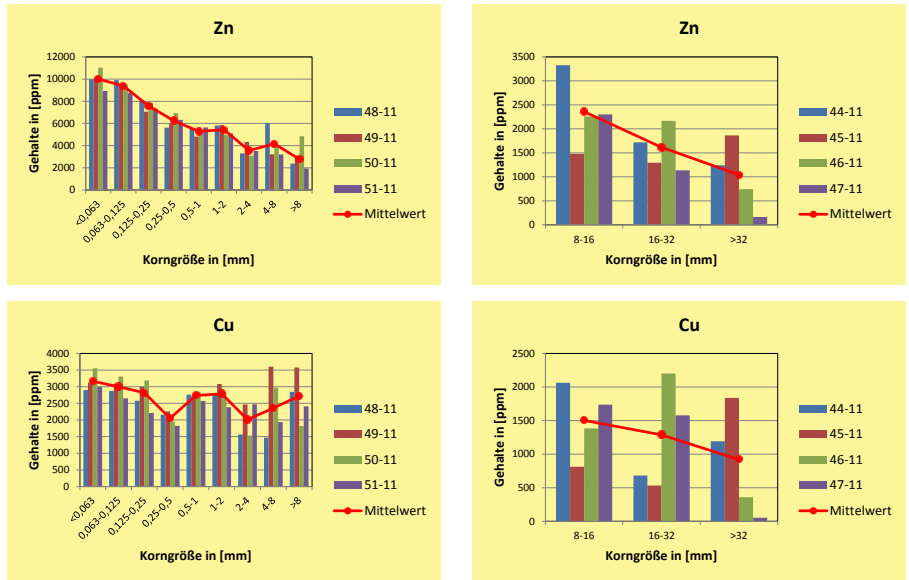


Abb.12: Die Zink- und Kupfergehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

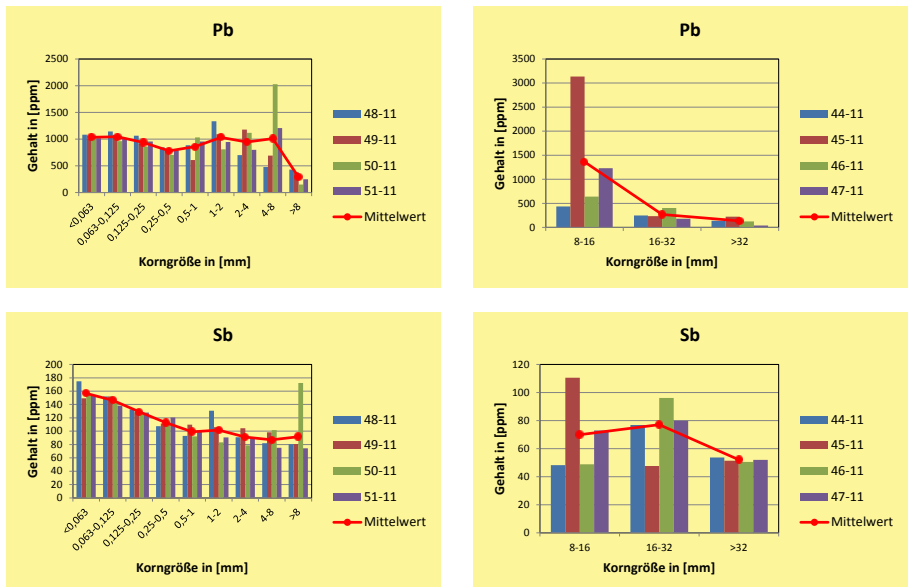


Abb.13: Die Blei- und Antimonergehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

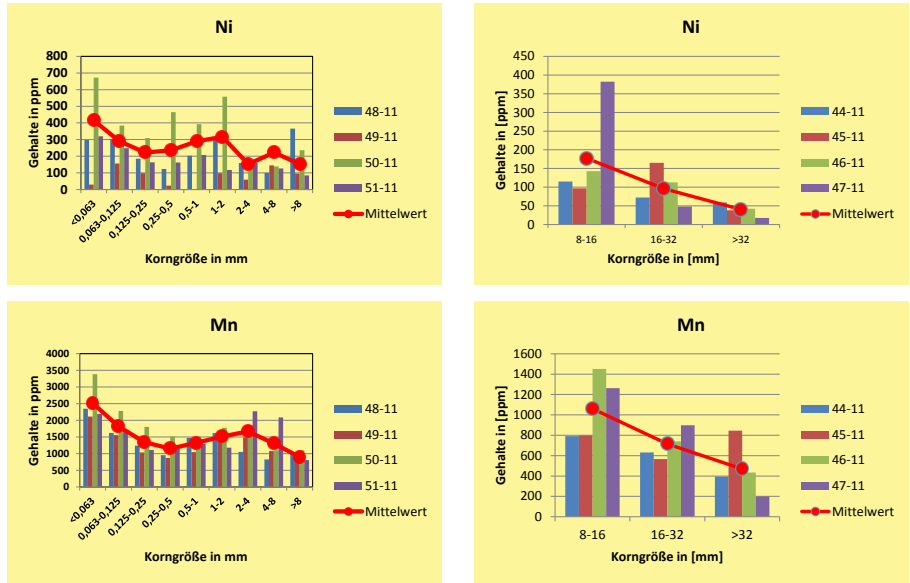


Abb.14: Die Nickel- und Mangangehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

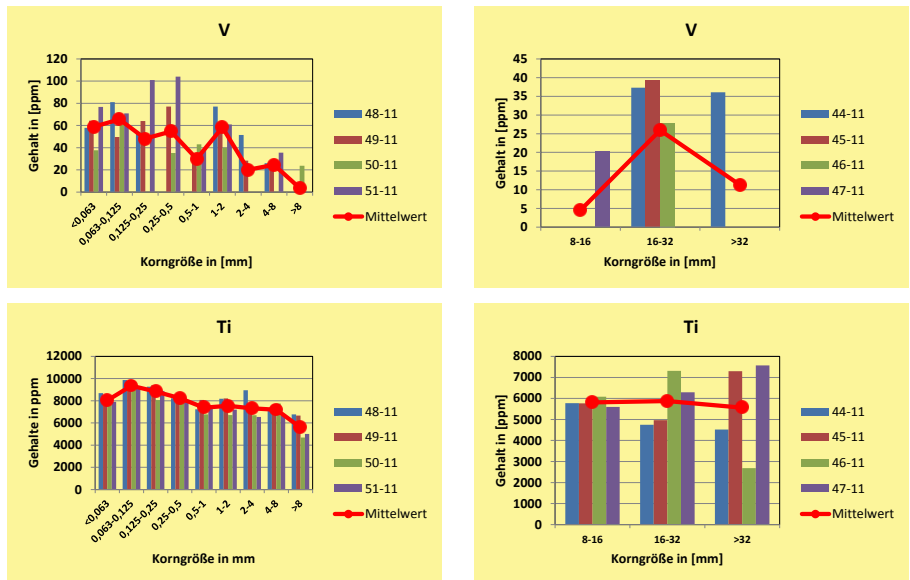


Abb.15: Die Vanadium- und Titangehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

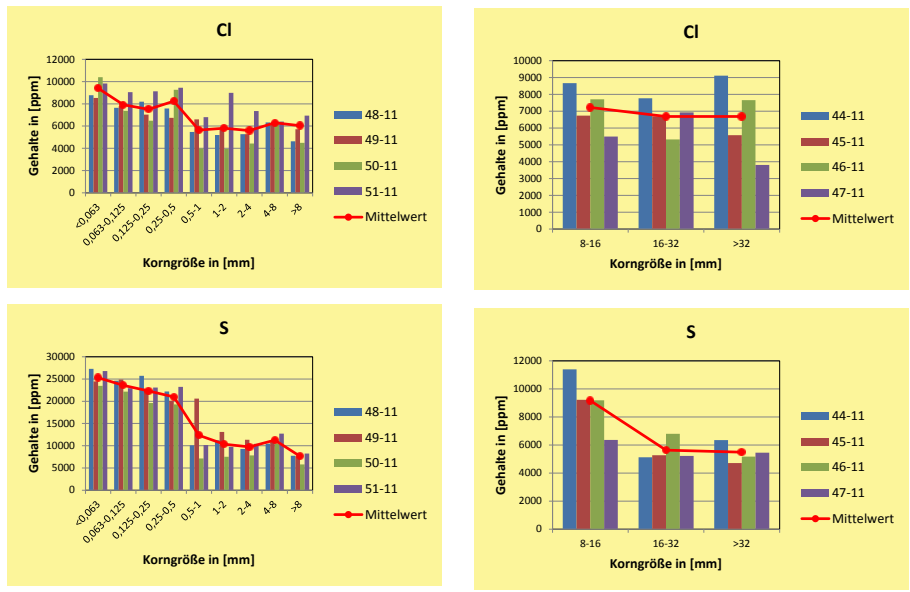


Abb.16: Die Chlor- und Schwefelgehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

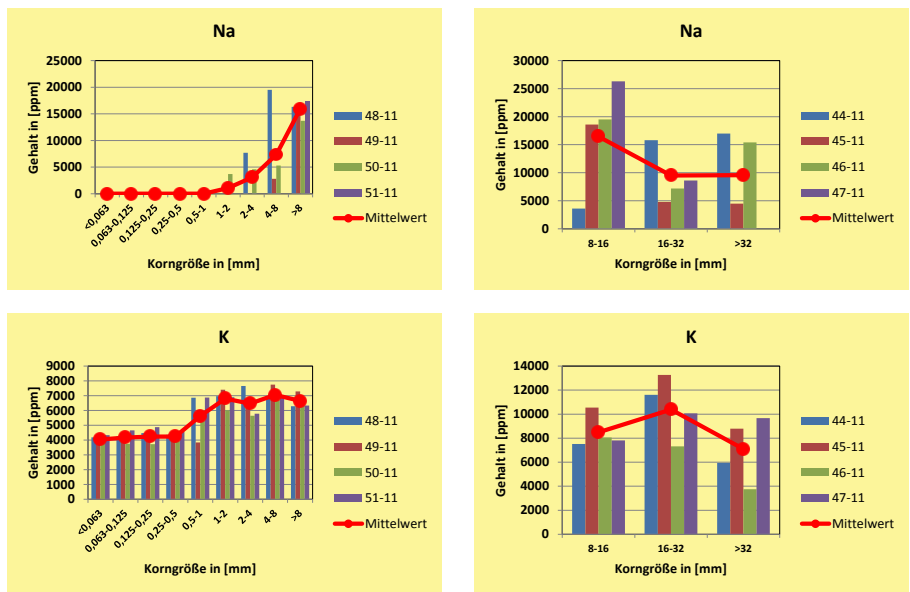


Abb.17: Die Natrium- und Kaliumgehalte in Abhängigkeit von der Korngröße [2].

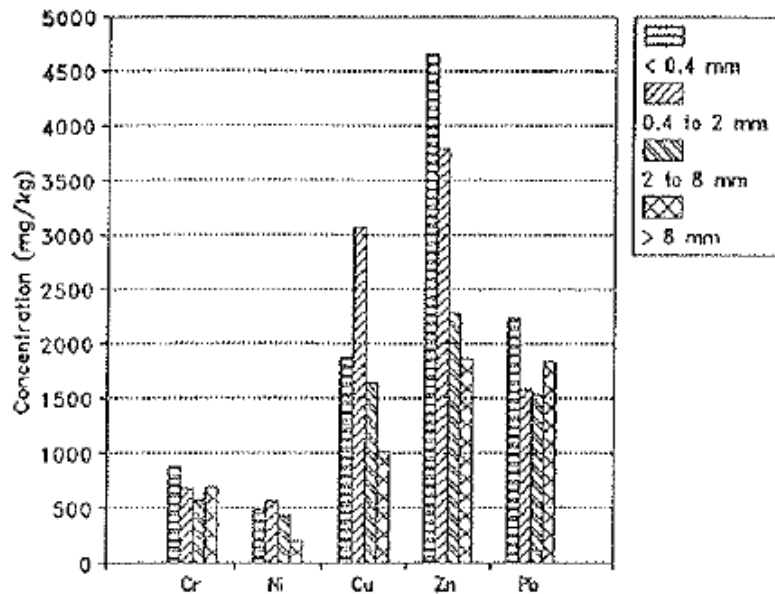


Abb.18: Elementverteilung in Abhängigkeit von Korngröße [19].

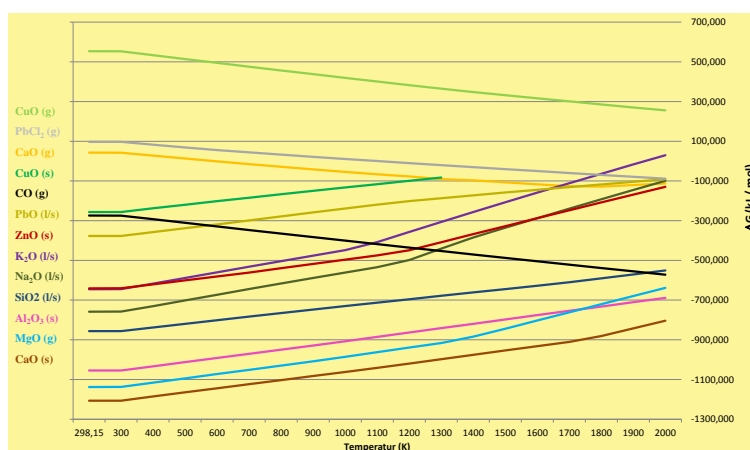


Abb.19: Die Freien Standard-Reaktionsenthalpien der Bildung von Oxiden in Abhängigkeit von der Temperatur [36 nach Daten von [37].

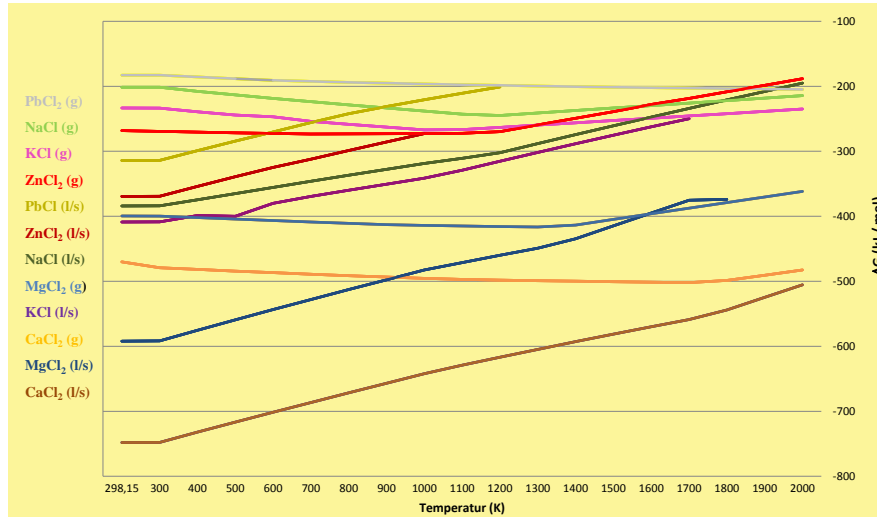


Abb.20: Die Freien Standard-Reaktionsenthalpien der Bildung von Chloriden in Abhängigkeit von der Temperatur [36] nach Daten von [37].

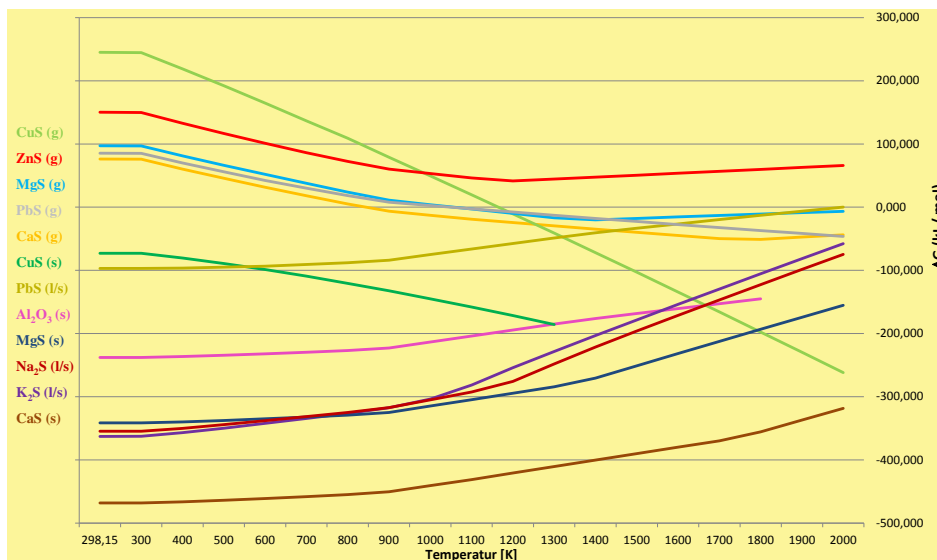


Abb.21: Die Freien Standard-Reaktionsenthalpien der Bildung von Sulfiden in Abhängigkeit von der Temperatur [36] nach Daten von [37].



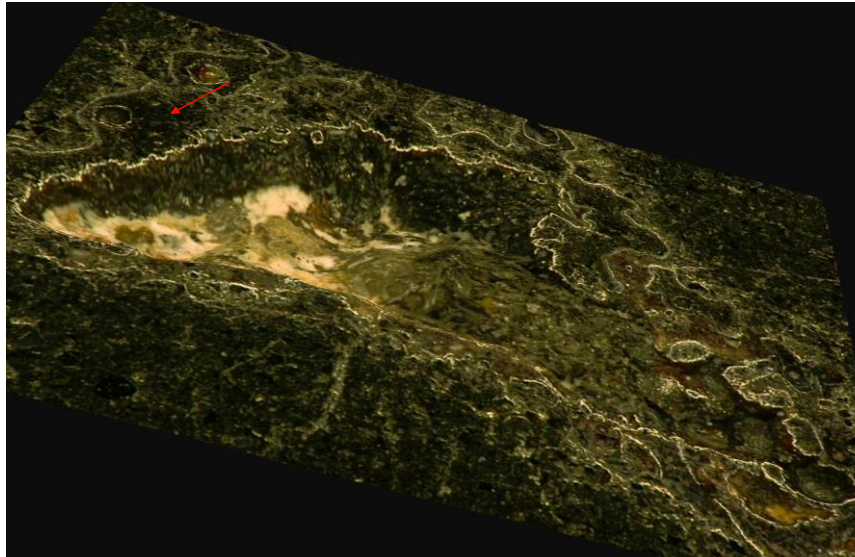


Abb.22: Makroskopische Aufnahme eines Partikels mit einer umhüllenden Magnetitschicht [3].



Abb.23: Makroskopische Aufnahme von mineralischen Partikeln umschlossen von einer Magnetitschicht [3].

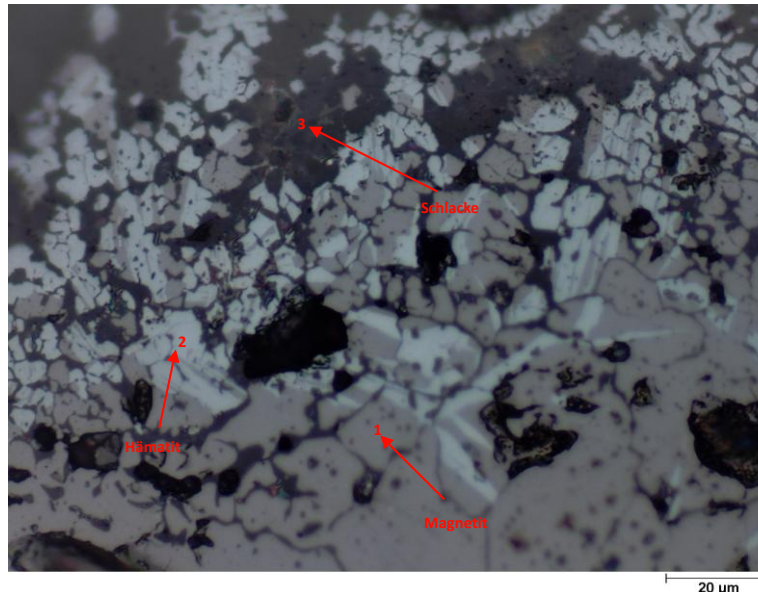


Abb.24: Lichtmikroskopische Aufnahme der unterschiedlichen Phasen in der Magnetitschicht [3].

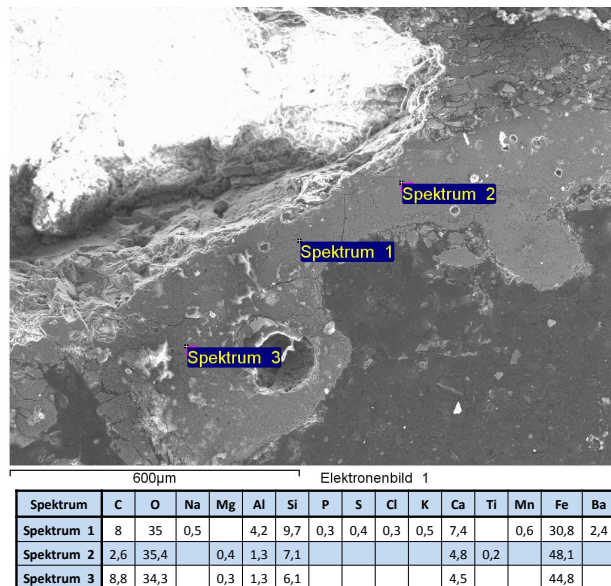


Abb.25: REM-Aufnahme und EDX-Punktanalysen der Magnetitschicht [3].

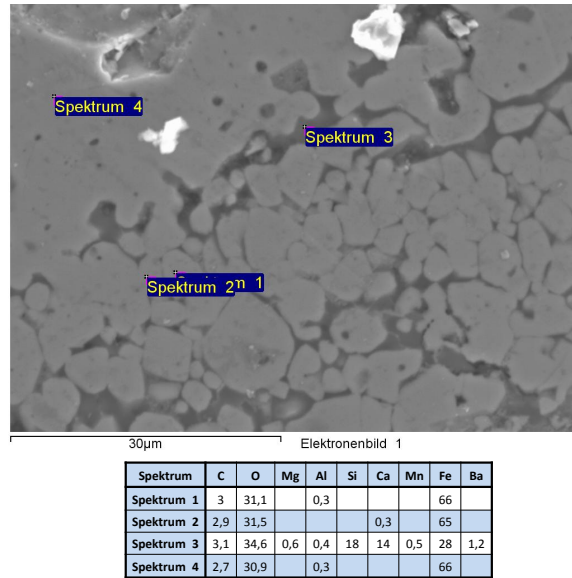


Abb.26: REM-Aufnahme und EDX-Punktanalysen der Magnetitschicht bei einer höheren Vergrößerung [3].

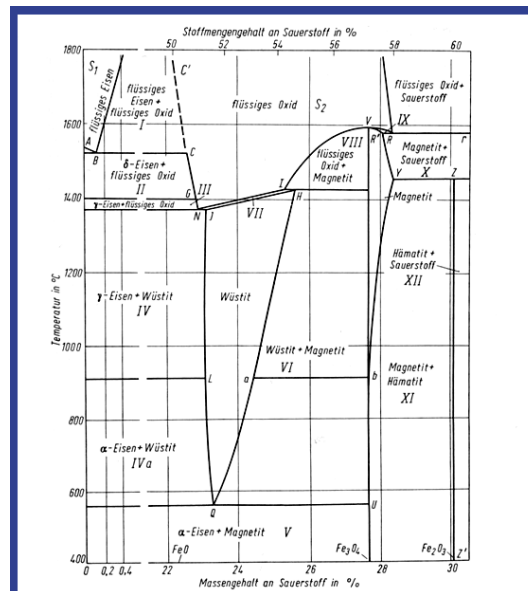
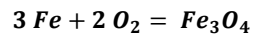


Abb.27: Das Zustandsdiagramm Eisen-Sauerstoff nach [40].



$$\Delta \bar{H}_R^0(298) = -1118363 \left[ \frac{\text{J}}{\text{Mol}} \right]$$

$$H_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0(1900 - 298) = \int_{298}^{1900} c_p(\text{Fe}_3\text{O}_4) dT = 466537 \left[ \frac{\text{J}}{\text{Mol}} \right]$$

$$\bar{V}_{3\text{Fe}} = 21,3 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$$

$$\bar{V}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 44,6 \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}} \right]$$

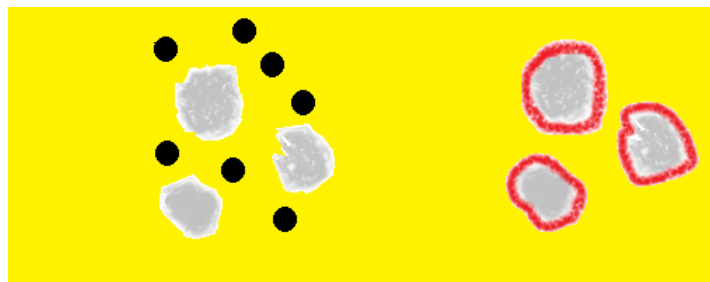


Abb.28: Erste Hypothese zur Bildung der Magnetitschalen [3].



Abb.29: Experimenteller Aufbau zur Überprüfung der ersten Hypothese zur Bildung der Magnetitschalen [41].

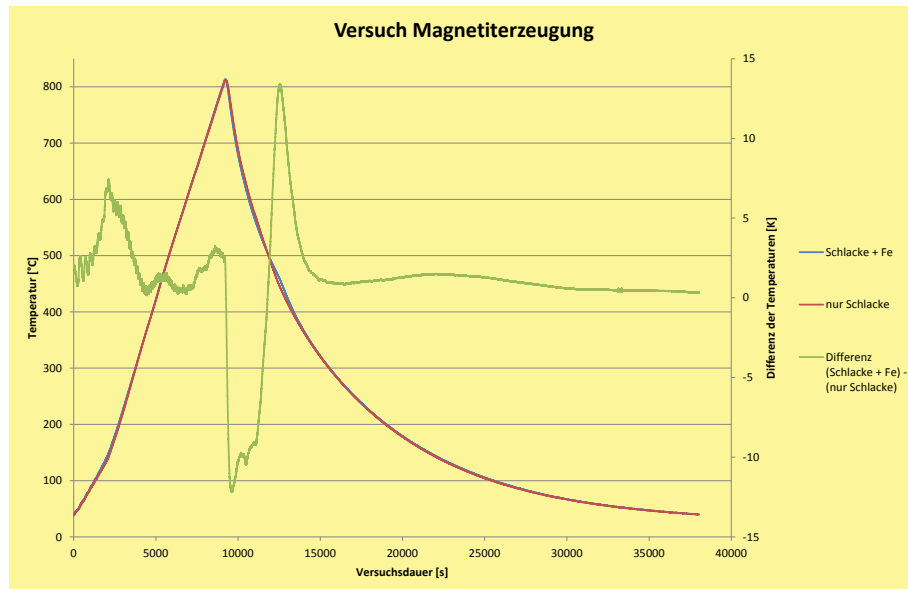


Abb.30: Darstellung der Temperaturverläufe in beiden Tiegeln [41].

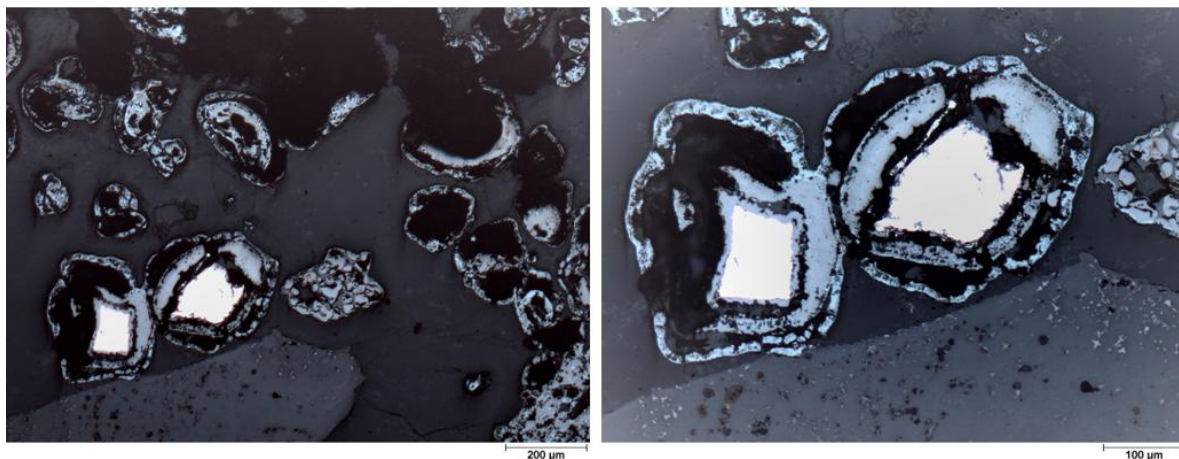


Abb.31: Oxidation von Eisenpartikeln im Verlauf einer Aufheizung auf 850°C [41].

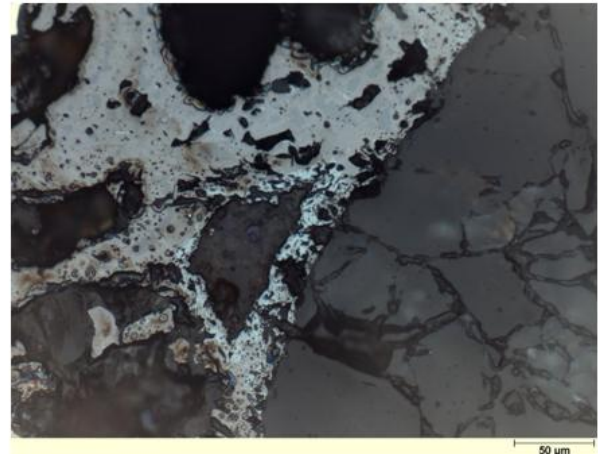
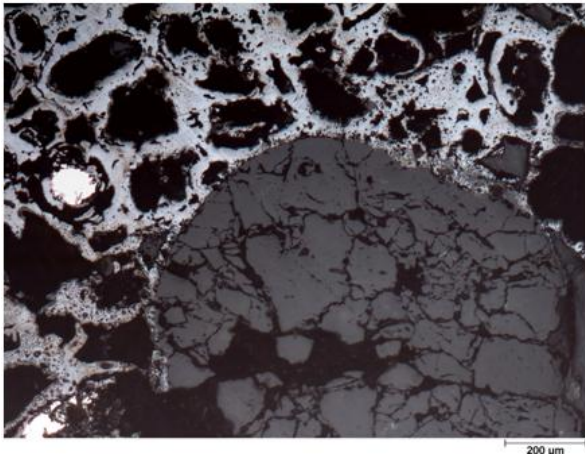


Abb.32: Oxidation von Eisenpartikeln im Verlauf einer Aufheizung auf 1000°C und beginnende Reaktion mit anderen oxidischen Partikeln (rechtes Bild) [41].

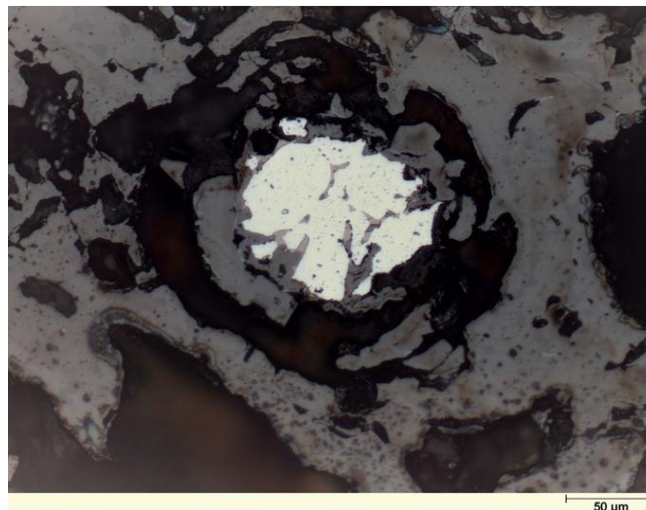


Abb.33: Detaillierte Darstellung der Oxidation von Eisenpartikeln im Verlauf einer Aufheizung auf 1000°C [41].

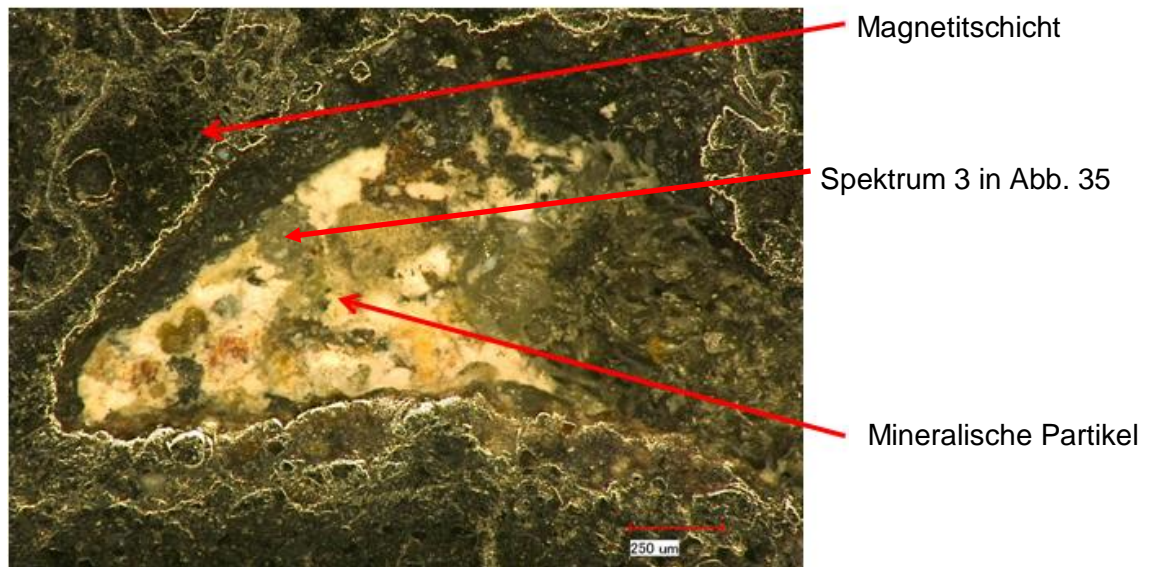
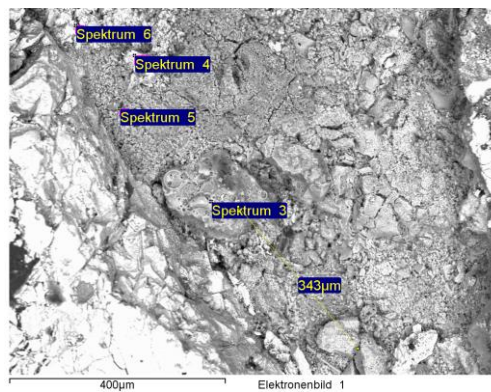


Abb.34: Detaillierte Darstellung der Oxidation von Eisenpartikeln im Verlauf einer Aufheizung auf 1000°C [3].



Spektrum	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Fe	Cu	Zn	Re
Spektrum 3	9,2	49	1,2	1,3	2,4	11	1,1	3,2	0,7	0,7	16	0,5	0,3	2,19		0,66	0,11
Spektrum 5	5,3	56,1		9,1	3,1	1,1		1,6	2,2	0,2	15	2,8		2	0,7	1,72	-0,33
Spektrum 4	5,6	45,5	1,3	1,2	5,5	14		1,1	0,3	2,3	4,4	0,2		13,7		5,18	
Spektrum 6	4,1	42,6		0,5	3,5	5,1		0,5	0,2	1	2,5			27,4		12,55	

Abb.35: EDX-Analysen der mineralischen Fraktion die von einer Magnetitschicht umschlossen ist [3].

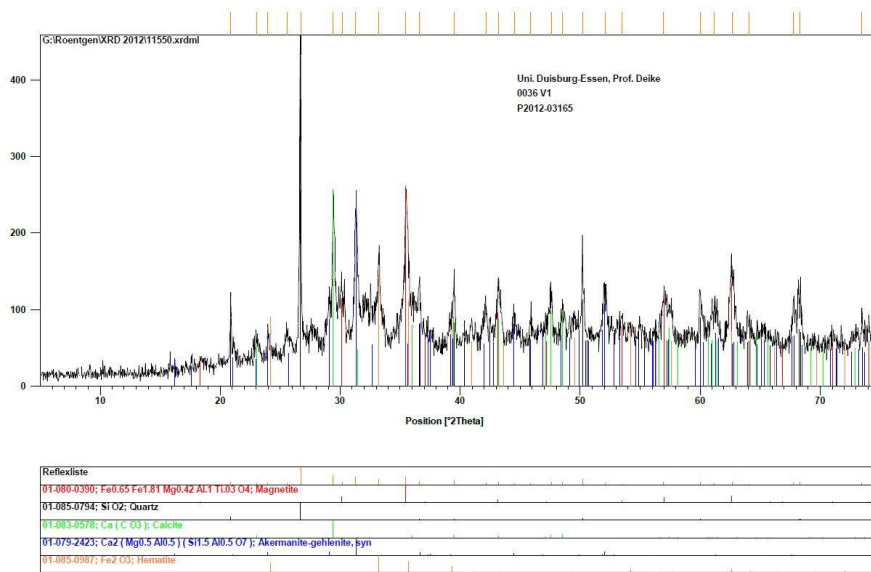


Abb.36: Mineralische Zusammensetzung einer eisenreichen, magnetisch abgetrennten Fraktion

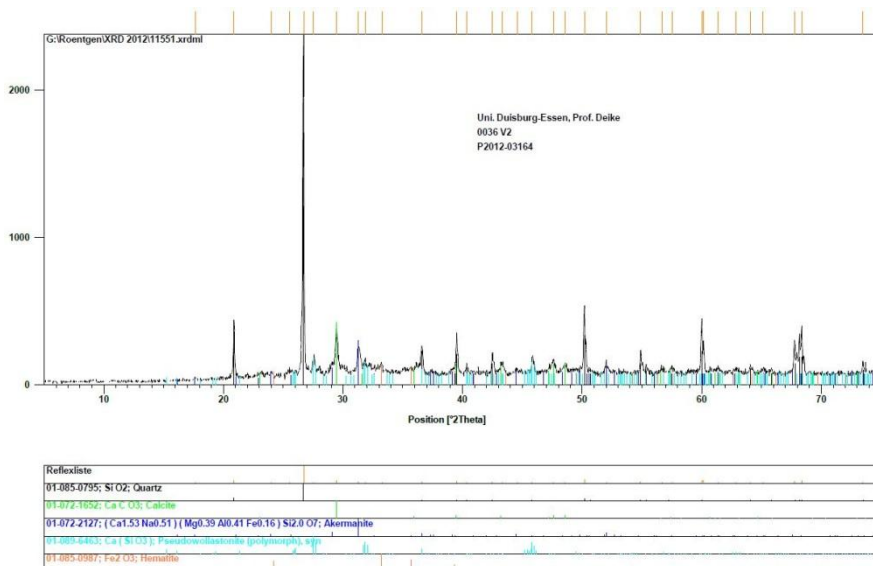


Abb.37: Mineralische Zusammensetzung einer weniger eisenreichen Fraktion die ebenfalls magnetisch abgetrennt worden ist.



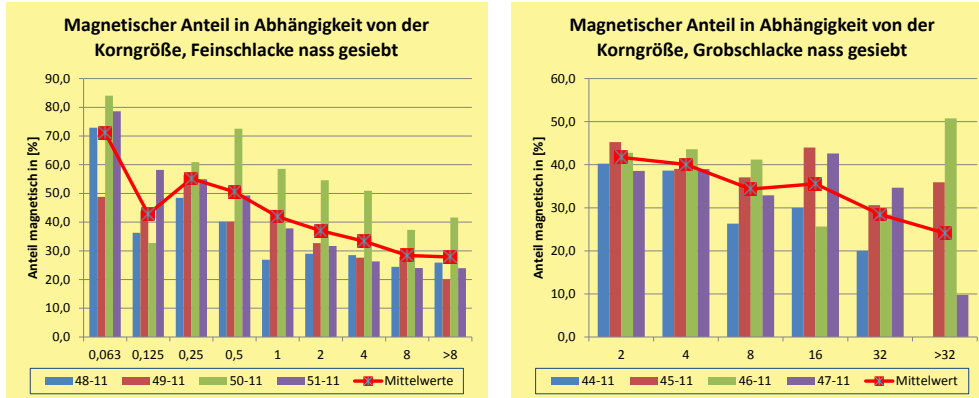


Abb.38: Magnetische Anteile in der Fein- und Grobschlacke in Abhängigkeit von der Korngröße [3].

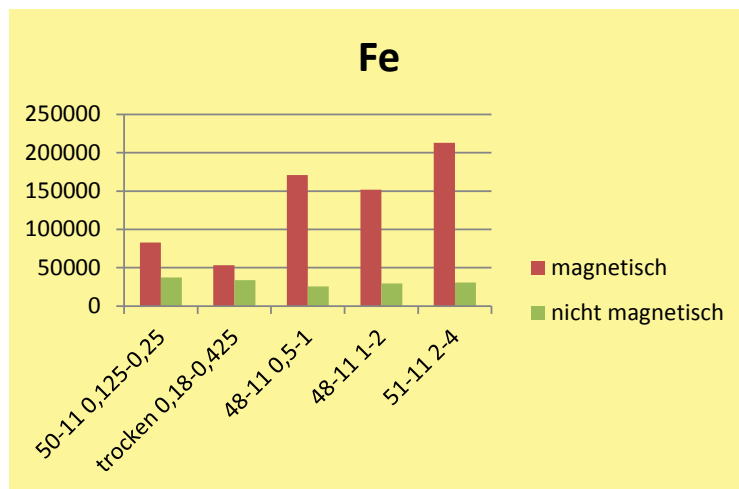


Abb.39: Vergleich der Eisengehalte in der magnetischen und nicht magnetischen Fraktion in Abhängigkeit von der Korngröße [3].

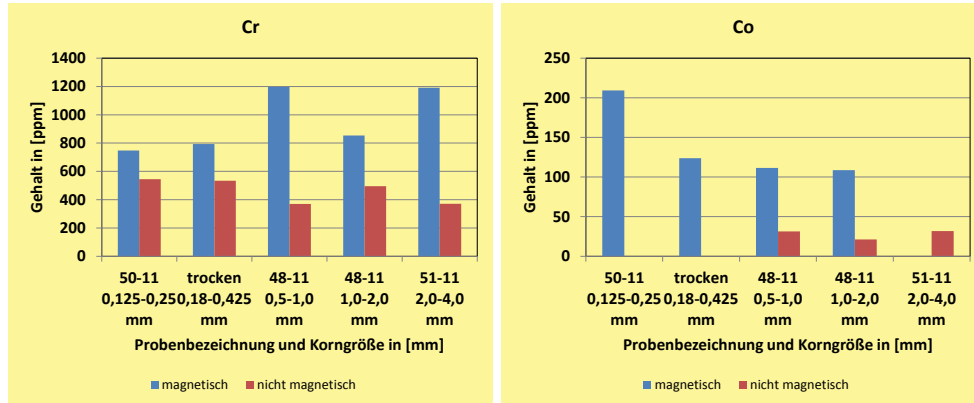


Abb.40: Vergleich der Chrom- und Cobaltgehalte in der magnetischen und nicht magnetischen Fraktion in Abhängigkeit von der Korngröße [3].

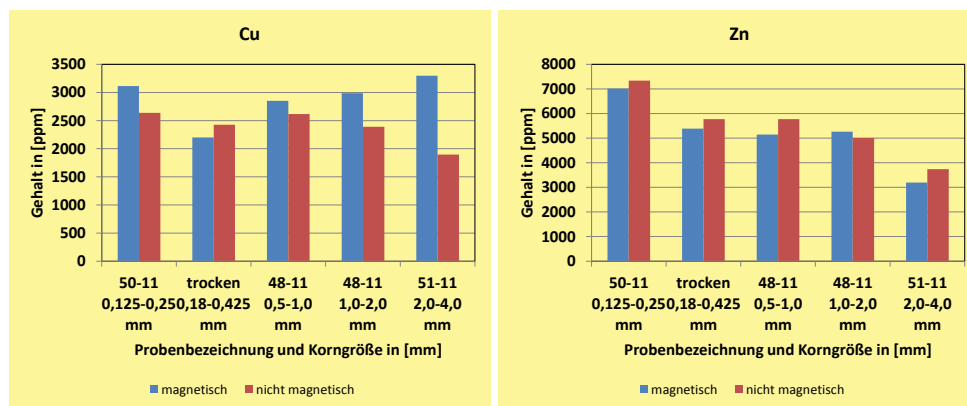


Abb.41: Vergleich der Kupfer- und Zinkgehalte in der magnetischen und nicht magnetischen Fraktion in Abhängigkeit von der Korngröße [3].

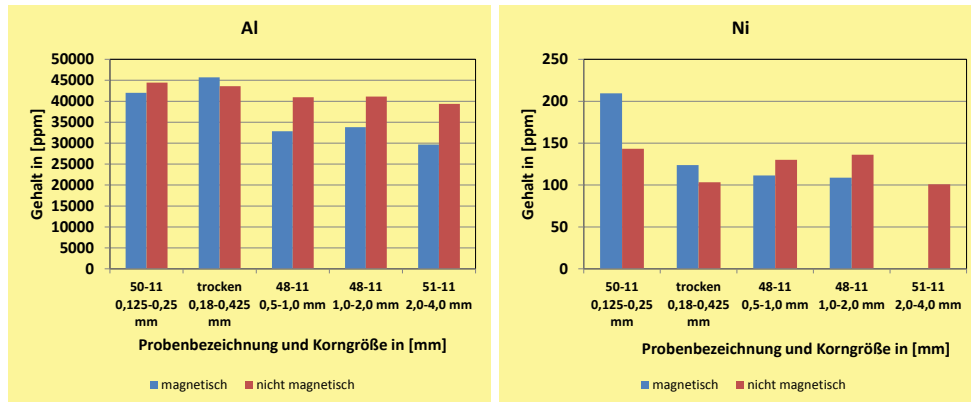


Abb.42: Vergleich der Aluminium- und Nickelgehalte in der magnetischen und nicht magnetischen Fraktion in Abhängigkeit von der Korngröße [3].

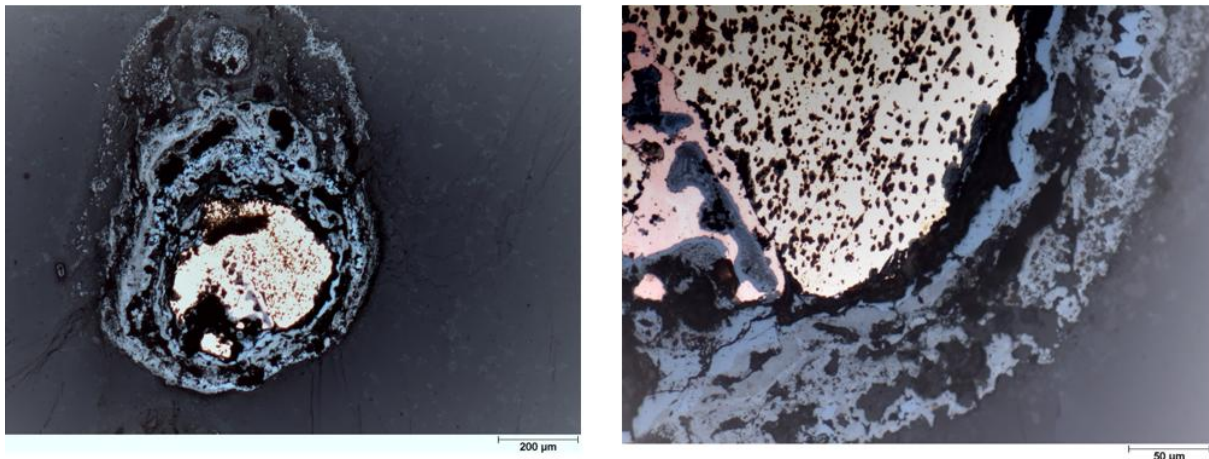


Abb.43: Oxidation eines Kupferpartikels im Verlauf einer Aufheizung auf 1000°C [41].

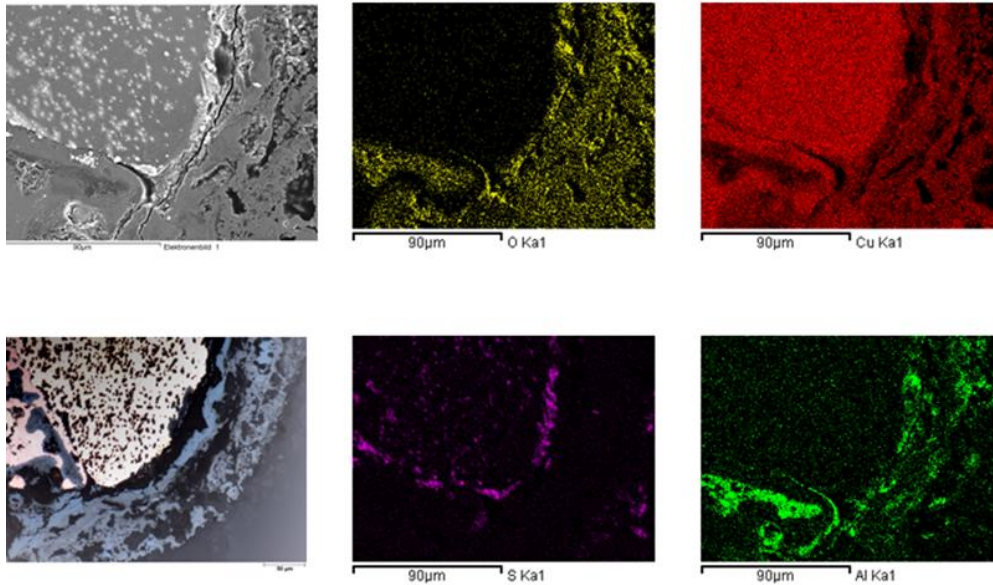
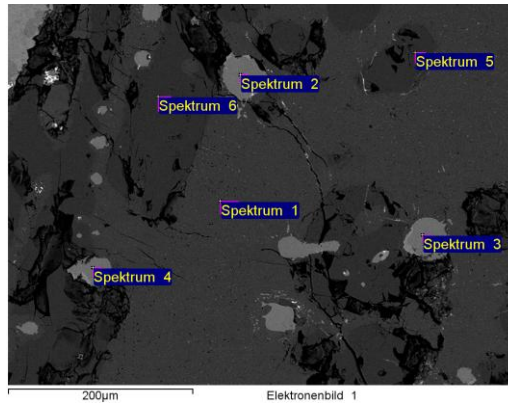


Abb.44: EDX-Flächenanalyse eines Kupferpartikels und der umgebenden Schlackenschicht [41].

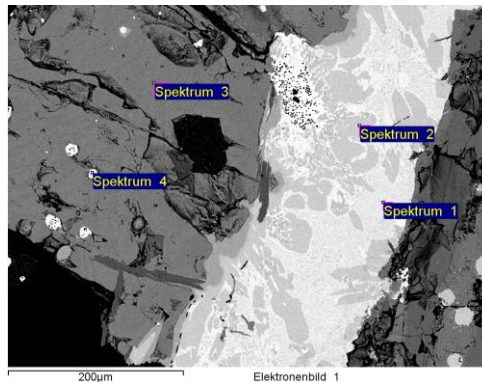


Abb.45: Abtrennung der Metalle durch Umschmelzen der Schlacke [3].



	C	O	F	P	S	Cr	Fe	Ni	Cu	Sn	Sb
Spektrum 1	4,68		2,16	10,62	0,4		78,12	0,69	3,32		
Spektrum 2	3,87						1,8		80,7	10,4	3,2
Spektrum 3	4,75	3,18					1,34		77,8	9,94	3
Spektrum 4	2,92						2,04		81,5	10,2	3,4
Spektrum 5	5,54			21,54	0,32	0,6	72				
Spektrum 6	6,32		3,24	20,59		0,74	69,11				

Abb.46: EDX-Punktanalysen an einem Kupferpartikel und der umgebenden nichtmetallischen Schicht [3].



Spektrum	C	O	S	Mn	Fe	Cu	Sn	Sb	Pb
Spektrum 1	2,55	1,5				66,8	19,98	9,18	
Spektrum 2	3,91					82,03	10,53	3,52	
Spektrum 3	6,69		24,09	0,78	10,9	57,54			
Spektrum 4	6,58				1,42	72,54	11,15	4,65	3,66

Abb.47: EDX-Punktanalyse an einem Kupferpartikel und der umgebenden nichtmetallischen Schicht [41].

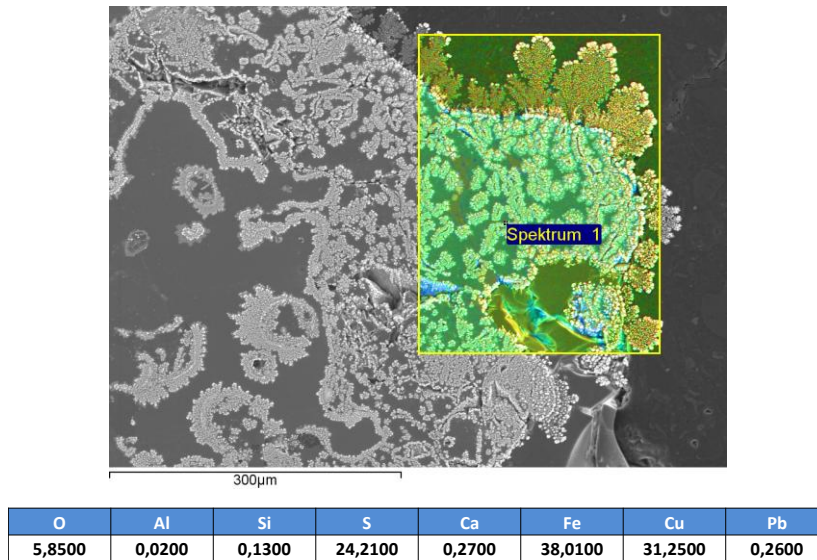


Abb.48: EDX-Flächenanalyse eines Kupferpartikels und einer eingeschlossenen Schlackenphase [41].

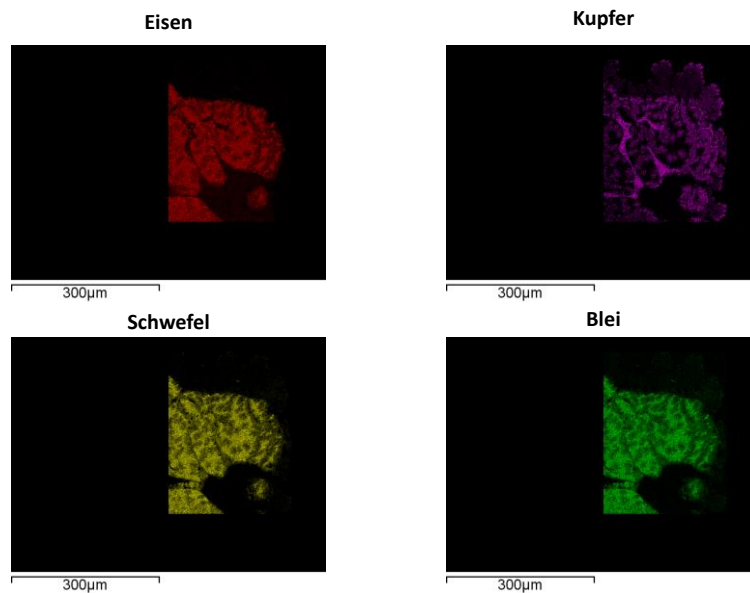


Abb.49: EDX-Flächenanalyse eines Kupferpartikels und einer eingeschlossenen Schlackenphase [41].

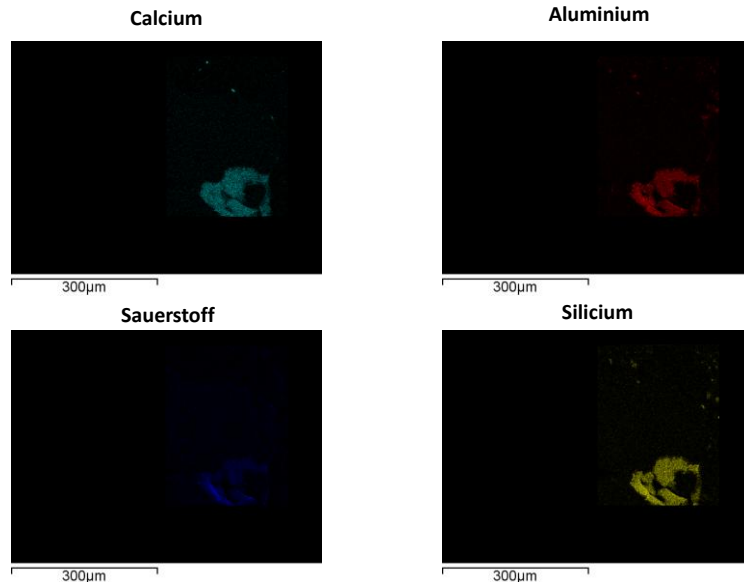


Abb.50: EDX-Flächenanalyse eines Kupferpartikels und der eingeschlossenen Schlackenphase [41].

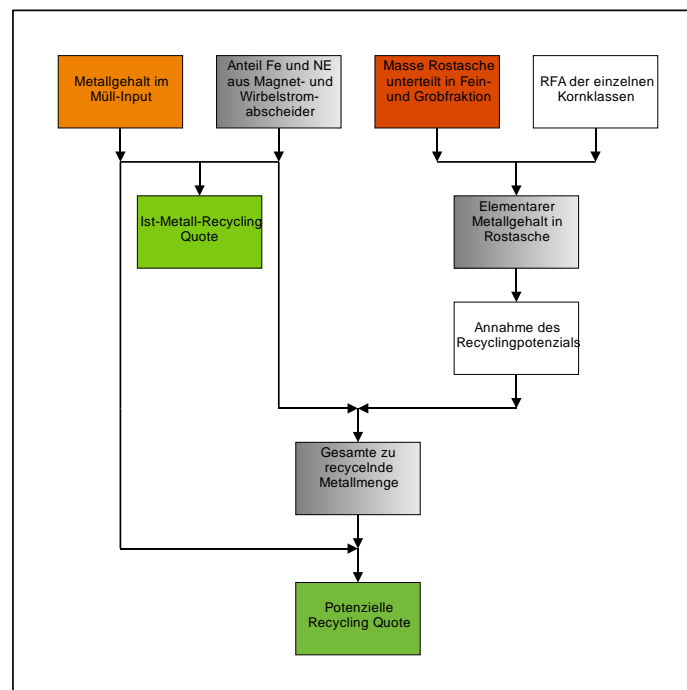


Abb.51: Schema zur Berechnung von potenziellen Recyclingquoten.

	<b>Fraktionen</b>	<b>Massenanteile</b> [Mas.-%, t.]
1	Feinfraktion (bis 8 mm)	10,84
2	Mittelfraktion (8 - 40mm)	16,31
3	Organik	25,20
4	Papier, Pappe, Kartonagen	4,93
5	Hygieneprodukte	13,21
6	Kunststoffe	7,03
7	Textilien	4,13
8	Verbunde	6,41
9	Holz	0,75
10	Sonstige Abfallarten	1,94
11	Problemabfall	0,22
12	Spermmüll	0,00
13	Glas	4,04
14	<b>Metalle</b>	<b>2,34</b>
15	Inertes	2,64
	<b>Gesamt</b>	<b>100,00</b>

Abb.52: Brennstofffraktionen im Einzugsgebiet des GKS [44].

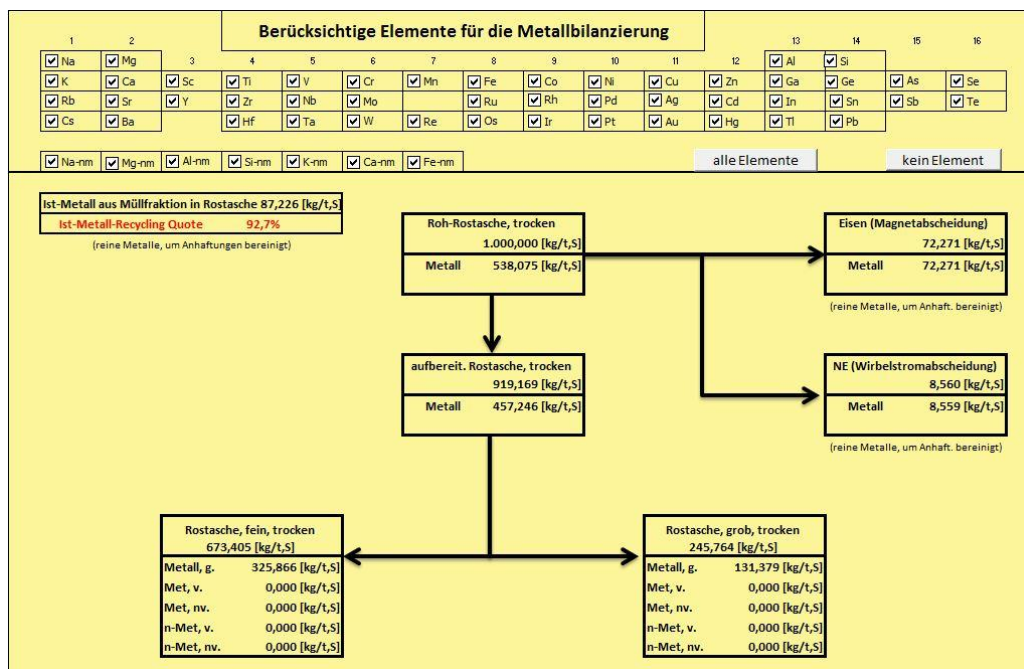


Abb.53: Prinzipielle Darstellung des Modells zur Berechnung von potenziellen Recyclingquoten aus MV-Schlacken.





Abb.54: Unterschiedliche Schrottqualitäten wie sie mit derzeitigen konventionellen Aufbereitungsanlagen im Verlauf der Aufbereitung von MV-Schlacken gewonnen und in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden.



Abb.55: Metallpartikel aus der im Verlauf der konventionellen Schlackenaufbereitung über eine Wirbelstromtrennung abgeschiedenen NE-Metallfraktion.

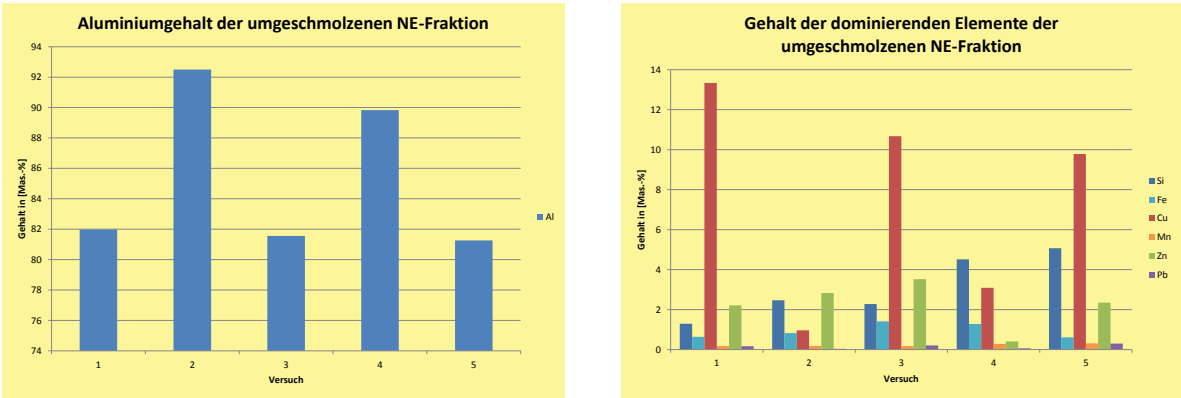


Abb.56: Analysen von diversen Metallgehalten der im Verlauf der konventionellen Schlackenaufbereitung über eine Wirbelstromtrennung abgeschiedenen NE-Metallfraktion.

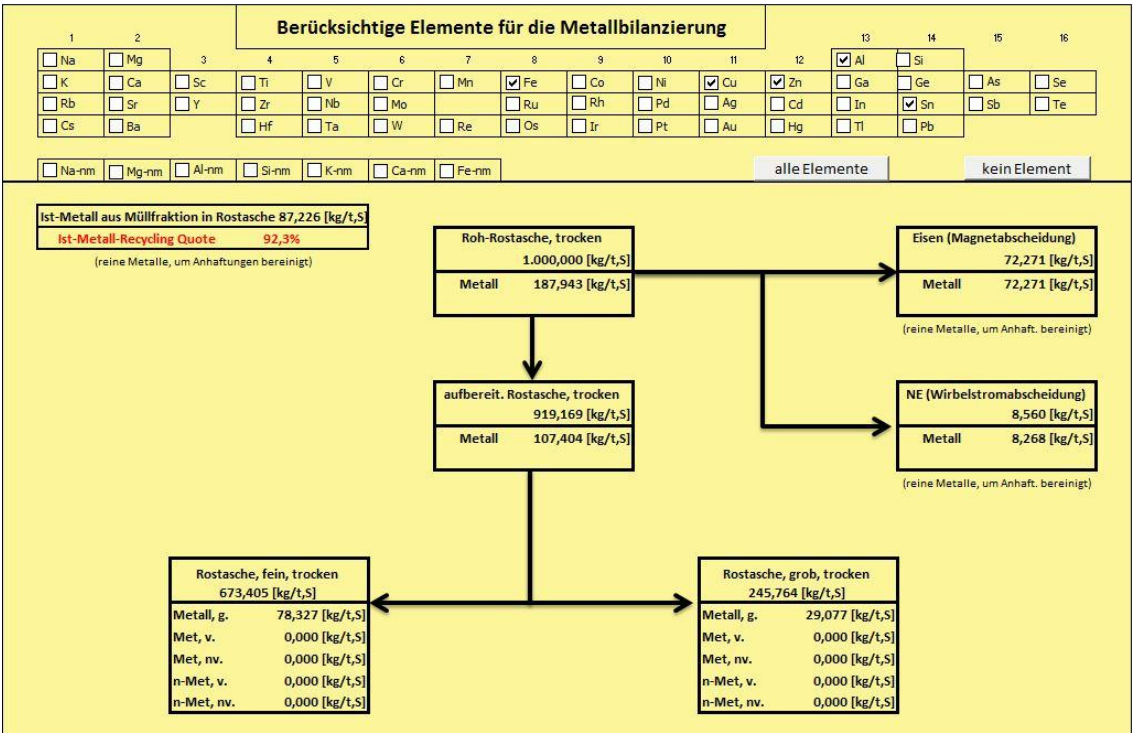


Abb.57: Modell zur Berechnung von potenziellen Recyclingquoten unter Berücksichtigung der möglichen Rückgewinnung von Al, Cu, Fe, Sn und Zn.

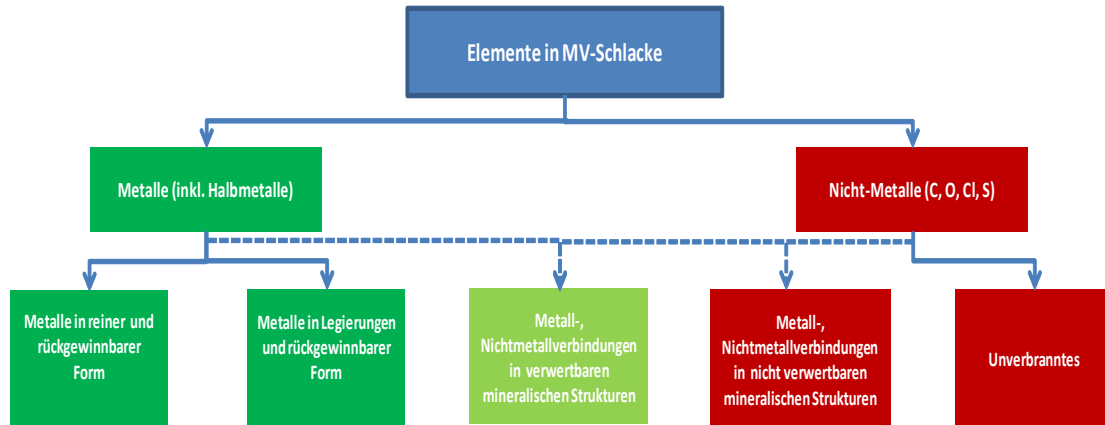


Abb.58: Schematische Darstellung von potenziellen Verwertungswegen von Metallen und Metall-/Nicht-Metall Verbindungen.

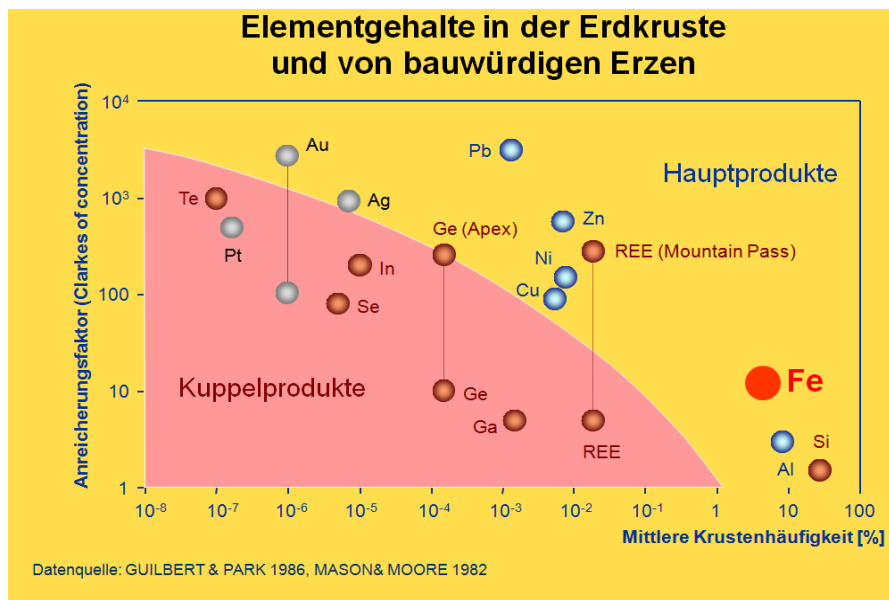


Abb.59: Mittelwerte von Metallgehalten in der Erdkruste und in Erzen, die derzeit zur Metallgewinnung abgebaut werden [48].