

Verwertungsquoten und –wege der Metallfraktionen aus der Schlacke

R.Deike¹, D.Ebert¹, R.Warnecke², M.Vogell³

¹ Universität Duisburg-Essen, ² Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH, Schweinfurt

³ C.C. Reststoff - Aufbereitung GmbH + Co. KG, Würzburg

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. Eine Folge dieser Entwicklung ist unter anderem, dass es heute in modernen Gesellschaften ebenfalls zur Maxime gesellschaftlichen Handelns geworden ist, den eigenen Zivilisationsmüll so weit wie möglich nicht mehr zukünftigen Generationen zu überlassen sondern ihn selbst und zeitgleich unter anderem in Müllverbrennungsanlagen zu verwerten.

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 Schlacke im Vordergrund, so wächst in jüngster Zeit in der Öffentlichkeit das gesellschaftliche Bewusstsein, dass bereits heute außerdem Eisen und NE-Metalle als Sekundärrohstoffe aus den MV-Schlacken zurückgewonnen werden. Hier stellt sich aktuell die Frage, welche zusätzlichen Recyclingpotenziale zukünftig bei den Metallen noch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu entwickeln sind, wobei die Beantwortung dieser Frage sehr wesentlich davon abhängt, wie sich die Metallpreise entwickeln werden.

Obwohl schon in den 90er Jahren E.U.v. Weizsäcker [2] darauf hin wies, dass die Rahmenbedingungen für zukünftige technologische Entwicklung mit Kriterien wie Energieproduktivität und Rohstoffeffizienz definiert werden, wird die Frage der begrenzten nicht energetischen Rohstoffreserven in Fachkreisen wirklich allerdings erst seit ca. 10 Jahren und politisch wirklich erst in jüngster Zeit, seit der Realisierung dramatischer Preissteigerungen bei den Seltenen Erden, intensiv diskutiert. Unabhängig von der Tatsache, dass von einer generell weiter zunehmenden Nachfrage nach Rohstoffen und damit einhergehenden Preissteigerungen ausgegangen werden muss, kann sich die zukünftige Rohstoffversorgung bei einer Reihe von kritischen Rohstoffen [3] aus sozio-ökonomischen Gründen kurzfristig dramatischer gestalten. Vor diesem Hintergrund ist es für rohstoffarme Industrienationen von existenzieller Bedeutung, die Substitution und das Recycling von Rohstoffen zu intensivieren und dementsprechende Verfahren zu entwickeln bzw. bestehende Verfahren weiter zu optimieren. In diesem Zusammenhang wird den Metallen [4] wegen ihrer nahezu unbegrenzten Wiederverwertbarkeit in tatsächlich geschlossenen Kreisläufen zukünftig eine ganz besondere Rolle zukommen.

2 Entwicklungen auf den internationalen Rohstoffmärkten

Bedingt durch die rasante wirtschaftliche Entwicklung in China und durch die damit stark gestiegene Rohstoffnachfrage sind in den letzten 10 Jahren die Preise 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.

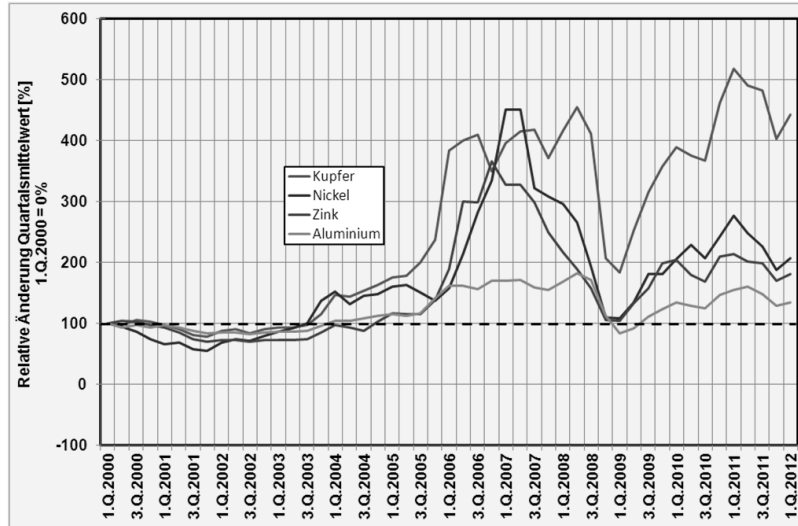


Abb.1: Preisänderungen von diversen Industriemetallen auf der Basis von Quartalsmittelwerten (nach Daten [5])

In einer Vielzahl der Fälle ist die Volatilität darauf zurückzuführen, dass 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 ist und damit bei der Nachfrage nach Zink eine absolut dominierende Position einnimmt.

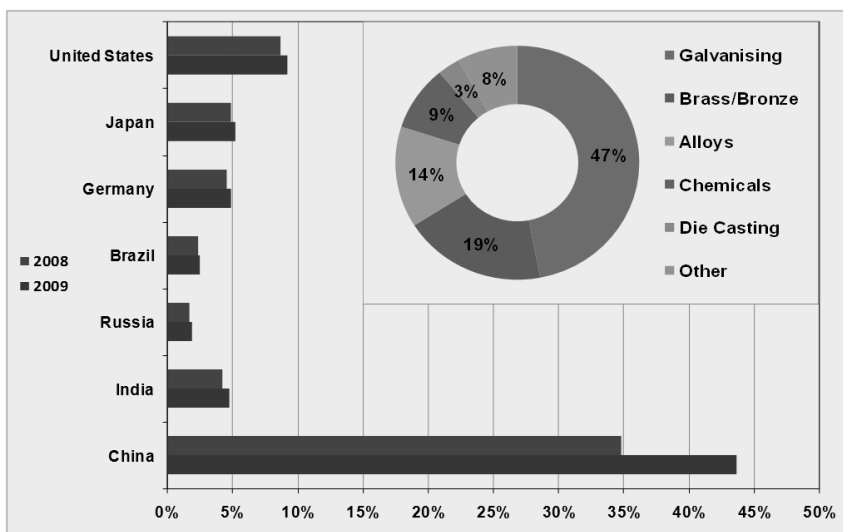


Abb.2: Welt-Zinkverbrauch (2008/2009; 11,5/10,8 Mio. t) unterteilt nach Regionen und den wichtigsten Verbrauchern (nach Daten [6])

Marktstrukturen ähnlicher Art, die dadurch charakterisiert sind, dass Entscheidungen im Verantwortungsbereich des größten Marktteilnehmers, z.B. beim Bedarf und der Preisgestaltung, direkt alle anderen Marktteilnehmer betrifft, können im Bereich der Rohstoffe heute vielfach beobachtet werden.

Im Rahmen einer von der EU in Auftrag gegebenen Studie [3] 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 dafür sind wie in Abb. 3 dargestellt die Preisentwicklungen bei den Seltenen Erden.

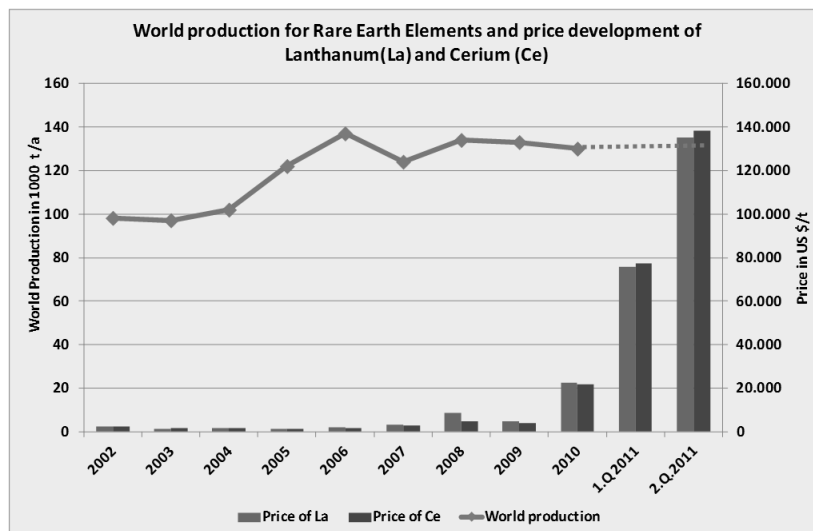


Abb.3: Welt-Produktion an Seltenen Erden und Preisentwicklungen für Lanthan und Cer (nach Daten [7,8])

Bei einer jährlichen Produktion von ca. 130.000 t und derzeit verfügbaren Reserven in einer Größenordnung von 100 Mio. t [7] sind die Seltenen Erden durchaus nicht selten. Da die Seltenen Erden im Moment aber fast ausschließlich in China gewonnen werden, 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 von Nachfrageeffekten der Realwirtschaft ausgegangen werden kann.

3 Die Rückgewinnung von Metallen aus MV-Schlacken

Vor dem Hintergrund zukünftig sehr wahrscheinlich weiter steigender Metallpreise macht es Sinn MV-Schlacken auf ihre Recyclingpotenziale hin zu untersuchen. Wird der prinzipielle Entropieverlauf 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.

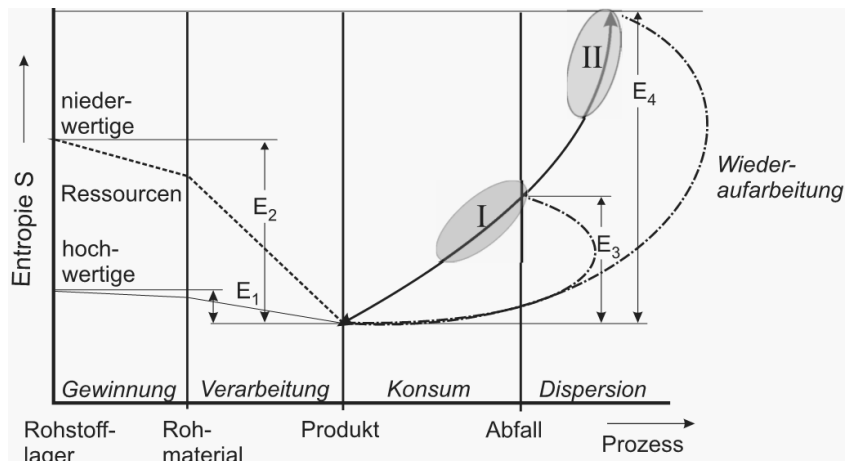


Abb.4: Die Entwicklung der Entropie im Verlauf der Herstellung, der Nutzung und des Recyclings von Produkten (in Anlehnung an [9]).

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 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 um ein Gemisch 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-Schlacke aufkonzentriert, so dass sie wieder 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 größere Bestandteile in der MV-Schlacke zu finden.

Im Jahr 2009 sind ca. 4,8 Mio. t Schlacken aus der Müllverbrennung [10] angefallen, wobei sich die weitere Behandlung wie folgt gestaltete:

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

Unter dem Aspekt weitere Recyclingpotenziale für Metalle aus den MV-Schlacken abschätzen zu können, ist zu klären, wie die unterschiedlichen Kornfraktionen der mineralischen Fraktion hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung variieren und in welcher Form die Metalle

- Metalle oder Legierungen
- Oxide
- Sulfide
- Chloride

in diesen Kornfraktionen vorliegen. Von der Beantwortung dieser Fragestellungen hängt sehr wesentlich ab, mit oder in welchen potenziellen Prozessen die Metalle weiter verwertet werden können. Die Nutzung dieser Recyclingpotenziale steht allerdings unter der Prämisse, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion unter Einhaltung des bestehenden Kornaufbaus der mineralischen Fraktion und ihrer existierenden Verwertungswege weiterhin unbedingt gewährleistet sein muss.

4 Untersuchungen an aufbereiteter MV-Schlacke

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung werden die metallischen Komponenten einer aufbereiteten MV-Schlacke in verschiedenen Korngrößenspektren analysiert und charakterisiert. Dabei stehen allerdings nicht die Gesamtanalysen im Vordergrund, sondern die Frage in welcher Form die Metalle in bestimmten Fraktionen der MV-Schlacken vorliegen.

Das Probenmaterial entstammte einer Schlackenaufbereitungsanlage, wo die Probenahme direkt vom Förderband in jeweils fünf Proben von ca. 5 kg einer aufbereiteten Schlacke in den Fraktionen 0-12 mm und 12-32 mm erfolgte. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurden die Proben vergleichend nass und trocken gesiebt. In Abb. 5 sind beispielhaft die aus den Siebungen der Fraktion <12 mm resultierenden Sieblinien dargestellt. Der deutlich höhere Feinanteil bei den Nassabsiebungen kann dahin gehend interpretiert werden, dass kleinere Partikel an größeren Partikeln haften und bei der Trockensiebung nicht von den größeren Partikeln abgelöst und somit nicht separat gemessen werden.

Die einzelnen Fraktionen wurden auf ihre chemische Zusammensetzung hin mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht, wobei die Verteilung der Elemente in Abhängigkeit von der Korngröße im Vordergrund stand. Aus der Abb. 6 ist z.B. zu entnehmen, dass Zink mit Gehalten von ca. 1% in den kleinen Kornfraktionen deutlich stärker angereichert ist und mit zunehmender Korngröße in geringeren Gehalten vorliegt.

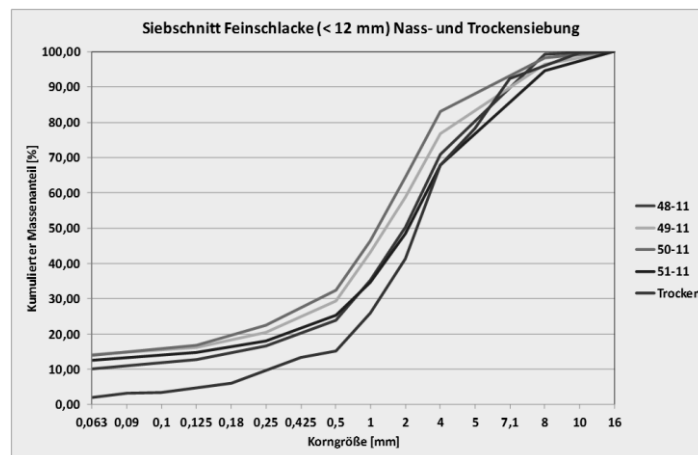


Abb.5: Vergleichende Darstellung der Siebschnitte der Nass- und Trockensiebung der verschiedenen Proben (48-51/11) der Feinschlacke < 12 mm

Da Zink ein Element mit einem relativ geringen Siedepunkt (906 °C) ist, reichert es sich im Wesentlichen in der Filterasche an, ist aber auch in geringeren Gehalten in der MV-Schlacke und dort in den kleinen Kornfraktionen zu finden, da es sich durch Reaktionen aus der Gasphase unter Umständen als Oxid oder Sulfid in fester Form abscheiden kann. Die Tatsache, dass die S-Gehalte in den kleineren Kornfraktionen ebenfalls höher sind, deutet möglicherweise auf die Bildung von Zinksulfiden hin.

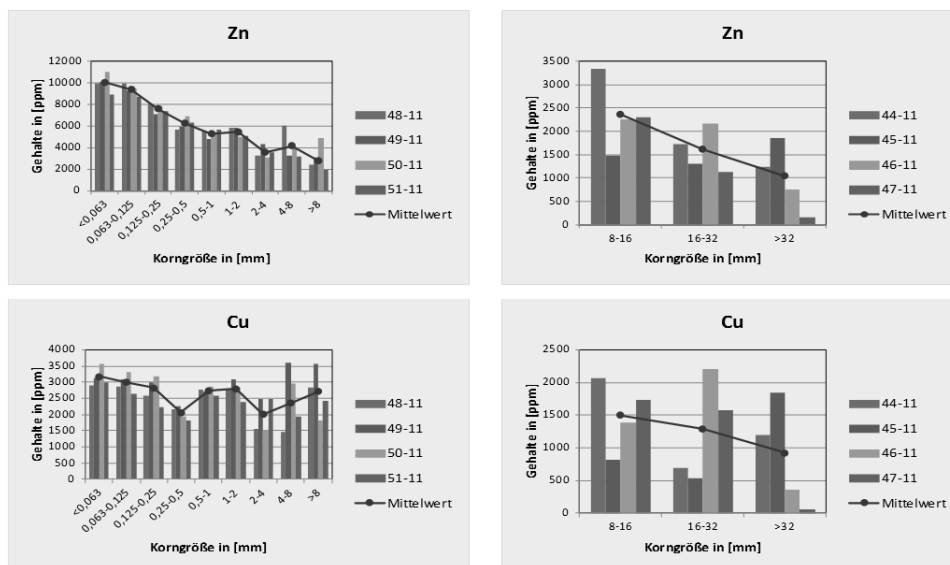


Abb.6: Zn- und Cu-Gehalte (Proben-Nr 48-51/11 und 44-47/11) in Abhängigkeit von der Korngröße

Im Gegensatz dazu ist beim Kupfer kein eindeutiger Trend bei der Verteilung über die unterschiedlichen Korngrößenklassen zu erkennen, da Kupfer einen Schmelzpunkt von 1085°C und einen Verdampfungspunkt von 2570°C hat. Bei den typischen Oxidbildnern, die die Basis der mineralischen Fraktion darstellen, sind ebenfalls relativ deutliche Trends zu identifizieren. Aus Abb. 7 ist zu erkennen,

dass die Si-Gehalte mit zu nehmender Korngröße ansteigen, was wahrscheinlich darauf hindeutet, dass es sich hierbei um Siliciumdioxid handelt, dass mit anderen Oxiden vergesellschaftet vorkommt.

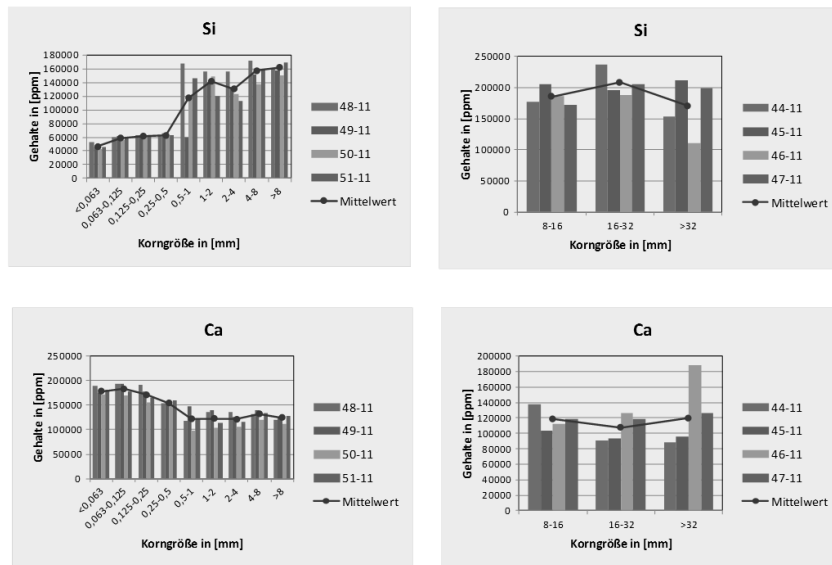


Abb.7: Si- und Ca-Gehalte (Proben-Nr 48-51/11 und 44-47/11) in Abhängigkeit von der Korngröße

Dass die Ca-Gehalte in den kleineren Kornfraktionen höher sind, kann unter Umständen im Zusammenhang mit den höheren Cl-Gehalten in diesen Fraktionen als ein Indiz für die Existenz von Calciumchlorid (Schmelzpunkt 772°C) angesehen werden kann. In den größeren Kornfraktionen existieren wahrscheinlich oxidische Gemische, in denen Calcium als Oxid enthalten ist.

Darüber hinaus zeigen die bisherigen Ergebnisse, dass in den kleineren Kornfraktionen ein relativ hoher magnetischer Anteil zu identifizieren ist, der auf die Bildung von Eisenoxid in Form von Magnetit (Fe_3O_4)

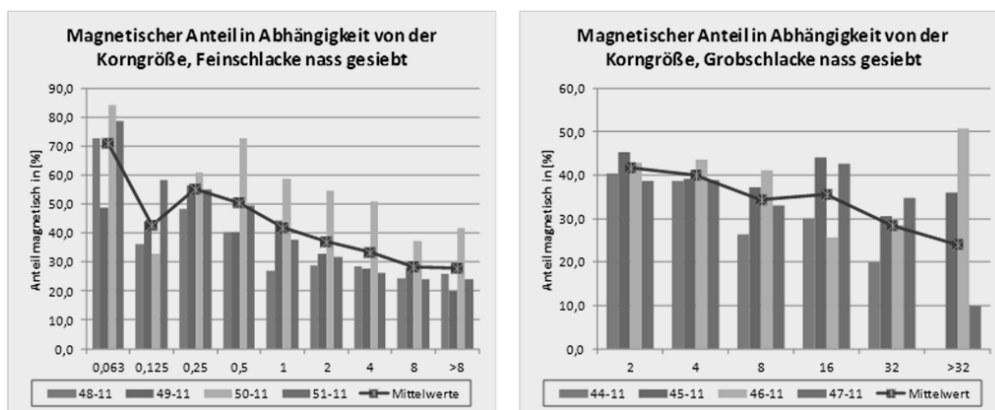


Abb.8: Magnetische Anteile (Proben-Nr 48-51/11 und 44-47/11) in Abhängigkeit von der Korngröße

zurückzuführen ist. Sehr häufig ist dabei zu beobachten, dass Magnetitschichten Agglomerate anderer mineralischer Partikel umschließen. Da sich in den kleineren Kornfraktionen auch höhere Cl- und S-Gehalte nachweisen lassen, können diese möglicherweise durch eine magnetische Trennung mit Hilfe des

Magnetits reduziert werden, was unter Umständen auf die Verwertung der mineralischen Fraktion einen positiven Effekt hätte.

5 Recyclingpotenziale von Metallen in MV-Schlacke

Zur Bewertung von Recyclingpotenzialen von Metallen in MV-Schlacken wird im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten ein Bilanzierungsmodell erstellt, mit dem die Metallströme in einer Müllverbrennungsanlage und im Verlauf der Aufbereitung der Schlacke erfasst werden sollen. Das an einer Beispielmasske in Abb. 9 dargestellt Modell basiert auf folgender Vorgehensweise.

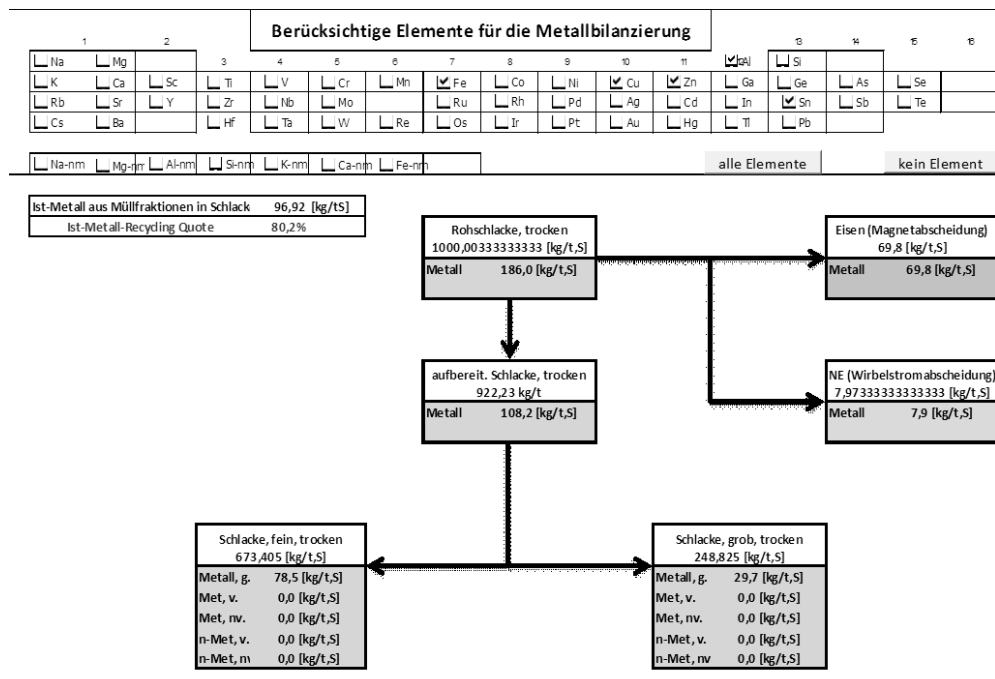


Abb.9: Modell zur Bilanzierung der Metallströme in der Müllverbrennungsanlage und während der Schlackenaufbereitung

Mit dem Müll werden im Durchschnitt 2,34% Metall in eine Müllverbrennungsanlage in Bayern [11] eingetragen und nach dem Verbrennungsprozess fallen aus 1 t Müll 241,4 kg trockene Schlacke an. Somit ergibt sich ein theoretischer Metallinhalt von 96,92 kg pro t trockener Schlacke, wenn in 1. Näherung die Metallgehalte in der Filterasche vernachlässigt werden. Im Verlauf der heute schon durchgeführten Schlackenaufbereitung werden im Mittel aus einer 1 t trockener Schlacke 69,8 kg Eisen und 7,9 kg NE-Metall (Summe 77,7 kg) über Magnet- und Wirbelstromtrennverfahren recycelt und dem Wertstoffkreislauf wieder zugeführt. In Relation zum Metalleintrag werden somit schon ca. 80% des eingetragenen Metalls wieder zurückgewonnen.

Durch die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung durchgeführten Schlackenanalysen ergibt sich, dass gemäß Abb. 9 in der Feinschlacke noch ca. 78,5 kg und in der Grobschlacke 29,7 kg enthalten sind, wenn nur die Metallinhalte von Eisen, Kupfer, Zink, Aluminium und Zinn (siehe Abb. 9: Berücksichtigte Elemente für die Metallabtrennung) berücksichtigt werden.

Da die Metalle in der Schlacke nicht alle metallisch vorliegen -wie z.B. Aluminium, dass zwar auch metallisch aber zum größten Teil oxidisch in Form von Al_2O_3 vorliegt -, können die Metalle unter realen Bedingungen nicht vollständig zurückgewonnen werden. Dennoch lässt sich ein Recyclingpotenzial dahin gehend abschätzen, dass bei einer zusätzlichen Metallgewinnung aus der Schlacke von 20% nahezu 100% des durchschnittlichen Metalleintrages zurückgewonnen werden können. Sollten mehr als 20% aus der Schlacke dem Wertstoffkreislauf zugeführt werden können, so würde sich eine Recyclingrate von größer 100% ergeben. Diese Tatsache ist darauf zurückzuführen, dass über die Schlacke auch Metalle in sehr fein verteilter Form potenziell zurückgewonnen werden können, die bei Untersuchungen zur Analyse des Metalleintrags nur bedingt zu erfassen sind. Allerdings sind zusätzliche Recyclingmaßnahmen unter der Prämisse zu bewerten, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion weiterhin uneingeschränkt gewährleistet sein muss.

6 Zusammenfassung

Es ist heute in modernen Gesellschaften zur Maxime gesellschaftlichen Handelns geworden ist, den eigenen Zivilisationsmüll so weit wie möglich nicht mehr zukünftigen Generationen zu überlassen sondern ihn selbst und zeitgleich unter anderem in Müllverbrennungsanlagen zu verwerten. Durch die rasante wirtschaftliche Entwicklung in China und die damit stark gestiegene Rohstoffnachfrage sind in den letzten 10 Jahren die Preise für viele Rohstoffe in einem bis dahin nicht gekanntem Maß angestiegen. Vor dem Hintergrund drastisch gestiegenen Metallpreise sind Recyclingprozesse unter Umständen wirtschaftlich zu betreiben, die in der Vergangenheit nicht wirtschaftlich betrieben werden konnten.

Unter Umständen sind heute Abfallstoffe, wie z.B. die mineralische Fraktion der MV-Schlacke hinsichtlich der Metallgewinnung interessant, was sie in der Vergangenheit nicht war. Unter dem Aspekt weitere Recyclingpotenziale für Metalle aus den MV-Schlacken abschätzen zu können, ist zu klären, wie die unterschiedlichen Kornfraktionen der mineralischen Fraktion hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung variieren und in welcher Form die Metalle in diesen Kornfraktionen vorliegen. Im Rahmen einer hier vorgestellten Untersuchung werden die metallischen Komponenten einer aufbereiteten MV-Schlacke in verschiedenen Korngrößenspektren analysiert und charakterisiert. Die einzelnen Fraktionen werden auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht, wobei die Verteilung der Elemente in Abhängigkeit von der Korngröße im Vordergrund steht. Die Ergebnisse zeigen, dass bestimmte Elemente in den kleinen Kornfraktionen deutlich stärker angereichert sind und mit zunehmender Korngröße die Gehalte geringer werden.

Wenn auch nicht alle Metalle aus der mineralischen Fraktion der MV-Schlacke zurückgewonnen werden können, so lässt sich dennoch ein Recyclingpotenzial abschätzen. Allerdings sind zusätzliche wirtschaftliche Recyclingmaßnahmen unter der Prämisse zu bewerten, dass die Verwertung der mineralischen Fraktion weiterhin uneingeschränkt gewährleistet sein muss.

7 Literatur

- [1] De. Meadows, Do. Meadows, E. Zahn, P. Milling; *Die Grenzen des Wachstums*, Hamburg, Rowohlt Verlag, 1973.
- [2] E.U. v. Weizsäcker, *Erdpolitik-Ökologische Realpolitik an der Schwelle zum Jahrhundert der Umwelt*, Darmstadt, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 1997.
- [3] European Commission, *Critical Raw Materials for the EU*, <http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/documents>, 2010.
- [4] R.Deike, „*Wie werden sich die globalen Rohstoffmärkte entwickeln?*“, *Giesserei*, vol. 97-12, pp. 72-80, 2010.
- [5] London Metals Exchange, www.LME.com.
- [6] *BGR Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien 2009*, www.bgr.bund.de
- [7] United States Geological Survey, www.usgs.gov;
- [8] British Geological Survey, www.bgs.ac.uk
- [9] R.Esser, „*Thermodynamische Aspekte der Abfallverwertung*“, *AbfallwirtschaftsJournal*, vol 4, pp.227-238, 1992.
- [10] Umweltbundesamt, www.umweltbundesamt.de
- [11] LfU (Hrsg.): *Restmüllzusammensetzung, Einflussfaktoren, Abhängigkeiten von lokalen abfallwirtschaftlichen Rahmenbedingungen (EFRE-Ziel-2-Gebiete in Bayern)*. Augsburg, 2009