



Rohstoffpotenzial von MVA-Rostaschen für Metallrückgewinnung und Karbonatisierung

Kerstin Pfandl · Gerhard Stockinger · Daniel Höllen · Roland Pomberger

Online publiziert: 23. Januar 2018

© Der/die Autor(en) 2018. Dieser Artikel ist eine Open-Access-Publikation.

Zusammenfassung Bei der Aufbereitung von Rostaschen aus Müllverbrennungsanlagen (MVA-Rostasche) fallen hochwertige mineralische und metallische Zwischenprodukte an. Die Montanuniversität Leoben forscht seit Jahren gemeinsam mit der Brantner Gruppe, welche eine Schlackenaufbereitungsanlage (Brantner Wet Slag Prozess) in Hohenruppersdorf betreibt, an neuen Verwertungsmethoden für diese Abfallströme.

Während im Projekt *AKRoSA II* die Aufkonzentration kritischer und potenziell kritischer Metalle im Fokus steht, war das Ziel des Research Studio Austria *CarboResources* die Karbonatisierung der mineralischen Fraktionen zur CO₂-Speicherung. Die entwickelte Aufbereitungsmethode zur NE-Metallrückgewinnung basiert auf konventionellen mechanischen Aufbereitungsverfahren (Siebung, Magnetscheidung, Wirbelstromscheidung) und sensorbasierten Technologien (RFA-Sortierung). Die innovative Methodik für die CO₂-Speicherung und -Verwertung besteht in der Erzeugung eines chemisch gefällten Kalziumkarbonats mittels entkoppelter Löse-, Fällungs- und Karbonatisierungsprozesse.

Die Korngrößenspezifischen Senken für kritische und potenziell kritische Rohstoffe in der Rostasche-Schwerfraktion 0–16 mm konnten spezifiziert sowie hochwertige NE-Konzentrate (Zink,

Messing, Edelstahl etc.) erzeugt werden. Zudem konnten Schad- und Störstoffe aus den mineralischen Zwischenprodukten weitgehend entfernt und Kalziumkarbonat für industrielle Anwendungen synthetisiert werden.

Raw material potential of municipal solid waste incineration ashes for metal recovery and mineral carbonation

Abstract Mineral processing of municipal solid waste incineration bottom ash yields high-value mineral and metallic intermediate products. Montanuniversität Leoben has been investigating recycling methods for these waste flows together with Brantner Group, a company running a slag treatment plant (Brantner Wet Slag Process) in Hohenruppersdorf, for several years.

Whereas the focus of the *AKRoSA II* project was on enrichment of critical and potentially critical metals, the aim of the Research Studio Austria *CarboResources* was mineral carbonation. The processing method developed for recovery of nonferrous metals is based on conventional mechanical processing (screening, magnetic separation, eddy current separation) and sensor-based sorting technologies (XRF sorting). The innovative methodology for carbon capture and utilisation is the production of chemically precipitated calcium carbonate by decoupled dissolution, precipitation and carbonation processes. The grain-size specific sinks for critical and potentially critical raw materials in the heavy fraction of MSWI bottom ash 0–16 mm could be specified and high-value nonferrous metal concentrates (zinc, brass, stainless steel...) could be produced. Additionally, contaminants from intermediate mineral products could largely be removed and calcium carbonate could be synthesised for industrial applications.

1 Einleitung

1.1 Aufkommen von MVA-Rostaschen in Österreich

In Österreich wurden im Jahr 2015 mehr als 40% (rd. 2,4 Mio. Tonnen) der Siedlungsabfälle einer thermischen Behandlung zugeführt, rd. 50% wurden stofflich verwertet und weniger als 10% mechanisch-biologisch behandelt. Für die thermische Behandlung von Siedlungsabfällen stehen insgesamt elf Anlagen mit einer Gesamtkapazität von rd. 2,5 Mio. Tonnen zur Verfügung. Es sind sieben Rostfeuerungs- und vier Wirbelschichtanlagen in Betrieb (Kapazitäten: rd. 1,8 und 0,8 Mio. Tonnen). 2015 fielen rd. 650.000 Tonnen Sekundärabfälle in den Verbrennungsanlagen an, davon rd. 531.500 Tonnen als Aschen und Schlacken (SN 31308, SN 31308 88) (BMLFUW 2017).

In den Wiener Müllverbrennungsanlagen Spittelau und Flötzersteig entstanden von 2010 bis 2014 nach der Umwelterklärung der Wien Energie GmbH 2015 (Wien Energie GmbH 2015) zwischen 202 und 243 kg Rostasche/t Anlageninput. Diese Angaben decken sich mit dem durchschnittlichen Wert für Mitteleuropa, der bei 200 kg/t liegt (Vehlow 2010). Unter Annahme einer maximalen Auslastung der sieben Rostfeuerungsanlagen fallen bei der Verbrennung von gemischtem Siedlungsabfall österreichweit jährlich zwischen 303.600 und 437.100 t MVA-Rostasche an.

1.2 Stoffliche Zusammensetzung von MVA-Rostaschen

Typische MVA-Rostaschen setzen sich, abhängig vom Anlageninput, zu 85–90 Massen-% aus mineralischen Bestandteilen, zu 1–5 Massen-% aus unverbrannten Rückständen und zu 7–10 Massen-% aus Eisen- und Nicht-eisenmetallen (Fe- und NE-Metallen) zusammen (Pretz und Rüßmann 2016; Gillner et al. 2011; Gisbertz et al. 2014).

Dipl.-Ing. K. Pfandl (✉) ·
 Ass.-Prof. Dipl.-Min. Dr. D. Höllen ·
 Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. R. Pomberger
 Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft,
 Montanuniversität Leoben,
 Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben,
 Österreich
kerstin.pfandl@unileoben.ac.at

G. Stockinger, MEng
 Brantner Environment Group GmbH,
 Dr.-Franz-Wilhelm-Straße 1, 3500 Krems
 an der Donau, Österreich

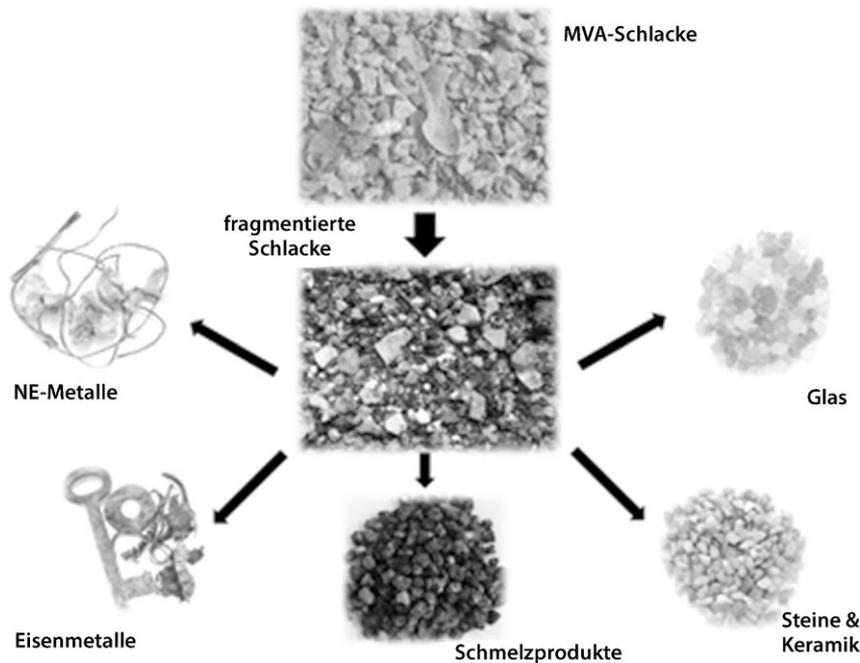


Abb. 1 Stoffgruppen einer MVA-Rostasche. (Dittrich et al. 2016; Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission)

Zu den mineralischen Bestandteilen zählen u. a. Glas, Steine, Keramik und andere Inertstoffe (Gisbertz et al. 2014; Bunge 2016). In den nicht verbrannten Rückständen finden sich unverbrannte, organische Anteile wie Papier, Leder, Kunststoffe oder Textilien wieder. Die Hauptbestandteile der metallischen Fraktion sind Eisen, Aluminium, Kupfer, Edelstahl und Zink in absteigender Reihenfolge (Bunge 2016). Generell liegt der Fe-Anteil zwischen 4–9 Massen-% und der NE-Anteil zwischen 1 und 3 Massen-% (Gisbertz et al. 2014). Während Bau- und Edelstähle eher grobstückig vorliegen, sind Aluminium, Messing und Kupfer in kleineren Stücken vorzufinden (Bunge 2016). Der Wassergehalt von Schlacken, die über einen Nassentschlacker ausgetragen (in Österreich üblich) werden, liegt bei etwa 20 % (Simon und Holm 2013).

1.3 Aufbereitungsverfahren für MVA-Rostaschen

Die metallischen Teile, welche die Hauptwertstoffe in MVA-Rostaschen darstellen, sind oft mit anderen Partikeln versintert und müssen für eine mechanische Trennung aufgeschlossen vorliegen. Zur Zerstörung dieser Agglomerate ist eine Zerkleinerung erforderlich. Stand der Technik ist hier der Einsatz von Brechern (z. B. Rotor-

schleuderbrechern) und Mühlen (z. B. Rotorschleudermühlen) (BHS-Sonthofen GmbH 2017). Eine Alternative stellt die elektrodynamische Fragmentierung dar (Dittrich et al. 2016), bei der die MVA-Rostasche von innen durch Starkstromimpulse entlang der Phasengrenzen zerlegt wird. Da die Trennenergie exakt entlang von Phasengrenzen aufgebracht wird, werden metallische und mineralische Bestandteile besser aufgeschlossen als bei traditionellen Zerkleinerungsverfahren (Dittrich et al. 2016). Nach der Zerkleinerung liegen die Stoffgruppen Eisenmetalle, NE-Metalle, Glas, Steine & Keramik, Glas und Schmelzprodukte aufgeschlossen vor und können in nachfolgenden Prozessen voneinander getrennt werden (Abb. 1).

Die Klassierung des zerkleinerten Materials erfolgt im Regelfall mit Sieben wie z. B. Stangensizern, Trommel- und Spannwellensieben. Durch die Siebung werden in der weiteren Aufbereitung störende Grobanteile abgetrennt und das Ausgangsmaterial in Korngrößenfraktionen gesplittet. Für die Abtrennung von Eisenmetallen werden standardmäßig Magnetscheider in unterschiedlichen Ausführungen (u. a. Überbandmagnete, Trommelmagnete) eingesetzt. Für die Abscheidung von NE-Metallen hat sich die Wirbelstromscheidung bewährt. Zusätzlich

können mithilfe von sensorgestützten Sortierern Edelstahl, Kupfer, Messing und weitere Metalle und Legierungen separiert werden. Die Erkennung der unterschiedlichen Metalle erfolgt über die Röntgenfluoreszenz-Technologie (RFA), Induktionsdetektoren und Farbzeilenkameras. Ferner sind Setzmaschinen anzuführen, die auf Basis der Dichtesortierung die MVA-Rostasche in eine Schwimm-, Leicht-, Schwer- und Schlammfraktion aufteilen. Dort werden die jeweiligen Stoffgruppen entsprechend ihrer Dichte angereichert.

1.4 Mineralogische Zusammensetzung von MVA-Rostaschen

Die Stoffgruppen Keramik & Steine, Glas, Fe- und NE-Metalle durchlaufen den Verbrennungsprozess nur mit geringfügigen Änderungen ihres Phasenbestandes. Während Glas definitionsgemäß ein nichtkristalliner Festkörper ist und die Stoffgruppe der Fe- und NE-Metalle überwiegend aus Legierungen besteht, finden sich in der Stoffgruppe Keramik & Steine viele Mineralphasen wie z. B. Quarz (SiO_2) und Feldspat ($(\text{Ca,Na,K})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$), die als Relikte den Verbrennungsprozess unbeschadet überstehen (Eggenberger et al. 2004). Die Stoffgruppe der Schmelzprodukte entsteht hingegen im Verbrennungsprozess durch partielle Aufschmelzung und nachfolgende glasige sowie kristalline Erstarrung. Die inhomogene Temperaturverteilung in der Anlage bewirkt zunächst die Entstehung zweier verschiedener glasiger Schmelzprodukte bei Temperaturen von 1500–1650 °C bzw. 1150–1400 °C (Eusden et al. 1999). Durch Entglasungsprozesse werden nachfolgend Minerale der Melilithreihe ($(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Al})[\text{Si}_2\text{O}_7]$) aus der Hochtemperaturglasphase sowie Fe-Spinelle ($\text{Fe}(\text{Fe,Al})_2\text{O}_4$) aus der Niedertemperaturglasphase ausgeschieden (Eusden et al. 1999), sodass der kristalline Anteil der erkalteten MVA-Rostasche ca. 50 % beträgt (Wei et al. 2011). Zudem kommt es durch die Eindampfung der im Abfall enthaltenen Porenwässer zur Kristallisation von Salzen wie Anhydrit (CaSO_4) sowie diversen Chloridphasen (Li et al. 2004). Calcit (CaCO_3) kann entweder im Abfall als solcher enthalten sein oder sich während des Verbrennungsprozesses bilden. Bei Temperaturen oberhalb von rund 800 °C kommt es zur Calcinierung, d. h. zur Zersetzung von Calcit in Branntkalk (CaO) und Kohlenstoffdi-

Tab. 1 Anforderungen an Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen beim Einsatz in ungebundenen und mit Bindemittel stabilisierten Trageschichten im Straßenbau. (BMLFUW 2017)

Parameter	Einheit	Grenzwert
<i>Gesamtgehalt</i>		
Pb	mg/kg TM	900
Cd	mg/kg TM	10
Cr	mg/kg TM	800
Ni	mg/kg TM	300
TOC	% TM	1
<i>Gehalt im Eluat</i>		
pH-Wert	–	Maximal 12,0
Sb	mg/kg TM	0,3
As	mg/kg TM	0,5
Pb	mg/kg TM	0,5
Cr gesamt	mg/kg TM	0,5
Cu	mg/kg TM	4
Mo	mg/kg TM	1
Ni	mg/kg TM	0,4
Chlorid (als Cl)	mg/kg TM	3000
Sulfat (als SO ₄)	mg/kg TM	5000

oxid (CO₂) (Stanmore und Gilot 2005). Bei der Nassentschlackung kommt es zur Hydratation des Branntkalks zu Portlandit (Ca(OH)₂), Hydrocalumit (Ca₂Al(OH)₆[Cl_{1-x}(OH)_x] · 3H₂O) und Friedel's Salz (Ca₂Al(OH)₆(Cl, OH) 2 H₂O) sowie zur Auswaschung leicht löslicher Salze (Inkaew et al. 2016).

Die für die Karbonatisierung relevanten Elemente Kalzium und Magnesium liegen somit in MVA-Rostaschen v.a. in der Glasphase, Mineralphasen der Melilith-Reihe sowie im Branntkalk oder Calcit vor (Höllen et al. 2016). Das kritische Metall Zink, welches im Restabfall in metallischer Form oder als Legierung auftritt, wird während des Verbrennungsprozesses teilweise aufgeschmolzen und in die verglaste Matrix der Rostasche eingeschlossen (Lechner et al. 1996). Weitere kritische Metalle treten in so geringen Konzentrationen auf, dass ihre mineralogische Bindungsform nur selten bestimmt werden konnte, da die Nachweisgrenze z.B. der Elektronenstrahlmikrosonde im Bereich von einigen 100 mg/kg liegt. Dennoch geben hydrogeochemische Modellierungen zur Auslaugung von Metallen aus Rostaschen (Dijkstra et al. 2006) Hinweise auf Mineralphasen, welche die Freisetzung dieser Metalle kontrollieren. Einige der vorgeschlagenen Phasen wie Ni(OH)₂ bilden sich vermutlich erst bei der Reaktion mit Wasser, während andere wie Willemitt (Zn₂SiO₄) möglicherweise bereits im Verbrennungsprozess entstehen. Eine Übersicht über die bei der Verwitterung von MVA-Rostaschen entstehenden Sekundärphasen findet sich in Piantone et al.

(2004). Dort wird auch die Bindungsform der kritischen Metalle Chrom als Bentorit ((Ca₆Cr₂(SO₄)₃(OH)₁₂ · 26H₂O) und Zink als Lishizenit (ZnFe₂(SO₄)₄), Descloizit ((Zn,Cu)PbVO₄(OH)), Tarbuttitt (Zn₂PO₄OH), Zinkit (ZnO) oder einem Zn-Cu-Karbonat (Cu₂Zn₄Al₂(OH) 16CO₃ · 4H₂O)) beschrieben.

2 Chemische Zusammensetzung von MVA-Rostaschen

MVA-Rostaschen bestehen hauptsächlich aus den chemischen Komponenten CaO und SiO₂ sowie geringeren Anteilen an Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, P₂O₅ und Cl. Diese Hauptkomponenten entsprechen denen mineralischer Baustoffe und bestimmen maßgeblich die bautechnische Eignung von MVA-Rostaschen. Daneben treten jedoch Schwermetalle in geringeren Konzentrationen auf, welche den Einsatz von MVA-Rostaschen aus umwelttechnischer Sicht einschränken. So sind z.B. im Bundesabfallwirtschaftsplan Grenzwerte für den Einsatz von MVA-Rostaschen beim Einsatz in ungebundenen und mit Bindemittel stabilisierten Trageschichten im Straßenbau festgelegt (BMLFUW 2017).

Einige der in Tab. 1 genannten sowie weitere Metalle wurden von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft als potenziell kritische (Chrom, Kobalt, Nickel, Vanadium, Zinn, Zink) und kritische Elemente (Mangan und Antimon) definiert (BM-VIT 2017). Die Rückgewinnung dieser Metalle und die bautechnische Nutzung der entmetallisierten MVA-Rostasche

stellt somit in ökonomischer und ökologischer Hinsicht ein erstrebenswertes Ziel dar.

In Tab. 2 sind die Mittelwerte (MW) der chemischen Zusammensetzung von MVA-Rostaschen der Österreichischen Müllverbrennungsanlagen Spittelau, Flötzersteig, Dürnrohr und Arnoldstein sowie Daten aus der internationalen Fachliteratur zusammengefasst. Aufgrund der inhomogenen Abfallzusammensetzung, unterschiedlicher Probenahmen und abhängig von den Verbrennungstechnologien ergeben sich kaum vorhersehbare Schwankungen. Die Maximalwerte liegen i.d.R. um den Faktor 2–10 höher als die Minimalwerte. Für einzelne Schwermetalle übersteigen sie die Minima um den Faktor 35–70 (Winter et al. 2005).

2.1 MVA-Rostaschen in Forschungsprojekten an der Montanuniversität Leoben und bei der Brantner Gruppe

Die Montanuniversität Leoben und die Brantner Gruppe beschäftigen sich seit mehreren Jahren intensiv mit der Verwertung von MVA-Rostaschen, wobei sich die Brantner Gruppe mit der nassmechanischen Aufbereitung (Brantner Wet Slag Prozess, BWS) und die Montanuniversität Leoben mit der Verwertung der dort entstehenden Teilfraktionen (Abb. 2) auseinandersetzt.

Beim BWS-Prozess in Hohenruppersdorf wird die MVA-Rostasche zunächst gesiebt, um störende Langteile abzuscheiden (Siebschnitt 50 mm). Die magnetischen Bestandteile des Über-

Tab. 2 Chemische Zusammensetzung (Gesamtgehalte) MVA-Rostaschen in Österreich (Winter et al. 2005) und weltweit (Pan et al. 2008; Inkaew et al. 2016)

		MVA-Spittelau	MVA-Flötzersteig	AVN Dürnrohr	KRV Arnoldstein	Taiwan (Pan et al. 2008)	Japan (Inkaew et al. 2016)
		MW	MW	MW	MW		
Glühverlust	mg/kg TS	20.617	31.095	23.000	k. A.	k. A.	4500
Ag	mg/kg TS	29	40	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Al	mg/kg TS	51.787	75.000	k. A.	k. A.	6671	64.641
Al-Metall	mg/kg TS	20.000	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
As	mg/kg TS	13	10	2,47	5,8	k. A.	k. A.
B	mg/kg TS	111	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Ba	mg/kg TS	1366	2038	117	k. A.	k. A.	1464
Cd	mg/kg TS	10	8	12,2	5,4	k. A.	101
Ca	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	359.929	318.786
Co	mg/kg TS	38	51	16	k. A.	k. A.	k. A.
Cr	mg/kg TS	314	350	218	k. A.	1232	446
Cu	mg/kg TS	1982	1842	665	k. A.	12.061	1101
Fe	mg/kg TS	56.483	30.000	k. A.	k. A.	61.880	31.290
Hg	mg/kg TS	1	2,3	0,39	<0,6	k. A.	k. A.
K	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	14.770	7053
Mg	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	13.560	18.600
Mn	mg/kg TS	642	700	k. A.	k. A.	k. A.	775
Na	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	93.929	15.506
Ni	mg/kg TS	257	329	125	k. A.	1257	94
P	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	13.928	16.155
Pb	mg/kg TS	1336	1954	1013	926	19.586	443
Sb	mg/kg TS	39	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Si	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	62.720	105.653
Sn	mg/kg TS	128	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Ti	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	14.160	13.020
V	mg/kg TS	30	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
Zn	mg/kg TS	2385	3843	3273	k. A.	20.889	3856
Br	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	600	k. A.
Cl	mg/kg TS	3000	5343	k. A.	k. A.	32.400	23.200
F	mg/kg TS	680	892	k. A.	k. A.	k. A.	400
SO ₄	mg/kg TS	55.435	50.490	k. A.	k. A.	14.917	13.800
Corg	mg/kg TS	13.925	21.618	28.000	k. A.	k. A.	k. A.
ΣKW	mg/kg TS	80	<10	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
PAK	µg/kg TS	30	11	460	66	k. A.	k. A.
PCB	µg/kg TS	<600	<600	13	0,39	k. A.	k. A.
PCDD/F	µgTEQ/kg TS	0,005	0,005	0,056	0,0029	k. A.	k. A.

fett kritische und potenziell kritische Metalle
kursiv Ca und Mg als Wertelemente für die Karbonatisierung
MW Mittelwert, *k. A.* keine Angabe

und Unterlaufs werden mit Magnetscheidern abgetrennt. Das Material <50 mm passiert eine Setzmaschine, welche das Kernaggregat der Anlage ist und vier Fraktionen produziert: Schwimmfraktion (Kunststoffe, Papier, Textilien etc.), Schwerfraktion (Buntmetalle, Edelstahl, Edelmetall etc.), Leichtfraktion (Mineralik, Aluminium etc.) und Schlamm. Aus der Leichtfraktion werden mit einem NE-Abscheider (mit vorgeschaltetem Fe-Abscheider) ein Aluminium- und ein Nichteisen-

konzentrat erzeugt. Die Fraktionen „magnetische Schlacke“ und „Schlacke“ wie auch der „Schlamm“ aus dem Setzprozess werden derzeit deponiert. „Schwere Metalle“ von 0,02–2 mm werden mit einer speziellen Feinschlackenaufbereitungsanlage (FSTP) abgetrennt (Stockinger 2016).

Das von der FFG geförderte Projekt *AKRosA II* (Aufbereitung von Kritischen Rohstoffen aus speziellen Abfallströmen) verfolgt das Ziel, die kritischen und potenziell kritischen Me-

talle in der Schwerfraktion aus dem BWS-Prozess durch mechanische Aufbereitungsschritte aufzukonzentrieren und metallurgisch aufzuarbeiten. Die mechanische Aufbereitung erfolgte in Zusammenarbeit mit der Fa. IFE Aufbereitungstechnik GmbH. Die Versuche mit den sensorbasierten Sortiermaschinen wurden von der Fa. BT-Wolfgang Binder GmbH durchgeführt.

Im Rahmen des ebenfalls von der FFG geförderten Research Studio Austria *CarboResources* (Karbonatisierung

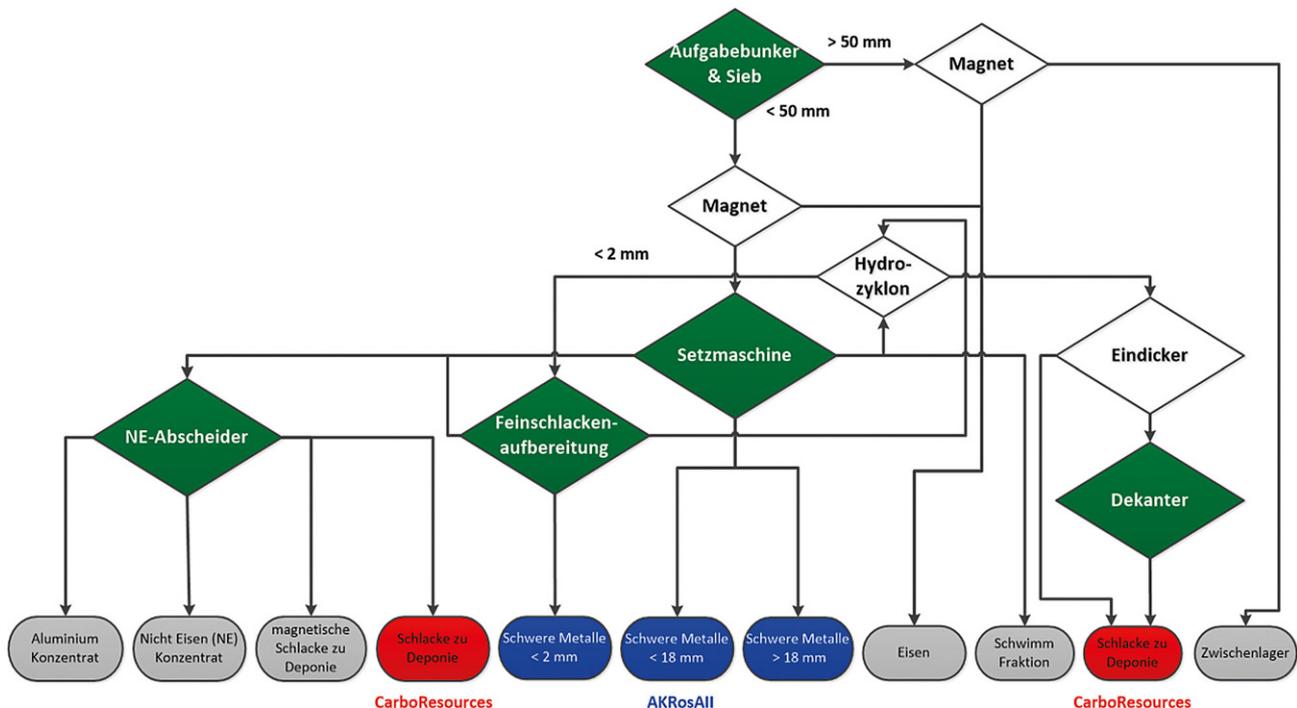


Abb. 2 Brantner Wet Slag Prozess (BWS) – überarbeitet. (Stockinger 2016)

mineralischer Rohstoffe zur Erzeugung von Wertstofffraktionen) wurde hingegen die Verwertung der entmetallisierten Schlackefractionen mittels Karbonatisierung untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Überblick

Die dargestellten Arbeiten umfassen die weitere Behandlung von zwei Fraktionen aus dem BWS-Prozess der MVA-Rostascheaufbereitung der Brantner Gruppe Im Rahmen des Projekts *AKRosA II* wurde die Schwerfraktion (= „Schwere Metalle“) aus der Setzmaschine mechanisch aufbereitet (die pyrometallurgische Aufarbeitung wird in diesem Betrag nicht diskutiert), um kritische Metalle anzureichern, während im Rahmen des Projekts *CarboResources* die entmetallisierte Leichtfraktion (= „Schlacke zu Deponie“) chemisch behandelt wurde, um CO_2 zu binden und Kalziumkarbonat als Füllstoff für industrielle Anwendungen zu erzeugen (vgl. Abb. 2 und 3).

3.2 Karbonatisierung der entmetallisierten Rostasche

3.2.1 Probenahme und Materialcharakterisierung

Für die Versuche zur Karbonatisierung der entmetallisierten MVA-Rostasche wurden zunächst eine gealterte ($0,5\text{--}1\text{ a}$, $12\text{ mm} < d < 55\text{ mm}$, Probe CR 27) und eine frische ($0,1\text{ mm} < d < 40\text{ mm}$; Probe CR 28) entmetallisierte MVA-Rostasche beprobt, anschließend zwei Teilfraktionen der frischen MVA-Rostasche (beide gemeinsam als „Schlacke zu Deponie“ in Abb. 2 links bezeichnet) („schaumige Schlacke“ Probe CR 29; „glasige Schlacke“, Probe CR 30, links in Abb. 2) sowie der Schlackenschlamm ($0 < d < 0,1\text{ mm}$, Probe CR 31, „Schlacke zu Deponie“ rechts in Abb. 2). Die Probenmassen lagen zwischen 6 und 15 kg. Die Probe CR 31 wurde bei 65°C über 40 h getrocknet.

Zur Aufbereitung der Proben für die nachfolgenden Versuche wurden diese mittels Backenbrecher (Fritsch Pulverisette 1, Typ 01703, $d = 8\text{ mm}$) grob zerkleinert, wobei magnetische Teile per Handmagnet entfernt wurden. Nach einer Probenverjüngung durch einen Riffelteiler wurde die Probe mittels Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 5, Typ 05202, $t = 12\text{ min}$) feinerzkleinert.

Anschließend wurden die Proben doppelt gesiebt ($d_1 = 125\ \mu\text{m}$; $d_2 = 1000\ \mu\text{m}$) und die mittlere Siebfraction nachvermahlen, bis die Ausbeute der Fraction $63\text{--}125\ \mu\text{m}$, die für nachfolgende Versuche verwendet wurde, $78\text{--}89\%$ Masse-% betrug.

Als alternatives Verfahren wurde die Elektrodynamische Fragmentierung (Fraunhofer Institut für Bauphysik, Elektrodenabstand 30 mm , 50 Pulse, $f = 5\text{ Hz}$, $U = 180\text{ kV}$) erfolgreich getestet. Abb. 4 zeigt die fragmentierte MVA-Rostasche (CR 30).

Die Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) aus der Schmelztablette nach DIN EN ISO 12677 auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht (Tab. 3). Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung der Spurenelemente nach einem Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656 (2002) mittels ICP-MS (Agilent 7500 ce) in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2 (2005). Der Gehalt an anorganisch und organisch gebundenem Kohlenstoff wurde nach ÖNORM EN 13137 (2001) bestimmt, der Aschegehalt nach DIN 51719 (1997).

Die Gehalte der chemischen Hauptkomponenten, aber auch der meisten Schwermetalle liegen im Bereich der in der Literatur aufgeführten Werte (Tab. 2). Ein Vergleich zwischen den einzelnen Fraktionen zeigt, dass



Abb. 3 Prozessschemata der Projekte AKRosAll und CarboResources

sich Calcium im Schlamm anreichert, aber bereits in karbonatisierter Form vorliegt. Aus dem Gehalt an anorganischem Kohlenstoff lässt sich ein CaCO_3 -Gehalt von 17 Masse-% berechnen. Daher wurde diese Fraktion nicht für eine Karbonatisierung ausgewählt. Die verglaste Schlacke (CR 30) ist im Vergleich zur keramik- und glasreichen Schwimmfraktion (CR 29) mit den Metallen Fe, Cr, Mn, Zn und Cu angereichert, sodass diese Fraktion für Karbonatisierungsversuche ausgewählt wurde, um auf hydrometallurgischem

Weg ein Metallkonzentrat als Nebenprodukt zu erzeugen.

Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Polarisationsmikroskopie (Axio Scope A1), Raman-Spektroskopie (Jobin Yvon (Horiba) LabRAM, $\lambda = 532 \text{ nm}$), Röntgendiffraktometrie (Bruker D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) und Elektronenmikrosonde (Jeol JXA 8200 Superprobe) bestimmt. Diese Verfahrenskombination lieferte den in Tab. 4 dargestellten Phasenbestand.

Die untersuchten MVA-Rostasche-fraktionen bestehen aus einer glasigen



Abb. 4 MVA-Rostasche nach der elektrodynamischen Fragmentierung

Matrix, aus der kristalline Phasen, v.a. Ca-reicher Melilith (24% Ca), auskristallisiert sind. Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Matrix und des Meliliths zeigt, dass Ca und Mg bevorzugt in die kristalline Phase eingebaut werden, während K und Fe in der Glasphase verbleiben. Aufbauend auf den Ergebnissen der chemischen und mineralogischen Analysen wurde die Probe CR 30 für die nachfolgenden Versuche ausgewählt.

3.2.2 Löseprozess

50 g der Probe CR 30 ($63 \mu\text{m} < d < 125 \mu\text{m}$) wurden in 600 mL 8%iger HCl für 180 min bei 90°C gelöst. Anschließend wurde der Lösungsrückstand durch Filtration ($0,45 \mu\text{m}$) von der Lösung getrennt. Der Rückstand wurde mit destilliertem Wasser gespült, um Säurereste zu entfernen. Das Filtrat wurde in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2 (2005) mittels ICP-MS (Agilent 7500 ce) auf seine chemische Zusammensetzung untersucht. Der Lösungsrückstand wurde für 24 h bei 105°C getrocknet und vom Filter entfernt. Durch Einbettung in Epoxyharz wurde ein Anschliff für die nachfolgenden Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde hergestellt. Eine Teilprobe wurde aufgemahlen und mittels Röntgendiffraktometrie (Bruker D8 Advance, $\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) mineralogisch untersucht, während eine weitere Teilprobe nach einem Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656 (2002) mittels ICP-MS chemisch untersucht wurde.

3.2.3 Fällungsprozess

Das stark saure Filtrat des Löseversuches wurde durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 9 gebracht, wodurch sich ein Niederschlag bilde-

Tab. 3 Chemische Zusammensetzung der für die Karbonatisierung untersuchten MVA-Rostaschefraktionen

		CR27	CR28	CR29	CR30	CR31
Glühverlust	mg/kg TS	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	147.600
Aschegehalt	%	95,25	94,23	95,34	97,91	k. A.
Ag	mg/kg TS	<50	<50	<50	<50	<10
Al	mg/kg TS	61.703	47.970	65.875	57.526	39.896
As	mg/kg TS	26	36	36	29	22
Au	Mg/kg TS	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<2,5
Ba	mg/kg TS	1753	1697	1104	1669	2033
Be	mg/kg TS	<25	<25	<25	<25	<5,0
<i>Ca</i>	<i>mg/kg TS</i>	<i>128.043</i>	<i>160.400</i>	<i>133.486</i>	<i>148.500</i>	<i>261.807</i>
Cd	mg/kg TS	2,6	3,6	<2,5	<2,5	9,4
Ce	mg/kg TS	45	41	45	39	16
Co	mg/kg TS	42	37	33	34	26
Cr	mg/kg TS	738	814	584	1368	751
Cu	mg/kg TS	2830	2510	1090	2880	1600
Fe	mg/kg TS	91.252	52.234	42.196	98.196	26.117
Ga	mg/kg TS	110	110	82	100	49
In	mg/kg TS	<0,25	0,27	<0,25	0,27	0,57
K	mg/kg TS	10.032	9061	12.488	6721	6373
La	mg/kg TS	18	15	18	15	9,4
Li	mg/kg TS	40	23	37	21	20
<i>Mg</i>	<i>mg/kg TS</i>	<i>18.450</i>	<i>21.906</i>	<i>22.212</i>	<i>22.224</i>	<i>23.790</i>
Mn	mg/kg TS	1468	1471	991	2065	1243
Mo	mg/kg TS	22	63	22	83	22
Na	mg/kg TS	21.338	29.062	20.604	21.034	12.732
Nb	mg/kg TS	12	9,7	16	10	7,0
Nd	mg/kg TS	<25	<25	<25	<25	6,9
Ni	mg/kg TS	160	130	140	130	120
P	mg/kg TS	2673	4281	3778	3272	5234
Pb	mg/kg TS	570	950	200	310	1070
Pd	mg/kg TS	<13	<13	<13	<13	<2,5
Pt	mg/kg TS	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
Rb	mg/kg TS	49	33	63	28	16
Sb	mg/kg TS	73	100	71	52	240
Se	mg/kg TS	2,2	2,4	2,2	2,7	<2,5
Si	mg/kg TS	212.548	214.396	231.541	192.752	90.678
Sn	mg/kg TS	75	86	54	77	110
Sr	mg/kg TS	390	340	280	340	410
Ta	mg/kg TS	1,9	2,6	2,6	1,2	<0,25
Ti	mg/kg TS	5994	6198	10.128	6426	7170
Tl	mg/kg TS	<1,3	<1,3	<1,3	<1,3	<0,25
U	mg/kg TS	2,3	2,1	2,6	2,0	2,1
V	mg/kg TS	67	53	67	55	35
W	mg/kg TS	100	120	120	61	30
Zn	mg/kg TS	1810	2290	1160	1650	4060
Zr	mg/kg TS	270	180	210	210	68
S	mg/kg TS	4780	7528	4640	4400	28.800
TIC	mg/kg TS	<5000	5000	<5000	<5000	20.000
TOC	mg/kg TS	11.000	10.000	11.000	7000	33.000

fett kritische und potenziell kritische Metalle
kursiv Ca und Mg als Werteelemente für die Karbonatisierung
k. A. keine Angabe

Tab. 4 Mineralogische Zusammensetzung der für die Karbonatisierung untersuchten MVA-Rostaschefractionen

Mineral	Formel	CR27	CR28	CR29	CR30	CR31
Quarz	SiO ₂	+++	+++	+++	+++	++
Melilith	(Ca,Na)₂(Mg,Al)(Si₂O₇)	+++	++	++	+++	+
Plagioklas	(Ca,Na)(Al,Si) ₂ Si ₂ O ₈	+	+	++	+	+
Biotit	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,F) ₂	+	+	–	–	–
Muskovit	KAl ₂ [(OH,F) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	–	–	–	–	+
Wollastonit	CaSiO ₃	+	+	–	+	–
Diopsid	CaMg[Si ₂ O ₆]	+	+	–	+	–
Fayalit	Fe ₂ SiO ₄	+	–	–	–	–
Larnit	β-Ca₂SiO₄	–	+	–	–	–
Aluminiumhydroxisulfat	Al ₄ SO ₄ (OH) ₁₀ • H ₂ O	+	–	–	–	–
Ilmenit	FeTiO ₃	–	–	+	–	–
Magnesioferrit	FeMg ₂ O ₄	+	–	–	–	–
Magnetit	Fe ₃ O ₄	–	–	–	+	–
Hämatit	Fe ₂ O ₃	–	+	+	–	+
Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe ³⁺) ₂ O ₅	–	–	–	–	+
Mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	–	+	–	–	–
Calcit	CaCO ₃	–	++	+	+	+++
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	–	–	+	–	–
Portlandit	Ca(OH)₂	–	–	–	–	++
lowait	Mg ₄ Fe ³⁺ (OH) ₈ OCl • 3(H ₂ O)	–	–	–	–	+
Idait	Cu ₃ FeS ₂	–	–	–	+	–
Eisen	Fe	+	+	+	+	k. A.
Aluminium	Al	+	+	+	+	k. A.
Kupfer	Cu	+	+	+	+	k. A.
Glas	–	+++	+++	+++	+++	k. A.

+++ hoher Gehalt
 ++ mittlerer Gehalt
 + geringer Gehalt
 – nicht vorhanden
fett für die Karbonatisierung geeignete Phasen
 k. A. keine Angabe

te, der durch Filtration (0,45 µm) abgetrennt wurde. Ebenso wie bei den Produkten des Löseprozesses wurden auch die beiden Produkte des Fällungsprozesses chemisch bzw. chemisch und mineralogisch untersucht.

3.2.4 Karbonatisierung

Nach der Abtrennung des Niederschlags des Fällungsprozesses wurde CO₂ mit einer Flussrate von 0,11 L/s in das Filtrat eingeleitet, wobei der pH-Wert durch gleichzeitige Zugabe von NH₃ konstant gehalten wurde. Die Zugabe von CO₂ und NH₃ wurde beendet, sobald die Karbonatisierung abgeschlossen war. Dieser Punkt wurde aus der Titrationskurve ermittelt, welche zu diesem Zeitpunkt einen stärkeren Verbrauch von NH₃ anzeigte, da nach Abschluss der Karbonatisierung CO₂ in der Lösung verblieb und somit eine Versauerung bewirkte. Ebenso wie beim Löse- und beim Fällungsversuch

wurden auch beim Karbonatisierungsversuch beide Produkte, Karbonat und überstehende Lösung, mittels Filtration voneinander getrennt. Die Filterkuchen wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und für 24 h bei 40 °C getrocknet. Anschließend wurde der anorganische Kohlenstoffgehalt nach ÖNORM 13137 (2001) und der CaCO₃-Gehalt nach DIN EN ISO 3262-1 bestimmt. Ebenso wurden mineralogische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikrosonde durchgeführt und die chemische Zusammensetzung wie im Fall der anderen Feststoffe bestimmt.

3.3 Aufbereitung der Fraktion „Schwere Metalle“

3.3.1 Probenahme und Materialcharakterisierung

Für die Auswahl des Abfallstroms zur Rückgewinnung kritischer und poten-

ziell kritischer Metalle wurden die Outputströme „Schwere Metalle“, „Schlacke zu Deponie“ aus dem Dekanter, „Magnetische Schlacke zu Deponie“ und „Schlacke zu Deponie“ aus der NE-Abscheidung (vgl. Abb. 2) aus dem BWS Prozess in Anlehnung an die ÖNORM S 2127 (2011) beprobt und ein ICP-MS-Screening (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, Agilent 7500 ce) in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2 (2005) durchgeführt (vgl. Abschn. 2.3.3). Die Ergebnisse zeigten, dass die Schwerfraktion das größte Potenzial an kritischen und potenziell kritischen Rostoffen beinhaltet. Für die Aufbereitungsversuche in den Technika der Projektpartner IFE Aufbereitungstechnik GmbH und der Fa. BT-Wolfgang Binder GmbH wurden rd. 500 kg der Schwerfraktion 0–50 mm (Ausgangsmaterial) von der Brantner Gruppe zur Verfügung gestellt.

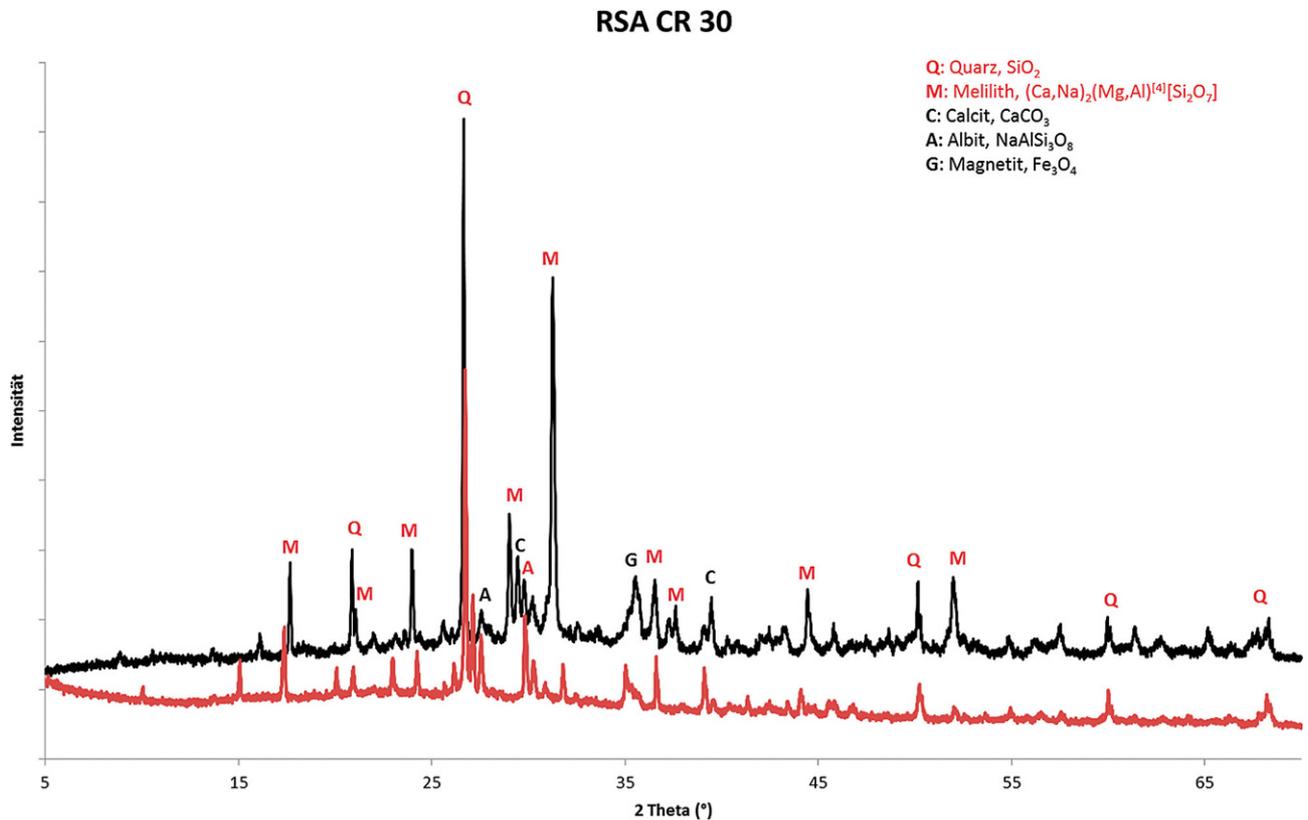


Abb. 5 Röntgendiffraktogramm der eingesetzten MVA-Rostaschefraktion (schwarz) und ihres Lösungsrückstandes (rot)

3.3.2 Siebung & Fe/NE-Scheidung

Die Siebung dient einerseits als Vorbereitung für die nachgeschalteten Versuche (sensorgestützte Sortierung) und andererseits zur Überprüfung der These, dass die Senken kritischer Rohstoffe korngößenabhängig sind. Das Grobkorn >20 mm der Schwerfraktion 0–50 mm wurde mithilfe eines Linear-schwingsiebs Type SM 800 × 2450FV abgetrennt. Mit einem Sizer Type SZ 500F, mit fünf untereinander angeordneten Siebbelägen, wurden sechs Kornfraktionen (0–1 mm, 1–3,15 mm, 3,15–6 mm, 6,3–10 mm, 10–16 mm und 16–20 mm) erzeugt. Im Anschluss an die Siebung wurden die Fe- und NE-Metalle sowie die nichtmetallische Fraktion mit einer kombinierten Einheit aus einem Magnetscheider Type IN-PXS 650 × 500/36 und einem Wirbelstromscheider Type HPG 500 × 650/13 aus den Korngrößenfraktionen 6,3–10 mm und 10–16 mm abgeschieden, um die Frage zu beantworten, welche der ausgewählten Elemente (Zink, Nickel, Zinn, Mangan, Chrom) sich in der Fe-, NE- und Restfraktion aufkonzentrieren.

3.3.3 Chemische Analysen der Fraktionen aus der Siebung und Fe/NE-Scheidung

Die chemischen Analysen der Outputströme aus Siebung und Magnet- bzw. Wirbelstromscheidung wurden von der Arbeitsgruppe Umweltanalytik am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Die Analysen der Fraktionen aus der Siebung (Korngrößenfraktionen 0–1 mm, 1–3,15 mm, 3,15–6 mm, 6,3–10 mm, 10–16 mm) und der Fe/NE-Scheidung (Fe-Fraktion, NE-Fraktion und Restfraktion der Korngrößenfraktionen 6,3–10 mm und 10–16 mm) wurden nach entsprechender Probenaufbereitung (u. a. Scheibenschwingmühle) gemäß ÖNORM EN 13657 (2002) aufgeschlossen und die Aufschlusslösungen anschließend mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Agilent 7500 ce) in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2 (2005) gemessen. Zudem wurde der Trockenrückstand gravimetrisch nach ÖNORM EN 14346 (2007) – Verfah-

ren A bestimmt. Der Fokus liegt auf den Fraktionen <16 mm. Zu den Fraktionen >16 mm liegen derzeit keine chemischen Analysen vor.

3.3.4 Sensorbasierte Sortierung

Die NE-Fractionen (6,3–10 mm und 10–16 mm) wurden zur Separierung von Zink, Messing, Kupfer (Cu/Zn), Edelstahl (Fe, Cr/Fe, Ni/Fe Legierungen) und Edelmetallen (Au, Ag) zum Projektpartner BT-Wolfgang Binder GmbH (Redwave) geschickt.

Dort wurden Versuche mit einem Sortierer durchgeführt, der auf Basis der RFA-Technologie (Röntgenfluoreszenz) arbeitet. Die Detektion erfolgte über Silicium-Driftdetektoren (SDD), um höchstmögliche Energieauflösung und Detektionseffizienz zu erreichen. Die Tests wurden ohne spezielle Vorbehandlung der NE-Fractionen (Oberflächenabreinigung) durchgeführt. Für die NE-Fraktion 6,3–10 mm kam ein Bandsortierer zum Einsatz. Die Fraktion 10–16 mm wurde im ersten Durchlauf mit dem Band- und in einem zweiten Versuch mit dem Rutschensortierer sortiert.

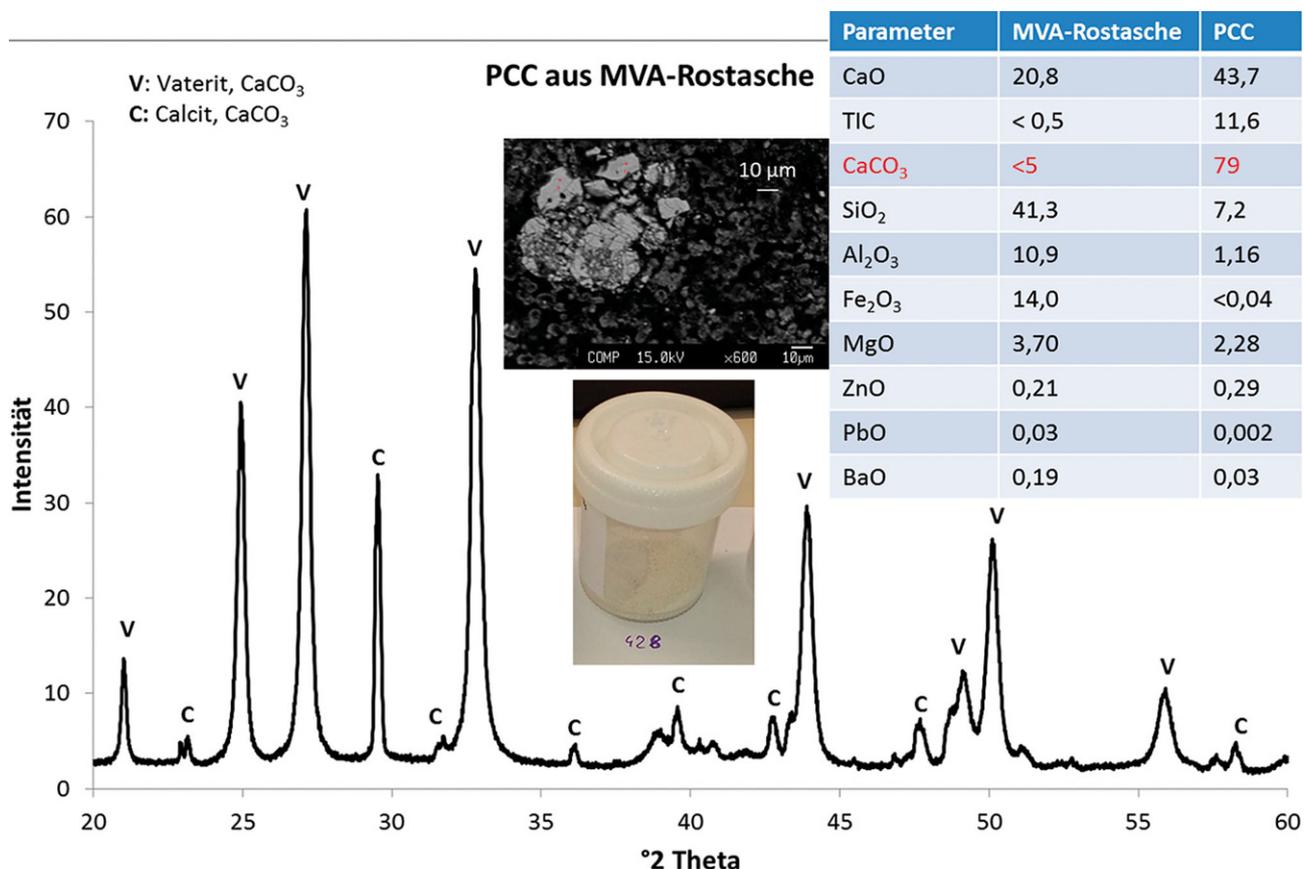


Abb. 6 Röntgendiffraktogramm, elektronenmikroskopische Aufnahme, Foto und chemische Zusammensetzung des aus einer MVA-Rostasche erzeugten Kalziumkarbonats sowie die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zum Vergleich (in Masse-%)

Da die Methode der sensorbasierten RFA-Sortierung derzeit auf >6 mm begrenzt ist und die Mindestgehalte des auszusortierenden Merkmals im Prozentbereich liegen müssen, wurden die Fraktionen 0–6 mm keiner Sortierung unterzogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Karbonatisierung der entmetallisierten MVA-Rostasche

4.1.1 Löseprozess

Bei der Auflösung der MVA-Rostasche in 8%iger HCl kam es zu einer inkongruenten Auflösung des Meliliths, während sich Quarz passiv im Lösungsrückstand anreicherte (Abb. 5). Die Gesamtmenge des Feststoffes blieb im Versuch mit 50 g konstant. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es zu einer hydraulischen Reaktion, d.h. zur Bildung von Hydratphasen unter Aufnahme von Wasser kam. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass die Filtration extrem langsam ablief und sich

ein gelartiger Filterkuchen bildete, der einen Glühverlust von 35 Masse-% aufwies. Die chemische Analyse (57 % SiO₂; 12 % CaO; 12 % Fe₂O₃; 10 % Al₂O₃) zeigt in Verbindung mit der mineralogischen Analyse (Abb. 6), dass der Rückstand des Löseprozesses neben relictischem Quarz aus einem amorphen Ca-Fe-Al-Silikat-Hydrat besteht.

Durch den Löseprozess wurde das v.a. im Melilith und in den Glasphasen gebundene Calcium aus der MVA-Rostasche extrahiert, während sich Silizium im Rückstand angereichert hat. Das wässrige Extrakt weist eine Ca-Konzentration von 11 g/L auf, ist jedoch durch eine fast ebenso hohe Fe-Konzentration (10 g/L) sowie signifikante Konzentrationen an Al (3,6 g/L), Mg (1,2 g/L) und Na (1,2 g/L) gekennzeichnet. Die umweltrelevanten Schwermetalle Cu (130 mg/L), Pb (21 mg/L) und Zn (180 mg/L) werden ebenfalls teilweise extrahiert, was damit übereinstimmt, dass ihre Konzentrationen im Lösungsrückstand (Cu 1690 mg/kg; Pb 74 mg/kg; Zn 120 mg/kg) geringer sind als im Ausgangsmaterial (Cu

2880 mg/kg, Pb 310 mg/kg; Zn 1650 mg/kg).

4.1.2 Fällungsprozess

Durch die Zugabe von NH₃ zum Filtrat des Löseprozesses und den dadurch bewirkten Anstieg des pH-Werts auf 9 kam es zur Ausfällung eines eisenreichen Niederschlags, dessen weitere chemische Hauptkomponenten SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, NH₄ und Cl sind. Mineralogische Analysen zeigen, dass Salmiak (NH₄Cl) die einzige kristalline Phase in diesem Nebenprodukt darstellt, sodass alle übrigen Komponenten in Form amorpher Phasen vorliegen. Eisen, welches zuvor noch in einer Konzentration von 10 g/L vorhanden war, ist nach dem Fällungsprozess nur noch in Spuren (2 mg/L) nachweisbar. Ähnliches gilt für Al (4 mg/L) und Mg (56 mg/L) sowie das umweltrelevante Schwermetall Pb (<1 mg/L). Dagegen bleiben Cu (106 mg/L) und Zn (84 mg/L) gemeinsam mit dem Wertmetall Ca (9,4 g/L) überwiegend in Lösung.

Masse Schwermetalle 0 - 16 mm trocken ~ 230 kg

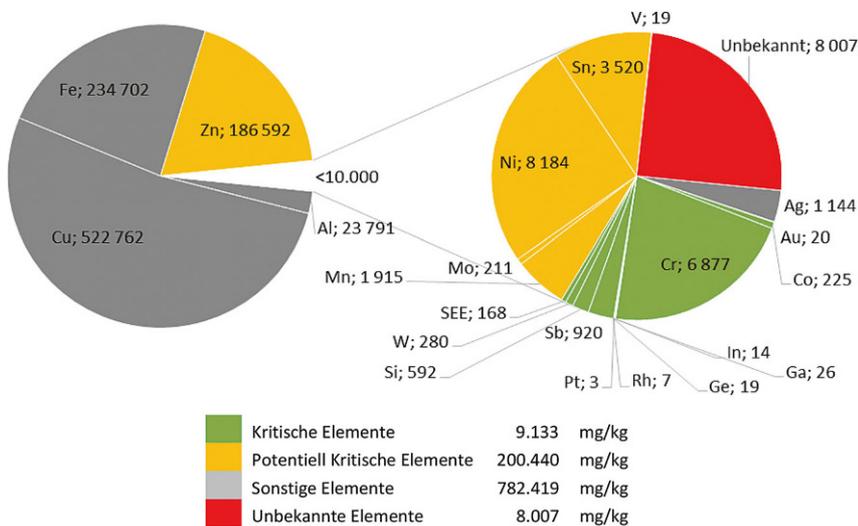


Abb. 7 Chemische Zusammensetzung Schwerfraktion 0–16 mm in mg/kg – Einteilung kritischer und potenziell kritischer Elemente nach BMVIT (2015)

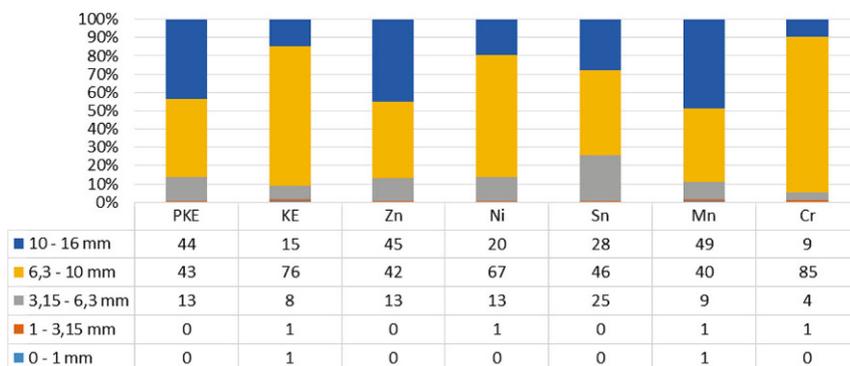


Abb. 8 Korngrößen-spezifische Verteilung KE & PKE in Massen-%

4.1.3 Karbonatisierungsprozess

Durch Injektion von CO₂ in das Filtrat des Fällungsprozesses wurden 9,8 g eines chemisch gefällten Kalziumkarbonats (precipitated calcium carbonate, PCC) erzeugt (Abb. 6). Dieses ist überwiegend in der metastabilen Vaterit-Modifikation auskristallisiert und weist einen Reinheitsgrad von 79% auf. Dieser liegt unter den für die Papierindustrie geforderten 98%, sodass nur eine niederwertige Verwertung möglich ist. Die verbleibende Restlösung enthält kaum noch gelöstes Ca (27 mg/L) und besteht überwiegend aus gelöstem K (230 mg/L) und Na (880 mg/L). Unter den Schwermetallen verbleibt vor allem Kupfer (65 mg/L) in Lösung, während Zn (3 mg/L) mit dem Vaterit mitgefällt wird (2310 mg/kg). Aus Sicht der CO₂-

Speicherung sind rund 4 g CO₂ in 50 g MVA-Rostasche gespeichert.

4.2 Aufbereitung der Fraktion „Schwere Metalle“

4.2.1 Chemische Zusammensetzung der Schwerfraktion 0–16 mm

Die chemischen Analysen der Korngrößenfraktionen 0–1 mm, 1–3,15 mm, 3,15–6,3 mm, 6,3–10 mm und 10–16 mm zeigen, dass die Schwerfraktion 0–16 mm (SF 0–16 mm) 200.440 mg/kg potenziell kritische Elemente und 9133 mg/kg kritische Elemente enthält. Zur Kategorie „sonstige Elemente“ zählen die Wertmetalle Kupfer, Eisen, Aluminium, Silber und Gold. Auf sie entfallen 782.419 mg/kg. 8007 mg/kg sind Elemente, die nicht Teil des ausgewählten

Parameterumfangs waren bzw. unter den jeweiligen Bestimmungsgrenzen der Analyse-methode (ICP-MS) lagen. Die Ergebnisse des ICP-MS-Screenings beziehen sich auf die Trockensubstanz und sind in Abb. 7 grafisch dargestellt.

186.592 mg/kg der SF 0–16 mm entfallen auf das potenziell kritische Metall Zink. Zinkerze werden bereits ab 3%, üblicherweise aber bei Metallgehalt im Erz von 6–10% abgebaut (Pohl 2005). Da die SF 0–16 mm fast doppelt so viel Zink enthält wie Primärerze, ist sie als mögliche Sekundärrohstoffquelle einzustufen. Die potenziell kritischen Elemente (PKE) Nickel, Zinn und Mangan haben Anteile von jeweils 8184 mg/kg, 3520 mg/kg und 1915 mg/kg. Bei den kritischen Elementen (KE) ist Chrom mit 6877 mg/kg der mengenmäßig stärkste Vertreter. Die Gehalte für alle übrigen PKE und KE liegen unter 1000 mg/kg. Nachfolgend werden nur noch Elemente mit Gehalten >1000 mg/kg in der SF 0–16 mm diskutiert (Zink, Nickel, Zinn, Mangan und Chrom).

4.2.2 Korngrößen-spezifische Verteilung der kritischen Metalle

Abb. 8 zeigt die Verteilung der, in der SF 0–16 mm enthaltenen PKE und KE. An den ersten beiden Balken ist abzulesen, dass sich sowohl die PKE als auch KE in den Korngrößenfraktionen 6,3–10 mm und 10–16 mm aufkonzentrieren. Auf die Fraktion 6,3–10 mm entfallen 43% der PKE und 76% der KE. 44% der PKE und 15% der KE finden sich in der Fraktion 10–16 mm wieder.

87% des Zinks sammeln sich in den Fraktionen 6,3–10 mm (42%) bzw. 10–16 mm (45%). Ähnlich verhält sich Mangan (6,3–10 mm: 40%; 10–16 mm: 49%). Die Elemente Nickel und Zinn reichern sich in der Fraktion 6,3–10 mm an. 85% des Chroms gelangen in die Korngrößenfraktion 6,3–10 mm.

4.2.3 Chemische Analysen – Outputfraktionen Fe-/NE-Scheidung

Abb. 9 zeigt die Verteilung der PKE und KE der Korngrößenfraktionen 6,3–10 mm und 10–16 mm auf die Outputströme der Fe/NE-Scheidung.

Die PKE finden sich für beide Korngrößenbereiche überwiegend in den NE-Fraktionen wieder (6,3–10 mm: 70%; 10–16 mm: 75%), während sich die KE in den Fe- und Restfraktionen auf-

Masse Schwermetalle 0 - 16 mm trocken ~ 230 kg

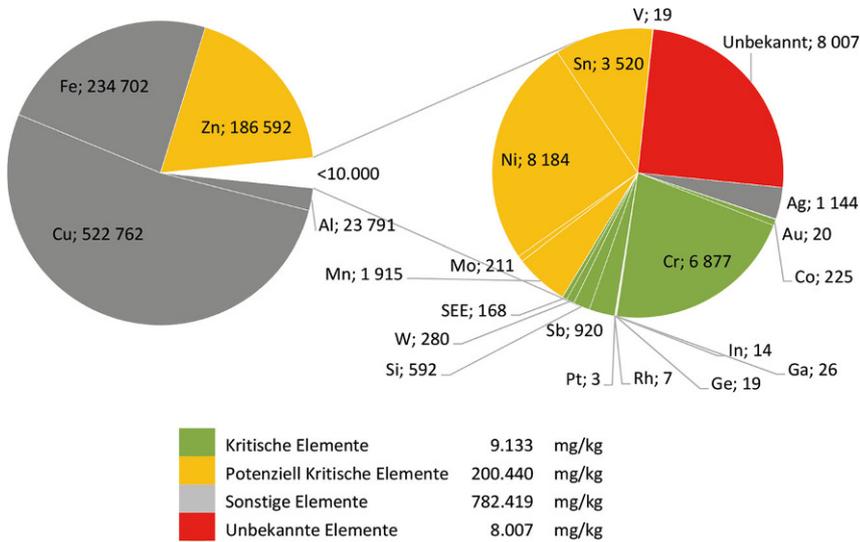


Abb. 9 Verteilung PKE & KE auf die Outputströme der Fe/NE-Scheidung 6,3–10 mm und 10–16 mm in Massen-%

Tab. 5 Ergebnisse sensorgestützte Sortierung RA-Schwer

Ergebnisse sensorgestützte Sortierung	Menge [kg]	Reinheit [%]	Durchsatz [kg/h]
(1) RA-Schwer Korngröße 6,3–10 mm, Bandmaschine			
Input	24,00	k. A.	k. A.
Auswurf	6,83	k. A.	k. A.
Fe und Fe-Legierungen	0,45	k. A.	k. A.
Cu/Zn	1,75	92,40	120
Zn	4,63	79,75	79
Durchlauf	17,17	k. A.	k. A.
(2a) RA-Schwer Korngröße 10–16 mm, Bandmaschine			
Input	25,00	k. A.	k. A.
Auswurf	14,01	k. A.	k. A.
Ag, Au, W, Co	0,04	k. A.	k. A.
Fe und Fe-Legierungen	1,74	k. A.	k. A.
Cu/Zn	5,85	87,30	159
Zn	6,38	84,54	215
Durchlauf	10,99	k. A.	k. A.
(2b) RA-Schwer Korngröße 10–16 mm, Rutschentyp			
Input	25,00	k. A.	k. A.
Auswurf	11,95	k. A.	k. A.
Ag, Au, W, Co	0,13	k. A.	k. A.
Fe und Fe-Legierungen	0,20	k. A.	247
Cu/Zn	2,42	96,02	306
Zn	4,36	87,71	297
Cu	4,84	81,97	270
Durchlauf	13,05	k. A.	k. A.
k. A. keine Angabe			

konzentrieren. Ein positives Ergebnis konnte für das im Fokus stehende Zink erreicht werden, welches sich zu 77 % in der NE-Fraktion 10–16 mm bzw. zu 72 % in der NE-Fraktion 6,3–10 mm anreichert. Auch für Zinn konnte eine Anreicherung durch die Wirbelstromscheidung erreicht werden. Die Werte für Mangan und Chrom liegen in den NE-Fraktionen unter 6 % und finden sich in etwa gleichen Teilen in den magnetischen Fraktionen bzw. Restfraktionen wieder.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse wurde entschieden, die NE-Fraktionen einer sensorbasierten Sortierung zu unterziehen um die darin enthaltenen PKE Zink und Zinn weiter aufzukonzentrieren.

4.2.4 Sensorbasierte Sortierung

Durch die sensorbasierte Sortierung mit dem RFA-System sollen vor allem Zink und Messing (Cu/Zn) aussortiert werden. Zudem wurden Eisen bzw. Fe-Legierungen (Edelstahl) sowie Wertmetalle ausgebracht. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Die Reinheiten der Zinkfraktionen aus den NE-Fraktionen 6,3–10 mm und 10–16 mm liegen zwischen rd. 80 und 85 %, jene für Messing zwischen rd. 87 und 96 %.

5 Zusammenfassung und Ausblick

MVA-Rostaschen stellen einen bisher in Österreich noch kaum verwerteten Sekundärabfallstrom dar. Die Montanuniversität Leoben erforscht seit Jahren gemeinsam mit der Brantner Gruppe

neue Methoden der Verwertung dieser Materialien. Die Nassaufbereitung mit dem BWS-Verfahren ermöglicht dabei die Erzeugung hochqualitativer mineralischer und metallischer Zwischenprodukte, die dann mittels Karbonatisierung für CO₂-Speicherung und Verwertung bzw. mithilfe mechanischer Aufbereitung und sensorgestützter Sortierung für die Rückgewinnung kritischer Metalle verwertet werden können.

Im Rahmen des Research Studio Austria *CarboResources* konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, durch die Entkopplung von Lösungsprozess und Karbonatisierung Schad- und Störstoffe weitgehend zu entfernen und Kalziumkarbonat für industrielle Anwendungen zu synthetisieren. Somit kann ein simultaner Beitrag zu Klimaschutz und Ressourceneffizienz geleistet werden.

Im Rahmen des Projekts *AKRosA II* wurde ein mechanisches Aufbereitungskonzept entwickelt, in dem die meisten kritischen Metalle in der Korngrößenfraktion 6,3–10 mm sowie die meisten potenziell kritischen Metalle (z.B. Zn) zudem in der Fraktion 10–16 mm angereichert werden konnten. Durch sensorgestützte Sortierung konnten hochwertige Konzentrate für das pyrometallurgische Recycling kritischer und potenziell kritischer Metalle erzeugt werden. Dies ermöglicht eine Reduktion der Importabhängigkeit Österreichs und eine Schonung der durch den Bergbau auf kritische Metalle stark belasteten Umwelt.

Durch Schmelzversuche und chemische Analysen sollen im abschlie-

ßenden Schritt Daten über die tatsächlichen Ausbringungsraten und die erzielten Metallreinheiten gesammelt werden, um die metallurgische Einsatzfähigkeit der Konzentrate zur Rohstoffrückgewinnung zu verifizieren.

Danksagung Die Autoren danken allen PartnerInnen aus Wissenschaft und Wirtschaft, insbesondere dem Studioleiter Prof. Markus Lehner vom Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, seiner Mitarbeiterin DI Iris Berneder, den studentischen MitarbeiterInnen Markus Stöllner und Cornelia Riegler sowie der Leiterin der Arbeitsgruppe Umweltanalytik Dr. Alexia Aldrian.

Förderung Die Projekte Research Studio Austria *CarboResources* sowie *AKRosA II* wurden bzw. werden von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) gefördert.

Funding Open access funding provided by Montanuniversität Leoben.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>) veröffentlicht, welche die Nutzung, Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden. ■

Literatur

BHS-Sonthofen GmbH: Asche aus Müllverbrennung. Online verfügbar unter <http://www.bhs-sonthofen.de/de/branchenloesungen/recycling/asche-aus-muellverbrennung.html>, zuletzt geprüft am 05.12.2017.

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft (BMLFUW) (Hg.) (2017): Bundesabfallwirtschaftsplan 2017. Teil 1, Entwurf. Online verfügbar unter <https://www.bmlfuw.gv.at/greentec/bundesabfallwirtschaftsplan/BAWP2017.html>, zuletzt geprüft am 16.11.2017.

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) (Hg.) (2015): Definition: Kritische und potentiell kritische Rohstoffe mit Bezug zu Österreich. Online verfügbar unter https://www.ffg.at/sites/default/files/allgemeine_downloads/thematische%20programme/Produktion/rohstoff-definition_2015.pdf.

Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (BMVIT) (Hg.) (2017): Definition: Kritische Rohstoffe und poten-

ziell kritische Rohstoffe mit Bezug zu Österreich. Online verfügbar unter https://www.ffg.at/sites/default/files/allgemeine_downloads/thematische%20programme/Produktion/rohstoffdefinition_24as_pdz_2017.pdf.

Bunge, R. (2016): Aufbereitung von Abfallverbrennungssaschen. Eine Übersicht. In: Karl J. Thomé-Kozmiensky (Hg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle. Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, Bd. 3. Neuruppin: TK, S. 141–161.

Dijkstra, J. J., van der Sloot, H. A., Comans, R. N. J. (2006): The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. In: *Applied Geochemistry* 21 (2), S. 335–351. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.11.003>.

DIN 51719, Juli 1997: Prüfung fester Brennstoffe Bestimmung des Aschegehaltes.

Dittrich, S., Thome, V., Seifert, S., Maier, M. (2016): Effektive Aufbereitung von Müllverbrennungsschlacken mittels Hochspannungsimpulsen. Effective Processing of Municipal Waste

Incineration Slag by Pulsed Power Technology. In: *Chemie Ingenieur Technik* 88 (4), S. 461–468. <https://doi.org/10.1002/cite.201500044>.

Eggenberger, U., Schenk, K., Mäder, U. (2004): Chemistry and mineralogy of municipal solid waste incinerator bottom ash. In: *Geological Society, London, Special Publications* 236 (1), S. 411–422. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.236.01.23>.

Eusden, J. D., Eighmy, T. T., Hockert, K., Holland, E., Marsella, K. (1999): Petrogenesis of municipal solid waste combustion bottom ash. In: *Applied Geochemistry* 14 (8), S. 1073–1091. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00005-0).

Gillner, R., Pretz, T., Rombach, E., Friedrich, B. (2011): NE-Metallpotenzial in Rostaschen aus Müllverbrennungsanlagen. In: *Word of Metallurgy – ERZMETALL*, 5(64), S. 5–13.

Gisbertz, K., Friedrich, B., Heinrichs, S., Rüßmann, D., Pretz, T., Knepperger, C. (2014): Metallurgische Verwertbarkeit aufbereiteter NE-

Metallkonzentrate aus MV-Rostasche. In: *Word of Metallurgy – ERZMETALL*, 2(67), S. 89–98.

Höllen, D., Pleßl, K., Stöllner, M., Sedlazeck, K. P., Schwarz, T., Niesenbacher, I. et al. (2016): Karbonatisierung von Aschen und Schlacken zur Erzeugung von Wertstofffraktionen. In: Roland Pomberger, Josef Adam, Alexia Aldrian, Susanne Hiden, Daniel Höllen, Lukas Kranzinger et al. (Hg.): Recy & DepoTech 2016. Recycling & Abfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcenmanagement, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession : Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Montanuniversität Leoben, Österreich, 8.–11. November 2016, 167–162.

Inkaew, K., Saffarzadeh, A., Shimaoka, T. (2016): Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. In: *Waste Management* 52 (Supplement C), S. 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.019>.

Lechner, P., Huber, H., Jaros, M. (1996): Emissionsverhalten von MVA-Schlacke nach künstlicher Alterung – Endbericht. Online verfügbar unter <https://www.wien.gv.at/kontakte/ma22/studien/pdf/schlacke.pdf>.

Li, M., Xiang, J., Hu, S., Sun, L.-S., Su, S., Li, P.-S., Sun, X.-X. (2004): Characterization of solid residues from municipal solid waste incinerator. In: *Fuel* 83 (10), S. 1397–1405. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.005>.

ÖNORM EN 14346, 01.03.2007: Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes.

ÖNORM EN ISO 17294-2, 01.02.2005: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen.

ÖNORM EN 13137, 01.12.2001: Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlamm und Sedimenten.

ÖNORM EN 13656, 01.12.2002: Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO₃) und Salzsäure (HCl) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall.

ÖNORM EN 13657, 01.12.2002: Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen.

ÖNORM S 2127, 01.11.2011: Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von festen Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen.

Pan, J. R., Huang, C., Kuo, J.-J., Lin, S.-H. (2008): Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement. In: *Waste Management* 28 (7), S. 1113–1118. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.04.009>.

Piantone, P., Bodéan, F., Chatelet-Snidaro, L. (2004): Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash. Implications for the modelling and trapping of heavy metals. In: *Applied Geochemistry* 19 (12), S. 1891–1904. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.05.006>.

Pohl, W. L. (2005): Mineralische und Energie-Rohstoffe. Eine Einführung zur Entstehung und nachhaltigen Nutzung von Lagerstätten. 5. Aufl. Stuttgart: Schweizerbart.

Pretz, T., Rüßmann, D. (2016): 18. VeMRec – Verlustminimiertes Metallrecycling aus Müllverbrennungsaschen durch sensorgestützte Sortierung. In: Gudrun Gräbe, Christian Peter Brandstetter, Anke Dürkoop und Lars Rentsch (Hg.): Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien. Ergebnisse der r³-Fördermaßnahme. Stuttgart: Fraunhofer Verlag, S. 271–281.

Simon, F.-G., Holm, O. (2013): Aufschluss, Trennung und Rückgewinnung von Metallen aus Rückständen thermischer Prozesse. Verdoppelung der Metallausbeute aus MVA-Rostasche.

In: Karl J. Thomé-Kozmiensky (Hg.): Aschen, Schlacken, Stäube. Aus Abfallverbrennung und Metallurgie. Unter Mitarbeit von Karl J. Thomé-Kozmiensky. Neuruppin: TK Thomé-Kozmiensky, S. 297–310.

Stanmore, B. R., Gilot, P. (2005): Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. In: *Fuel Processing Technology* 86 (16), S. 1707–1743. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.023>.

Stockinger, G. (2016): Innovative Aufbereitung von Müllverbrennungsschlacke. In: Roland Pomberger, Josef Adam, Alexia Aldrian, Susanne Hiden, Daniel Höllen, Lukas Kranzinger et al. (Hg.): Recy & DepoTech 2016. Recycling & Abfallverwertung, Abfallwirtschaft & Ressourcenmanagement, Deponietechnik & Altlasten, Sondersession : Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Montanuniversität Leoben, Österreich, 8.–11. November 2016.

Vehlow, J. (2010): Reststoffe in der Abfallverbrennung. In: Martin Kranert und Klaus Cord-Landwehr (Hg.): Einführung in die Abfallwirtschaft. Mit 131 Tabellen. 4., vollst. aktualisierte und erw. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner.

Wei, Y., Shimaoka, T., Saffarzadeh, A., Takahashi, F. (2011): Mineralogical characterization of municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on heavy metal-bearing phases. In: *Journal of Hazardous Materials* 187 (1), S. 534–543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.070>.

Wien Energie GmbH (Hg.) (2015): Umwelterklärung 2015 der Strom- und Wärmezeugungsanlagen von Wien Energie.

Winter, B., Szednyj, L., Reisinger, H., Böhmer, S., Janhsen, T. (2005): Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. [Detailstudie zur Entwicklung einer Abfallvermeidungs- und -verwertungsstrategie für den Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006]. Wien: Umweltbundesamt (Serie/Umweltbundesamt, [N. F.] 3).