

Potenzial der Metalle in Stäuben

Prof. Dr. Mario Mocker^{1,2}, Dipl.-Wi.-Ing. Fabian Stenzel¹, Dr.-Ing. Matthias Franke¹

¹Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT,
Institutsteil Sulzbach-Rosenberg

²Hochschule Amberg-Weiden, Amberg

1 Einführung

Die sichere Rohstoffversorgung von Industrienationen wird in Wirtschaft, Wissenschaft und Politik seit einigen Jahren in vielfältiger Weise thematisiert. Besonderes Augenmerk kommt dabei den importierten Rohstoffen zu, da das Wirtschaftswachstum in bevölkerungsreichen Ländern und die zunehmende Verwendung sehr spezieller Technologierohstoffe die Verhältnisse auf den internationalen Märkten stark beeinflusst. Mögliche Verfügbarkeitsrisiken entstehen beispielsweise durch die Konzentration der Vorkommen in bestimmten Ländern, durch die Marktdominanz einiger Konzerne oder wenn manche Materialien im Bergbau bisher nur als Nebenprodukt gewonnen werden. Aufgrund der erstgenannten Aspekte betrifft die Problematik nicht nur Hochtechnologierohstoffe wie Seltene Erden, Antimon oder Indium, sondern auch in großer Menge benötigte Güter wie die Metalle Aluminium, Blei, Eisen, Kupfer oder Zink.

Als Reaktion auf diese Verhältnisse wurden Rohstoffstrategien auf nationaler und internationaler Ebene entwickelt. Neben dem Abbau von Handelshemmnissen, bilateralen Rohstoffpartnerschaften und der Unterstützung von Unternehmen bei Exploration und Primärrohstoffförderung nimmt darin das Recycling eine prominente Rolle ein. Tendenziell steigende Rohstoffpreise verbessern darüber hinaus die ökonomische Basis für Recyclingtechnologien, auch wenn die starke Volatilität der Märkte häufig eine langfristige Wirtschaftlichkeitsbetrachtung erschwert.

Nicht zuletzt durch die Organisation der Berliner Schlackenkonferenz zeigt sich, dass die in hohen Mengen anfallenden mineralischen Rückstände ein erhebliches Potenzial zur Rückgewinnung von Rohstoffen bieten. Metallurgische Schlacken wurden früher vor allem baustofflich verwertet und die darin enthaltenen Metalle, ob gediegen oder chemisch gebunden, als verfahrenstechnisch bedingte Ausbeuteverluste angesehen. Das diesjährige Tagungsprogramm bestätigt ein Umdenken und zeigt interessante Ansätze zur Metallgewinnung aus diesen Stoffströmen auf. Aus Schlacken von Müllverbrennungsanlagen (MVA), die besser als Rostaschen bezeichnet werden sollten, wird bereits seit langem Eisenschrott separiert. Allerdings gaben noch im Jahr 2006 lediglich 14 von 65 befragten MVA-Betreibern an, aus der Rostasche auch NE-Metalle abzutrennen [1]. Bereits damals war jedoch ein eindeutiger Trend zur Nachrüstung von NE-Abscheidern in der Rostaschenbehandlung zu erkennen, so dass mittlerweile neben Magnet- auch Wirbelstromabscheider zum Standard in der Rostaschenbehandlung gehören.

Ein konträres Bild ergibt sich jedoch bei der Betrachtung staubförmiger Rückstände aus thermischen Verfahren. Stäube aus der Metallherstellung werden häufig in internen

Kreisläufen geführt oder gezielt als Vormaterial in weitere Prozesse eingeschleust, Flugaschen der Steinkohlefeuerung sowie REA-Gips bilden wertvolle Rohstoffe der Bauindustrie und die Aschen der Braunkohleverbrennung dienen zur Rekultivierung im Tagebau. Demgegenüber stand bei den Stäuben aus der Abfallverbrennung bisher die sichere Entsorgung im Vordergrund und diese Rückstände wurden möglichst rasch und umfassend von der Biosphäre abgeschottet. Dabei weisen deren Inhaltsstoffe, oft auch gerade die vermeintlich schädlichen Bestandteile, ebenfalls ein bislang kaum beachtetes Ressourcenpotenzial auf. Die im folgenden Kapitel detaillierter dargestellten Analysen ausgewählter Rückstände der Abfallverbrennung zeigen durchweg, dass unter den gemeinhin als umweltbelastend geltenden Inhaltsstoffen mengenmäßig die Elemente Zink, Blei und Kupfer dominieren. Gerade diese eingangs schon genannten Elemente werden regelmäßig in einschlägigen Studien zur Rohstoffversorgung als potenziell verfügbarkeitskritisch identifiziert. Exemplarisch werden in Abbildung 1 die aus den geologischen Reserven, d. h. der exakt bezifferten und derzeit technisch und wirtschaftlich gewinnbaren Vorräte, errechneten Reichweiten unter Annahme einer jährlich gleichbleibenden Förderung dargestellt, wobei noch Antimon als weiteres Beispiel eines kritischen Rohstoffes aufgenommen wurde. Selbst unter Berücksichtigung der geologischen Ressourcen, also aller bekannten oder vermuteten Vorräte in der Erdkruste, ergeben sich oft Reichweiten von nur wenigen hundert Jahren.

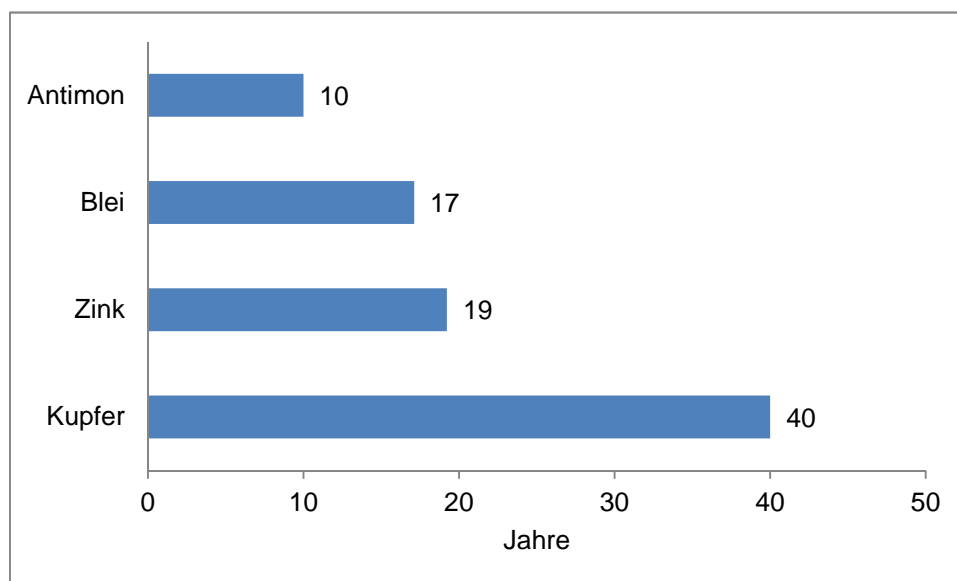


Abbildung 1: Statische Reichweiten ausgewählter Inhaltsstoffe von Stäuben aus der Abfallverbrennung bezogen auf Reserven (eigene Berechnungen nach [2])

2 Mengen und Zusammensetzungen

2.1 *Stäube aus der Eisen- und Stahlerzeugung*

Das Aufkommen an Stäuben und Schlämmen bei der Erzeugung von Roheisen und Rohstahl wurde für das Bezugsjahr 2010 vom FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V. mit 2,06 Mio. Mg beziffert [3]. Dabei fallen 227.000 Mg stets als Gichtgasschlamm an sowie 639.000 Mg grobe und feine Fraktionen aus der Konverterstahlproduktion, die anlagenspezifisch entweder staub- oder ebenfalls schlammförmig entstehen können. Diese Angaben beziehen sich auf eine Rohstahlerzeugung von 49,0 Mio. Mg, die auch die Produktion einiger Stahlwerke in Österreich und der Schweiz einschließt. Aus der deutschen Rohstahlproduktion für das Bezugsjahr von 43,83 Mio. Mg lässt sich unter vereinfachender Annahme eines spezifischen Anfalls an feinkörnigen Reststoffen von gut 42 kg je Mg Rohstahl auf einen Reststoffanfall in Deutschland von gut 1,8 Mio. Mg schließen, wobei die etwas geringere Staubmenge bei der Elektrostahlerzeugung nicht differenziert berücksichtigt wurde.

Demgegenüber weist die Abfallstatistik für 2010 unter den Abfallschlüsselnummern 10 02 07*, 10 02 08, 10 02 13*, 10 02 14 und 10 02 15 einen Gesamtinput in Abfallbehandlungsanlagen von knapp 1,3 Mio. Mg aus. Unter Annahme eines hohen Anteils an werks- bzw. prozessinterner Kreislaufführung feinkörniger Hüttenreststoffe erscheint die Diskrepanz jedoch plausibel [4]. Die auf das Jahr 2011 bezogene aktuellste Abfallstatistik bestätigt die Mengen größenordnungsmäßig, was angesichts einer vergleichbaren Rohstahlerzeugung nicht überrascht [5]. Weiterhin weist die Statistik ein prinzipielles Sekundärrohstoffpotenzial von 53.000 Mg Stäuben aus Eisengießereien aus [5].

Das Gros der Reststoffmengen kann gemäß der Herkunft in Sinterstaub (grob und fein), Gichtgasstaub bzw. -schlamm, Konverterstaub bzw. -schlamm aus dem LD-Verfahren, Elektroofenstaub sowie geringe Anteile beispielsweise aus der Hallenentstaubung unterteilt werden. Allen Stoffströmen gemein ist ein hoher Eisenanteil, wobei der metallische Anteil durch Oxidationsvorgänge gering ist und das Eisen im Wesentlichen als Fe_2O_3 gebunden in der Größenordnung 60 bis 80 %, vorliegt. Weitere Inhaltstoffe sind Schlackeanteile (CaO , SiO_2) und Kohlenstoff. Abhängig vom Produktionsverfahren finden sich Zink und Blei (E-Ofenstäube) sowie Chrom, Nickel und Vanadium (Produktion von legierten Stählen) in unterschiedlichen Mengen wieder [6].

Der größte Teil dieser Hüttenreststoffe wird bereits verwertet [3]. In den Reststoffen der Gichtgasreinigung sind zudem bis zu 40 % Kohlenstoff enthalten, weshalb dieser Rückstand aufgrund seines Heizwertes auch in Zementwerken eingesetzt wird und dabei gleichzeitig als Eisenträger dient. Im Hinblick auf die Metallurgie entstehen dadurch jedoch Ausbeuteverluste [3]. Für die Feinfraktion aus dem Konverter wie auch für Gichtgasschlamm steht der Zinkgehalt von einigen Prozent ebenfalls einer Verwertung in der Eisenmetallurgie entgegen, für die Rückführung in die Zinkmetallurgie wird der Gehalt andererseits als zu niedrig und damit unwirtschaftlich angesehen [3]. In der Folge wird nur rund die Hälfte dieser Stoffströme einer hochwertigen Nutzung zugeführt.

2.2 Stäube aus der Nichteisenmetallurgie

Gegenüber den Stäuben aus der Eisen- und Stahlerzeugung wirken die in der Abfallstatistik enthaltenen Staubmengen aus der Aluminium- (24.300 Mg), Blei- (10.700 Mg), Zink- (1.100 Mg), Kupfer- (3.800 Mg) und sonstigen Nichteisenmetallurgie (23.200 Mg) erwartungsgemäß unbedeutend [5]. Immerhin werden auch 2.500 Mg aus der Silber-, Gold- und Platinmetallurgie genannt, für die aufgrund des potenziellen Edelmetallgehaltes bereits etablierte Verwertungswege bestehen dürften.

2.3 Stäube aus der Abfallverbrennung

Die Mengen an feinkörnigen Reststoffen aus der thermischen Abfallbehandlung sind über die Abfallstatistiken vergleichsweise gut dokumentiert. In Abhängigkeit vom Verfahren der Abgasreinigung dürften die Abfallschlüsselnummern 19 01 07*, 19 01 13* und 19 01 14 zur Anwendung kommen. Ferner wird in aller Regel auch der Kesselstaub (Abfallschlüsselnummern 19 01 15* und 19 01 16) gemeinsam mit den Filterstäuben entsorgt. Tabelle 1 enthält eine Übersicht der für das Jahr 2011 ausgewiesenen Mengen. Exemplarische Analysendaten der mengenmäßig bedeutendsten Fraktionen 19 01 07* und 19 01 13*, aus denen die Metallgehalte hervorgehen, sind in Tabelle 2 wiedergegeben [7]. Bei den unter 19 01 07* erfassten festen Abfällen aus der Abgasbehandlung handelt es sich in der Regel um simultan mit den Reaktionsprodukten aus trockener oder quasitrockener Abgasreinigung abgeschiedene Flugaschen, wohingegen unter 19 01 13* beispielsweise in Elektrofiltern abgeschiedene Flugaschen vor der weitergehenden Abgasreinigung erfasst werden. Im Hinblick auf eine mögliche Wertstoffrückgewinnung bilden diese „unverdünnten“ Rückstände das interessantere Potenzial, was auch in den höheren Analysenwerten der meisten Parameter zum Ausdruck kommt.

Tabelle 1: Staubförmige Rückstände aus der Abfallverbrennung [5]

Abfallart	Abfallschlüsselnummer	Menge [1.000 Mg].
Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung	19 01 07*	865,0
Filterstaub, der gefährliche Stoffe enthält	19 01 13*	723,7
Filterstaub mit Ausnahme desjenigen, der unter 19 01 13 fällt	19 01 14	73,3
Kesselstaub, der gefährliche Stoffe enthält	19 01 15*	68,5
Kesselstaub mit Ausnahme desjenigen, der unter 19 01 13 fällt	19 01 16	14,5
Gesamtmenge	-	1.745

Tabelle 2: Feststoffanalysen ausgewählter Rückstände aus der Abfallverbrennung [7]

Abfallart:		190107*	190113*
		feste Abfälle aus der Abgas- behandlung	Filterstaub, der gefährliche Stoffe enthält
Parameter	Einheit	Mittelwert	
Blei	mg/kg	3.180	5.539
Cadmium	mg/kg	171	244
Chrom (gesamt)	mg/kg	105	335
Eisen	mg/kg	6.779	35.708
Kobalt	mg/kg	16	85
Kupfer	mg/kg	849	1.511
Mangan	mg/kg	348	1.253
Nickel	mg/kg	60	180
Silber	mg/kg	22	36
Vanadium	mg/kg	16	168
Zink	mg/kg	9.385	19.980
Zinn	mg/kg	423	951
Antimon	mg/kg	516	616
Silizium-gesamt	%	2	9
Barium	mg/kg	269	720
Calcium	mg/kg	240.498	137.851
Kalium	mg/kg	21.595	41.003
Magnesium	mg/kg	5.043	9.567
Natrium	mg/kg	41.342	15.340
Titan	mg/kg	1.696	5.356

3 Behandlungsmöglichkeiten

Die Stäube aus der Abfallverbrennung werden in Deutschland hauptsächlich im so genannten Bergversatz entsorgt. Wertvolle Inhaltsstoffe, z. B. seltene Metalle, werden durch diese Verwertungspraxis kaum wiederbringlich eingelagert und stehen somit nur unter hohem technischen Aufwand für ein Recycling zur Verfügung. Frühere Entwicklungen zur Behandlung von MVA-Rückständen zielten zunächst darauf ab, von diesen Substanzen ausgehende Umweltbeeinträchtigungen weitestgehend zu vermindern. Die vorgeschlagenen Verfahren lassen sich grob nach folgender Einteilung klassifizieren [8]:

- Thermische Behandlung
- Verfestigung
- Nasschemische Behandlung
- Mikrobiologische Behandlung

Mit vielen dieser Inertisierungsverfahren, beispielsweise reduzierenden Schmelzen, sind auch eine verbesserte Stofftrennung und in der Folge erweiterte Nutzungsmöglichkeiten für die abgetrennten Stoffströme verbunden. Allerdings stellten sich in Zeiten billiger Rohstoffe

und kostengünstiger Entsorgungswege derartige Techniken nicht wirtschaftlich dar und werden deshalb in Deutschland nicht oder nicht mehr angewandt.

Angesichts steigender Rohstoffpreise setzte vor einigen Jahren ein Umdenken ein. Diese begrüßenswerte Rückbesinnung wurde zwar durch die zwischenzeitlichen Wirtschaftskrisen unterbrochen, die Ursachen der Rohstoffverknappung – begrenzte natürliche Vorräte, ihre Verteilung auf wenige Regionen und unternehmerische Konzentrationstendenzen – bestehen jedoch fort. Zudem ist der Abbau von Rohstoffen oft mit erheblichen ökologischen und sozialen Problemen verbunden. Einige aktuelle Entwicklungstrends zur Rückgewinnung oder Nutzung wertvoller Elemente (Kupfer, Chrom, Eisen, Aluminium, Blei, Zink, Edelmetalle etc.) und Mineralien (z. B. Phosphate und Kaliumverbindungen) aus Rückständen thermischer Prozesse werden im Folgenden dargestellt.

Der bereits früher im Rahmen dieser Tagung vorgestellte ATZ-Eisenbadreaktor wurde ursprünglich dazu entwickelt, Metalle aus Aschen, Filterstäuben und Schlacken im Eisenbad anzureichern und wieder zu verwenden [9]. Bei dieser Art der Reststoffverwertung wird die reduzierende Wirkung eines kohlenstoffhaltigen Eisenbades ausgenutzt. Als Behältergefäß dient ein bodenblasender Konverter. Die integrierte Nachverbrennung im Konvertergasraum stellt eine besonders effiziente Ausnutzung der Prozessenergie sicher. In Abbildung 2 wird der Stofffluss dieses Verfahrens schematisch dargestellt. In mehrmonatigen Versuchskampagnen in einem 10 Mg-Konverter wurden am Fraunhofer UMSICHT Sulzbach-Rosenberg unter anderem chromhaltige Schlacken aus der Edelstahlproduktion und vanadiumhaltiger Flugstaub aus der Schwerölverbrennung eingesetzt. Eine Vielzahl weiterer Einsatzstoffe, darunter die meisten der in Kapitel 2 beschriebenen Stäube, wurden im Hinblick auf ihre Eignung charakterisiert und die maßgeblichen Stoff- und Energiebilanzen aufgestellt [6].

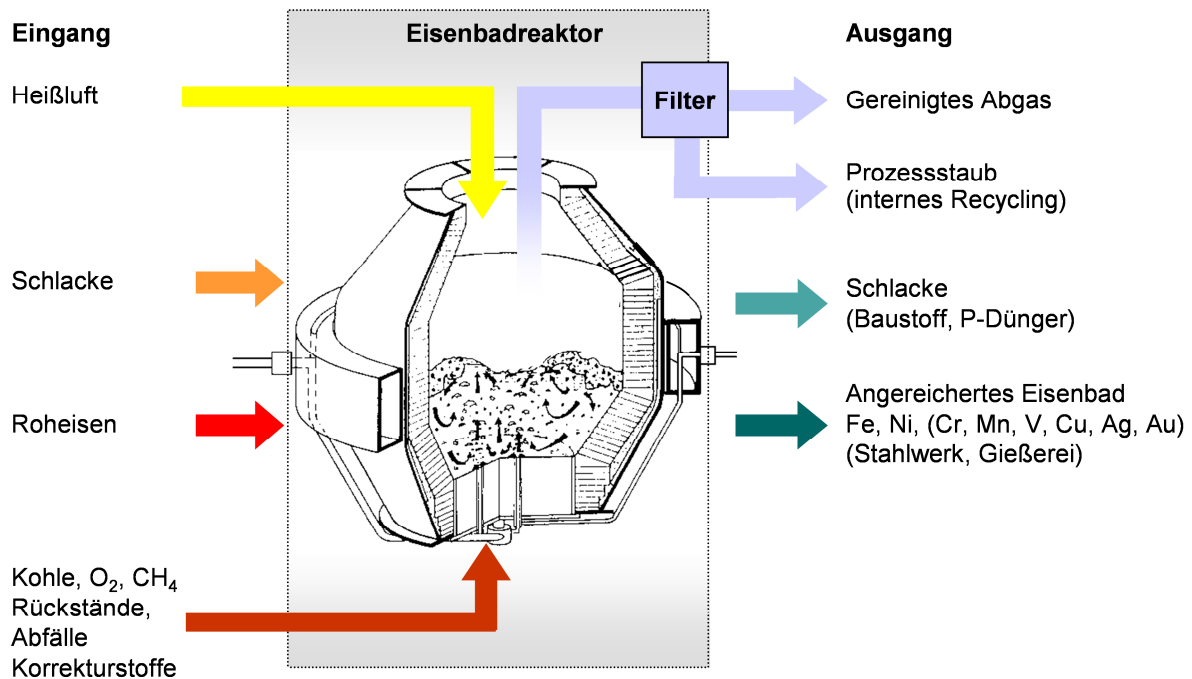


Abbildung 2: Stofffluss der Verwertung wertstoffhaltiger Rückstände im Eisenbadreaktor [9]

In einem weiteren metallurgischen Verfahren werden Reststoffe in einem Kupferbad unter reduzierenden Bedingungen eingeschmolzen, um auf diese Weise edlere Metalle (vor allem Kupfer und Nickel, aber auch Edelmetalle wie Silber und Gold) im Metallbad und flüchtige Metalle (Zink, Blei) im Filterstaub anzureichern [10]. Auch wenn dieses Verfahren ursprünglich für Shredderrückstände entwickelt wurde, könnten bei entsprechenden Metallgehalten auch MVA-Aschen oder -Stäube mitbehandelt werden.

In einem Vorhaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wurden aus Schlacken der Edelstahlherzeugung über Schmelzebehandlung im Lichtbogenofen mehr als 97 % des in der Schlacke enthaltenen Chroms wieder gewonnen [11]. Dieses Verfahren könnte ebenfalls für die Wertstoffrückgewinnung aus Stäuben herangezogen werden.

4 Fazit und Ausblick

Die Stäube aus der Eisen- und Stahlerzeugung werden derzeit weitestgehend einer Nutzung vorrangig im internen Prozesskreislauf zu geführt, wobei hohe Verwertungsraten erzielt werden. Beim Gichtgasschlamm und dem feinen Konverterstaub findet jedoch aufgrund des recht hohen Zinkgehalts keine umfassende interne Nutzung statt. Wiederum sind die Zinkgehalte für eine wirtschaftliche Rückgewinnung zu niedrig. Gezielte Verfahrensentwicklungen könnten Auswege aus dieser unbefriedigenden Situation bieten. Weitere Entwicklungsansätze bestehen vermutlich in der Nichteisenmetallurgie, wobei aufgrund der sehr spezifischen Eigenheiten der jeweiligen Verfahren hier nicht näher auf dieses Segment eingegangen wurde.

Für die Stäube aus der Abfallverbrennung findet bislang nur die unspezifische Verwertung im Bergversatz Anwendung, wodurch wichtige Wertstoffe jedoch verloren gehen. Das Potenzial

einiger Wertstoffe für Deutschland im Jahr 2011, das in den beiden mengenmäßig bedeutendsten Staubfraktionen (vgl. Tabelle 1) enthalten ist, zeigt Tabelle 3. Hier sind beispielhaft die vier Elemente aus Abbildung 1, die potenziell als verfügbarkeitskritisch eingestuft werden, aufgeführt. Dem Wertstoffpotenzial wurde zusätzlich der inländische Verbrauch im selben Jahr gegenübergestellt. So zeigt sich, dass in diesen Rückständen beispielsweise 6 - 7 % des jährlichen Verbrauchs an Antimon enthalten wären. Für Zink beträgt der Anteil immerhin noch etwa 4,5 % und für Blei knapp 2 %. Lediglich für Kupfer ist die errechnete Menge verschwindend gering. Zum einen gelangt Kupfer bei der Abfallverbrennung vornehmlich in die Rostasche und nur einem geringeren Anteil in die Stäube. Zum anderen wird Kupfer in den verschiedensten Bereichen eingesetzt, wodurch der jährliche Verbrauch allgemein sehr hoch ist und sich die Sekundärrohstoffe auf zahlreiche Stoffströme aufteilen, welche natürlich häufig schon effizient verwertet werden.

Tabelle 3: Recyclingpotenzial für Rückstände aus der Abfallverbrennung [5, 7, 12, 13]

Element	Recyclingpotenzial [Mg/a]	Verbrauch [Mg/a]
Antimon	892	13.000 - 15.000
Blei	6.759	380.000
Zink	22.578	508.000
Kupfer	1.828	1.250.000

Verfahren, die technisch die Möglichkeit bieten, diese Potenziale zu heben, existieren bereits. Jedoch lässt sich die Rückgewinnung derzeit noch nicht wirtschaftlich darstellen. Durch die steigenden Rohstoffpreise wird die Grenze zur Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren aber weiter sinken. Weiterhin gilt es natürlich die Verfahren zu optimieren und geeignete Verfahrenskombinationen zu identifizieren, um die Rückgewinnung effizienter und somit kostengünstiger zu gestalten. Auch seitens der Politik kann die Sekundärrohstoffbereitstellung durch geeignete Maßnahmen, wie beispielsweise die Einführung elementspezifischer Recyclingquoten, unterstützt werden.

5 Literatur

- [1] Fehrenbach, H., Giegrich, J., Mahmood, S.: Beispielhafte Darstellung einer vollständigen, hochwertigen Verwertung in einer MVA unter besonderer Berücksichtigung der Klimarelevanz, Umweltbundesamt (Hrsg.), Dessau-Roßlau, 2007
- [2] U.S. Geological Survey: Mineral commodity summaries 2013, Reston, 2013
- [3] Drissen, P.: Aufkommen und Nutzung von Stäuben, Schlämmen und Walzzunder, in: Report des FEhS-Instituts 18 (2011), Nr. 1, S. 1-3
- [4] Destatis: Fachserie 19, Reihe 1, Umwelt, Abfallentsorgung 2010, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2012

- [5] Destatis: Fachserie 19, Reihe 1, Umwelt, Abfallentsorgung 2011, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2013
- [6] Faulstich, M. et. al.: Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur nachhaltigen Verwertung kohlenstoffreicher Abfallfraktionen – Studie zu Möglichkeiten der nachhaltigen Abfallverwertung mit dem Verfahren des Eisenbadreaktors, Bericht zum Forschungsvorhaben E84 im Auftrag des StMUGV, ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg, 2004
- [7] Informations-Portal-Abfallbewertung: Analysendaten der Datenbank ABANDA; Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV), abgerufen am 06.08.2013
- [8] Hallgren, C., Strömberg, B.: Current Methods to Detoxify Fly Ash from Waste Incineration, Svensk Fjärrvärme AB, Stockholm, 2004
- [9] Mocker, M., Löh, I., Faulstich, M.: Energieeffiziente Wertstoffgewinnung mit dem ATZ-Eisenbadreaktor, in: Thomé-Kozmiensky, K., Versteyl, A. (Hrsg.): Schlacken aus der Metallurgie – Rohstoffpotential und Recycling, TK Verlag, Neuruppin, 2011, S. 121-130
- [10] Thaler, C., Kepplinger, W.: Wertmetallgewinnung aus Abfällen mit einem neuentwickelten Kupferbadreaktor in: Lorber, K. E., Kreindl, G., Menapace, H., Müller, P., Sager, D., Wruss, K. (Hrsg.): DepoTech 2008 Abfallwirtschaft Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten, VGE Verlag GmbH, Essen, 2008, S. 243 – 248
- [11] Adamczyk, B., Brenneis, R., Kühn, M., Mudersbach, D.: Verwertung von Edelstahlschlacken – Gewinnung von Chrom aus Schlacken als Rohstoffbasis – in: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe – Band 1, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, 2008, S. 143 – 160
- [12] Deutsche Rohstoffagentur (DERA): Deutschland – Rohstoffsituation 2011, DERA Rohstoffinformationen, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Berlin, 2012
- [13] Erdmann, I., Behrendt, S., Feil, M.: Kritische Rohstoffe für Deutschland – Anhang zum Abschlussbericht, Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT) und adelphi im Auftrag der KfW Bankengruppe, Berlin, 2011