



Mobilität und Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen

Daniel Vollprecht¹, Simon Faul¹, Romy Wittum¹,
Lena Putz¹ & Christian Strakos²

1) Universität Augsburg, Institut für Materials Resource Management, Augsburg, Deutschland

2) bifa Umweltinstitut GmbH, Augsburg, Deutschland

Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Material und Methoden
- 3 Ergebnisse und Diskussion
- 4 Zusammenfassung und Ausblick

Einleitung

Ökodesign mineralischer Nebenprodukte und Abfälle

- **Ökodesign**: Konzept zur Gestaltung von Produkten mit dem Ziel der Verringerung der Umweltbelastung
 - Design for Repair
 - Design for Recycling
- Bisher überwiegend für Produkte (Batterien, Verpackungen, Handys...) verwendet
- **Übertragung auf mineralische Nebenprodukte und Abfälle**
 - Eingriff in den Herstellungsprozess zur Erhöhung der Recyclingfähigkeit des anfallenden Abfalls / Nebenprodukts durch Verringerung von Schadstofffreisetzung und/oder Schadstoffgehalt
 - Bsp.: Stahlwerksschlacken: Zugabe von Quarzsand zur flüssigen Schlacke

https://heise.cloudimg.io/v7/_www-heise-de_/imgs/18/4/6/7/8/5/2/1/640_fairphone5zerlegt_126218_rbr_extra_mibu_frei-e19b275795ceb0f1.jpeg?org_if_sml=1&q=75&width=1600



Eluat-konzentration (mg/kg TS)	Cr	V
Originalprobe	0,13	2,5
Konditionierte Proben (n=3)	0,002-0,046	0,02-0,13
Grenzwert (Recyclingbaustoff D)	0,3	1,0

Einleitung

Kann das Konzept „Ökodesign“ auf Müllverbrennungsrückstände übertragen werden?

+

- Ebenso wie bei der Stahlerzeugung handelt es sich bei der Abfallverbrennung um einen **thermochemischen Prozess**
- Zusätzlich zur Möglichkeit der Immobilisierung von Schadstoffen besteht die Möglichkeit der Abtrennung über die Flugasche durch gezielte Verflüchtigung

–

- Im Unterschied zur Stahlerzeugung kommt es bei der Abfallverbrennung nur zu einem teilweisen Aufschmelzen (ca. 40 %)
→ Zugabe von Additiven nur zum Abfall, zum Abgas (beeinflusst nur Flugasche) oder zur Asche möglich
- Die Inputzusammensetzung des Abfalls ist heterogener und schwankt stärker als die des Schrottes im Stahlwerk

Einleitung

Bindungsform von Schwermetallen in MVA-Rostaschen

- Auftreten von Schwermetallen in MVA-Rostaschen in unterschiedlichsten mineralogischen Bindungsformen
- Direkte Auswirkung auf Schadstofffreisetzung bei **Kontrolle der Auslaugung** durch die Löslichkeit der Primärphase
- Indirekte Auswirkung durch spezifische Bildung von Sekundärmineralen an Oberflächen, die dann über Adsorption-/Desorptions- bzw. Fällungs-/Lösungsgleichgewichte die Auslaugung kontrollieren

Kupfer	Cu metallisch (goL)	(Meima und Comans 1999), (Tiberg et al. 2021), (Rissler et al. 2020), (Lassesson und Steenari 2013), (Matteis et al. 2024), (Wei et al. 2011), (Mantovani et al. 2021)
	CuO	(Meima und Comans 1999), (Lassesson und Steenari 2013), (Wei et al. 2011), (Tiberg et al. 2021), (Rissler et al. 2020), (Matteis et al. 2024)
	Cu ₂ O	(Meima und Comans 1999), (Lassesson und Steenari 2013), (Rissler et al. 2020), (Matteis et al. 2024)
	CuCr ₂ O ₄	(Lassesson und Steenari 2013), (Rissler et al. 2020)
	CuFe ₂ O ₄	(Rissler et al. 2020)
	CuSiO ₃ ·H ₂ O	(Rissler et al. 2020)
	Cu(OH) ₂ (Partikeleinschluss)	(Rissler et al. 2020)
	CuS	(Bayuseno und Schmahl 2010)
	Cu ₂ S	(Bayuseno und Schmahl 2010)
	CuCl (Partikeleinschluss)	(Rissler et al. 2020), (Matteis et al. 2024)
	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (Malachit)	(Dijkstra et al. 2006), (Rissler et al. 2020)
	Cu ₁₁ (OH) ₁₄ (CrO ₄) ₄	(Piantone et al. 2004)
	Cu ₂ (OH) ₃ Cl (Atacamit)	(Piantone et al. 2004)
	Cu ₁₉ Cl ₄ SO ₄ (OH) ₃₂ ·3H ₂ O (Connellit)	(Piantone et al. 2004)
	Cu ₂ Zn ₄ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	(Piantone et al. 2004)
	Cu Adsorption an Fe/Al-Hydroxide (geochemisch modelliert)	(Meima und Comans 1999), (Dijkstra et al. 2006)

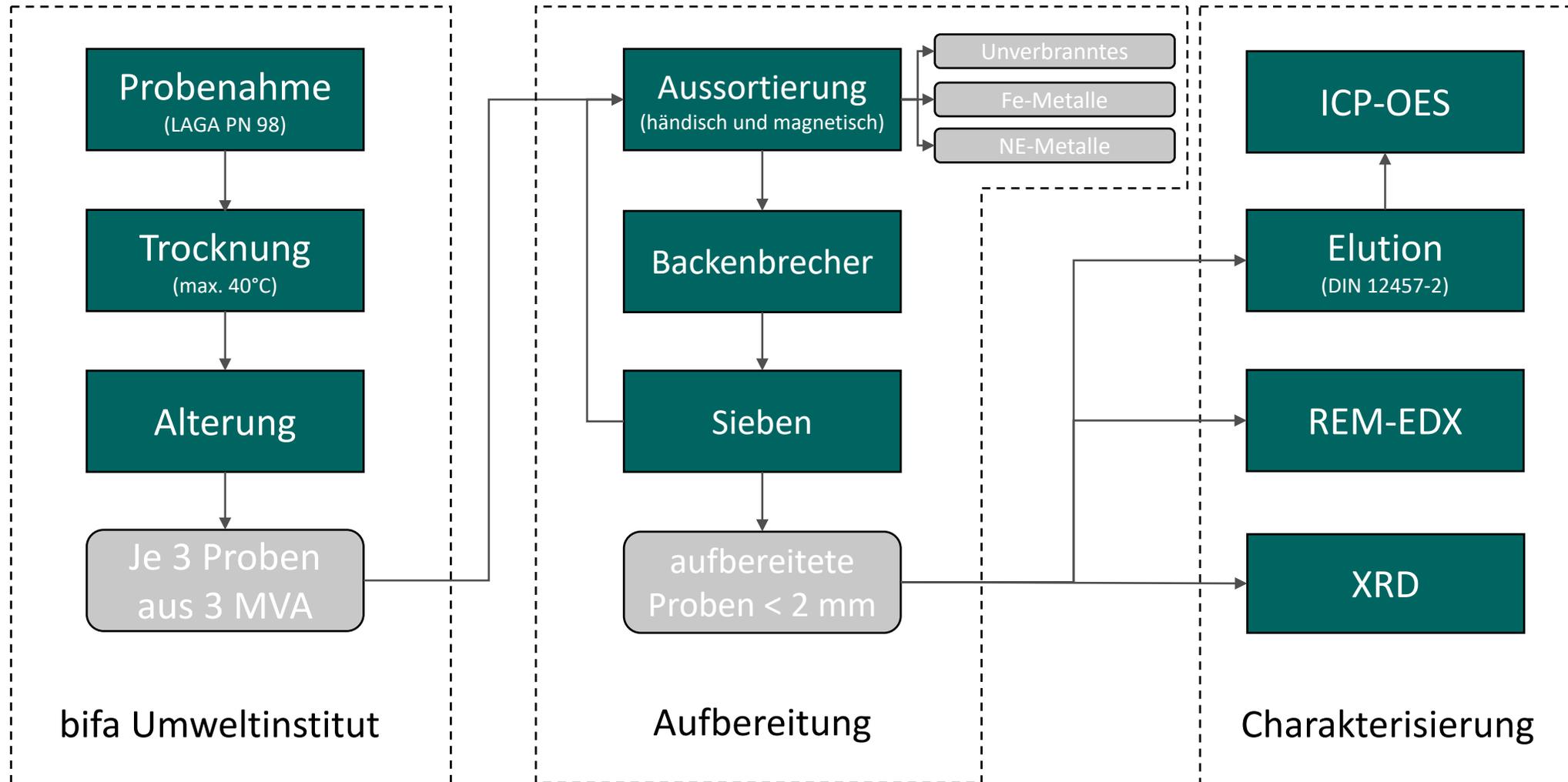
Einleitung

Agenzien zur Immobilisierung von Schwermetallen

Additiv	As	Cd	Cu	Cr	Mo	Ni	Sb	Pb	V	Zn
Al/Fe-Hydroxide			x		x		x		X	
Carbonat		x						x		x
Zement		x						x		x
Orthophosphat		x	x							
Kalk		x	x			x				x
Rotschlamm		x	x			x		x		x
CaCl ₂										
KH ₂ PO ₄		X	x	x		x		x		X
Kaolin			x			x	x			x
Eierschalen		x						x		
...	Sorption	Fällung

Material und Methoden

Mineralogie und Auslaugbarkeit von MVA-Rostaschen (Masterarbeit Simon Faul)



Material und Methoden

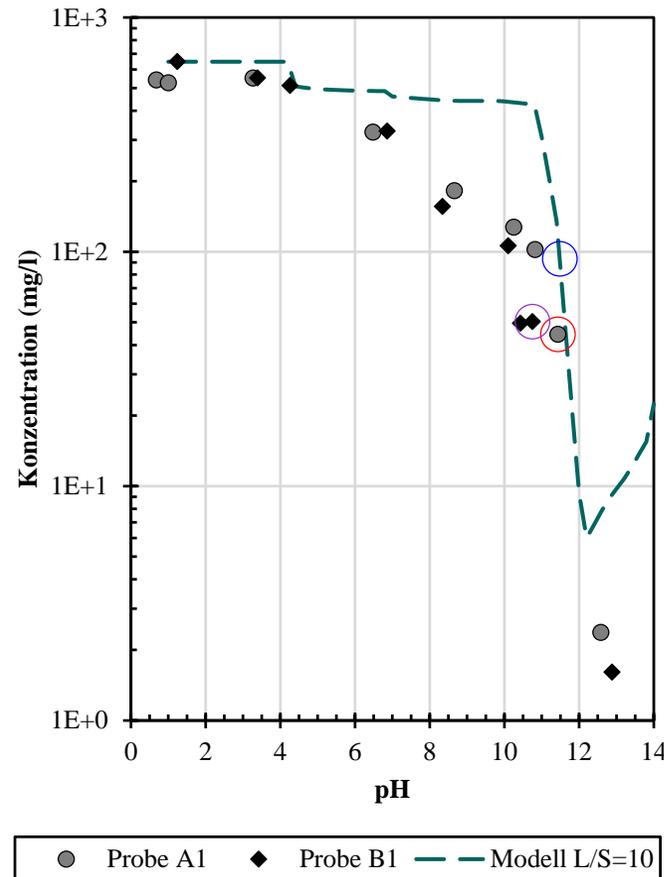
Hydrogeochemische Modellierung (Bachelorarbeit Romy Wittum)

LeachXS

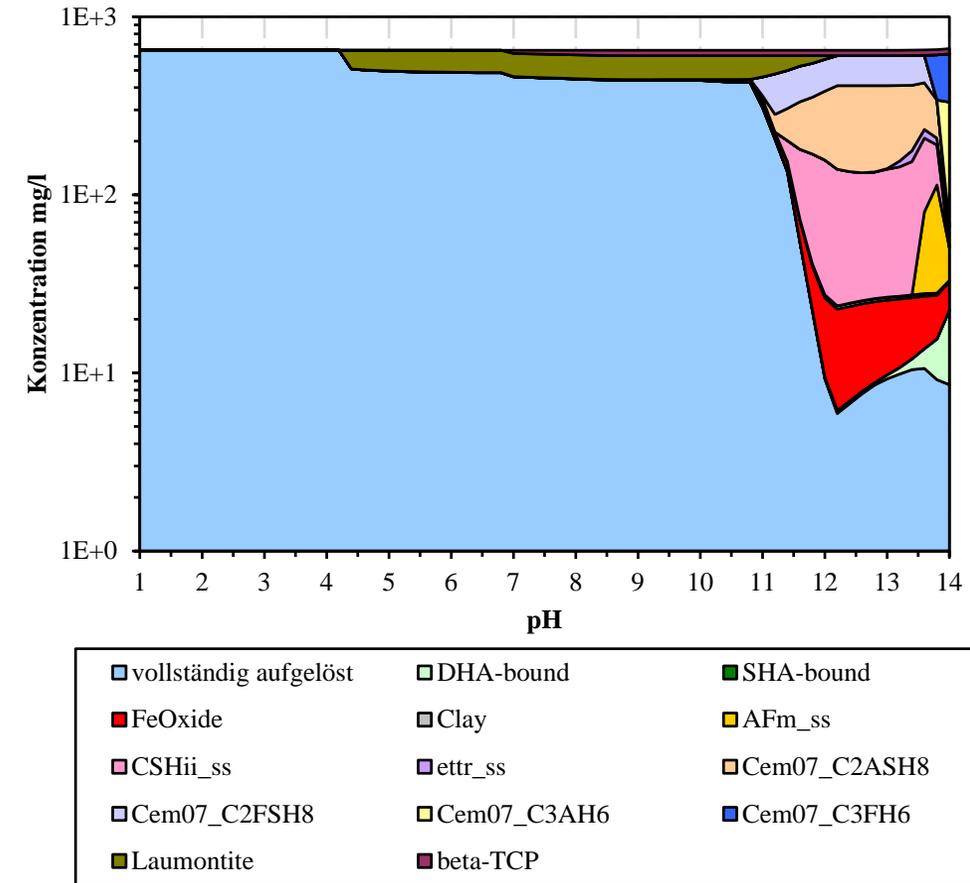
- Fiktive Lösung mit „verfügbaren“ Konzentrationen (d.h. Maximalkonzentrationen aus pH-abhängigen Elutionsversuchen) wird ins Gleichgewicht mit Mineralphasen und Sorbentien gesetzt

→ **Identifizierung
auslaugungskontrollierender
Mechanismen**

pH-abhängige Konzentration von Ca



Ca bei L/S=10 l/kg



Material und Methoden

Mischung mit mineralischen Additiven (Bachelorarbeit Lena Putz)

- Bisheriger Einsatz von mineralischen Additiven im Abgasstrom
 - Vermeidung von Korrosion
 - Vermeidung von Anbackungen
 - Einfluss auf Flugasche
- **Frage: Kann eine Zugabe der Additive zur Rostasche (5 g Additiv auf 100 g Asche) die Freisetzung von Schadstoffen verringern?**
 - Kaolin: Tonmineral, hohe spezifische Oberfläche → Adsorption
 - MinPlus: Papierreststoffverbrennungasche, stark alkalisch → Fällung
 - Kaliumdihydrogenphosphat → in der Literatur als Sorbens für Cr und Cu

Ergebnisse und Diskussion

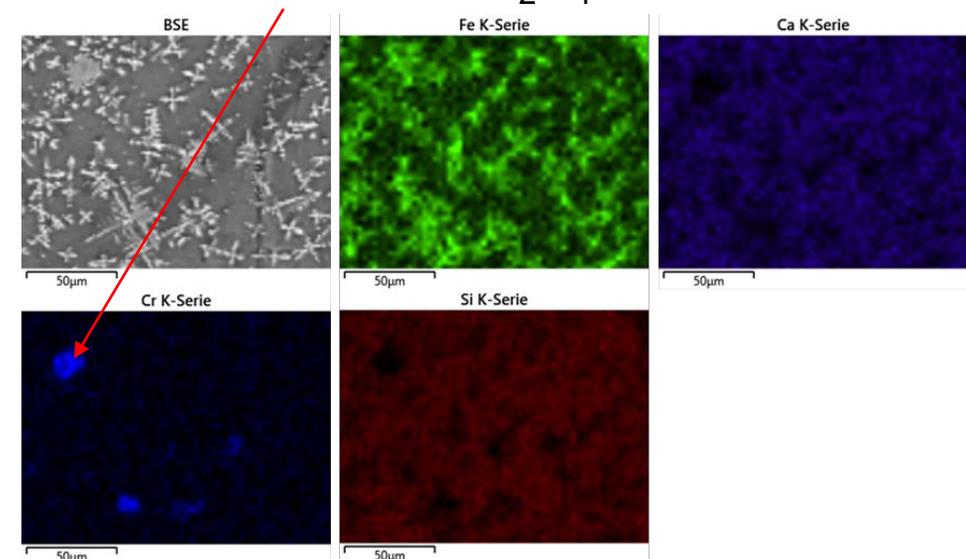
Mineralogie und Auslaugbarkeit von MVA-Rostaschen (Masterarbeit Simon Faul)

XRD

Phase/Probe	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Quarz	53,0	46,5	44,6	34,9	25,5	26,6	53,7	42,8	42,1
Calcit	18,2	20,9	19,5	27,8	23,4	25,7	11,8	15,4	19,9
Åkermanit	7,7	8,0	11,2	21,3	27,0	16,8	24,0	21,1	20,0
Anhydrit	10,1	9,3	11,4	6,8	9,0	11,4	6,7	11,8	8,4
Ettringit	8,3	11,3	10,6	6,6	11,6	18,3	-	6,8	6,6
Magnetit	2,5	4,2	2,7	2,6	3,6	1,2	3,8	2,0	3,0
Cuprit	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
nicht identifizierte Peakfläche	3,1	3,8	3,2	2,9	1,8	2,1	2,4	3,0	2,8

REM-EDX

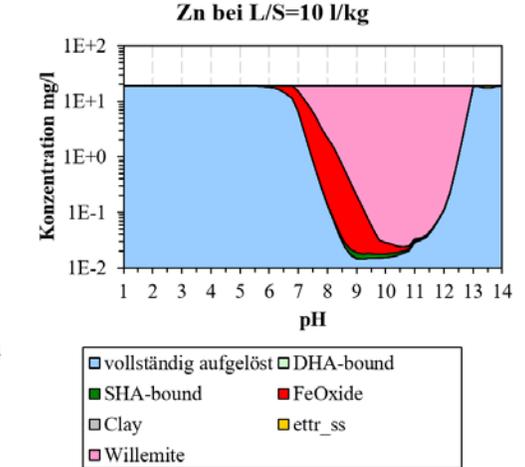
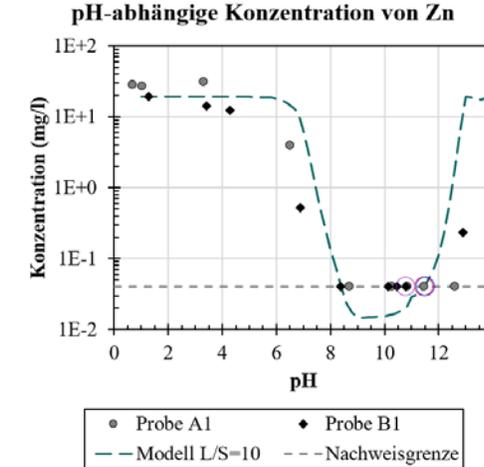
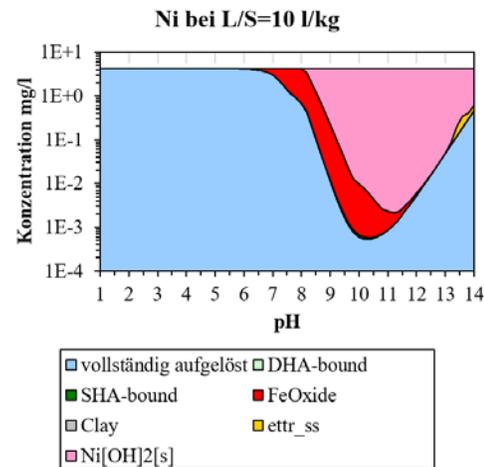
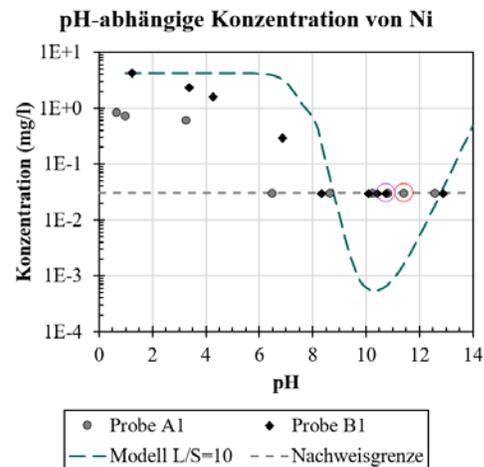
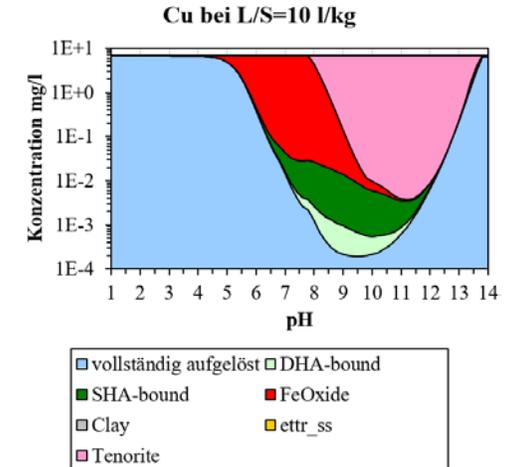
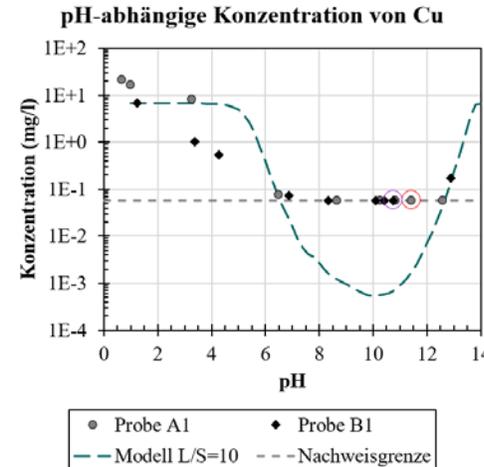
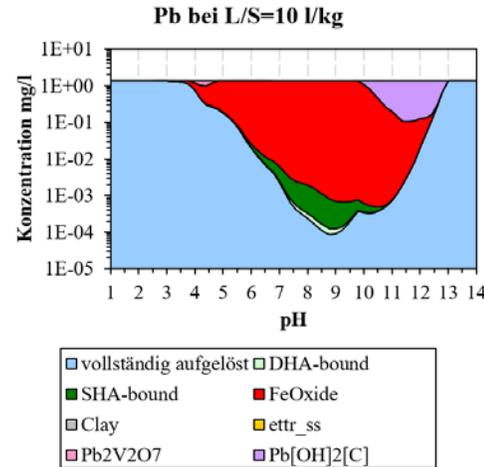
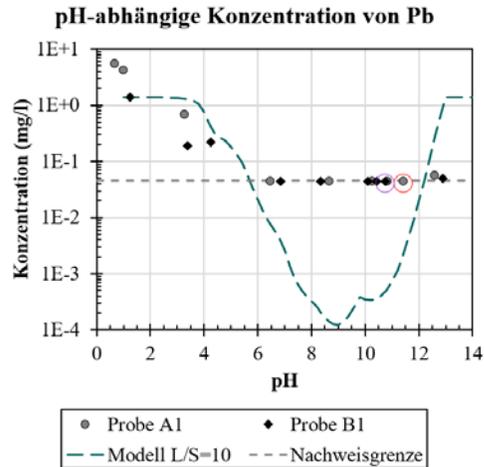
- Cu in metallischer Form sowie als Cuprit, Cu_2O
- Ba als Baryt, BaSO_4
- Cr als Chromit, FeCr_2O_4



- Cr im Eluat $<0,1$ mg/kg TM
 - Ba im Eluat zwischen 1,5 und 3 mg/kg TM
 - Cu im Eluat 1,7 und 7,1 mg/kg TM
- Löslichkeit von Chromit geringer als jene von Cuprit und Baryt

Ergebnisse und Diskussion

Hydrogeochemische Modellierung (Bachelorarbeit Romy Wittum)



Ergebnisse und Diskussion

Einfluss mineralischer Additive (Bachelorarbeit Lena Putz)

	Cu (mg/L)	Ni (mg/L)	Sb (mg/L)	V (mg/L)	pH- Wert
Reine Rostasche	0,94	<0,17	<0,18	0,12	9,74
Mit 5 % Kaolin	0,75	<0,10	<0,18	0,12	9,00
Mit 5 % MinPlus®	0,76	<0,10	<0,18	0,12	12,50
Mit 5 % KH_2PO_4	0,60	4,02	0,51	0,20	8,49

Problem schlechter Nachweisgrenzen bei 20 Jahre alter und wenig gepflegter ICP-OES

- Adsorption von Cu
- pH-Anstieg durch Freikalk
- Absinken des pH-Wertes
→ Auflösung von Ettringit
→ Mobilisierung von gebundenen Schwermetallen
- Wettbewerb zwischen Phosphat und Antimonat / Vanadat um Adsorptionsplätze

↓
Reduktion der Freisetzung von Cu

Zusammenfassung und Ausblick

Take-Home Messages

- Analytische und modellierende Ansätze zur Bindungsform von Schwermetallen in MVA-Rostaschen liefern nicht immer konsistente Ergebnisse
 - Hoch ortsauflösende Speziesanalytik (XANES) ist erforderlich!
- Adsorptionsprozesse spielen eine zentrale Rolle für die Schwermetallmobilität
 - Zugabe von Sorbentien zur Rostasche als Option
- Additive, die auf einer Änderung des pH-Wertes basieren, möglicherweise wenig nachhaltig, da sich dieser langfristig wieder anpassen wird
 - Zugabe von Additiven direkt in den Verbrennungsprozess oder **gezieltes Aufschmelzen der Asche** in weiterem Prozessschritt als Forschungsbedarf („**engineered artificial minerals**“, EnAMs)

Danksagung



Literatur

- Dijkstra, J., van der Sloot, H., & Comans, R. (2006). The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry*, 21(2), S. 335-351. doi:10.1016/j.apgeochem.2005.11.003
- **Faul, S. (2024). *Mineralogie und Auslaugbarkeit anorganischer Umweltschadstoffe aus mineralischen Fraktionen von Müllverbrennungsrostaschen. Masterarbeit. Universität Augsburg.***
- Neuhold, S., Algermissen, D., Drissen, P., Adamczyk, B., Presoly, P., Sedlazeck, K., Schenk, J., Raith, J.G., Pomberger, R., Vollprecht, D. (2020). Tailoring the FeO/SiO₂ Ratio in Electric Arc Furnace Slags to Minimize the Leaching of Vanadium and Chromium. *Applied Sciences*, 10(7), S. 2549. doi:10.3390/app10072549
- Neuhold, S., van Zomeren, A., Dijkstra, J., van der Sloot, H., Drissen, P., Algermissen, D., Mudersbach, D., Schüler, S., Griessacher, T., Raith, J.G., Pomberger, R., Vollprecht, D. (2019). Investigation of Possible Leaching Control Mechanisms for Chromium and Vanadium in Electric Arc Furnace (EAF) Slags Using Combined Experimental and Modeling Approaches. *Minerals*, 9(9), S. 525. doi:10.3390/min9090525
- Pentz, S. (2023). *Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen - Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion. Dissertation. Universität Augsburg.*
- **Putz, L. (2024). *Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen durch Mischen mit Additiven. Bachelorarbeit. Universität Augsburg.***
- **Wittum, R. (2024). *Hydrogeochemische Modellierung der Auslaugbarkeit von MVA-Rostaschen. Bachelorarbeit. Universität Augsburg.***