

Mobilität und Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen

Daniel Vollprecht, Simon Faul, Romy Wittum, Lena Putz, Christian Strakos

Angaben zur Veröffentlichung / Publication details:

Vollprecht, Daniel, Simon Faul, Romy Wittum, Lena Putz, and Christian Strakos. 2025. "Mobilität und Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen." BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 170 (5): 282-85.
<https://doi.org/10.1007/s00501-025-01576-7>.



Mobilität und Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen

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

¹Institut für Materials Resource Management, Lehrstuhl für Resource and Chemical Engineering, Universität Augsburg, Augsburg, Deutschland

²bifa Umweltinstitut GmbH, Augsburg, Deutschland

Eingegangen 26. Februar 2025; angenommen 6. März 2025; online publiziert 25. März 2025

Zusammenfassung: Die Freisetzung von Schwermetallen stellt ein wesentliches Hindernis für das Recycling von MVA-Rostaschen dar. Während für Stahlwerksschlacken bereits auslaugungskontrollierende Mechanismen identifiziert und thermochemische Konditionierungsverfahren erprobt wurden, gibt es für MVA-Rostaschen noch kaum Ansätze zu einer gezielten Konditionierung. Da im Unterschied zum metallurgischen Prozess keine Homogenisierung im schmelzflüssigen Zustand erfolgt, wird für MVA-Rostaschen der Ansatz einer nachträglichen Zugabe von Additiven erprobt. Dazu wurden zuerst die mineralischen Fraktionen ausgewählter MVAs beprobt und bzgl. Mineralogie und Auslaugbarkeit charakterisiert. Es wurde gezeigt, dass Kupfer in den untersuchten Proben in metallischer Form sowie als Cuprit, Cu₂O, Barium als Baryt, BaSO₄, und Chrom als Chromit, FeCr₂O₄, vorliegen. Die Eluatanalysen zeigen, dass die Freisetzung von Chrom mit <0,1 mg/kg TM deutlich geringer ist als jene von Barium, die zwischen 1,5 und 3 mg/kg TM liegt, sowie jene von Kupfer, die zwischen 1,7 und 7,1 mg/kg TM beträgt. Dies spricht dafür, dass die Löslichkeit von Chromit geringer ist als jene von Cuprit und Baryt. Im zweiten Schritt wurden pH-abhängige Auslaugversuche durchgeführt und mittels hydrogeochemischer Modellierung die auslaugungskontrollierenden Mechanismen identifiziert. Es wurde gezeigt, dass die Freisetzung von Zink v. a. durch die Löslichkeit von Willemit, Zn₂SiO₄, jene von Nickel v. a. durch die Löslichkeit von Theophrastit, Ni(OH)₂ und jene von Kupfer v. a. durch die Löslichkeit von Tenorit, CuO, kontrolliert wird, während es im Falle von Blei und Chrom zunächst zur Auflösung der Primärphasen und anschließend zur Adsorption der frei-

gesetzten Schwermetalle v. a. an Eisenhydroxide kommt. Diese identifizierten mineralogisch-geochemischen Prozesse sorgen dafür, dass die Eluatkonzentrationen von Chrom, Kupfer und Nickel beim natürlichen pH-Wert unter den Grenzwerten für einen Einsatz im Straßenbau liegen. Schlussendlich wurden die Auswirkung mineralischer Additive auf die Auslaugbarkeit untersucht. Dazu wurden jeweils Kaolin, das Ca-haltige Additiv MinPlus® sowie Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄) im Verhältnis 5:95 mit der Rostasche gemischt und die Mischungen mittels Schütteleluat nach DIN 19529 und anschließender ICP-OES-Analyse im Hinblick auf ihre Schadstofffreisetzung untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass alle Additive die Eluatkonzentration von Kupfer um 19 bis 36% verringerten. Im Hinblick auf die Freisetzung von Ni, Sb und V hatte die Zugabe von KH₂PO₄ hingegen eine negative Wirkung, was im Fall des Ni auf eine Abnahme des pH-Wertes und im Fall von Sb und V auf die Fixierung von Ca in Phosphaten zurückgeführt werden kann, welches dann nicht mehr für die Bildung schwerlöslicher Ca-Antimonate und -Vanadate zur Verfügung steht.

Schlüsselwörter: Abfallmineralogie, Schadstoffe, Ersatzbaustoffe, Auslaugbarkeit, Abfallverbrennung

Mobility and Immobilization of Heavy Metals in MSWI Bottom Ashes

Abstract: The release of heavy metals represents a significant obstacle for the recycling of MSWI bottom ashes. While for steel slags leaching control mechanisms have already been identified and thermochemical treatment processes have been tested, there are merely approaches for conditioning of MSWI bottom ashes. Since, in contrast to the metallurgical process, there is no homogenization in the molten state, the mixing of the cold ash with additives directly before the leaching test is suggested for MSWI bottom ashes. Therefore, the mineral fractions of selected

Prof. Dr. D. Vollprecht (✉)
Institut für Materials Resource Management, Lehrstuhl für
Resource and Chemical Engineering,
Universität Augsburg,
Augsburg, Deutschland
daniel.vollprecht@uni-a.de

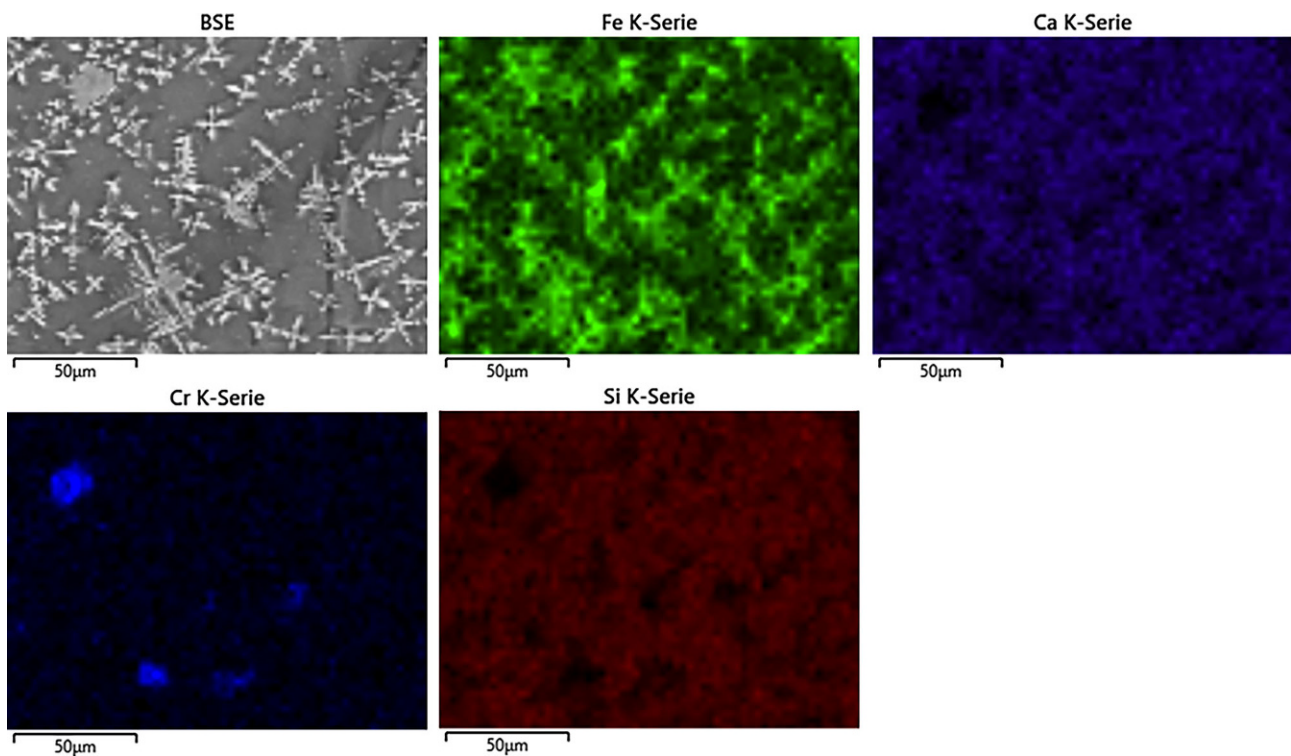


Abb. 1: Rückstreuerelektronenbild (BSE) und Elementverteilungskarten (REM-EDX) eines Ausschnitts einer MVA-Rostasche mit isometrischen Kristallen von Chromit (FeCr_2O_4) und dendritischem Wüstit (FeO) [5]

MSWI plants were sampled and characterized for mineralogy and leachability. It was shown that copper occurs in metallic form and as cuprite, Cu_2O , barium as baryte, BaSO_4 , and chromium as chromite, FeCr_2O_4 . The leachate analyses indicate that the release of chromium (<0.1 mg/kg DM) is significantly smaller than that of barium (1.5 to 3 mg/kg DM) and copper (1.7 to 7.1 mg/kg DM). This suggests that the solubility of chromite is lower than that of cuprite and baryte. In a second step, pH-dependent leaching tests were conducted and hydrogeochemical modelling was used to reveal leaching control mechanisms. It was found that the release of zinc is mainly controlled by the solubility of willemitte, Zn_2SiO_4 , that of nickel by the solubility of theophrastrite, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and that of copper by the solubility of tenorite, CuO , whereas, in case of lead and chromium, at first the primary mineral phases dissolve and the released heavy metals are subsequently adsorbed to iron hydroxides. These identified mineralogical-hydrogeochemical processes are the reason why the leachable concentrations of chromium copper and nickel at the natural pH are below the limit values for the application in road construction. Finally, the effect of mineral additives on the leachability was investigated. For this purpose, kaolin, the Ca-containing additive MinPlus® and potassium dihydrogen phosphate (KH_2PO_4) were mixed in a ratio of 5:95 with the bottom ash and the mixtures were subjected to a shaken leaching test according to DIN 19529 with a subsequent ICP-OES analysis to study the contaminant release. It was shown that all additives decrease the leaching of copper by 19 to 36%. Regarding the release of Ni, Sb, and V, the addition of KH_2PO_4 had a negative effect, which

can be explained, in case of Ni, by a decrease of pH and, in case of Sb and V, by the fixation of Ca in phosphates, which is then not available anymore for the formation of low soluble Ca antimonates and vanadates.

Keywords: Waste mineralogy, Contaminants, Recycled building materials, Leachability, Waste incineration

1. Einleitung

Dieser Artikel erschien wort- und abbildungsgleich im Tagungsband der 17. Recy&DepoTech [1].

Die Freisetzung von Schwermetallen stellt ein wesentliches Hindernis für das Recycling von MVA-Rostaschen dar. Während für Stahlwerksschlacken bereits auslaugungskontrollierende Mechanismen identifiziert [1] und maßgeschneiderte thermochemische Konditionierungsverfahren erprobt wurden [2], gibt es für Müllverbrennungs-Rostaschen (MVA-Rostaschen) zwar grundlegende Erkenntnisse zu auslaugungskontrollierenden Mechanismen [3], aber noch kaum Ansätze zu einer gezielten Konditionierung. Da im Unterschied zum metallurgischen Prozess keine Homogenisierung im schmelzflüssigen Zustand erfolgt, wird in dieser Studie im Rahmen dreier Abschlussarbeiten für MVA-Rostaschen der Ansatz einer nachträglichen Zugabe von Additiven erprobt, die bereits teilweise zur Prävention der Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen eingesetzt werden [4], aber noch nicht zur nachträglichen Aschebehandlung.

Abb. 2: Eluatkonzentrationen (Punkte links), Nachweisgrenze (schwarz gestrichelte horizontale Linie links) und modellierte Gleichgewichtskonzentrationen (dunkelblau gestrichelte Linie links) sowie löslichkeitskontrollierende Prozesse (rechts) für Nickel [6]

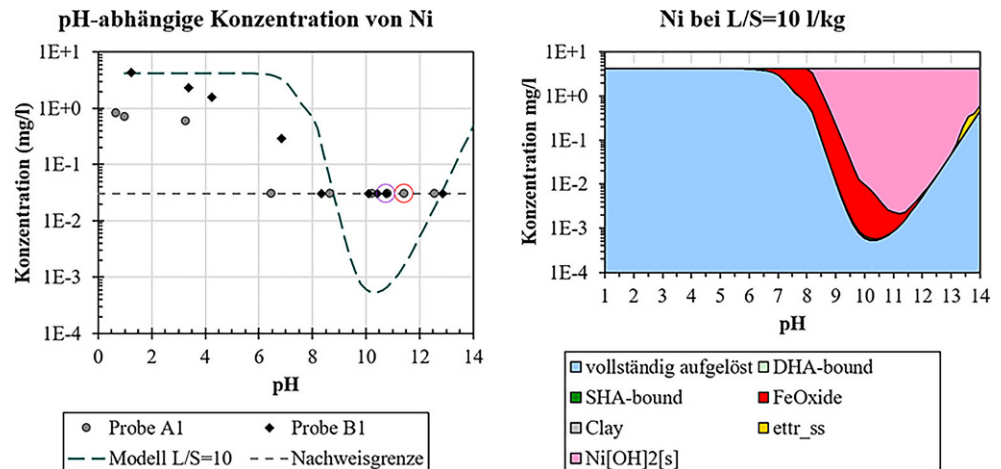


TABELLE 1
Eluatkonzentrationen der reinen MVA-Rostasche sowie der Mischungen mit mineralischen Additiven und zugehörige pH-Werte [7]

	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% Kao- lin	0,75	<0,10	<0,18	0,12	9,00
Mit 5% Min- Plus®	0,76	<0,10	<0,18	0,12	12,50
Mit 5% KH ₂ PO ₄	0,60	4,02	0,51	0,20	8,49

2. Material und Methoden

Im Rahmen einer Masterarbeit [5] wurden je drei Rostaschen aus drei Abfallverbrennungsanlagen nach LAGA PN 98 beprobt. Die mineralischen Fraktionen wurden mittels Handsortierung und Magnetscheidung aus den Rostaschen abgetrennt und mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, Huber G670, Software MATCH!) und Rasterelektronenmikroskopie (REM, Zeiss Merlin 450, Software AZtec) durchgeführt. Anschließend wurden Elutionsversuche nach DIN 12457-2 durchgeführt und die Eluate mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Varian Vista MPX) analysiert.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit [6] wurden zwei der zuvor untersuchten Proben für pH-abhängige Elutionsversuche nach DIN 14429 verwendet. Die Analyse der Eluate erfolgte wie zuvor mittels ICP-OES. Die so ermittelten Maximalkonzentrationen wurden als „verfügbare Konzentrationen“ als Input für eine hydrogeochemische Modellierung mittels LeachXS/Orchestra verwendet, um die auslaugungskontrollierenden Mechanismen zu identifizieren.

Schlussendlich wurden im Rahmen einer weiteren Bachelorarbeit [7] die Auswirkung mineralischer Additive auf die Auslaugbarkeit untersucht. Dazu wurden jeweils Kaolin, das Ca-haltige Additiv MinPlus® sowie Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄) im Verhältnis 5:95 mit der Rostasche gemischt und die Mischungen mittels Schüttel-eluat nach

DIN 19529 im Hinblick auf ihre Schadstofffreisetzung untersucht, wobei die chemische Analyse der Eluate ebenfalls mittels ICP-OES erfolgte.

3. Ergebnisse und Diskussion

In der Arbeit zur Mineralogie und Auslaugbarkeit von MVA-Rostaschen [5] wurden mittels XRD die Phasen Quarz (SiO₂), Calcit (CaCO₃), Åkermanit (Ca₂Mg[Si₂O₇]), Anhydrit (CaSO₄), Ettringit (Ca₆Al₂[(OH)₁₂(SO₄)₃]·26 H₂O) und Magnetit (Fe₃O₄) identifiziert, die stöchiometrisch keine Schwermetalle enthalten. Mittels REM-EDX konnte gezeigt werden, dass Cu in den untersuchten Proben in metallischer Form sowie als Cuprit, Cu₂O, Ba als Baryt, BaSO₄, und Cr als Chromit, FeCr₂O₄, vorliegen (Abb. 1).

Die Eluatanalysen zeigen, dass die Freisetzung von Cr mit <0,1 mg/kg TM deutlich geringer ist als jene von Ba, die zwischen 1,5 und 3 mg/kg TM liegt, sowie jene von Cu, die zwischen 1,7 und 7,1 mg/kg TM beträgt. Dies spricht dafür, dass die Löslichkeit von Chromit geringer ist als jene von Cuprit und Baryt.

Mittels hydrogeochemischer Modellierung [6] wurde gezeigt, dass die Freisetzung von Zn v. a. durch die Löslichkeit von Willemit, Zn₂SiO₄, jene von Ni v. a. durch die Löslichkeit von Theophrastit, Ni(OH)₂ (Abb. 2) und jene von Cu v. a. durch die Löslichkeit von Tenorit, CuO, kontrolliert wird, während es im Falle von Pb und Cr zunächst zur Auflösung der Primärphasen und anschließend zur Adsorption der freigesetzten Schwermetalle v. a. an Eisenhydroxide kommt.

Diese identifizierten mineralogisch-geochemischen Prozesse sorgen dafür, dass die Eluatkonzentrationen von Cr, Cu und Ni beim natürlichen pH-Wert unter den Grenzwerten für einen Einsatz im Straßenbau liegen, während für andere Elemente die Nachweisgrenze der gewählten Messmethode (ICP-OES) oberhalb der Grenzwerte lag, deren Einhaltung damit nicht bestimmt werden konnte.

Dabei wurde gezeigt, dass alle Additive die Eluatkonzentration von Cu um 19 bis 36% verringerte (Tab. 1). Im Hinblick auf die Freisetzung von Ni, Sb und V hatte die Zugabe von KH₂PO₄ hingegen eine negative Wirkung, was im

Fall des Ni auf eine Abnahme des pH-Wertes von 9,74 auf 8,49 und im Fall von Sb und V auf die Fixierung von Ca in Phosphaten zurückgeführt werden kann, welches dann nicht mehr für die Bildung schwerlöslicher Ca-Antimonate und -Vanadate zur Verfügung steht.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen von drei Abschlussarbeiten wurde gezeigt, dass Cu in den untersuchten MVA-Rostaschen als Metall sowie als Cuprit, Cu_2O , Ba als Baryt, BaSO_4 , und Cr als Chromit, FeCr_2O_4 , vorliegen. Die Eluatanalysen zeigen, dass die Freisetzung von Cr mit $<0,1$ mg/kg deutlich geringer ist als jene von Ba (1,5 bis 3 mg/kg) und Cu (1,7 bis 7,1 mg/kg). Mittels pH-abhängiger Auslaugversuche und hydrogeochemischer Modellierung wurden die auslaugungskontrollierenden Mechanismen identifiziert. Demzufolge wird die Freisetzung von Zn v. a. durch die Löslichkeit von Willemitt, Zn_2SiO_4 , jene von Ni v. a. durch die Löslichkeit von Theophrastit, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und jene von Cu v. a. durch die Löslichkeit von Tenorit, CuO , kontrolliert, während es im Falle von Pb und Cr zunächst zur Auflösung der Primärphasen und anschließend zur Adsorption der freigesetzten Schwermetalle v. a. an Eisenhydroxide kommt. Diese identifizierten mineralogisch-geochemischen Prozesse sorgen dafür, dass die Eluatkonzentrationen von Cr, Cu und Ni unter den Grenzwerten für einen Einsatz im Straßenbau liegen. Schlussendlich wurde gezeigt, dass die Zugabe mineralischer Additive (Kaolin, MinPlus® sowie Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4)) die Eluatkonzentration von Kupfer um 19 bis 36% verringert.

Funding. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Interessenkonflikt. D. Vollprecht, S. Faul, R. Wittum, L. Putz und C. Strakos geben an, dass kein Interessenkonflikt besteht.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz 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. Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen. Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.

Literatur

1. Vollprecht, D., et al.: Mobilität und Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen. *Recy&DepoTech*. BD **17**(1), 717–720 (2024)
2. Neuhold, S., et al.: 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), 525 (2019)
3. Neuhold, S., et al.: Tailoring the FeO/SiO₂ Ratio in Electric Arc Furnace Slags to Minimize the Leaching of Vanadium and Chromium. *Appl. Sci.* **10**(7), 2549 (2020)
4. Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A. und Comans, R.N.J: The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochemistry* **21**(2), 335–351 (2006)
5. Pentz, S.: Hochtemperatur-Chlorkorrosion in Müllverbrennungsanlagen – Einfluss von Additiven auf die Kinetik der Sulfatierungsreaktion. Dissertation, s.l. : Universität Augsburg (2023)
6. Faul, S.: *Mineralogie und Auslaugbarkeit anorganischer Umweltschadstoffe aus mineralischen Fraktionen von Müllverbrennungsrostaschen*. Masterarbeit. s.l. Universität Augsburg, Masterarbeit (2024)
7. Wittum, R.: *Hydrogeochemische Modellierung der Auslaugbarkeit von MVA-Rostaschen*. Bachelorarbeit. s.l. : Universität Augsburg (2024)
8. Putz, L.: *Immobilisierung von Schwermetallen in MVA-Rostaschen durch Mischen mit Additiven*. Bachelorarbeit. s.l. : Universität Augsburg (2024)

Hinweis des Verlags. Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.