

# Možnosti likvidace pozůstatků čištění spalin v zařízeních pro spalování odpadů

## Entsorgungsmöglichkeiten von Rückständen der Rauchgasreinigung aus Abfallverbrennungsanlagen

Dittmar Lack<sup>1</sup>

### Abstrakt

Postupným zaváděním zákazu skládkování domovního a odpovídajícího průmyslového odpadu s vysokou výhřevností se ve východní Evropě staví stále více zařízení pro spalování odpadu. Při zpracování spalin z těchto zařízení vznikají velké objemy filtračních popílků, které z důvodů vysokého podílu ve vodě rozpustných částic a těžkých kovů představují velkou výzvu pro jejich likvidaci.

Příspěvek se zabývá:

- chemicko-minerální charakteristikou popílků ze spaloven odpadů s přihlédnutím k různým technologiím a použitým reagensům,
- možnostmi a mezemi stabilizace a zahuštění za účelem minimalizace podílu rozpustných látek a rozpustnosti těžkých kovů jako předpokladu pro jejich nadzemní skládkování,
- likvidací v dlouhodobě stabilních solných formacích,
- recyklačními postupy (Flurec - technologie pro získávání kovů , RESOLEST - technologie pro recyklaci popílků na bázi kyselého uhličitanu sodného),
- srovnáním postupů a zkušeností z Německa a vybraných zemí EU.

### Kurzfassung

Mit der schrittweisen Umsetzung des Deponierungsverbots für heizwertreichen Hausmüll und entsprechende Gewerbeabfälle werden auch in Osteuropa immer mehr Müllverbrennungsanlagen (MVA) bzw. Müllheizkraftwerke (MHKW) gebaut. In der Abgasbehandlung dieser Anlagen fallen große Mengen an Filterstäuben an, die aufgrund ihrer hohen wasserlöslichen Anteile sowie des Schwermetallgehaltes eine große Herausforderung für die Entsorgungswirtschaft darstellen.

Der Beitrag befasst sich mit

- der chemisch- mineralischen Charakterisierung von Stäuben aus MVA bzw. MHKW unter Berücksichtigung unterschiedlicher Technologien und eingesetzten Reagenzien;
- Möglichkeiten und Grenzen einer Stabilisierung und Verfestigung zur Minimierung des wasserlöslichen Anteils und der Schwermetalllöslichkeit als Voraussetzung für eine Deponierung über Tage;
- Entsorgung in langzeitsicheren Salzformationen;
- Recyclingverfahren (Flurec- Verfahren zur Wertmetallrückgewinnung, RESOLEST- Verfahren zum Recycling von Stäuben auf der Basis von Natriumbicarbonat);
- Vergleich der Verfahren und Erfahrungsberichte aus Deutschland und ausgewählten EU-Ländern.

---

<sup>1</sup>K-UTEC AG Salt Technologies, Am Petersenschacht 7, D-99706 Sondershausen, Dittmar.Lack@k-utec.de

## 1 Einführung

Stäube aus der Abgasbehandlung von MVA, MHKW und EBS-KW, nachfolgend als MVA-Stäube bezeichnet, stellen aufgrund ihrer Vielfalt und schwankenden Zusammensetzung eine spezielle Abfallart dar. Deren hoher Anteil an leicht löslichen Salzen und eluierbaren Schwermetallen stellt die Anlagenbetreiber und die Entsorger vor große Herausforderungen hinsichtlich einer gesetzeskonformen, umweltverträglichen und möglichst kostengünstigen Entsorgung derartiger Abfälle.

Innerhalb von Europa werden unterschiedliche Entsorgungswege für MVA-Stäube favorisiert. Diese umfassen neben der Deponierung über und unter Tage sowie der Verwertung als Versatzmaterial in Salzbergwerken bzw. Kavernen im Salzgestein auch Verfahren zum rohstofflichen Recycling der Salzfracht bzw. der enthaltenen Metalle. Die wichtigsten Entsorgungswege für MVA-Stäube werden im Rahmen dieses Tagungsbeitrages vorgestellt sowie deren Vor- und Nachteile diskutiert.

## 2 Stäube aus der Abgasbehandlung von MVA

### 2.1 Typische Anfallstellen

In MVA, MHKW und EBS-KW kommen unterschiedliche Technologien in der Abgasreinigung zur Anwendung, die in der Fachliteratur bereits gut beschrieben sind und auf die daher in diesem Beitrag nicht im Detail eingegangen werden soll. Innerhalb der Abgasbehandlung ist zwischen folgenden Staubarten zu unterscheiden [1, 2]:

1. Flugstäube aus dem Verbrennungskessel mittels Zyklon abgeschieden (Kesselstäube)
2. Feinanteil der Flugstäube aus dem Verbrennungskessel an einem Elektrofilter abgeschieden (E-Filterstäube)
3. Stäube aus der trockenen bzw. quasi trockenen, reaktiven Abgasreinigung (RGR-Produkte)
4. Stäube aus der Sprühtrocknung von Waschwässern aus der nassen Abgasbehandlung (RGR-Salze)

In diesem Beitrag wird vor allem auf die Staubart (3), also die s.g. RGR-Produkte, eingegangen, die typischerweise unter dem AAV-Code 190107\* (selten 190113\*) entsorgt werden.

### 2.2 Chemisch-physikalische Charakterisierung

In der trockenen bzw. quasi trockenen Abgasbehandlung werden entweder kalkbasierte Reagenzien ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) oder Natriumbicarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) eingesetzt. Im Ergebnis der Neutralisationsreaktionen bilden sich die entsprechenden Calcium- und Natriumsalze.

Typisch für MVA-Stäube ist die Anreicherung von Schwermetallen und eine Kontamination mit PCDD/F. Die wichtigsten Vertreter der Schwermetalle sind Antimon, Blei, Cadmium, Kupfer und Zink.

Der wasserlösliche Anteil in den MVA-Stäuben ist sehr unterschiedlich. Er kann von ca. 20 % bis fast 100 % betragen.

Das Eluat der MVA-Stäube reagiert basisch bis hoch basisch (pH-Werte zwischen 10 und 13).

Die Eluierbarkeit der Schwermetalle wird vor allem durch deren Feststoffkonzentration, die spezifische Oberfläche der schwermetallhaltigen Partikel, die Bindungsformen sowie die Salinität und den pH-Wert des Eluats bestimmt. Bei den typischerweise basischen bis hoch

basischen pH-Werten und der hohen Chloridionenkonzentration ist die vergleichsweise hohe Löslichkeit von Blei auffällig. Diese ist vor allem auf die Bildung löslicher Chloroplumbat-Komplexe zurückzuführen.

MVA-Stäube können Reste an metallischem Aluminium enthalten, das in Kontakt mit wässrigen Lösungen unter Wasserstoffentwicklung reagiert.

Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick zu charakteristischen Gehalten ausgewählter Inhaltsstoffe von MVA-Stäuben sowie zur Eluierbarkeit von wichtigen Schwermetallen. Die angegebenen Schwankungsbreiten basieren auf den Analyseergebnissen aus hausinternen Datenbanken von K-UTEC für eine große Anzahl von Proben vor allem aus Deutschland, Niederlande, Italien, Frankreich und Dänemark.

Tabelle 1: Charakteristische Inhaltsstoffe von Stäuben aus MVA.

Parameter	Dimension	MVA-Stäube (RGR-Produkte) auf der Basis von:	
		Ca(OH) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
wasserlöslicher Anteil	%	20-50	60-100
CaO/Ca(OH) <sub>2</sub>	%	10-40	< 10
CaCO <sub>3</sub>	%	< 10	< 2
CaSO <sub>4</sub>	%	10-25	< 5
CaCl <sub>2</sub>	%	10-40	< 1
NaCl	%	5-15	20-70
KCl	%	3-10	< 5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%	< 1	10-50
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	%	< 1	5-30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	< 5	< 5
SiO <sub>2</sub>	%	0-15	0-15
TOC	%	0-6	0-6
Antimon	mg/kg	300-1.500	300-1.500
Blei	mg/kg	1.000-10.000	1.000-10.000
Cadmium	mg/kg	100-400	100-400
Kupfer	mg/kg	500-5.000	500-5.000
Zink	mg/kg	1.500-15.000	1.500-15.000
Blei	mg/l	10-200	5 -100
Cadmium	mg/l	< 0,1-1	< 0, 1-1
Zink	mg/l	2-20	1-10
pH-Wert	-	10-13	9-13

Die in Tabelle 1 zusammengefassten analytischen Daten zeigen, dass es eine große Bandbreite in der chemischen Zusammensetzung von MVA-Stäuben gibt. Für die Wahl eines zulässigen Entsorgungsweges für einen Staub ist dessen konkrete chemische Zusammensetzung inkl-

sive der möglichen Schwankungsbreite insbesondere der s.g. Leitparametern von Bedeutung. Diese können sich in Abhängigkeit vom Entsorgungsweg unterscheiden.

Die nachfolgenden Tabellen 2 und 3 geben anhand von zwei exemplarisch ausgewählten Stäuben einen Überblick über die mögliche Schwankungsbreite von Leitparametern. Für diese Stäube liegen, mit Ausnahme der Angaben zur Eluierbarkeit des Bleis, jeweils mindestens Messwerte aus 20 chemischen Analysen in den Datenbanken von K-UTEK vor. Die Leitparameter wurden für folgende Entsorgungswege ausgewählt:

- Deponierung über Tage
- Bergversatz
- Zinkrecycling
- Recycling von Natriumchlorid

Tabelle 2: Schwankungsbreite von Leitparametern eines  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -basierten Staubes.

Parameter	Dimension	Minimum	Mittelwert	Maximum
wasserlöslicher Anteil	%	20,3	26,9	36,8
Blei (im Feststoff)	mg/kg	2.070	2.791	4.469
Zink (im Feststoff)	mg/kg	6.253	10.094	15.369
Blei (im Eluat)	mg/l	12	43	112

Tabelle 3: Schwankungsbreite von Leitparametern eines  $\text{NaHCO}_3$ -basierten Staubes.

Parameter	Dimension	Minimum	Mittelwert	Maximum
wasserlöslicher Anteil	%	69,1	73,9	84,4
NaCl	%	42,0	52,2	61,7
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	%	13,7	19,4	24,9
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	%	2,4	9,8	20,7
Blei (im Feststoff)	mg/kg	1.871	3.076	4.552
Zink (Im Feststoff)	mg/kg	8.921	11.744	16.230
Blei (im Eluat)	mg/l	6,8	11	24

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die chemische Zusammensetzung eines Staubes gleichfalls größeren Schwankungen unterliegen kann. Diese sollten dem Erzeuger bei der Auswahl möglicher Entsorgungswege und dem Entsorger für die Prüfung der Zulässigkeit seines Entsorgungsverfahrens, der Überwachung des Behandlungserfolges bzw. für die Prozessführung beim rohstofflichen Recycling bekannt sein.

### **3 Entsorgungsverfahren für MVA-Stäube**

#### **3.1 Einführung**

Die Entsorgungswirtschaft in Europa bietet eine Reihe von Entsorgungsmöglichkeiten für MVA-Stäube an. In Deutschland werden Verfahren zur baustofflichen Nutzung von MVA-Stäuben als Komponente von abfallbasierten Versatzbaustoffen favorisiert, die zur Sicherung bergbaulicher Hohlräume in Salzbergwerken und Kavernen mit Langzeitsicherheitsnachweis eingesetzt werden können (Bergversatz). Die Möglichkeiten, die der Bergversatz in Deutschland bietet, werden auch von anderen europäischen Ländern genutzt [2, 3, 4, 5].

Alternativ ist auch eine Beseitigung oder Verwertung als Deponiebaustoff in Untertagedeponien möglich.

Die meisten europäischen Länder setzen auf die Beseitigung von MVA-Stäuben auf über-tägigen Deponien für gefährliche Abfälle. Die Deponierung erfolgt häufig nach vorheriger Verfestigung, Stabilisierung und/oder Immobilisierung von Gefahrstoffen und löslichen Salzen. Eine Verwertung von MVA-Stäuben als Bestandteil von Deponieersatzbaustoffen, wie sie bis vor einigen Jahren in Form von so deklarierten vollständig stabilisierten Abfällen (AVV-Code: 19 03 05) praktiziert wurde, ist aktuell fast ohne Bedeutung.

In Ergänzung zu den mengenmäßig dominierenden Entsorgungswegen im Bergbau und auf Deponien werden Verwertungsverfahren zum rohstofflichen Recycling von Metallen und von NaCl angeboten.

#### **3.2 Verwertung als Versatz in Salzbergwerken**

##### **3.2.1 Grundlagen**

Die Verwertung von MVA-Stäuben zum Zwecke des Versatzes von untertägigen, nach der Rohstoffgewinnung zurückgebliebenen luffertfüllten Hohlräumen in Salzbergwerken hat sich in Deutschland seit etwa 25 Jahren etabliert und wird derzeit in 12 Versatzbergwerken betrieben. Darüber hinaus erfolgt seit ca. 10 Jahren auch der Versatz von MVA-Stäuben in einer salzlösungserfüllten Kaverne. In Summe beträgt die Entsorgungskapazität der deutschen Versatzbergwerke und -kavernen über 2 Millionen Tonnen Abfall pro Jahr [6].

Grundlegende Voraussetzung für die Errichtung und den Betrieb eines Versatzbetriebes ist die Vorlage eines standortbezogenen, behördlich anerkannten Langzeitsicherheitsnachweises als Nachweis des vollständigen und dauerhaften Abschlusses der eingebrachten Abfälle und abfallbasierten Versatzmaterialien von der Biosphäre [7]. Dieser umfasst neben dem Nachweis einer ausreichenden geologischen Barrierefunktion und dem geotechnischen Standsicherheitsnachweis auch ein detailliertes Sicherheitskonzept für die Betriebs- und Stilllegungsphase des Versatzbergwerkes bzw. der Versatzkaverne.

##### **3.2.2 Stoffliche Aspekte**

Versatztechnisch geeignet sind mineralische Abfälle, die aufgrund ihrer chemischen und bauphysikalischen Eigenschaften entweder direkt oder nach einer entsprechenden Konditionierung bzw. als Bestandteil von Versatzmischungen die für den jeweiligen Standort geltenden bergtechnischen und bergsicherheitlichen Anforderungen erfüllen [8].

Entsprechend den Regeln für den Einsatz von Abfällen als Versatz [9] sind folgende Versatzverfahren zu unterscheiden:

1. Mechanische Verfahren (z.B. Sturzversatz von Abfällen mit und ohne Vorbehandlung sowie von Versatzmischungen; Big Bag-Versatz von Abfällen, Versatzmischungen und Erzeugnissen)
2. Hydraulische Verfahren (Spülversatz, Pumpversatz)

### 3. Pneumatische Verfahren (Blasversatz)

MVA-Stäube können aufgrund des Staubverhaltens zumeist nicht unbehandelt im Bergversatz eingesetzt werden. Ihre Verwertung erfolgt als Bestandteil von Versatzmischungen entsprechend feststehender, bergbehördlich zugelassener Rezepturen, die in übertägigen und untertägigen Mischanlagen qualitätsüberwacht unter Nutzung ihrer speziellen baustofflichen Eigenschaften (z.B. Funktion als Stützkorn, Füllstoff, Bindemittel) hergestellt werden.

So werden kalkbasierte RGR-Produkte mit hohem Gehalt an  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Rahmen des Spül- und Pumpversatzes als Ersatz für gewerbliche Bindemittel (z.B. Zement) eingesetzt, da diese in Verbindung mit hoch chloridischen Anmischflüssigkeiten, aus den Abfällen herausgelöstem bzw. durch chemische Umsetzungsreaktionen gebildetem  $\text{CaCl}_2$  zur Ausbildung neuer wasserbindender Mineralphasen (z.B. basische Magnesium- und Calciumchloridhydrate) führen und damit ein allmähliches Ansteifen und die Verfestigung der nach unter Tage verbrachten Versatzmaterialien bewirken.

Der Bergversatz stellt ein wichtiges Instrument zur Einsparung von oberirdischem Deponieraum, zur Schonung von Natur und Landschaft und zum effektiven Umgang mit Primärrohstoffen dar. Aufgrund der bergbaulichen Besonderheiten sind beim Untertageversatz hohe Anforderungen zur Umsetzung des Arbeits- und Gesundheitsschutzes der dort Beschäftigten zu erfüllen.

### 3.3 Ablagerung auf Deponien über Tage

#### 3.3.1 Anforderungen

Für eine Ablagerung von Abfällen auf Deponien sind die jeweiligen Grenzwerte (Feststoff, Eluat) einzuhalten.

Die im Abschnitt 2.3 dargestellten analytischen Daten zeigen, dass MVA-Stäube ausnahmslos so hohe wasserlösliche Anteile und/oder eluierbare Schwermetallanteile (v.a. Blei) aufweisen, dass diese durch eine geeignete Behandlung soweit reduziert werden müssen, bis sie die Anforderungen an eine Ablagerung auf einer Deponie für gefährliche Abfälle erfüllen.

MVA-Stäube sind gefährliche Abfälle und dürfen deshalb nur auf dafür zugelassenen Deponien abgelagert werden. Eine Ablagerung auf Deponien für nicht gefährliche Abfälle wäre nur dann möglich, wenn die für die Einstufung als gefährlicher Abfall maßgeblichen Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind und die MVA-Stäube nach einer erfolgreichen Behandlung als nicht gefährlicher Abfall gelten. Dies kann dann der Fall sein, wenn die relevanten gefährlichen Inhaltsstoffe vollständig aus einem Abfall abgetrennt oder irreversibel in nicht gefährliche Substanzen umgewandelt wurden [10].

#### 3.3.2 Verfestigung

Die Verfestigung von MVA-Stäuben zielt neben der Erhöhung der Einbaudichte und der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Deponiegutes vor allem auf die Reduzierung der wasserlöslichen Anteile und der Schwermetallmobilisierbarkeit durch Verringerung der spezifischen Oberfläche und der Permeabilität der erzeugten Festkörper ab. Als Bindemittel werden typischerweise Zemente und/oder kohlestämmige Aschen mit Bindemittelleigenschaften eingesetzt. Die Verfestigung basiert auf der Bildung von CSH-Phasen. Die Aluminat-Phasen der Bindemittel reagieren mit den Sulfat-Anteilen in den Aschen und MVA-Stäuben typischerweise zu Ettringit, der einen Beitrag zur Verfestigung leistet und die Löslichkeit von Schwermetallen reduzieren kann.

Die Verminderung der löslichen Schadstoffanteile wird somit z.T. durch immobilisierende Fällungsreaktionen erreicht. Eine gezielte Synthese von Speichermineralen insbesondere zur chemischen Bindung von Schwermetallen und/oder zur Erzeugung von schwerlöslichen chloridhaltigen Verbindungen ist nicht Zielstellung dieser Behandlung, aber ein erwünschter Nebeneffekt [11].

Die Verfestigung von gefährlichen MVA-Stäuben führt nicht zu einer Veränderung der Einstufung als gefährlicher Abfall gemäß AVV. Verfestigte MVA-Stäube können dem AVV-Code 19 03 06\* (als gefährlich eingestufte verfestigte Abfälle) zugeordnet werden.

Verfestigte MVA-Stäube dürfen nur auf Deponien für gefährliche Abfälle abgelagert werden. Diese verfügen typischerweise über eine anspruchsvolle Basisabdichtung mit vollständiger Sickerwasserfassung und -aufbereitung sowie über ein aufwendiges Überwachungssystem auch über die aktive Ablagerungsphase hinaus.

### 3.3.3 Stabilisierung

Bei der Stabilisierung werden gefährliche Abfallbestandteile in ungefährliche oder gefahrstoffrechtlich weniger kritisch eingestufte Verbindungen umgewandelt. Die Stabilisierung kann alle Gefahrstoffe eines Abfalls oder auch nur einen Teil dieser betreffen. Sie kann zu einer vollständigen oder teilweisen Umwandlung einzelner Gefahrstoffe führen. Die Abfallverzeichnis-Verordnung sieht daher eine Zuordnung zu den Codes: 19 03 04\* (als gefährlich eingestufte teilweise stabilisierte Abfälle) bzw. 19 03 05 (stabilisierte Abfälle mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 03 04 fallen) vor.

Die Stabilisierung von toxischen Schwermetallen und deren chemischen Verbindungen ist nur dann möglich, wenn die nach entsprechenden chemischen Reaktionen vorliegenden Verbindungen gefahrstoffrechtlich nicht oder weniger kritisch eingestuft sind. Dies trifft z.B. für Cadmium, Cobalt und Nickel zu, bei denen die in Wasser schwerlöslichen Oxide, Hydroxide und Sulfide weniger kritisch gemäß Verordnung (EG) 1272/2008 eingestuft sind als die entsprechenden wasserlöslichen Chloride und Sulfate.

Für MVA-Stäube ist vor allem das chemische Element Blei sowohl hinsichtlich der Feststoffkonzentration als auch der Eluierbarkeit von Bedeutung. Blei liegt in MVA-Stäuben typischerweise in einer Vielzahl von chemischen Verbindungen, z.B. oxidisch, hydroxidisch, chloridisch, sulfatisch, silicatisch und in komplexer Form vor. Eine analytische Unterscheidung zwischen diesen chemischen Verbindungen, z.B. mittels Pulverdiffraktometrie, ist bei den charakteristischen Bleigehalten von MVA-Stäuben praktisch nicht möglich. Für eine vollständige Stabilisierung, also Entgiftung, ist die konkrete Bindungsform allerdings auch nicht von Bedeutung, da alle genannten und auch für eine chemische Umwandlung in Betracht kommenden Verbindungen des Bleis (z.B. Bleicarbonat, Bleisulfid, bleihaltige Speicherminerale) gefahrstoffrechtlich als Bleiverbindungen zusammengefasst werden. Für Bleiverbindungen gilt gemäß Verordnung (EG) 1272/2008 ein Grenzwert von 0,3 % Blei, ab dem Gemische als reproduktionstoxisch einzustufen sind. Eine vollständige Stabilisierung von MVA-Stäuben im Sinne einer Entgiftung ist mit Bezug auf Blei demzufolge nicht möglich!

Eine Reduktion des auf Alkali- und Erdalkalichloride zurückzuführenden wasserlöslichen Anteils kann vor allem durch den Einsatz aluminatreicher Zemente (Tonerdezemente), ausgewählter kohlestämmiger Aschen oder anderer aluminiumreicher Abfälle erreicht werden, die nach entsprechenden chemischen Reaktionen das Chlorid im Hydrocalumit ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 [\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) binden können. Hierbei sind aber Konkurrenzreaktionen mit den sulfatischen Bestandteilen der MVA-Stäube und der Asche zu beachten, die mit dem Aluminat zu Ettringit reagieren. Eine exakte Vorhersage des Reaktionsverlaufs und eine Quantifizierung der Hydrocalumit- und Ettringitbildung ist für ein komplexes Abfall- bzw. Mineralgemisch schwierig und in einer großtechnischen Abfallbehandlungsanlage nahezu unmöglich.

Untersuchungen im Labormaßstab und auf Deponietestfeldern belegen den positiven Einfluss von aluminiumreichen Zuschlägen auf die Stabilisierung von MVA-Stäuben bezüglich einer allmählichen Verringerung der Eluierbarkeit von Schwermetallen (v.a. Blei) und Chlorid durch die Bildung von Speichermineralen (Hydrocalumit, Ettringit). Die erzielten Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass es in einem Deponiekörper aus MV-Schlacke und MVA-Staub über lange Zeiträume zu Veränderungen im Phasenbestand kommt, der eine Beurteilung des Langzeitverhaltens einer Deponie nur schwer zulässt [12].

Die bis vor ca. 6 Jahren insbesondere in Mitteldeutschland betriebenen Anlagen, in denen u.a. MVA-Stäube mit Braunkohlefilteraschen vor allem zu vollständig stabilisierten Abfällen verarbeitet werden sollten, mussten inzwischen ihren Betrieb einstellen. Diese Betriebe setzten auf eine Stabilisierung gefährlicher Inhaltsstoffe durch die quantitative kristallchemische Einbindung von Schwermetallen in Speicherminerale (v.a. Ettringit). Die Anwender beriefen sich hierbei auf verschiedene Veröffentlichungen, nach denen Oxoanionen (z.B. Chromat, Vanadat) anstelle des Sulfats und zweiwertige Schwermetallkationen (z.B. Pb, Cd, Co, Ni) an die Position des Calciums in das Ettringit-Gitter eingebaut werden können [13, 14, 15].

Es fehlten jedoch durchgängig konkrete Aussagen zum Bildungsmechanismus, zur Thermodynamik, zur Kinetik und zur chemischen Stabilität. Gleichzeitig sollten diese Speicherminerale in der Lage sein, einen Großteil der löslichen Halogenide stabil chemisch zu binden und auf diese Weise den wasserlöslichen Anteil auf eine DepV-konforme Größenordnung zu reduzieren. Die betreffenden Betriebe sind nach mehreren Jahren Produktion v.a. daran gescheitert, dass sie die notwendigen Qualitätsanforderungen hinsichtlich einer deponiekonformen Reduktion des wasserlöslichen Anteils und der Schwermetallmobilität nicht erfüllen konnten.

### **3.4 Metallrückgewinnung nach dem Flurec-Verfahren**

In der Schweiz werden MVA-Stäube verstärkt einem rohstofflichen Recycling unterzogen. Zielstellung hierbei ist die Gewinnung von Wertmetallen, insbesondere von Blei, Cadmium, Kupfer und Zink aus den Filterstäuben. Nach der Herauslösung der Wertmetalle mit Schwefelsäure und der Abtrennung der unlöslichen Bestandteile der Stäube erfolgt eine mehrstufige Behandlung des wertmetallhaltigen Prozesswassers. Je nach Verfahrensführung können Wertmetallkonzentrate zur Weiterverarbeitung oder hoch reine Elektrolysemetalle gewonnen werden.

Die in Form von Filterkuchen anfallenden unlöslichen Bestandteile der Stäube werden zusammen mit der Rostasche über Tage deponiert.

Die von Schwermetallen befreiten Prozessabwässer, die nahezu die gesamte Halogenidfracht aus den Filterstäuben aufgenommen haben, werden in die Vorflut geleitet [16, 17].

### **3.5 Recycling von RGR-Produkten auf NaHCO<sub>3</sub>-Basis**

Europaweit werden derzeit zwei Anlagen zum Recycling von MVA-Stäuben auf der Basis von Natriumbicarbonat von einer Solvay-Tochter (SOLVAL, Rosignano/Italien) bzw. einem Gemeinschaftsunternehmen von Solvay und SITA (RESOLEST, Rosieres-aux-Salines/Frankreich) betrieben.

Beide Anlagen wenden ein nahezu identisches Aufbereitungsverfahren an, das ein Recycling der in den entsprechenden MVA-Stäuben enthaltenen löslichen Natriumsalze und deren Überführung in eine gereinigte, konzentrierte Natriumchloridlösung zum Ziel hat. Diese kann dann wieder als Rohstoff zur Herstellung von Natriumbicarbonat verwendet werden.

Die Herstellung der recycelten NaCl-Sole erfolgt durch Herauslösen von NaCl, NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus den entsprechenden MVA-Stäuben. Die unlöslichen Bestandteile werden mittels Filterpresse von der Mischsalzsole abgetrennt und als Filterkuchen auf übertägigen Deponien entsorgt. Die störenden Fluoride, Sulfate, Carbonate/ Hydrogencarbonate in der Mischsalzsole werden mit Calciumchlorid als schwerlösliche Calciumverbindungen gefällt und von der Sole abgetrennt. Die Feinreinigung der Sole erfolgt mittels Sand- und Aktivkohlefilter sowie unter Anwendung von Ionenaustauschern [18].

### **3.6 Verfahrensvergleich**

Die Entsorgung von MVA-Stäuben in geeigneten Salzbergwerken und Kavernen ist mit einer Ausnahme in England derzeit nur ein in Deutschland verfügbarer Entsorgungsweg, der aber auch von weiteren europäischen Länder genutzt wird.

Bei der baustofflichen Verwertung von MVA-Stäuben als Versatzmaterial in Salzbergwerken schließt sich mit Bezug auf die Halogenide der Stoffkreislauf. Die Salze kommen, verunreinigt mit Schwermetallen und anderen anorganischen Substanzen sowie Spuren an PCDD/F zurück zu ihrem Ursprung. Durch das Prinzip des vollständigen Einschusses, das durch den Langzeitsicherheitsnachweis belegt wird, verbleiben die mit dem Versatzmaterial eingebrachten Schadstoffe dauerhaft in der Salzlagerstätte und somit fern der Biosphäre. In Bezug auf den Umweltschutz repräsentiert der Bergversatz im Salzgestein den höchsten Standard.

In Europa setzen vor allem Frankreich, Österreich, die Niederlande, England und osteuropäische Staaten auf die Deponierung von stabilisierten MVA-Stäuben. Sie definieren die Verfestigung mit Zement, ggf. unter Einsatz von Chemikalien zur Schwermetallfällung, als Stabilisierung.

Die übertägige Deponierung von MVA-Stäuben ist insbesondere im Hinblick auf die vielfach extrem hohe wasserlösliche Salzfracht, die Eluierbarkeit des Bleis, die Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung und das Langzeitverhalten der Schadstofffracht sehr anspruchsvoll. Möglich ist dies nur durch eine Kombination von Stabilisierung bzw. Immobilisierung und Verfestigung. Zur Sicherstellung, Überwachung und Dokumentation des Behandlungserfolges sind höchste Ansprüche an die Qualitätsüberwachung (Input, Rezepturen, Output) zu stellen, da praktisch zu jedem Zeitpunkt der Behandlung eine veränderte Qualität des MVA-Staubes vorliegen kann.

Generell setzt eine gezielte chemisch-mineralogische Behandlung die möglichst exakte Einstellung des notwendigen chemischen Milieus unter Beachtung der thermodynamischen und kinetischen Randbedingungen für den quantitativen Ablauf der entsprechenden Reaktionen voraus. Kann dies nicht gewährleistet werden, besteht ein erhebliches Risiko für das Ausbleiben des Behandlungserfolges [19].

Viele Verfestigungs- und Stabilisierungsverfahren sehen den Einsatz von Bindemitteln auf der Basis von Portlandzement vor, der hinsichtlich einer chemisch-mineralogischen Chloridbindung weniger geeignet, aber deutlich kostengünstiger als Tonerdezement ist.

Die beiden Verfahren zum Recycling von Wertmetallen und von NaCl sind hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Faktoren nur schwierig mit den Entsorgungswegen unter und über Tage zu vergleichen. Hier muss die Frage nach der Ressourceneffizienz gestellt werden. Eine Rückgewinnung von Wertmetallen, deren Rohstoffreserve eng begrenzt ist, ist generell zu begrüßen. Allerdings müssen die Aufwendungen für Chemikalien im Recyclingverfahren und die Umweltschutzfragen diskutiert sowie die Übertragung der Erfahrungen aus der Schweiz auf andere Länder geprüft werden.

Stäube mit Zinkgehalten von permanent deutlich über 2 %, die offensichtlich in Schweizer Kehrlichtverbrennungsanlagen erreicht werden, sind für die meisten Staubarten von europäischen MVA unrealistisch. Inwieweit bei niedrigeren Gehalten eine Wertmetallextraktion sinnvoll ist, muss nachgewiesen werden. Im Hinblick auf den Umweltschutz wird eine Einleitung der Halogenidfracht in die Vorflut nicht mehr als zeitgemäß angesehen.

Bei dem von Solvay praktizierten Verfahren zum Recycling von Stäuben aus der reaktiven Abgasbehandlung mit Natriumbicarbonat sind die Natriumsalze der Wertstoff und die enthaltenen (Schwer-)Metalle eine der wesentlichen Verunreinigungen, die nach der Abtrennung von den in Wasser gelösten Salzen auf Deponien beseitigt werden. Zur Solereinigung und Abtrennung der gelösten Fluoride, Sulfate und Carbonate werden in erheblichem Umfang Chemikalien eingesetzt. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass NaCl ein nahezu unbegrenzt verfügbarer Rohstoff ist, muss die Ressourceneffizienz dieses Verfahrens kritisch diskutiert werden.

Berücksichtigt man die unterschiedliche Zielstellung beider Behandlungswege sollte geprüft werden, ob durch eine Kombination der Verfahren eventuell ökobilanzielle und ökonomische Vorteile erzielt werden können.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

In der Abgasbehandlung von MVA, MHKW und EBS-KW fallen Stäube mit hohen Anteilen wasserlöslicher Salze und mit Schwermetallen unterschiedlicher Eluierbarkeit an. Diese Eigenschaften bestimmen die möglichen Entsorgungswege für diese Stäube.

Innerhalb von Europa werden unterschiedliche Entsorgungsmöglichkeiten für MVA-Stäube angeboten, von denen die bedeutendsten in diesem Beitrag vorgestellt und diskutiert wurden.

Unter Berücksichtigung der länderspezifischen Besonderheiten haben alle Verfahren für gewisse Staubqualitäten ihre Berechtigung.

Für Länder mit ausreichenden Entsorgungskapazitäten in Salzlagerstätten (Bergwerk, Kaverne) mit Langzeitsicherheitsnachweis ist die Entsorgung unter Tage die umweltverträglichste Lösung.

Die Deponierung über Tage ist insbesondere für Länder ohne geeignete Kapazitäten im Salzgestein eine mögliche Entsorgungsoption, wenn die verfügbaren Behandlungsverfahren (Stabilisierung, Immobilisierung, Verfestigung) so umgesetzt werden, dass die zu deponierenden MVA-Stäube die Anforderungen an Deponien für gefährliche Abfälle erfüllen.

Die Rückgewinnung von Wertmetallen aus MVA-Stäuben und das Recycling von Stäuben auf der Basis von Natriumbicarbonat sind für einzelne Staubarten eine Alternative zur Entsorgung in Salzbergwerken und auf überfluteten Deponien für gefährliche Abfälle.

Aufgrund der mit Bezug auf den Umweltschutz großen Vorteile für die Entsorgung von MVA-Stäuben im Bergversatz sollten weitere europäische Länder auf die v.a. in Deutschland vorhandenen Erfahrungen im Entsorgungsbergbau zurückgreifen und die Schaffung eigener adäquater Entsorgungsmöglichkeiten im Salzgestein (Bergwerke, Kavernen) prüfen. Auch eine verbesserte Zusammenarbeit der europäischen Länder untereinander bei der umweltgerechten unterfluteten Entsorgung dieser Abfallart ist unabhängig von den rechtlichen Hürden im Sinne der Umwelt wünschenswert.

# Literaturverzeichnis

- [1] BIRNBAUM, L. ; RICHERS, U. ; KÖPPEL, W.: Untersuchungen der physikalischen / chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus Müllverbrennungsanlagen / Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. 1996. – Forschungsbericht
- [2] LACK, D.: *Verwertung von Filterstäuben aus Abfallverbrennungsanlagen im Bergversatz*. 2012. – Regensburger Fachtagung
- [3] LACK, D.: *Verwertung von Reaktionssalzen und Filterstäuben niedriger Schüttdichte aus der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen im Salinarversatz*. 2012. – Workshop VGB. Hrsg. VGB. - Bleicherode
- [4] WERTHMANN, R.: *Bergtechnische Verwertung von Rauchgasreinigungsrückständen aus Verbrennungsanlagen*. 2012. – Regensburger Fachtagung. - Regensburg
- [5] DEHOUST, G. u. a.: *Methodenentwicklung für die ökologische Bewertung der Entsorgung gefährlicher Abfälle über und unter Tage unter besonderer Berücksichtigung der Langzeitsicherheit*. 2007. – Darmstadt : Öko-Institut e.V.
- [6] ALWAST, H. u. a.: *Perspektiven der Untertage-Entsorgung in Deutschland*. 2012. – Berlin : Verband der Kali- und Salzindustrie e. V. (VKS)
- [7] VERSATZV-VERSATZVERORDNUNG: *Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage*. – 24.07.2002
- [8] SCHMIDT, H.-D. ; LACK, D.: *Aufbereitung von Filterstäuben für den Untertageversatz (Buchabschnitt)*. 2014. – Mineralische Nebenprodukte und Abfälle - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Berlin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [9] LÄNDERAUSSCHUSS BERGBAU (LAB): *Technische Regeln für den Einsatz von Abfällen als Versatz*. – 17.10.2006
- [10] DEPV-DEPONIEVERORDNUNG: *Verordnung über Deponien und Langzeitlager*. – 27.04.2009
- [11] WEIPPERT, R.: *Stabilisierung von Flugasche – ein Situationsbericht (Buchabschnitt)*. 2015. – Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2 - Aschen, Schlacken und Baurestmassen. Berlin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [12] HEUSS-ASSBICHLER, S.: *Die Langzeitstabilität von Rauchgasreinigungsrückständen*. – Abfallforschungstage, Auf dem Weg in eine nachhaltige Abfallwirtschaft / Hrsg. Verlag Cuvillier. Hannover : [s.n.], 2004. S. 392-401
- [13] SCHMIDT, J.: *Stabilisierung von Rauchgasreinigungsrückständen und deren oberirdische Verbringung*. 2009. – 11. VGB-Workshop: Produkte aus der thermischen Abfallverwertung. Wuppertal

- [14] FÖRSTER, U. ; GRATHWOHL, P.: *Ingenieurgeochemie; Technische Geochemie – Konzepte und Praxis*. 2007. – Berlin : Springer
- [15] LEIDOLPH, L.: *Immobilisierung von toxischen Komponenten unter Verwendung von kalkreichen Braunkohlenfilteraschen und Zusatzstoffen*. 2003. – Leipzig
- [16] SCHLUMBERGER, S. ; BÜHLER, J.: *Metallrückgewinnung aus Filterstäuben der thermischen Abfallbehandlung nach dem FLUREC (Buchabschnitt)*. 2013. – Verfahren, Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen Schlacken Stäube. Berlin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [17] FELLNER, J. ; LEDERER, J. ; PURGAR, A.: *Ökonomische Bewertung des Zink-Recyclings aus Flugaschen von Abfallverbrennungsanlagen (Buchabschnitt)*. 2015. – Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2 - Aschen, Schlacken und Baurestmassen. Berlin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [18] BAUER, T. ; FISCHER, P. ; SWIESZEK, G.: *Recycling der Reaktionsprodukte aus der Abgasreinigung mit Natriumbicarbonat (Buchabschnitt)*. 2013. – Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen Schlacken Stäube. Berlin : TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky
- [19] KLÖSS, G.: *Fixierungspotenzial von Speichermineralen*. 2009. – 11. VGB-Workshop: Produkte aus der thermischen Abfallverwertung. Wuppertal