

>> *Ashmining – Holzasche als Rohstoff*

Dr. Bodo Groß, Leinfelden-Stetten, 02. April 2019

„Integrierter Elektrofilter im Kleinserientest“ – Aufbau & Betreuung von 16 mit einem elektrostatischen Partikelabscheider ausgerüsteten Feldtestanlagen

Laufzeit: 01.10.2014 – 31.03.2018

FKZ: 03KB095 A & B

• Projektträger: PtJ (Projektträger Jülich)



• Fördermittelgeber: BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie)

Gefördert durch:

• Projektleitung: IZES gGmbH



• Verbundpartner



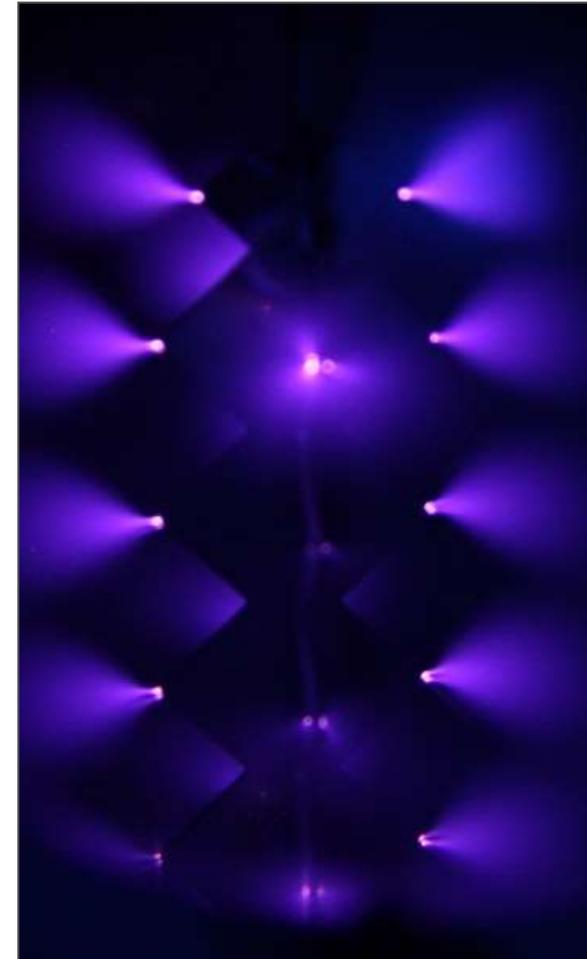
aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Bildquelle: IZES gGmbH

Oben: Controller und Abscheidebox für Feuerungsanlagen bis rund 50 kW

Rechts: Korona der Sprühelektrode



Bildquelle: IZES gGmbH



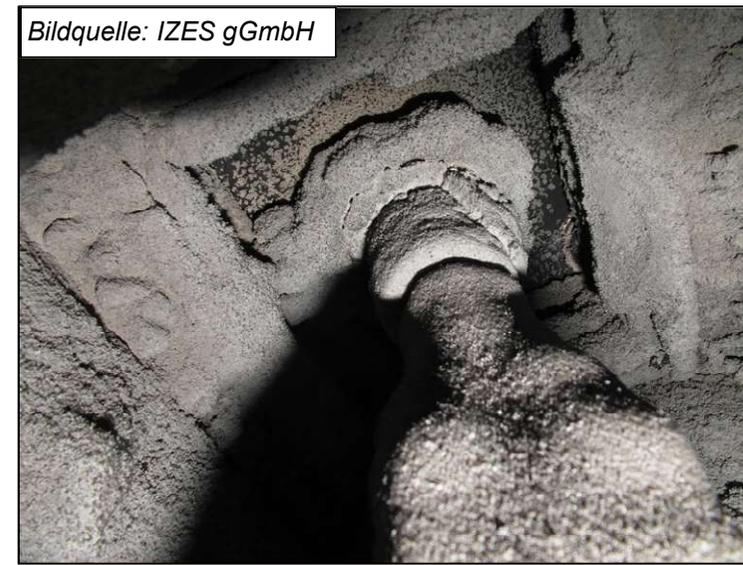
Bildquelle: IZES gGmbH



Bildquelle: IZES gGmbH



Bildquelle: IZES gGmbH



Bildquelle: IZES gGmbH

„EmissionsMonitor KleinfeuerungsAnlagen – Analyse, Bewertung und Optimierung des Umgangs mit Rückständen aus sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen am Beispiel von Kleinfeuerungsanlagen“

Laufzeit: 01.04.2016 – 28.02.2019

FKZ: 22402415

➤ Fördermittelgeber: BMEL (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft)



➤ Projektträger: FNR (Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V.)



➤ Projektleitung: IZES gGmbH



➤ Assoziierte Fachentsorger

➤ Bergischer Abfallwirtschaftsverband



➤ Rhein-Hunsrück Entsorgung



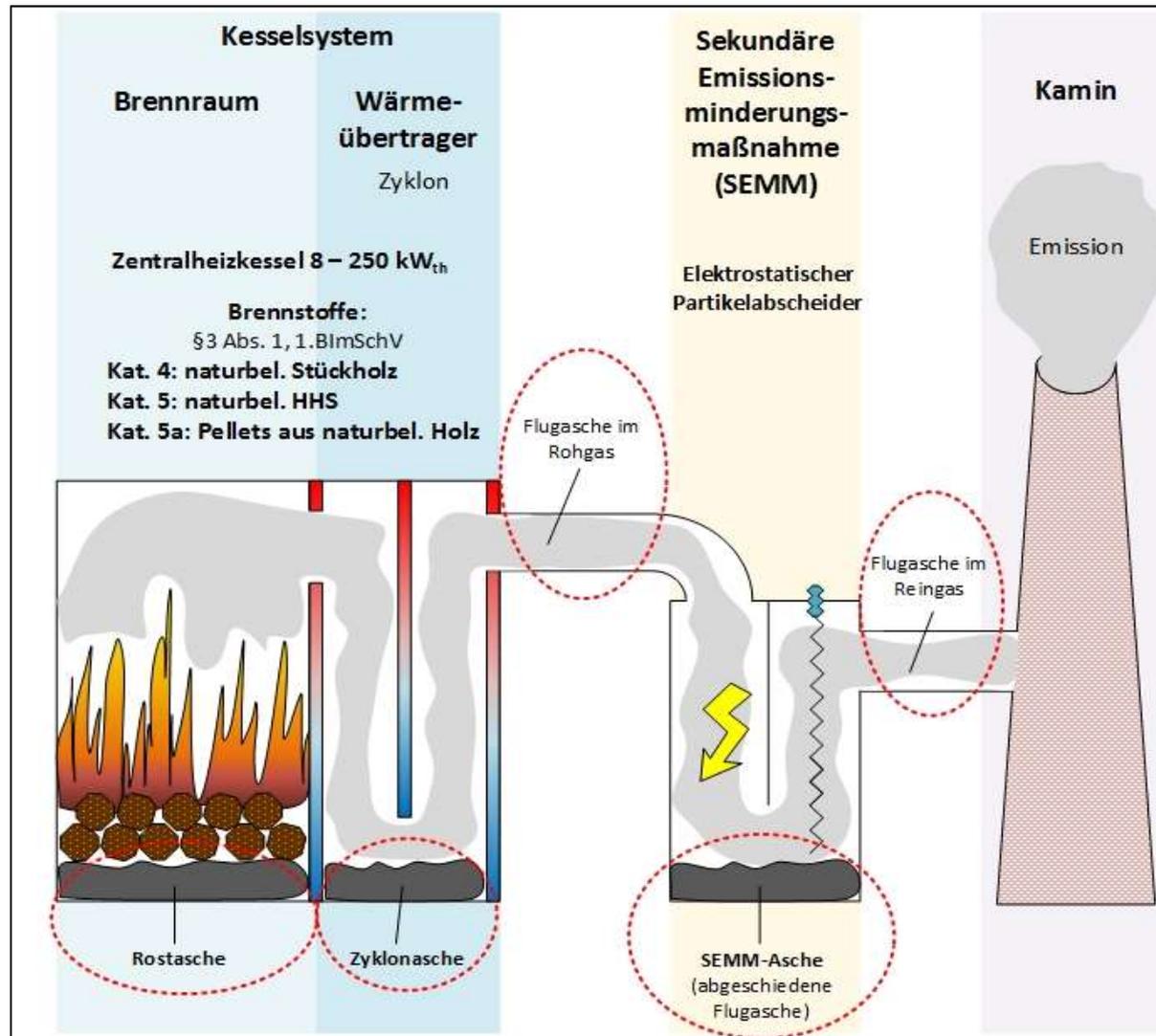
➤ TERRAG GmbH



Analyse, Bewertung und Optimierung der Verwertungspfade von Rückständen aus sekundären Emissionsminderungsmaßnahmen am Beispiel von Kleinf Feuerungsanlagen

- Übersicht der untersuchten Aschefraktionen
- Rechtliche Einordnung der Holzaschen aus Holzfeuerungen
- Physikalische und chemische Analysen
- Bewertung der Aschen anhand der Düngemittelverordnung (DüMV) und der Deponieverordnung (DepV)
- Untersuchung der Möglichkeiten zur Metallgewinnung aus Asche
 - Chemische Extraktion
 - Bioleaching

Welche Aschefraktionen wurden in EmMA analysiert?



Feste Emissionen

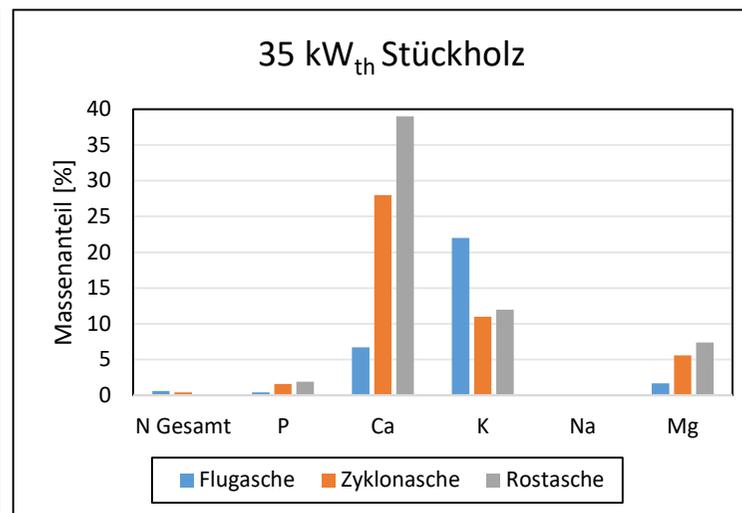
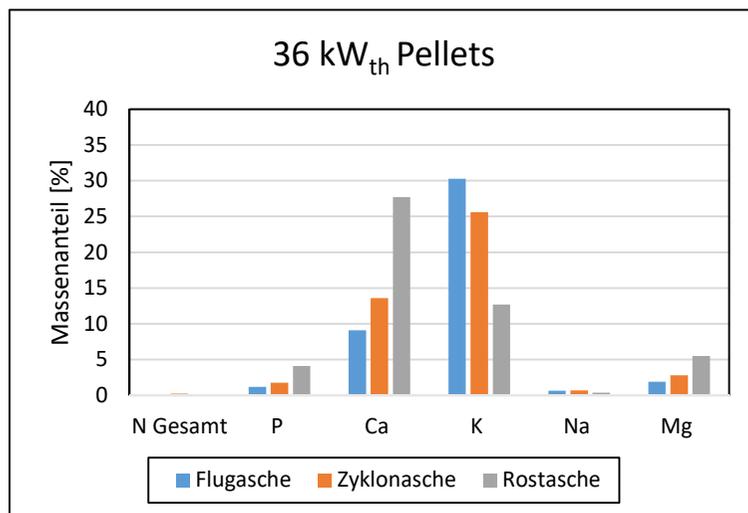
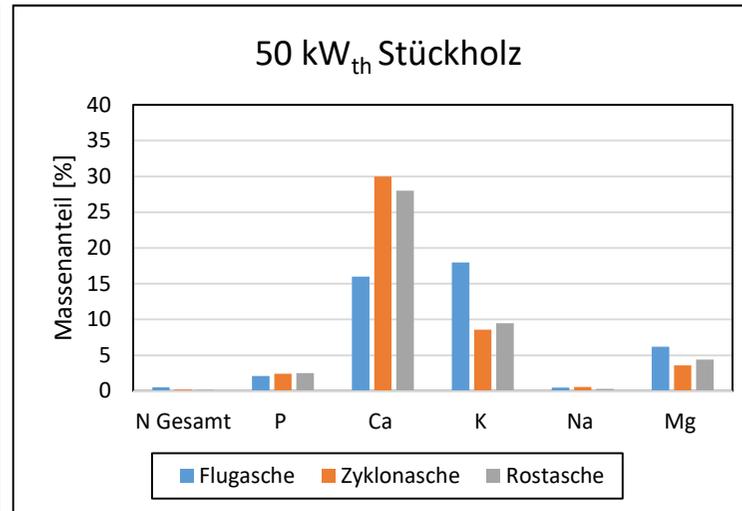
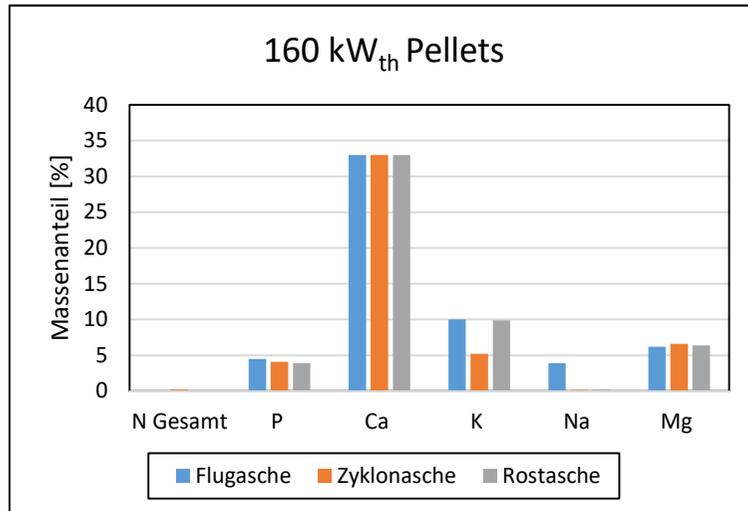
SEMM-Asche
entspricht Flugasche

Zyklonasche
Übergangsbereich

Rostasche
Grobanteil + unverbrannte Anteile

Bildquelle: IZES gGmbH

Ergebnisse chemische Analyse für Nährstoffe



Vergleich:

- Nährstoffe als Oxide angegeben
- Hauptbestandteile Ca und K
- Kalium in Flugasche angereichert

Fazit:

- Potential zum Düngemittel vorhanden
- Vergleich: NPK-Dünger:
 - N gesamt: 15-20%
 - P₂O₅: 5-15%
 - K₂O: 5-20%

***Anmerkung: Flugasche aus rechtlicher Sicht als Düngemittel nicht zugelassen**

Parameter	36 kW _{th} Pellets			160 kW _{th} Pellets			35 kW _{th} Stückholz			50 kW _{th} Stückholz			40 kW _{th} Gerste		GW
	F*	Z	R	F*	Z	R	F*	Z	R	F*	Z	R	F*	R	
Pb	403	320	83	140	57	16	110	42	2	290	130	19	13	1	150
Cd	92	160	52	39	38	6,9	13	18	< 1	12	13	1,1	22	< 1	1,5
Ni	20	37	63	96	130	190	530	58	63	120	47	94	21	1,6	80
Hg	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	30	30	1
Tl	15,9	12,2	5,6	3,1	1	<0,2	<0,1	1,5	<0,2	2,6	1	<0,2	0,4	<0,2	1
Cr-VI	n.b.	n.b.	n.b.	1,4	29	12	n.b.	92	0,24	n.b.	77	22	0,1	<0,1	2
Summe PCDD/F +dl-PCB (Dioxine)	/	/	/	1,207	1,072	0,013	/	/	/	0,043	0,12	0,008	/	/	0,03

Summe PCDD/F +dl-PCB in [$\mu\text{g kg}^{-1}$], restliche Werte in [mg kg^{-1}]. F=Flugasche, Z=Zyklonasche, R=Rostasche

- = keine Grenzwertüberschreitung
- = Grenzwertüberschreitung um weniger als 50%
- = Grenzwertüberschreitung um mehr als 50%

Beobachtungen:

- Grenzwert um weniger als 50% überschritten
→ Einsatz im Forstbereich
- Schwermetallgehalt und organische Schadstoffe problematisch
- Rostasche am ehesten als Dünger geeignet

Fazit:

- Einsatz als Dünger fraglich

Bewertung nach Deponieverordnung

Parameter	36 kW _{th} Pellets			160 kW _{th} Pellets			35 kW _{th} Stückholz			50 kW _{th} Stückholz			40 kW _{th} Gerste		DK II
	F	Z	R	F	Z	R	F	Z	R	F	Z	R	F	R	GW
pH-Wert	10,3	10,9	12,1	13,1	13	13,1	10,1	13	13,2	12,8	13	12,9	5,4	10,9	5,5-13
Glühverlust	13,4	13,7	22,3	20,7	23,1	20,3	29,2	30,6	35,4	26,4	28,7	35,3	29,9	33,1	5
TOC	/	/	/	13	14,5	4,7	/	/	/	9,8	8,9	18,5	7,6	25	3
Cyanide, leicht freisetzbar	0,49	0,55	0,24	0,29	0,27	<0,05	1,3	0,99	<0,05	1,8	0,56	0,34	0,006	<0,005	0,5
Cl	4.100	3.100	810	2.100	670	50	130	1.100	4,3	3.400	1.200	97	5.620	9,4	1.500
F	5,6	11	3,3	< 0,1	0,67	< 2	26	25	190	1,1	4	< 2	<0,1	<0,1	15
SO ₄ [g/l]	24	18	7,9	8	3,7	1,6	3,2	8,8	1,1	1,6	4,1	1,7	6,67	0,09	2
Cd	/	/	/	<0,05	<0,05	<0,05	/	/	/	<0,05	<0,05	<0,05	0,1	<0,01	0,1
Cr gesamt	/	/	/	4,9	0,6	10,8	/	/	/	14,5	6,7	6,0	0,24	0,09	1
Mo	/	/	/	0,67	0,29	0,39	/	/	/	0,37	0,22	0,23	1,1	1,7	1
Se	/	/	/	<0,05	<0,05	<0,05	/	/	/	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	<0,01	0,05
Zn	/	/	/	3,2	0,75	0,1	/	/	/	1,3	0,42	0,05	49,7	27,8	5
Gelöste Feststoffe [g/l]	79	66	29	25	13	24	71	29	20	50	20	19	72	25	6
DOC	/	/	/	95	150	4	/	/	/	2.300	1.100	47	99	22	80

Glühverlust und TOC in Massenprozent. Restliche Werte in [mg l⁻¹] wenn nicht anders angegeben

Deponierung:

- Einstufung in entsprechende Deponieklasse je nach Grenzwertüberschreitung
- Zahlreiche Parameter überschritten
→ Deponierung als gefährlicher Abfall der DK III

Fazit:

- Alle Proben müssten deponiert werden
→ hohe Kosten

Motivation:

- Sinkender Metallgehalt in Erzen
- Schonung der natürlichen Rohstoffquellen

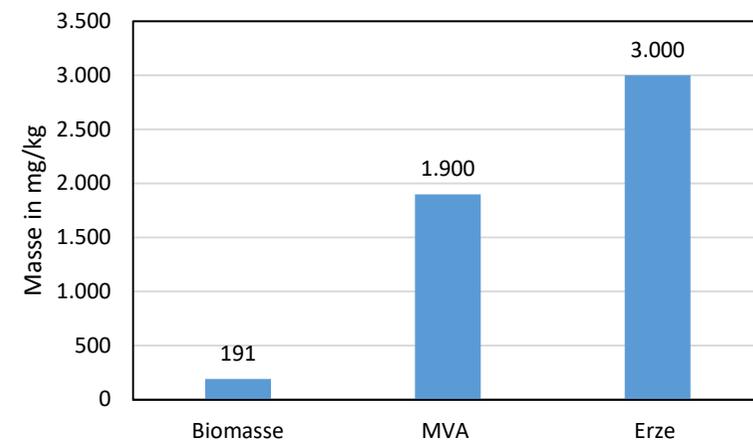
Vergleich:

- Flugasche aus der Müllverbrennung (MVA)

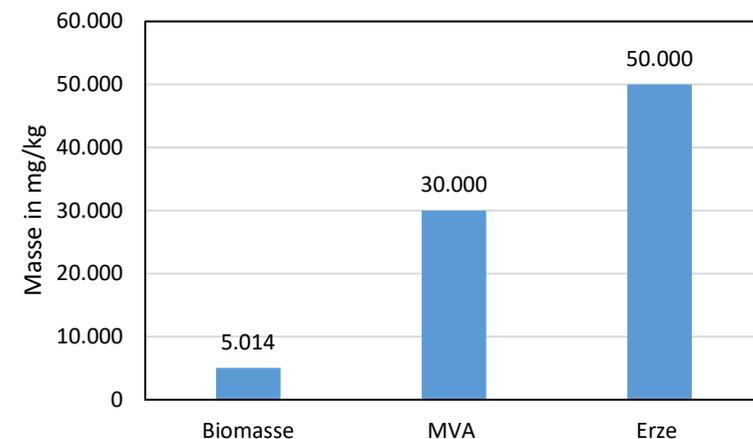
Verfahrensansätze:

- Aufschluss mit mineralischen Säuren
 - Breites Säurespektrum
 - Bereits großtechnisch umgesetzt (FLUWA/FLUREC-Verfahren)
 - Große Säuremengen nötig
- Bioleaching
 - Geringer Chemikalieneinsatz
 - Langsamer und anfälliger für Störeinflüsse
 - Für Sulfide großtechnisch umgesetzt
 - Für Oxide im Labormaßstab umgesetzt

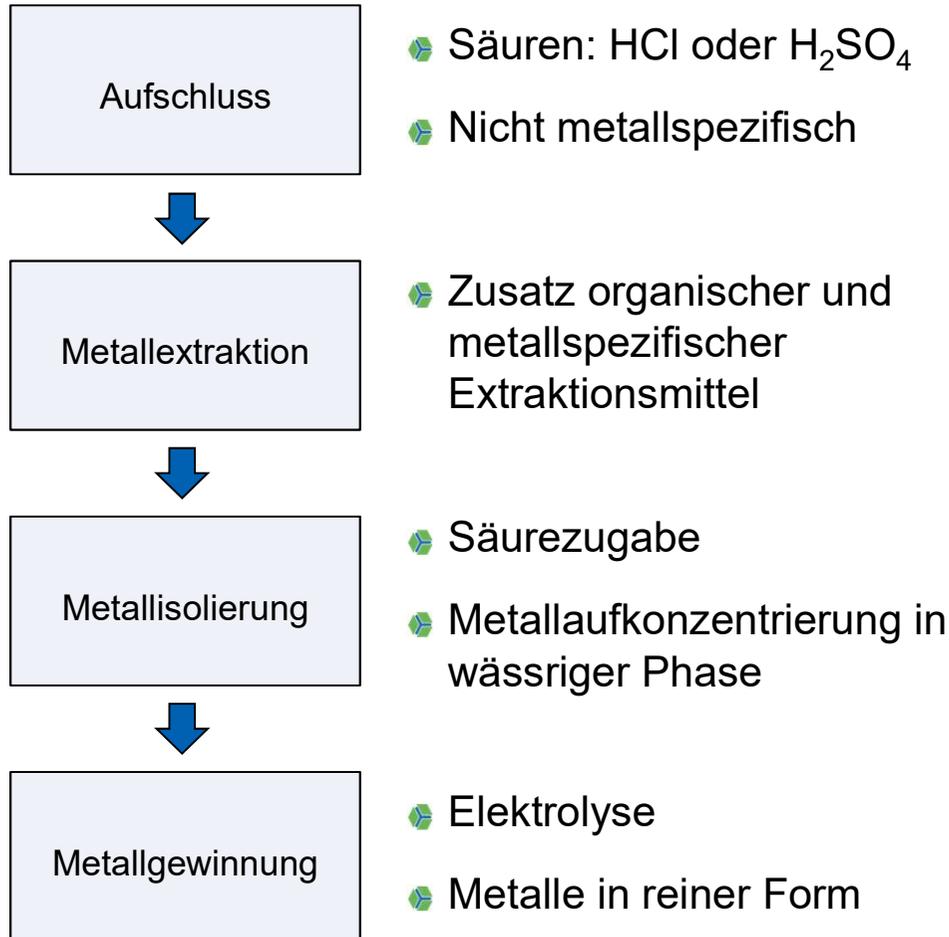
Vergleich des Kupfergehalts



Vergleich des Zinkgehalts



Schema der Metallgewinnung:

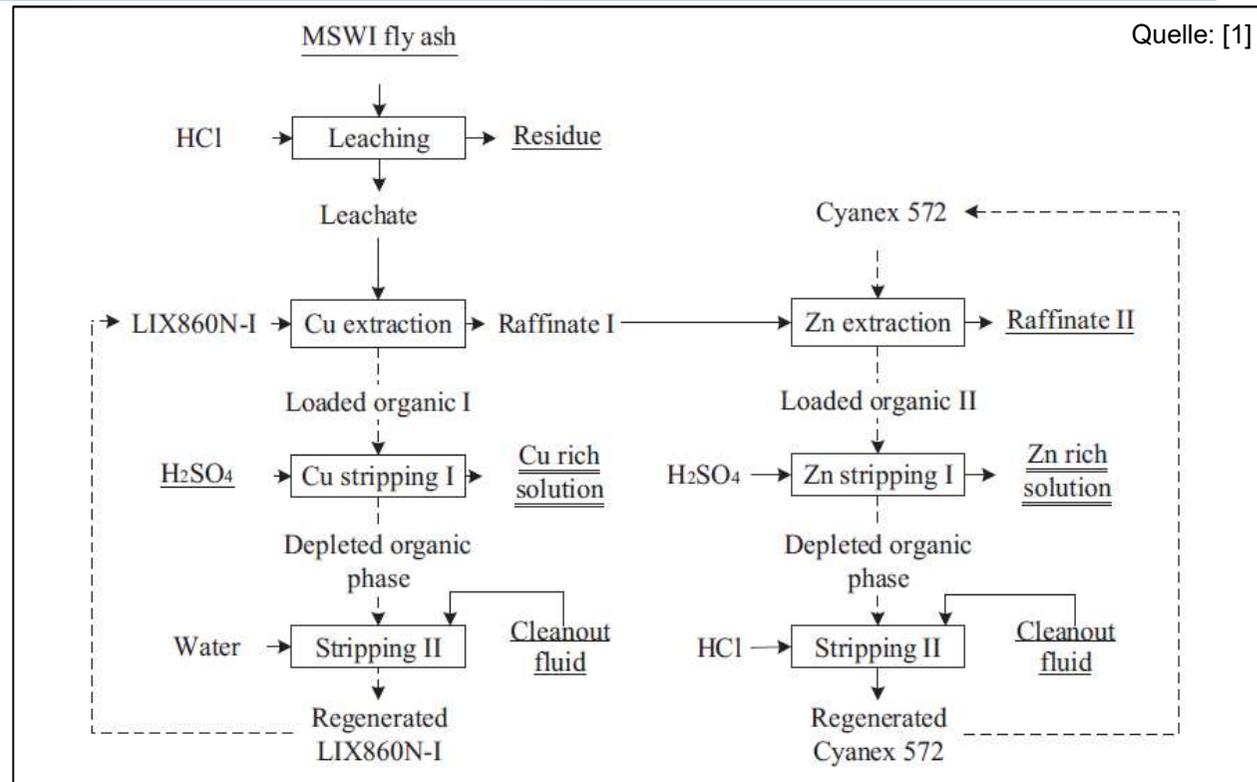


Hauptfokus:

- Cu und Zn bieten großes Potential
- Es liegen großtechnische Erfahrungen und Ergebnisse aus China vor
- Extraktionsmittel vorhanden
- Vergleichsdaten für Aschen aus einer MVA vorhanden
- Herausforderungen:
 - Kostenabschätzung für Deutschland
 - Potentiale für weitere Metalle
 - ...!

Betrachteter Prozess:

- Modell von Tang J. et al [1] als Grundlage
- Säureaufschluss mit metallspezifischer Extraktion
- Basiert auf Flugasche aus der Müllverbrennung in China
- Nur Betrachtung der Prozesskosten
- Verringerung der Deponierungskosten



Anpassungen:

- Anpassung Lösemittel und Extraktionsmittel auf Metallgehalte der Asche
- Anpassung Kosten/CO₂-Ausstoß für Energie und Betriebsmittel auf deutsche Verhältnisse
- Anpassung der Deponierungskosten (Kosten DK II ca. 50 €/t , Kosten DK III ca. 100 €/t)

[1] Tang. J. et al. „Assessment of copper and zinc recovery from MSWI fly ash in Guangzhou based on a hydrometallurgical process“, Waste Management (2018), Volume 76, Pages 225-233

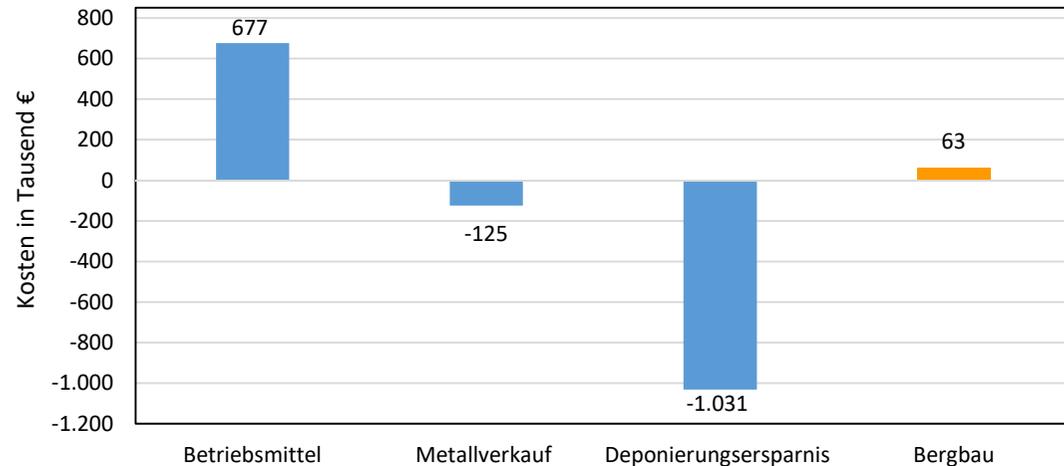
Kostenschätzung:

- Verarbeitete Aschemenge: ca. 14.000 Tonnen
- Kosten durch Bergbau aus Abbaukosten und Raffinerungskosten berechnet
- Biomasse: 2,6 t Cu und 43,5 t Zn
- Müllverbrennung: 25,7 t Cu und 260 t Zn
- Jährlicher Metallverbrauch Deutschland:
 - Kupfer: 1,2 Mio. Tonnen
 - Zink: 474.000 Tonnen

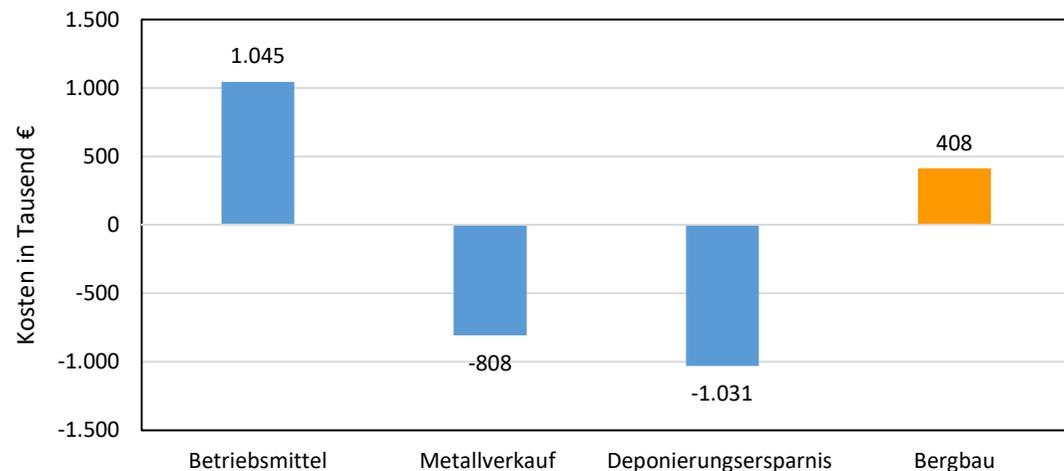
Fazit:

- Wirtschaftlichkeit durch Deponierungssparnis gegeben
- Geringe Metallmengen gewinnbar

Kostenübersicht – Asche aus Biomasse



Kostenübersicht - Müllverbrennungsasche



- ❖ Holzverbrauch und Ascheaufkommen aus energetischer Nutzung von Holz in Deutschland (2012; IZES eigene Erhebung)
 - ❖ rund 30 Mio. t atro in der energetischen Nutzung
 - ❖ → bei 2% Ascheanteil rund 600.000 t
 - ❖ → bei 3% Ascheanteil rund 900.000 t
 - ❖ → bei 4% Ascheanteil rund 1.200.000 t

- ❖ Ascheaufkommen aus MVA in Deutschland
 - ❖ In Deutschland werden pro Jahr zwischen 25 und 30 Millionen Tonnen Hausmüll der thermischen Verwertung zugeführt
 - ❖ Durchschnittlicher Ascheanteil: 20 %
 - ❖ Menge der Hausmüllverbrennungsasche liegt zwischen 5 und 6 Millionen Tonnen pro Jahr
 - ❖ Zusammensetzung: rund 90 % mineralische Anteile, 4-8 % Fe-Metalle und rund 2% NF-Metalle

- ❖ Zink: theoretisches Potential pro Jahr und vollständiger Rückgewinnung:
 - ❖ Holzasche (1,2 Mio. t)
 - ❖ → 3.725 t
 - ❖ → bei 2.600€/t rund 9,3 Mio. €
 - ❖ MVA Asche (6 Mio. t)
 - ❖ → 111.430 t
 - ❖ → bei 2.600€/t rund 278,6 Mio. €

- ❖ Kupfer: theoretisches Potential pro Jahr und vollständiger Rückgewinnung:
 - ❖ Holzasche (1,2 Mio. t)
 - ❖ → 222 t
 - ❖ → bei 5.700€/t rund 1,3 Mio. €
 - ❖ MVA Asche (6 Mio. t)
 - ❖ → 11.014 t
 - ❖ → bei 5.700€/t rund 62,8 Mio. €

- Was versteht man unter Bioleaching?
 - Umwandlung von unlöslichen Wertmetallverbindungen in eine lösliche Form mittels Bakterien/Mikroorganismen
 - Im industriellen Maßstab derzeit insbesondere für Schwefelverbindungen bzw. Sulfide umgesetzt.
 - Für Oxide/Hydroxide, Carbonate und Silikate existieren derzeit Laugungsanlagen nur im Labormaßstab

- Vorteile des Bioleachings zur Metallgewinnung gegenüber einem konventionellen Säureaufschluss
 - Möglichkeit der wirtschaftlichen Metallgewinnung aus Erzen mit geringer Metallkonzentration
 - Verfahren verläuft bei niedrigen Temperaturen und Drücken bzw. vergleichsweise geringem Energieeinsatz
 - Zugabe von teuren und ggf. toxischen Extraktionsmitteln entfällt
 - einfache Prozessführung
 - geringere CO₂ Emissionen (geringerer Energieaufwand, insbesondere bei der Herstellung der notwendigen Chemikalien)

- Nachteile
 - kaum großtechnische Erfahrungen
 - störanfälliger Prozess
 - längere Prozessdauer
 - ...

Metallgehalt vor und nach dem Bioleaching

Metallgehalt Asche	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
	vor dem Bioleaching mg/kg							nach dem Bioleaching mg/kg						
Arsen	17	14	25	10	36	12	4,4	8	8	12	3,8	3,0	0,3	4,4
Cadmium	–	–	0,1	14	94	–	0,3	–	–	–	1,6	3,2	–	0,3
Chrom	4.723	288	119	35	47	92	281	2.858	220	66	19	47	55	136
Kupfer	120	135	120	95	305	291	37,2	102	44	39	23	122	36	29
Blei	4,5	201	1,3	29	431	171	2,4	5,2	100	1,3	19	431	44	2,2
Thallium	0,05	0,15	0,01	1,3	18	0,1	–	–	0,04	0,01	0,7	18	0,03	–
Vanadium	935	718	31	29	25	35	–	910	21	–	–	–	25	–
Zink	199	5.647	38	877	13.434	1.420	180	209	784	13	153	270	146	–

EOS: Elektroofenschlacke; WS: Walzschlamm; RA: Rostofenasche; ZA: Zyklonfilterasche; EA: Elektrofilterasche; AS: Ausgefaulter Schlamm; BS: Boden Sittard

Quellen: Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlamm-Asche. In: IndustrieTage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4

Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Simultaneous leaching of heavy metals and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming, Istanbul International Solid Waste. Water and Wastewater Congress 2013, Mai (2013), ISBN 978-605-6326-912, S. 97

Quelle: *Möglichkeiten und Grenzen von Bioleaching- und Bioakkumulationsverfahren für die Rückgewinnung von Metallen und Phosphor*
Autoren: Wolfgang Dott und Sabrina Michael

Feststoffe	EOS	WS	RA	ZA	EA	AS	BS
Metalle	Leachingraten %						
Arsen	53	38	53	62	91	98	1
Cadmium	–	–	100	88	96	–	–
Chrom	40	15	40	47	–	40	5
Kupfer	16	63	67	75	59	87	54
Blei	–	27	–	35	–	74	0,8
Thallium	100	70	–	45	2	70	–
Vanadium	4	96	–	–	–	28	–
Zink	–	85	66	63	98	89	100

EOS: Elektroofenschlacke; WS: Walzschlamm; RA: Rostofenasche, ZA: Zyklonfilterasche; EA: Elektrofilterasche; AS: Ausgefaulter Schlamm; BS: Boden Sittard

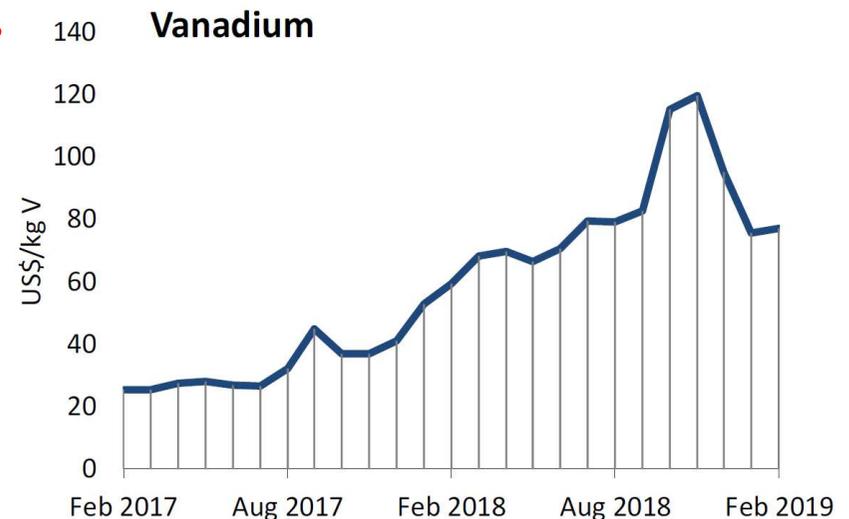
Quellen: Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Bioleaching von Schwermetallen und selektive Biorückgewinnung von Phosphat aus Klärschlammasche. In: IndustrieTage – Wassertechnik – Management, Aufbereitung und Ressourceneffizienz – Tagungsband zur Tagung vom 13.-14. November 2013 in Fulda, 11, 2013, S. 210, DWA, ISBN 978-3-944328-29-4

Dott, W.; Schacht, P.; Dossin, M.: Simultaneous leaching of heavy metals and bioaccumulation of phosphorus from sludge combustion – A new way of resource reclaiming, Istanbul International Solid Waste. Water and Wastewater Congress 2013, Mai (2013), ISBN 978-605-6326-912, S. 97

Quellen: Möglichkeiten und Grenzen von Bioleaching- und Bioakkumulationsverfahren für die Rückgewinnung von Metallen und Phosphor
Autoren: Wolfgang Dott und Sabrina Michael;
https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Produkte/Preisliste/pm_19_02.pdf?__blob=publicationFile, abgerufen am 30. März 2019

Beispiel Vanadium

- Weltmarktpreis hat sich zwischen Dez. 2016 und Dez. 2018 fast verzehnfacht, und bis heute fast wieder halbiert



Lithiumvorkommen in Zinnwald/Cínovec

Die Zinnwaldit/Lithium-Eisen Glimmer Lagerstätte in Zinnwald/Cínovec hat eine Kapazität hat eine Kapazität von rund 40.000.000 t Erz mit einem Lithiumgehalt von knapp 125.000 Tonnen¹.

Das Erz enthält etwa 20% Zinnwaldit, welches etwa 1,6 Gew.% Lithium enthält → Lithiumgehalt im Erz beträgt rund 0,3%!²

Geplant ist ein Abbau von 500.000 t Erz/Jahr → Bergbaubetrieb wäre für mehr als 30 Jahre möglich!²

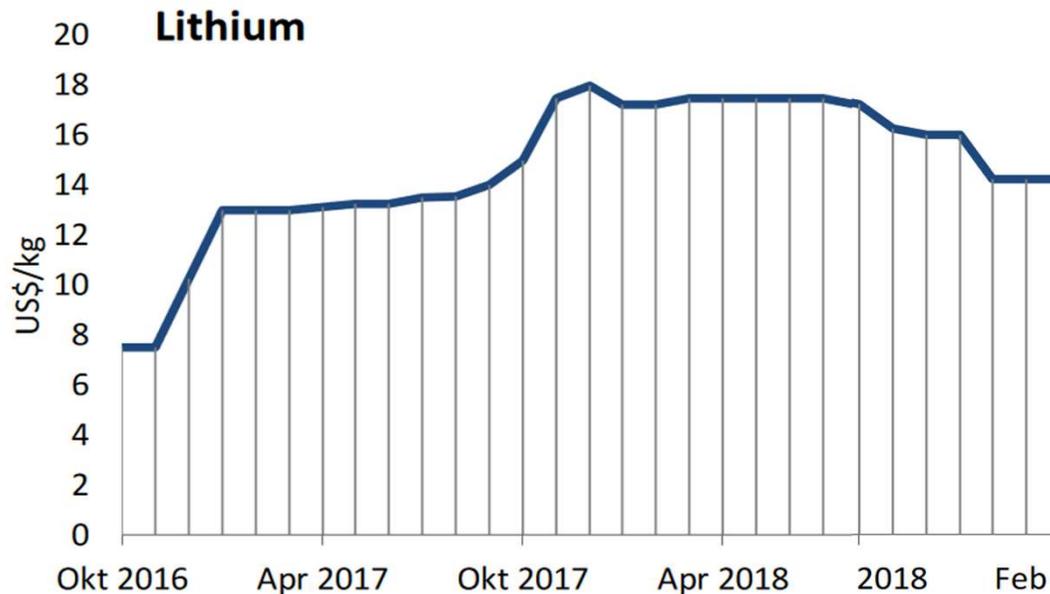
Bedeutung für die Region / für Deutschland

Li-Ionen Batteriefertigung in Kamenz für Mercedes Benz

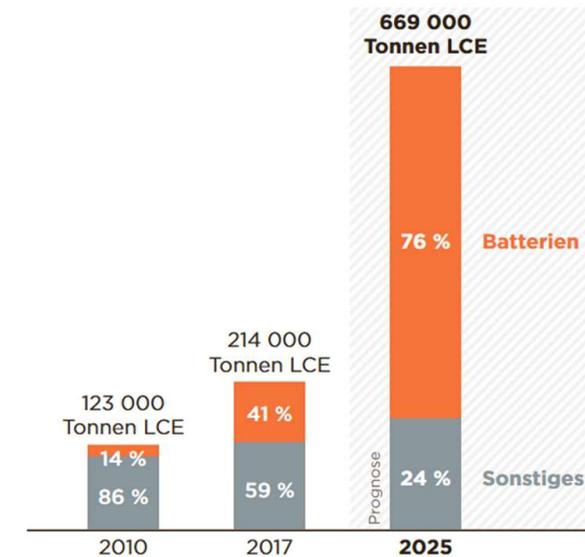
Produktion des e-Golf in Dresden, ggf. auch weitere Modelle in Zwickau

Produktion des i3 von BMW in Leipzig

Quellen: ¹<https://www.freipresse.de/mittelsachsen/freiberg/mehr-lithium-im-zinnwald-entdeckt-artikel10343901>; ²<https://tu-freiberg.de/presse/das-zinnwald-lithium-projekt-aktueller-stand-und-kuenftige-entwicklung>, abgerufen am 30. März .2019



Gesamtverbrauch und Anteil nach Segmenten



- ◆ Lithiumbedarf pro Fahrstrombatterie beträgt rund 60 kg
 - ◆ Potential des Zinnwalderzes beträgt etwa 2 Mio. Batterien
- ◆ Preis pro kg Lithium beträgt rund 13 -14€
 - ◆ Möglicher Umsatz aus dem Metallverkauf beträgt rund 1,7 Milliarden €
- ◆ Der Lithiumbedarf steigt laut der DeRA bis 2025 auf rund 500.000 t

Quellen: <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/industrie/rohstoffe-das-lithium-maerchen-im-erzgebirge-steht-vor-einem-ungewissen-ausgang/24128644.html?ticket=ST-2828134-EeHOvXr1nBTVXBlotHfM-ap5>,
https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Produkte/Preisliste/pm_18_10.pdf?__blob=publicationFile (verändert), beide abgerufen am 30. März 2019

- Rohstoff- bzw. Metallgewinnung aus Asche bietet Potential durch Kombination verschiedener Vorteile:
 - Abfallmenge verringern
 - Deponierungskosten/Umweltgefahr verringern
 - Nutzbarmachung ungenutzter Rohstoffe
 - Verringerung der Metallgewinnung aus Erzen → Schonung der Umwelt
 - Geringere Abhängigkeit von Rohstoffimporten
- Ausweitung auf weitere Metalle möglich und ggf. wirtschaftlich darstellbar
- Ausweitung der Verfahren auf weitere Rohstoffe wie beispielsweise Erze möglich

- ❖ Einsatz als Düngemittel ist/bleibt fraglich
- ❖ Rechtliche Zulässigkeit der Nutzung von Aschen als Rohstoffe ist nicht abschließend geklärt
- ❖ Zusammensetzung der Asche unterliegt starken Schwankungen und erschwert eine dadurch (derzeit) ggf. eine wirtschaftliche Lösung
- ❖ Bioleachingverfahren für Oxide/Hydroxide, Carbonate und Silikate Oxide sind noch nicht abschließend entwickelt
- ❖ Bioleachingverfahren sind ggf. auch für „minderwertige“ Erze anwendbar
- ❖ Forschungsbedarf und Umsetzungspotential ist gegeben



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!