

# Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände

Gebhard Schetter

1.	Rückstandsrecycling – Eine wachsende Ressource für Edelmetalle .....	247
2.	Genehmigungsrechtliche Rahmenbedingungen .....	248
3.	Ofensystem für den Batch-Betrieb .....	249
4.	Abgaskonditionierung.....	252
5.	Abgasreinigung .....	253
6.	Emissionssituation .....	255
7.	Zusammenfassung .....	257
8.	Quellenverzeichnis.....	258

Seit vielen Dekaden werden in so genannten Scheideanstalten Edelmetalle aus Rückstandsprodukten der Elektronik-, Auto- und Chemieindustrie, die in der Regel als Verbundstoffe vorliegen, zurück gewonnen. Dieser Aufbereitungsprozess setzt sich je nach Ausgangsprodukt und Zielsetzung aus mehreren unterschiedlichen Arbeitsschritten zusammen. Zur Entfernung der organischen Verbundstrukturen, bestehend aus Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen, haben sich thermische Behandlungsanlagen bewährt.

## 1. Rückstandsrecycling – Eine wachsende Ressource für Edelmetalle

Der weltweite Bedarf an Edelmetallen in industriellen Bereichen, wie beispielsweise in der Automobilbranche oder in der Chemieindustrie, aber auch im täglichen Leben, insbesondere in der Telekommunikation und der Elektronikbranche, nimmt, wie eine Datenerhebung von US-Behörden zeigt [1], erhebliche Ausmaße an, die teilweise einen beachtlichen Anteil der jährlichen Förderung aus Minen ausmachen (Tabelle 1). Hinzu kommt der Bedarf in einer Vielzahl anderer industrieller Anwendungen, wie beispielsweise bei der Herstellung von Katalysatoren zur Gasreinigung, für Beschichtungen in der Photovoltaik und dem Einsatz in anderen Zukunftstechnologien, wie Katalysatoren für Brennstoffzellen.

Die in der gleichen Untersuchung abgeschätzten derzeit bekannten natürlichen Ressourcen, die unter wirtschaftlich vertretbaren Rahmenbedingungen noch gefördert werden können, sind in Tabelle 2 angegeben. Demnach sind für einige Edelmetalle, wie beispielsweise Gold und Silber, nur noch begrenzte Ressourcen vorhanden. Vor dem Hintergrund der Ressourcenschonung gibt es daher keine Alternative zum Edelmetallrecycling.

Tabelle 1: Jahresbedarf einiger Edel- und Halbedelmetalle in der Elektronikindustrie

	Einsatzbereich	Jahresbedarf	Jahresförderung (Minen)
		t/a	
Silber (Ag)	Kontakte, Schalter, Lötmitel, Leiterplatten usw.	6.000	20.000
Gold (Au)	Kontakte, Abbindedrähte, integrierter Schaltkreise	250	2.500
Palladium (Pd)	Kondensatoren, Anschlussstücke, Leiterplatten usw.	32	215
Platin (Pt)	Festplatten (HD), Thermoelemente, Brennstoffzellen	13	220
Ruthenium (Ru)	Festplatten (HD), Leitpasten, Plasmapanels usw.	6	30
Kupfer (Cu)	Kabel, Kontakte, Transformatoren, Elektromotoren usw.	4.500.000	16.000.000
Antimon (Sb)	Flammschutzmittel, Bildschirmglas	65.000	130.000
Bismut (Bi)	bleifreies Lötmitel, elektrostatische Abschirmung usw.	900	5.600

Quelle: Kempthorne, D.; Myers, M. D.: Mineral Commodity Summaries 2007. United States Government Printing Office, Washington, 2007

Tabelle 2: Abschätzung der verbleibenden Ressourcen

	Jahresförderung		Ressourcen	
	2005 1.000 t/a	2006 1.000 t/a	1.000 t	Jahre
Silber	19,3	19,5	270	14
Gold	2,47	2,50	42	17
Platin Gruppe einschließlich Palladium, Ruthenium usw.	0,24	0,24	71	296
Kupfer	15.000	15.300	480.000	32
Antimon	137	131	1.700	13
Bismut	5,5	5,6	320	58

Quelle: Kempthorne, D.; Myers, M. D.: Mineral Commodity Summaries 2007. United States Government Printing Office, Washington, 2007

## 2. Genehmigungsrechtliche Rahmenbedingungen

Die abfallrechtliche Zuordnung der häufig auch als *Gekrätz* bezeichneten Rückstände ist meist dadurch bestimmt, dass gefährliche Stoffe enthalten oder durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind, so dass derartige Gekrätzveraschungsanlagen gemäß 4. BImSchV als Anlagen der Nr. 8.1. (Spalte 1a) zur Beseitigung fester, flüssiger oder in Behälter gefasster gasförmiger Abfälle durch thermische Verfahren genehmigt werden. Demnach unterliegen sie den Anforderungen der 17. BImSchV, wobei unter Berücksichtigung des Standes der Technik und mit Blick auf die geringen Massenströme und Emissionsfrachten vereinfachte Regelungen im Einzelfall zu prüfen sind. Beispielhaft sei auf die in Tabelle 3 angegebenen Auflagen verwiesen, die bei einer Anlage zur Verarbeitung von Wischtüchern, Pasten mit Lösemittelanteilen sowie Schlämmen mit einer Durchsatzleistung von 2 x 30 kg/h zu erfüllen waren [2].

Tabelle 3: Genehmigungsrechtliche Auflagen für eine Gekrätzveraschungsanlage

Auflage	Begründung
Nachverbrennungstemperatur 850 °C, 2 Sekunden	Chloreintrag < 1 %
NO <sub>x</sub> -Emissionsminderung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Primärmaßnahme: Einsatz NO<sub>x</sub>-arme Gasbrenner</li> <li>• SNCR/SCR-Technik nicht erforderlich, da geringe Veraschungsleistung (2 x 30 kg/h): § 19, Abs. 1 (17. BImSchV)</li> </ul>
kontinuierliche Emissionsmesstechnik	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CO, Staub, O<sub>2</sub> und Nachverbrennungstemperatur sind kontinuierlich zu erfassen</li> <li>• NO<sub>2</sub>: kontinuierliche Messung zur Überwachung, ob NO<sub>x</sub>-Minderung ausreichend ist</li> <li>• Gesamt-C: Einzelmessung wegen Korrelation zu CO</li> <li>• HCL, Hf, SO<sub>2</sub>, Hg: Einzelmessung wegen geringen Frachten</li> </ul>
wiederkehrende Einzelmessungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Messumfang: sämtliche Emissionskonzentrationen gemäß 17. BImSchV, die nicht kontinuierlich erfasst werden</li> <li>• Durchführung: zugelassene Messstelle nach § 26, 28</li> <li>• Häufigkeit: alle 3 Jahre</li> </ul>

Quelle: Schetter, G.; Burk, H.; Leiderer, L.; Seliger, F. J.: Edelmetalle aus Aschen – Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung. CIT-Plus, 12. Jahrgang, März 2009, S. 15-18

### 3. Ofensystem für den Batch-Betrieb

Die für derartige Anwendungen entwickelten Gekrätzveraschungs-ofensysteme können als Einzel- oder Doppelofen ausgeführt werden. Um eine eindeutige Zuordnung zwischen Einsatzstoff und Ascheprodukt herzustellen, werden die Rückstände häufig in einem Behältnis (Schale oder Wanne) aufgegeben und nach der Veraschung wieder entnommen (Batch-Betrieb). In Bild 1 ist ein Doppelofen mit zwei Frontbeschickungsöffnungen dargestellt.



Bild 1: Doppelofensystem zur Gekrätzveraschung

Quelle: Schetter, G.; Burk, H.; Leiderer, L.; Seliger, F. J.: Edelmetalle aus Aschen – Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung. CIT-Plus, 12. Jahrgang, März 2009, S. 15-18

Die Ofensysteme sind, gleichgültig ob als Einzel- oder Doppelofen ausgerüstet, grundsätzlich als Mehrkammerofen konzipiert. Zur Beschickung öffnet sich der Ofenschieber kurzzeitig vollautomatisch. Die befüllte Wanne oder das lose Produkt wird manuell eingeschoben, auf einer indirekt beheizten Herdplatte abgelegt und nach Verschließen des Ofenraumes mit Unterstützung der Hauptbrenner verbrannt. Nach Abschluss des Veraschungsprozesses, der über eine Schauöffnung beobachtet werden kann, wird die Asche manuell entnommen. Die eigentliche Veraschung erfolgt unter intensivem Wärmeaustausch mit den Feuerraumwänden und dosierter Verbrennungsluftzugabe über Primärluftdüsen, die in den Feuerraumwänden integriert sind. Das im Feuerraum entstehende Abgas gelangt in die Nachbrennkammer.

Der für die verfahrenstechnische Auslegung von Gekrätzveraschungsanlagen maßgebende Heizwertbereich erstreckt sich von etwa 10 MJ/kg, z.B. Dentalgekrätz, bis zu 45 MJ/kg für hochkalorische, mit Lösungsmittel versetzte Wischtücher, die zur Reinigung von Siebdruckanlagen bei der Leiterplattenherstellung verwendet werden. Um die sich aus diesem weiten Heizwertbereich ergebenden Konsequenzen abzuleiten, betrachtet man den Mehrkammerofen als einen Bilanzraum, in dem die Verbrennungsvorgänge unter quasistationären Bedingungen ablaufen. Aus diesem vereinfachten Modellansatz lässt sich der Einfluss der Luftüberschusszahl auf die sich einstellende Verbrennungstemperatur aufzeigen (Bild 2). Dabei zeigt sich, dass im quasistationären Ofenbetrieb über den Luftüberschuss die in der 17. BImSchV geforderten Temperaturbedingungen maßgeblich beeinflusst werden können. Bei der Veraschung von niederkalorischem Gekrätz ist selbst im Beharrungszustand des Ofens, d.h. vollständig aufgewärmter Ofen, und bei Luftüberschusszahlen um 1,8, die einem Sauerstoffgehalt im Abgas von etwa 8 bis 9 %  $O_{2,tr}$  entsprechen, Stützfeuerung erforderlich. Im Gegensatz dazu ist beim Einsatz von heizwertreichem Gekrätz mit einer schnellen und intensiven Wärmeentbindung zu rechnen, die zu hohen Ofenraumtemperaturen und damit zu extremen thermischen Ofenraumbelastungen führt.

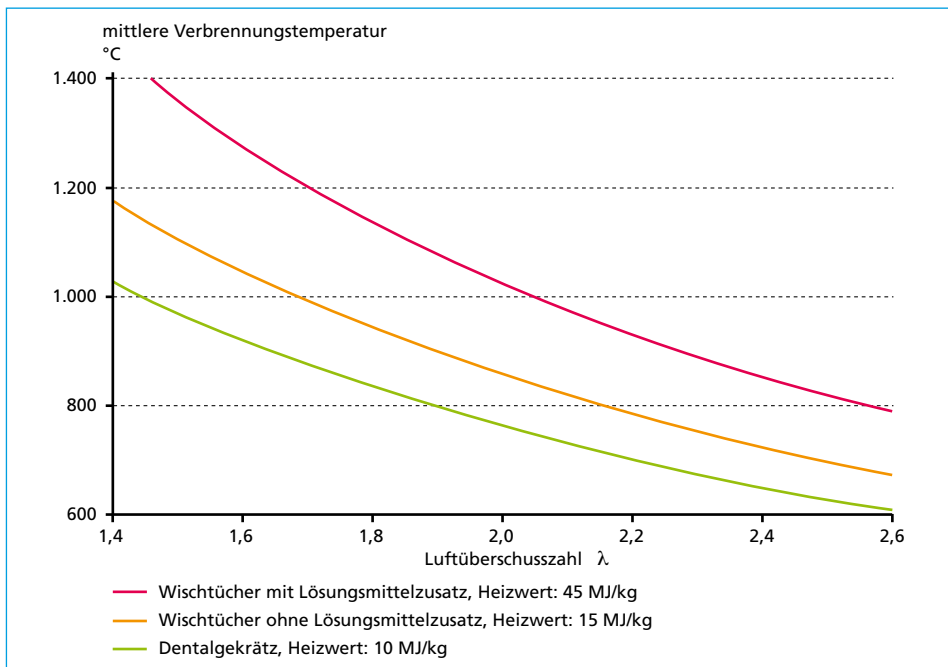


Bild 2: Verbrennungstechnischer Einfluss von Heizwert und Luftüberschusszahl

Ein weiteres für die Ofenkonstruktion von Gekrätzveraschungsanlagen wichtiges Auslegungsmerkmal ist durch die Zielsetzung gegeben, die edelmetallhaltigen Aschepartikel nicht über den Abgasweg aus dem Ofen zu transportieren. Daher kommt es darauf an, dass die Gasgeschwindigkeiten im Veraschungsbereich (Feuerraum) möglichst gering gehalten werden. Andererseits ist mit Blick auf einen guten Gasausbrand die Nachverbrennung unter intensiver Verwirbelung mit der zugeführten Verbrennungsluft sicher zu stellen [3]. Vor diesem Hintergrund hat sich die Ofenkonstruktion als Mehrkammerofensystem bewährt, indem entsprechend den unterschiedlichen Anforderungen die einzelnen Ofenkammern in Verbindung mit der Prozessführung nach folgender Maßgabe konzipiert sind:

- **Feuerraum (Veraschungsbereich):** Vergasung und Veraschung bei niedrigem Luftüberschuss und Ofenraumtemperaturen von etwa 600 bis 700 °C,
- **Nachverbrennungsraum:** sauerstoffgeregelte Verbrennung bei Abgastemperaturen von über 850 °C und turbulenten Strömungsbedingungen.

Durch die sauerstoffabhängige Prozessführung im Nachverbrennungsraum kann entsprechend des in Bild 3 dargestellten Zusammenhangs die Kohlenmonoxidkonzentration beeinflusst werden. Dabei ist zu beachten, dass bei zu geringem Verbrennungsluftangebot lokale Sauerstoffmangelbedingungen entstehen können, die trotz hoher Verbrennungstemperaturen zu partieller, unvollständiger Verbrennung und damit zu CO-Bildung (*heißes CO*) führen können. Andererseits sinkt bei überhöhtem Sauerstoffangebot die Verbrennungstemperatur aufgrund des größeren Gasvolumens deutlich ab, so dass die Oxidationsvorgänge nur unzureichend abgeschlossen werden und *kaltes CO* entstehen kann [3]. So lassen sich mit der auf die Ofenkonstruktion und das jeweilige Gekrätz abgestimmten Feuerungsregelung geeignete Verbrennungsbedingungen schaffen, unter denen Kohlenmonoxid sowie Kohlenwasserstoffe weitgehend zu unkritischen Verbindungen wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidieren. Geringe Kohlenmonoxidkonzentrationen sind zudem eine Leitgröße für günstige Ausbrandbedingungen und somit für die primärseitige Zerstörung von PCDD und PCDF.

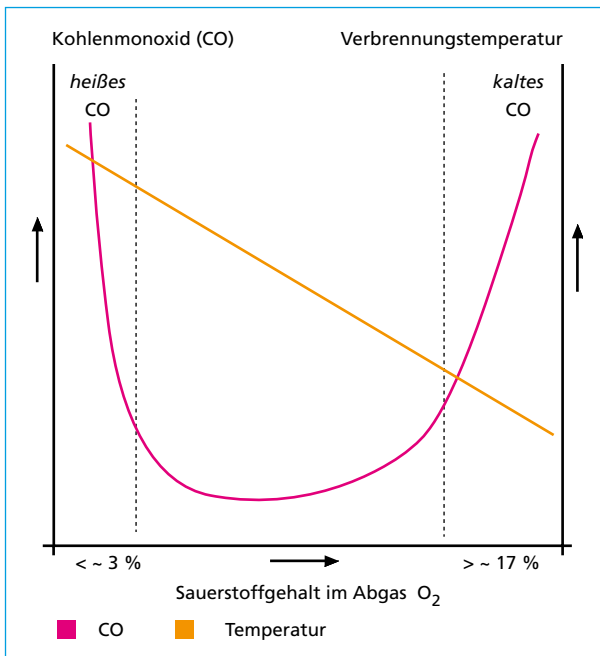


Bild 3:

Einfluss der Luftüberschusszahl (Sauerstoffgehalt) auf den Gasausbrand

Der Ofenaufbau erfolgt in traditioneller Ofenbauweise in mehreren Schichten. Die Qualitäten des Schichtaufbaus reichen von Feuerfestmaterial an der abgasberührten Innenseite, Isoliersteinen und -gießmassen bis hin zu Isolier- und Dämmmatten.

#### 4. Abgaskonditionierung

Das aus dem Gekrätzveraschungs-ofen austretende Abgas wird zunächst in einem Wärmetauscherturm abgekühlt (Bild 4). Die dabei frei werdende Wärmemenge wird über Wärmetauscherbündel und einen geschlossenen Wasser-Glykolkreis einer Wärmenutzung (z.B. Raumheizung) zugeführt; alternativ erfolgt eine Abgabe an die Umgebung über ein Rückkühlersystem.

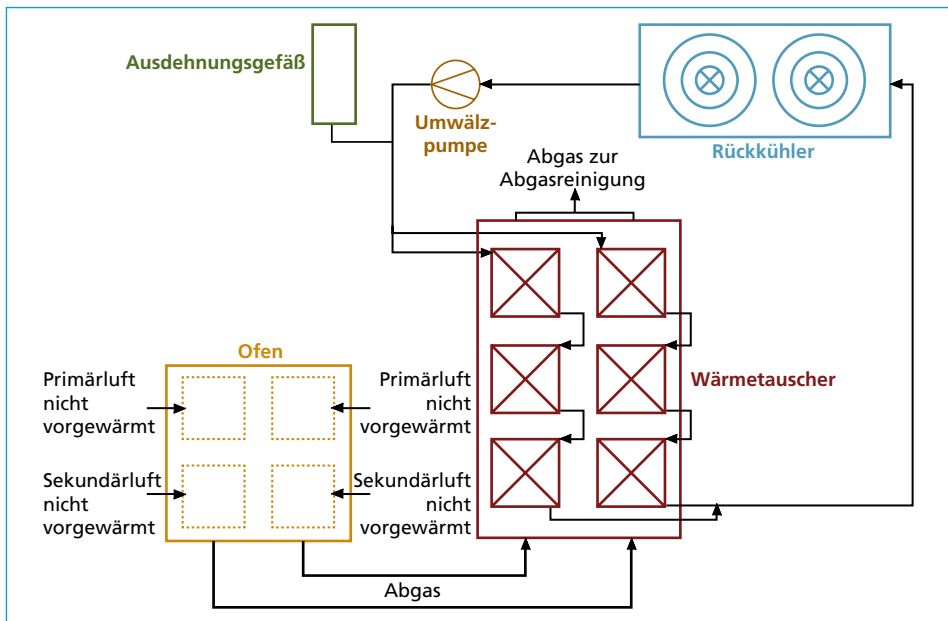


Bild 4: Abgaskühlung nach einem Doppelofen

Eine besondere Bedeutung kommt der Abgasabkühlung vor allem vor dem Hintergrund der Dioxinminderung zu, da im Temperaturbereich von etwa 250°C bis 500°C unter Sauerstoffüberschussbedingungen die PCDD/F-Bildung nach der de novo Synthese erfolgen kann. Aus umfangreichen Untersuchungen an Abfallverbrennungsanlagen ist bekannt [4], dass sich im Verlauf der Abkühlung zunächst PCDF-Kongener bilden, bevor PCDD-Kongener entstehen. Eine schnelle Abgasabkühlung kann diese Rückbildungseffekte wesentlich behindern, weshalb der Wärmetauscherturm so konstruiert ist, dass die Abgasabkühlung in weniger als 0,5 Sekunden erfolgt.

Der Wärmetauscherturm ist vollständig mit Feuerfestmaterial ausgekleidet und im Innern des Stahlblechgehäuses entsprechend isoliert. Die Rohrbündel werden über seitliche Öffnungen eingebracht und entsprechend fixiert (vgl. Bild 5). Durch diesen Aufbau kann im Reparaturfall ein defektes Rohrbündel schnell und ohne größeren Aufwand ausgetauscht werden. Hinzu kommt, dass durch die innere Auskleidung mit Feuerfestmaterial eine hohe Stabilität gegen thermischen Verschleiß erzielt wird.

## 5. Abgasreinigung

Zur Abgasreinigung stehen grundsätzlich mehrere Verfahrensbausteine zur Verfügung (Tabelle 4).

Tabelle 4: Sekundärmaßnahmen zur Abgasreinigung

	Maßnahmen	Reststoffe
Staub	Entstaubungssysteme, z.B. Zyklon, Gewebefilter	Filterstäube
HCl, HF, SO <sub>x</sub>	Trockensorption mit Ca-Reagenzien, z.B. Ca(OH) <sub>2</sub> und Gewebefilter <b>oder</b> Wäscher mit Na-/Ca-Reagenzien und Eindampfung	Ca(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und Ca <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  NaSO <sub>3</sub> und Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
NO <sub>x</sub>	SNCR-Technik mit NH <sub>3</sub> -Zugabe in der Nachbrennkammer (~ 850 °C bis 900 °C) <b>oder</b> SCR-Technik mit NH <sub>3</sub> -Zugabe im Reingas (~ 270 °C bis 350 °C)	NH <sub>3</sub> -Schlupf  Katalysator
Hg, Cd, As, Pb, Cr, u.a.	Anlagerung an Adsorbens (Aktivkohle) und Abscheidung im Gewebefilter	Filterstäube
PCDD/F	Anlagerung an Adsorbens (Aktivkohle) und Abscheidung im Gewebefilter und/oder katalytische Oxidation	Filterstäube  Katalysator

Als besonders geeignet erweist sich für Kleinverbrennungsanlagen das vielfach eingesetzte und erprobte Trockenadsorptionsverfahren. Dabei werden Additive, in der Regel ein Gemisch aus Kalk und Aktivkohle, in den Gasstrom eingedüst, die ihrerseits organische Schadstoffe sowie nicht-organische Verbindungen, wie SO<sub>x</sub>, HCl, HF, und Schwermetalle adsorbieren.

Um die Durchmischung und damit die Effektivität der Schadstoffabscheidung zu steigern, wird ein Multizyklonreaktor verwendet, der aus mehreren Einzelzyklonen besteht. Schließlich durchströmt das mit den Additiven durchmischte Abgas den Gewebefilter (Bild 5). Dort werden die festen Inhaltsstoffe, d.h. Stäube und mit Schadstoffen beladene Additive, abgeschieden, bevor die so gereinigten Abgase über die Kaminanlage an die Umgebung abgeführt werden. Die im Gewebefilter abgeschiedenen Stäube werden schließlich einer Verwertung unter Tage zugeführt.

In Abhängigkeit von der Schadstoffbelastung des eingesetzten Gekrätz, z.B. bei stark beladenen Katalysatorrückständen, kann es erforderlich sein, dass das Abgasreinigungsverfahren um einen Festbettadsorber ergänzt werden muss. Dieser besteht aus einer festen Schüttung mit grobkörnigem Adsorptionsmaterial, das in Abhängigkeit der Schadstoffbelastung mit Zusätzen, wie beispielsweise Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zur verbesserten Quecksilberabscheidung, imprägniert werden kann [5]. So wurde in einer Gekrätzveraschungsanlage, die überwiegend mit gemischten Galvanikabfällen und Dentalgekrätz betrieben wird, der in Bild 6 dargestellte Festbettadsorber einem Trockenadsorptionsverfahren nachgeschaltet. Die mit Aktivkoks der Korngrößenverteilung von 2,5 bis 8 mm aufgebaute Schüttung hat sich insbesondere für die Adsorption von Schwermetallen im praktischen Betrieb bewährt, zumal durch die grobkörnige Struktur der Druckverlust in der Anlage gering gehalten werden kann.

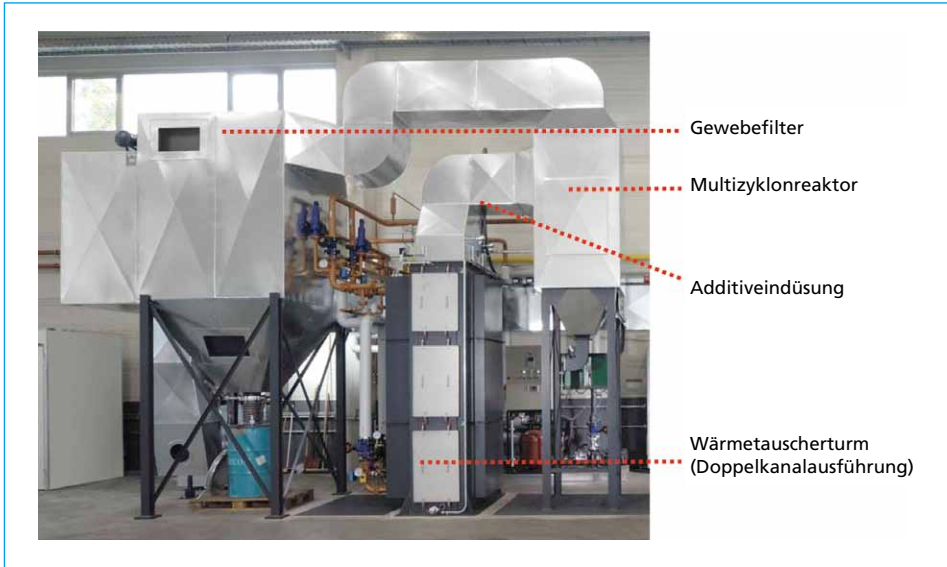


Bild 5: Abgasbehandlung nach dem Trockenadsorptionsverfahren

Quelle: Schetter, G.; Burk, H.; Leiderer, L.; Seliger, F. J.: Edelmetalle aus Aschen – Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung. CIT-Plus, 12. Jahrgang, März 2009, S. 15-18

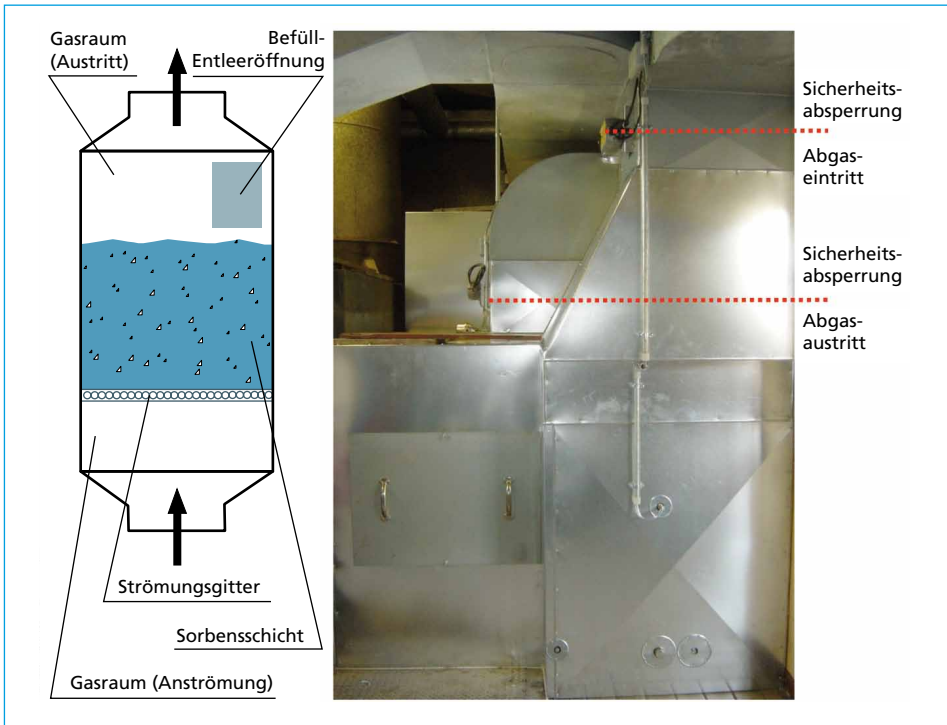


Bild 6: Festbettadsorber nach einer Gekrätzveraschungsanlage (Funktionsprinzip – Installation)



Der Materialaustausch erfolgt abhängig vom Schadstoffbelastungsprofil, das in regelmäßigen Abständen zu beproben ist, oder nach festen Zeitintervallen. Beim Einsatz von Festbettadsorbern ist auf die besonderen Anforderungen der Anlagen- und Betriebssicherheit zwingend zu achten [6]. So sind insbesondere Maßnahmen zur kompletten Absperrung der Adsorptionsschüttung bei Betriebsstörungen sowie im An- und Abfahrbetrieb ebenfalls vorzusehen wie Vorrichtungen zur Inertisierung.

## 6. Emissionssituation

Am Beispiel der bei der Firma RECOM Metallgesellschaft mbH in Aschaffenburg installierten Gekrätzveraschungsanlage, in der edelmetallhaltige Wischtücher und Pasten verascht werden [2], lässt sich zeigen, dass ausnahmslos alle Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV eingehalten werden können (Tabelle 5).

Tabelle 5: Emissionsabnahmemessungen

Inhaltsstoff	Einheit	17. Bundes-Immissionschutz-Verordnung (17. BImSchV)		Reingasemissionen (Messungen TÜV Süd)		
		Tagesmittelwert	Halbstundenmittelwert	1 28.10.2008	2 29.10.2008	3 30.10.2008
Sauerstoffgehalt (O <sub>2</sub> )	Vol.-%			14,7	14,2	14,3
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	Vol.-%			3,9	4,3	4,5
Kohlenmonoxid (CO)	mg/Nm <sup>3</sup>	50	100	9	8	7
Gesamtkohlenstoff (C <sub>ges</sub> )	mg/Nm <sup>3</sup>	10	20	1	1	2
Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> ), als NO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	200	400	92	129	117
Schwefeloxide (SO <sub>x</sub> ), als SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	50	200	3,9	1,5	7,4
Chlorverbindungen, als HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	10	60	3,4	3,6	4,6
Fluorverbindungen, als HF	mg/Nm <sup>3</sup>	1	4	< 0,3	< 0,5	< 0,3
Gesamtstaub	mg/Nm <sup>3</sup>	10	30	< 0,3	< 0,2	< 0,2
Quecksilber (Hg) <sup>1</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,03	0,05	< 0,0014	< 0,0017	< 0,0015
Summe Cd/Tl <sup>1,2</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>		0,05	< 0,0017	< 0,0018	< 0,0016
Summe Schwermetalle <sup>1,2</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>		0,5	< 0,0003	< 0,009	< 0,0016
Summe As, Cd, Co, Cr, BAP <sup>1,2</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>		0,05	< 0,0038	< 0,0047	< 0,0041
Dioxine und Furane (PCDD/F) <sup>1,3</sup>	ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>		0,1	0,0504	0,0151	< 0,0019

Alle Messwerte sind gemäß 17. BImSchV auf 11 % O<sub>2,r</sub> normiert.

<sup>1</sup> Messung einschließlich Nachweisgrenze

<sup>2</sup> Mittelwert über Probenahmezeit

<sup>3</sup> Mittelwert über Probenahmezeit, gemäß NATO/CCMS

Quelle: Schetter, G.; Burk, H.; Leiderer, L.; Seliger, F. J.: Edelmetalle aus Aschen – Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung. CIT-Plus, 12. Jahrgang, März 2009, S. 15-18

Tabelle 6: Emissionsmessungen vor und nach Einbau eines zusätzlichen Festbetradsorbers

Inhaltsstoff	Einheit	Reingasemissionen ohne Festbetradsorber (TUV Süd)			Reingasemissionen mit Festbetradsorber (Müller-BBM)					
		Tag 1 <sup>1</sup>	Tag 2 <sup>1</sup>	Tag 3 <sup>1</sup>	Mess. 1	Mess. 2	Mess. 3	Mess. 4	Mess. 5	Mess. 6
Sauerstoffgehalt (O <sub>2</sub> )	Vol.-%	k.A.	k.A.	k.A.	16,1	16,3	16,4	16,4	16,6	16,6
Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	Vol.-%	k.A.	k.A.	k.A.	4,4	4,4	4,2	4,5	5	6,9
Kohlenmonoxid (CO)	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	< 1	< 1	9	10	10	9	9	10
Gesamtkohlenstoff (C <sub>ges</sub> )	mg/Nm <sup>3</sup>	< 1	< 1	< 1	< 2,0	< 2,1	< 2,1	< 2,2	< 2,0	< 2,2
Stickstoffoxide (NO <sub>x</sub> ), als NO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	230	105	130	126	240	233	144	138	140
Schwefeloxide (SO <sub>x</sub> ), als SO <sub>2</sub>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,7	0,5	0,5	2,0	1,5	2,6	2,2	62,0	99,4
Chlorverbindungen, als HCl	mg/Nm <sup>3</sup>	2,6	1,4	0,7	0,7	0,2	0,2	0,4	91,4	260
Fluorverbindungen, als HF	mg/Nm <sup>3</sup>	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,02	0,06	0,06	0,06	0,07	0,09
Gesamtstaub	mg/Nm <sup>3</sup>	1	2,2	1,7	3,6	0,7	0,8	0,9	0,9	0,9
Quecksilber (Hg) <sup>2</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,249	0,279	0,155	0,0007	0,0012	0,0011	0,0017	0,0011	0,0038
Summe Cd/Pb <sup>2,3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,002	0,004	0,004	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,003
Summe Schwermetalle <sup>2,3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,017	0,0415	0,024	< 0,096	< 0,096	< 0,104	< 0,103	< 0,115	< 0,130
Summe As, Cd, Co, Cr, BAP <sup>2,3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	0,003	0,009	0,008	< 0,011	< 0,010	< 0,011	< 0,011	< 0,012	< 0,015
Dioxine und Furane (PCDD/F) <sup>2,4</sup>	ng-TEQ/Nm <sup>3</sup>	0,0012	0,007	0,0004	< 0,002					

Alle Messwerte sind gemäß 17. BImSchV auf 11 % O<sub>2</sub> normiert

- 1 Mittelwert über Einzelmessungen
- 2 Messung einschließlich Nachweisgrenze
- 3 Mittelwert über Probenahmezeit
- 4 Mittelwert über Probenahmezeit, gemäß NATO/CCMS

Dabei lassen sich folgende emissionsrelevante Merkmale festhalten:

- Die verbrennungstechnischen Rahmenbedingungen, die insbesondere durch die turbulente Strömungsführung in der Nachbrennkammer charakterisiert sind, führen zu CO-Emissionen, die einen deutlichen Sicherheitsabstand zum Grenzwert aufweisen. Gleiches gilt für die Gesamtkohlenstoffemission ( $C_{ges}$ ), so dass sich der Verzicht auf die kontinuierliche  $C_{ges}$ -Emissionsmessung als richtig erwiesen hat.
- Die ermittelten  $NO_x$ -Emissionskonzentrationen bestätigen, dass in diesem Fall der Eintrag an Brennstoff- $NO_x$  offensichtlich so gering ist, dass durch den Einsatz  $NO_x$ -armer Brenner die Grenzwerte der 17. BImSchV mit ausreichender Sicherheit einzuhalten sind. Kosten- und wartungsintensive Sekundärmaßnahmen wie SNCR- oder SCR-Verfahren sind unter diesen Bedingungen nicht erforderlich.
- Die Trockenadsorptionstechnik, ausgeführt nach dem Flugstromverfahren, bietet offensichtlich für diese Anwendung ausreichend Sicherheit zur Einhaltung der geforderten Emissionsgrenzwerte. Durch die Abhängigkeit von den Schadstoffbelastungen im Einsatzprodukt kann jedoch eine zusätzliche Abgasreinigungskomponente, z.B. Festbettfilter, erforderlich werden. Dies bedarf einer Einzelfallprüfung.
- Die in der vorgestellten Anlage konsequent umgesetzte Strategie zur PCDD/F-Minderung, die alle verfahrenstechnischen Bereiche, also intensive Nachverbrennung im Ofen, schnelle Abgaskühlung im Wärmetauscherturm und effektive Adsorption nach dem Trockenadsorptionsverfahren, umfasst, führt zu Ergebnissen, die deutlich unter dem Grenzwert liegen.

Bei anderen Einsatzstoffen, die beispielsweise eine hohe Quecksilberbelastung aufweisen, können durch einen zusätzlichen Festbettadsorber die geforderten Reingaskonzentrationen für Quecksilber deutlich unterschritten werden, wie die in Tabelle 6 zusammengestellten Werte vor und nach dem zusätzlichen Einbau eines Festbettadsorbers bei der Firma Heimerle + Meule in Pforzheim belegen [7]. Andererseits zeigen die Reingasmessungen am Beispiel der Messungen 5 und 6 für  $SO_2$  und HCl, dass insbesondere bei sehr unterschiedlichen Gekrätzchargen vereinzelte Reingaswerte trotz erheblicher Auslegungsreserven den Grenzwert nahezu erreichen bzw. in Einzelfällen auch überschreiten können.

## 7. Zusammenfassung

Mit der vorgestellten Gekrätzveraschungstechnologie wird ein wichtiger Beitrag zur wirtschaftlichen und umweltgerechten thermischen Aufbereitung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände geleistet. Die gewonnenen Aschen können direkt der Edelmetallrückgewinnung zugeführt werden.

Das seit mehreren Dekaden für derartige Anwendungen erprobte und unter neuesten Aspekten der Verbrennungstechnik konzipierte Ofensystem mit einer Nachbrennkammer, die als Turbulenzzone ausgebildet ist, lassen sich effektive Ausbrandbedingungen erzielen. Bei der Wahl der Abgasbehandlung ist darauf zu achten, dass die Baugruppen entsprechend des Gekrätzmaterials ausgewählt und dimensioniert werden. In den meisten Fällen reicht das Trockenadsorptionsverfahren unter Anwendung der Flugstromtechnik bei der Additividosierung aus. Bei besonders hohen Eingangskonzentrationen an Schadstoffen kann es erforderlich werden, dass zusätzlich ein Festbettadsorber vorzusehen ist. In der Summe kann man festhalten, dass sich die Trockenadsorption bei Kleinanlagen bewährt hat.

Angesichts der erheblichen Rohstoffverknappung einiger Edel- und Halbedelmetalle einerseits und dem enormen Bedarf dieser Stoffe andererseits kommt dem hier vorgestellten Gekrätzveraschungssystem eine wichtige Rolle als Vorstufe zur wirtschaftlichen und umweltschonenden Wiedergewinnung von Edelmetallen zu.

## 8. Quellenverzeichnis

- [1] Kempthorne, D.; Myers, M. D.: Mineral Commodity Summaries 2007. United States Government Printing Office, Washington, 2007
- [2] Schetter, G.; Burk, H.; Leiderer, L.; Seliger, F. J.: Edelmetalle aus Aschen – Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung. CIT-Plus, 12. Jahrgang, März 2009, S. 15-18
- [3] Schetter, G.: Reduction of pollutant emissions from refuse incinerators by means of optimised combustion conditions. 8th Members Conference of Int. Flame Research Foundation, Northwijkerhout, The Netherlands, 28-30 May 1986
- [4] Düwel, U.; Nottrodt, A.; Ballschmiter, K.: Simultaneous sampling of PCDD/PCDF inside the combustion chamber and on four boiler levels of a waste incineration plant, International Dioxin Conference, Toronto, Canada, 1989
- [5] Esser-Schmittmann, W.; Schmitz, S.: Quecksilberspitzen in Abgasen sicher und wirtschaftlich vermeiden – Aktivkohlen zur Abgasreinigung. Vortrag TEXOCON-Seminar, 25./26.2.2010, Potsdam
- [6] Esser-Schmittmann, W.; Semmler, R.: Leitfaden zum sicheren Umgang mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien in der Abgasreinigung. Vortrag VDI-Wissensforum, 15./16.9.2005, München
- [7] Heimerle + Meule GmbH: Reingasemissionsmessungen an der Gekrätzveraschungsanlage – Standort Mühlkanal, 2007/2008