



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.07.2021 Patentblatt 2021/30

(51) Int Cl.:
F23G 5/033 ^(2006.01) **F23G 5/04** ^(2006.01)
B03B 9/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21152052.3**

(22) Anmeldetag: **18.01.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **H.U.R. Hamburger Umwelt und Recyclingtechnologien GmbH**
20095 Hamburg (DE)

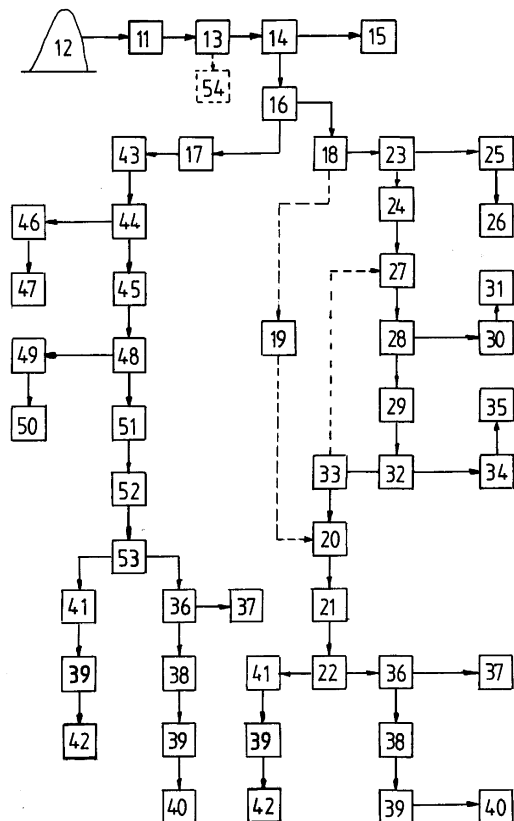
(72) Erfinder:
• **Gronholz, Claus**
27367 Ahausen OT Eversen (DE)
• **Hundeling, Dierk**
29646 Bispingen/Behringen (DE)

(30) Priorität: **22.01.2020 DE 102020101413**

(74) Vertreter: **Jaeschke, Rainer**
Grüner Weg 77
22851 Norderstedt (DE)

(54) **VERFAHREN FÜR DIE AUFBEREITUNG VON PROBEN AUS ASCHEN VON VERBRENNUNGSANLAGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Aufbereitung von Proben aus metallhaltigen Aschen von Verbrennungsanlagen, bei welchem eine definierte Menge der zu untersuchenden Asche mit einer definierten Körnung auf einen definierten Restwassergehalt getrocknet wird, und die getrocknete Probenmenge in einen überwiegend eisenhaltigen ersten Teil und einen überwiegend inertes Material und Metalle enthaltenden zweiten Teil aufgetrennt wird. Gemäß der Erfindung wird vorgeschlagen, dass zumindest eine Teilmenge des zweiten Teils zumindest teilweise in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt zu einem Probenpulver mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm zerkleinert wird, dass zumindest eine Fraktion des Probenpulvers einer thermischen Extraktion bei einer Temperatur größer als 700°C und insbesondere kleiner gleich 1.100°C ausgesetzt wird, bei der zumindest ein Teil der pulverisierten elementaren Metalle verbrennt, und dass der Verbrennungsrückstand für eine Analyse bereitgestellt wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren für die Aufbereitung von Proben aus metallhaltigen Aschen von Verbrennungsanlagen, bei welchem eine definierte Menge der zu untersuchenden Schlacke mit einer definierten Körnung auf einen definierten Restwassergehalt getrocknet wird, und die getrocknete Probenmenge in einen überwiegend eisenhaltigen ersten Teil und einen überwiegend inertes Material und Metalle enthaltenden zweiten Teil aufgetrennt wird. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Aufbereitung von Proben aus zumindest Aluminium und/oder Silicium enthaltenden Aschen oder Schlacken von Hausmüllverbrennungsanlagen (HMVA) oder auch andere Schlacken oder Verbrennungsrückständen, Aschen, Abfällen oder Granulaten, die analysiert werden müssen. Es wird im Folgenden überwiegend von Aschen gesprochen, ohne dass damit eine Beschränkung verbunden sein soll.

[0002] Es ist allgemein bekannt, dass Hausmüll in sogenannten Hausmüllverbrennungsanlagen zur Erzeugung von Energie verbrannt wird. Hierbei entsteht eine Asche oder Schlacke, die je nach Ausgangsstoff mehr oder weniger mit umweltschädlichen Stoffen verunreinigt ist. Die Asche fällt in relativ großer Menge an, so dass eine kostengünstige Deponie oder eine Wiederverwendung der Asche beispielsweise im Straßenbau wünschenswert ist.

[0003] Im Zuge des immer größer werdenden Umweltbewusstseins werden jedoch immer strengere Vorschriften in Bezug auf die Inhaltsstoffe und der sich hieraus ergebenden Lager- oder Verwendungsmöglichkeiten der anfallenden Schlacken und Aschen erlassen. Als Beispiel seien hier die LAGA (Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall) oder die Richtlinie 2008/98/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 19.11.2008 (Abfall-Rahmenrichtlinie) genannt, in denen Abfälle nach deren Toxizität eingestuft werden. Es sind Grenz- oder Richtwerte für gefährliche und toxische Inhaltsstoffe vorgegeben, durch die die weitere Verwendung der Asche oder Schlacke eingeschränkt oder ermöglicht werden.

[0004] Es können in diesen Vorschriften gefahrenrelevante Eigenschaften oder Inhaltsstoffe nach der Bezeichnung HP1 bis HP15 (Hazardous Property) gefunden werden, durch die die Verwendung oder Deponierung der Schlacke, Asche und des Abfalls vorgegeben werden. Es sind für die vorliegende Erfindung insbesondere die Eigenschaften beziehungsweise Inhaltsstoffe nach der Bezeichnung HP14 relevant, durch die Grenzwerte für bestimmte toxische Metalle und Metallverbindungen vorgegeben werden.

[0005] Im Einzelnen handelt es sich um die Metalle Blei (Pb), Kupfer (Cu), Selen (Se), Zinn (Sn) und Organozinnverbindungen, Zink (Zn) und Silber (Ag), für die jeweils ein Grenzwert von 2.500 mg/kg (entspricht 0,25 Gew.-%) gilt. Wenn einer dieser Grenzwerte überschritten ist oder die Summe der Inhaltsstoffe über diesem Grenzwert von 2.500 mg/kg liegt, wird der Abfall bezie-

hungsweise die Asche als ökotoxisch eingestuft und kann nicht mehr ohne weiteres verbaut werden. Vielmehr muss diese derart belastete Asche kostenintensiv deponiert oder aufgearbeitet werden. Zur Bestimmung der Summe der zu beachtenden Inhaltsstoffgehalte ist vorgesehen, dass nur solche Mengen der oben aufgezählten Inhaltsstoffe zählen, die über einem Berücksichtigungsgrenzwert von 1.000 mg/kg (0,1 Gew.-%) liegen.

[0006] Auch wenn Selen in dieser Liste nach HP14 aufgeführt ist, liegt es nur in geringen Mengen in der Asche von Hausmüllverbrennungsanlagen vor. So liegt der Bestandteil von Asche aus deutschen Hausmüllverbrennungsanlagen unter 2 mg/kg und somit weit unterhalb der Berücksichtigungsgrenze von 1.000 mg/kg.

[0007] Die oben aufgeführten Metalle sind in der Regel in der elementaren, gediegenen Form nicht toxisch. Vielmehr sind es deren Verbindungen, z.B. Kupfersulfat, Zinkchlorid oder Silbernitrat, die als gesundheitsschädlich eingestuft sind. Liegen diese Metalle jedoch in gediegender Form in der Asche oder Schlacke vor, sind sie ungefährlich. Die Asche könnte dann ohne weiteres deponiert oder wiederverwendet werden.

[0008] Bevor eine Probe einer Stoffanalyse, beispielsweise nach der RFA-Methode (Röntgen-Fluoreszenz-Analyse) oder der ICP-OES-Methode (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas) unterzogen wird, muss die Probe aufgearbeitet werden. Hierfür wird eine Probe aus der zu untersuchenden Asche gewonnen, beispielsweise nach der Vorschrift LAGA PN98. Von der Probe wird eine Probenmenge, zum Beispiel mit einer Körnung von 2 mm bis 6 mm, entnommen. Diese Körnung entspricht etwa 35 Gew.-% der anfallenden HMVA-Asche. Diese Probenmenge wird auf einen Trockensubstanzgehalt von > 98 Gew.-% getrocknet. Die getrocknete Probe wird in einer Scheibenmühle auf eine Korngröße < 100 µm zerkleinert, danach in Königswasser aufgeschlossen und anschließend mit einem der oben genannten Verfahren analysiert.

[0009] Durch diese Aufarbeitung der Probe wird jedoch das vollständige Probenmaterial zerkleinert, also auch die enthaltenden gediegenen Metalle. Diese sind jedoch nur in Pulverform umweltschädlich, nicht aber in der ursprünglichen gediegenen Form. Gleichwohl werden diese so pulverisierten gediegenen Metalle in der Analyse erfasst und zählen als Inhaltstoff hinzu, obwohl sie gemäß der Vorschrift nicht zu den gefahrenrelevanten Inhaltstoffen nach HP14 gehören. Der gemessene Anteil des betreffenden Metalls ist daher in der Regel deutlich höher als der Anteil des gleichen Metalls, das in der Asche in gesundheitsgefährdenden oder ökotoxischen Verbindungen vorliegt.

[0010] Weiterhin besteht ein Problem darin, dass das in der Asche in der Regel vorhandene Eisenoxid sehr hart ist und abrasive Eigenschaften aufweist. Die zur Zeit verwendeten Scheibenmühlen für die Herstellung des Probenpulvers werden durch das Eisenoxid stark abge-

nutzt, so dass ein häufiger Austausch der Mahlwerkzeuge erforderlich ist. Hierdurch wird das laufend erforderliche Analyseverfahren für die Asche oder Schlacke relativ kostenintensiv.

[0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufbereitung von Schlacken, Abfällen, Granulaten oder Aschen der eingangs geschilderten Art so auszubilden, dass eine genauere Messung der relevanten Inhaltsstoffe möglich ist.

[0012] Zur Lösung der Aufgabe wird gemäß der Erfindung vorgeschlagen, dass zumindest eine Teilmenge des zweiten Teils, der überwiegend inertes Material und Metalle enthält, zumindest teilweise in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt zu einem Probenpulver mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm zerkleinert wird, dass zumindest eine Fraktion des Probenpulvers einer thermischen Extraktion bei einer Temperatur größer als 700°C und insbesondere kleiner gleich 1.100°C ausgesetzt wird, bei der zumindest ein Teil der pulverisierten elementaren Metalle verbrennt, und dass der Verbrennungsrückstand für eine Analyse bereitgestellt wird. Insbesondere ist vorgesehen, dass die thermische Extraktion bei einer Temperatur zwischen 950°C und 1.100°C durchgeführt wird. Durch die vorherige erste Abtrennung der eisenhaltigen Bestandteile werden auch die abrasiven Eisenoxide aus der Probe entfernt, so dass die Zerkleinerung des zweiten Teils der Probe leichter erfolgen kann. Dieser Teil besteht überwiegend aus einem inertem Material und aus Metallen, unter anderen den hier relevanten Metallen Pb, Cu, Se, Sn, Zn und Ag sowie deren Verbindungen. Unter Metallen soll hier die Gesamtheit der Metalle und Metallverbindungen verstanden werden. So können beispielsweise in den Metallen des im Magnetabscheider abgeschiedenen nichteisenhaltigen Anteil durchaus noch Eisenbestandteile enthalten sein, die nicht abgetrennt werden konnten.

[0013] Durch die thermische Extraktion des zweiten Teils der Probe bei den genannten Temperaturen können die für die Frage der Lagerung oder Wiederverwendung der Asche nicht relevanten gediegenen Metalle gut entfernt werden. Diese Metalle liegen in der Asche in einer nicht schädlichen gediegenen "stückigen" Form vor und werden im Laufe der Aufarbeitung erst zu einem Pulver gemahlen. Hierdurch werden die aufgeführten reinen Metalle bei der gewählten Temperatur brennbar. Sobald ein reines Metall brennt, kann der entstehende Metaldampf mit einfachen und bekannten Mitteln aus dem Probenanteil abgezogen werden.

[0014] Die Erfindung nutzt hierbei aus, dass in der Asche in der Regel auch Aluminium und/oder Silicium (amorph) vorhanden sind, die ebenfalls zu einem Pulver zermahlen werden. Insbesondere in der Asche von Hausmüllverbrennungsanlagen sind Aluminium und/oder Silicium stets enthalten. Aluminiumpulver hat jedoch die Eigenschaft, sich bei etwa 400°C selbst zu entzünden, bei Silicium beträgt die Zündtemperatur 490°C. Dadurch steht für die thermische Extraktion die für die

relevanten Metalle erforderlichen Zündquellen inhärent zur Verfügung. Durch das Erhitzen auf über 700°C entzündet sich zunächst das Aluminium zusammen mit dem Silicium, wodurch die anderen Metalle, die jetzt in pulveriger Form vorliegen und sich bei höher werdender Temperatur selbst oder aufgrund der durch die Selbstentzündung von Aluminium oder Silicium gebildeten Zündquelle entzünden.

[0015] Gemäß der Erfindung wird weiterhin vorgeschlagen, dass die thermische Extraktion bei einem Unterdruck durchgeführt wird. Hierdurch werden die entstehenden Verbrennungsgase zuverlässig abgeführt.

[0016] In dem Rückstand der thermischen Extraktion sind demnach nur noch oder zumindest überwiegend die nicht brennbaren Verbindungen der oben genannten Metalle vorhanden. Die vor der Zerkleinerung in unschädlicher Form vorliegenden Metalle sind weitestgehend entfernt worden. Der Rückstand wird dann einer Analyse, beispielsweise einem ICP-OES-Analyseverfahren, zugeführt. Der Rückstand wird hierfür in bekannter und vorgegebener Weise zermahlen und mit Königswasser (Gemisch aus 3 Teilen 65%-iger Salpetersäure, HNO₃, und 1 Teil 37%-iger Salzsäure, HCl) aufgeschlossen. Die ermittelten Anteile der betreffenden Metalle spiegeln den Anteil der gefährlichen Metallverbindungen aus Pb, Cu, Se, Sn, Zn und Ag wider. Der Massengehalt der relevanten Metallverbindungen kann hieraus berechnet werden.

[0017] Es liegt auf der Hand, dass diese Probenaufarbeitung zu einem besseren Ergebnis in Bezug auf die relevanten Metallverbindungen kommt. Die verfälschenden Einflüsse durch gediegene Metalle werden zuverlässig verringert oder vermieden. Es ist selbstverständlich, dass die jeweils entstehenden Probenmengen und abgezogenen Stoffmengen auch in den Zwischenschritten sorgfältig gewogen werden müssen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

[0018] Weiterhin werden vorher die für die Einstufung als Abfälle nach HP14 nicht relevanten aber abrasiven Eisenoxide entfernt. Die Mühlen für die Zerkleinerung der Proben weisen daher eine längere Standzeit auf. Für die Zerkleinerung können Backenbrecher, Kugelmühlen oder auch Scheibenmühlen zum Einsatz kommen. Der Rückstand der thermischen Extraktion kann beispielsweise mit einem Mörser auf die gewünschte Körnung von < 100 µm zermahlen werden.

[0019] Die Abtrennung des eisenhaltigen ersten Teils aus der Probe kann mit einem Magnetabscheider zuverlässig erfolgen. Dieses Trennverfahren ist bekannt und bedarf daher keiner weiteren Erläuterung.

[0020] Es kann gemäß der Erfindung vorgesehen werden, dass von dem Probenpulver eine weitere Fraktion entnommen wird, die unmittelbar für eine Analyse bereitgestellt wird. Hierdurch kann das Ergebnis der ersten Analyse geprüft und der Gehalt an gediegenen Metallen durch einfache Differenzbildung ermittelt werden. Diese Kenntnis kann beispielsweise für die weitere Aufarbeitung der Asche vorteilhaft sein.

[0021] Auch wenn die für die Einstufung der Asche als

"ökotoxisch" zu ermittelnden Metalle überwiegend in dem abgetrennten zweiten nichteisenhaltigen Teil zu finden sind, wird gemäß einer weitergehenden Ausführungsform der Erfindung vorgeschlagen, dass der erste Teil der getrockneten Probenmenge in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt zu einem Testpulver mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm zerkleinert wird, und dass zumindest eine Fraktion des Testpulvers einer thermischen Extraktion bei einer Temperatur größer als 700°C und insbesondere kleiner gleich 1.100°C ausgesetzt wird, bei der zumindest ein Teil der pulverisierten elementaren Metalle verbrennt, und dass der Verbrennungsrückstand für eine Analyse bereitgestellt wird. Auch hier kann die thermische Extraktion bei einer Temperatur zwischen 950°C und 1.100°C erfolgen. Hier werden auch die Anteile der relevanten Metallverbindungen erfasst, die beispielsweise durch Sintervorgänge an dem magnetischen Eisen anhaften und somit in den ersten abgetrennten Teil gelangen. Das Ergebnis wird somit genauer.

[0022] Auch hier kann vorgesehen werden, dass von dem Testpulver eine weitere Fraktion entnommen wird, die unmittelbar für eine Analyse bereitgestellt wird, um auf den Gehalt an gediegenen Metallen in diesem Teil schließen zu können. Weiterhin ist es zweckmäßig, die thermische Extraktion dieses Teils bei einem Unterdruck durchzuführen, damit die Metaldämpfe sicher abgeführt werden. Insgesamt gelingt es hierdurch, eine Probe für eine aussagekräftige und zutreffende Analyse der Inhaltsstoffe aufzuarbeiten.

[0023] Es ist grundsätzlich möglich, dass die entnommene Probe mit der definierten Körnung unmittelbar zu dem Probenpulver oder Testpulver gemahlen wird. Ohne eine vorherige Abtrennung des eisenhaltigen Teils ist dies aber mit Nachteilen für die Zerkleinerungswerkzeuge verbunden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass ein mehrstufiges Verfahren für die genaue Analyse zweckmäßig ist.

[0024] Es wird daher gemäß einer weitergehenden Ausführungsform der Erfindung vorgeschlagen, dass der überwiegend inerte Material und Metalle enthaltende zweite Teil der getrockneten Probenmenge aufgetrennt wird in einen ersten Anteil, der zumindest überwiegend aus Inertmaterial und Metallen besteht, und in einen zweiten Anteil, der zumindest überwiegend aus einem Nichteisenmetallgemisch besteht und für eine Analyse abgezogen wird, und dass der erste Anteil für die Herstellung des Probenpulvers verwendet wird. Hierdurch kann bereits ein großer Teil der gediegenen Metalle aus den zu bildenden Probenpulver entfernt und beispielsweise ausgewogen werden. Die Abscheidung der Nichteisenmetalle kann in bekannter Weise durch einen Wirbelstromabscheider erfolgen.

[0025] Es ist dann vorgesehen, dass der erste Anteil in einem Zerkleinerungsschritt zerkleinert und in einem ersten Trennschritt aufgetrennt wird in einen überwiegend inerte Material und Metalle enthaltenden und das

Probenpulver bildenden ersten Bestandteil und einen überwiegend eisenhaltigen zweiten Bestandteil, der für eine Analyse bereitgestellt wird. Die Abtrennung des eisenhaltigen Bestandteils kann auch hier durch einen Magnetabscheider erfolgen.

[0026] Der erste Bestandteil kann in einem zweiten Trennschritt aufgetrennt werden in ein das Probenpulver bildendes Material und ein überwiegend Nichteisenmetalle enthaltendes Gemisch, das für eine Analyse bereitgestellt wird. Unter dem das Probenpulver bildende Material soll hier derjenige Materialteil verstanden werden, aus dem letztlich das Probenpulver in der gewünschten Feinheit mit einer Körnung von < 100 µm gewonnen wird.

[0027] Entsprechend kann vorgesehen werden, dass zumindest eine Teilmenge des überwiegend eisenhaltigen ersten Teils der getrockneten Probenmenge in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt zerkleinert und in einem ersten Trennschritt aufgetrennt wird in einen überwiegend inerte Material und Metalle enthaltenden und ein Testpulver mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm bildenden ersten Bestandteil und einen überwiegend eisenhaltigen zweiten Bestandteil, der für eine Analyse bereitgestellt wird. Der überwiegend inerte und metallhaltige erste Bestandteil wird in einem zweiten Trennschritt aufgetrennt in ein das Testpulver bildendes Material und ein überwiegend Nichteisenmetalle aufweisendes Gemisch, das für eine Analyse bereitgestellt wird. Die Analysen des überwiegend eisenhaltigen ersten Teils der Probe und des überwiegend inerte Material und Metalle enthaltenden zweiten Teils der Probe können daher weitestgehend parallel verlaufen. Aufgrund der Härte der Inhaltsstoffe dieses Teils der Probe können Kugelmøhlen zum Einsatz kommen, deren Mahlkörper ein Gewicht von etwa 1,0 kg bis 2,0 kg aufweisen. Damit können auch die harten Eisenoxide zuverlässig aufgebrochen und zermahlen werden.

[0028] Um die Anzahl der Zerkleinerungsschritte überschaubar zu halten, kann vorgesehen werden, dass nach dem Zerkleinerungsschritt das zerkleinerte Material eine maximale Korngröße aufweist, die höchstens der halben maximalen Korngröße des Materials vor dem Zerkleinerungsschritt entspricht. Es ist dabei zweckmäßig, wenn der Zerkleinerungsschritt und der erste Trennschritt sowie der zweite Trennschritt mit dem das Probenpulver beziehungsweise Testpulver bildenden Material wiederholt werden, bis die Korngröße des Materials der Korngröße des Probenpulvers beziehungsweise Testpulvers entspricht. Ausgehend von einer Probe mit einer Körnung von 2 mm bis 6 mm reichen drei Zerkleinerungsschritte beispielsweise mit einem Backenbrecher aus, um ein Pulver mit einer Körnung < 750 µm zu erhalten. Diese Pulver kann dann vor der finalen Analyse mit dem ICP-OEC-Verfahren zu dem Probenpulver oder Testpulver mit einer kleinen Kugelmøhle auf eine Körnung < 100 µm gemahlen werden. Diese Kugelmøhle kann beispielsweise Mahlkörper mit etwa 50g Gewicht aufweisen.

[0029] Durch das mehrstufige Verfahren wird die Probenmenge ständig verkleinert. Es muss daher darauf geachtet werden, dass die ursprüngliche Probenmenge ausreichend groß ist. Es hat sich gezeigt, dass bei einer drei- oder viermaligen Wiederholung der Zerkleinerung der Probe bis zum Probenpulver oder Testpulver eine Ausgangsmenge von etwa 250g erforderlich ist, um am Ende etwa 200 mg für die finalen Analysen zur Verfügung zu haben. Es kann ausreichend sein, wenn nur das Probenpulver mehrstufig hergestellt. Das Testpulver für den überwiegend eisenhaltigen ersten Teil der Probe kann beispielsweise einstufig zerkleinert werden, da hierin ohnehin nur eine geringer Teil der relevanten und zu detektierenden Metalle enthalten sind.

[0030] Zur Verifizierung der Analyse kann ergänzend vorgesehen werden, dass aus einer Probenmenge der zu untersuchenden Probe parallel ein Eluat gewonnen wird, mit dem die wasserlöslichen Inhaltsstoffe der ökotoxischen Metallverbindungen, wie z.B. Kupfer(II)-sulfat und Zinkchlorid, und deren Anteile in der Probe ermittelt werden können.

[0031] Die Erfindung wird im Folgenden anhand der schematischen Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt das Verfahrensschema.

[0032] Bei dem in der Zeichnung dargestellten Verfahren zum Aufarbeiten von Proben wird zunächst eine Probe 11 aus der zu untersuchenden Asche 12, Schlacke oder Abfall oder dergleichen entnommen. Die Probe wird in bekannter Weise klassiert, und es wird beispielsweise die Fraktion 13 mit der Körnung 2,0 mm bis 6,0 mm im Trocknungsschritt 14 getrocknet, bis der Gehalt der Trockensubstanz 98 Gew.-% beträgt. Das freiwerdende Wasser 15 wird abgezogen. Die Probenentnahme kann gemäß der Vorschrift LAGA PN 98 erfolgen und ist daher bekannt. Diese Fraktion mit einem Granulat der Körnung 2,0 mm bis 6,0 mm entspricht in etwa 35 Gew.-% der üblicherweise anfallenden Asche einer Hausmüllverbrennungsanlage (HMVA).

[0033] Von dieser derart vorbehandelten Ausgangsprobe wird eine ausreichende Menge von beispielsweise 200 g bis 300 g und insbesondere 250 g entnommen, die für eine Stoffanalyse weiter aufgearbeitet wird.

[0034] Die Probe wird in einer Trenneinrichtung 16 aufgetrennt in einen ersten Teil 17, der überwiegend eisenhaltiges Granulat enthält, und einen zweiten Teil 18, der sich überwiegend aus Metallen und inertem Material zusammensetzt. Die Trenneinrichtung 16 kann beispielsweise einen Magnetabscheider umfassen. Dieser zweite Teil 18 wird zur Gewinnung eines Probenpulvers genommen.

[0035] Es kann vorgesehen werden, dass der zweite Teil 18 in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt 19 unmittelbar zu einem Probenpulver mit einer Körnung < 500 µm oder mit einer zur Stoffanalyse geeigneten Körnung < 100 µm zermahlen wird. Hierzu eignen sich Scheibemøhlen, Backenbrecher oder Kugelmøhlen. Es kann durch diese Zerkleinerungsvorrichtung ein Pulver 20 mit der Körnung < 500 µm hergestellt werden, so dass in

einem eventuell erforderlichen weiteren Zerkleinerungsschritt eine Feinmahlung 21 des Pulvers 20 zu dem Probenpulver 22 mit einer Korngröße < 100 µm erfolgt. Diese Art der Probenpulverherstellung ist in der Zeichnung gestrichelt dargestellt.

[0036] Es kann aber auch vorgesehen werden, dass der zweite Teil 18 in einem weiteren Trennverfahren 23 aufgetrennt wird in einen ersten Anteil 24, der überwiegend inertes Material und Metalle enthält, und einen zweiten Anteil 25, der überwiegend Nichteisenmetalle aufweist. Als Trennverfahren 23 kann die bekannte Wirbelschicht-Extraktion zum Einsatz kommen, deren Parameter an die Korngröße angepasst sind und mit der die Nichteisenmetalle gut abgeschieden werden können. Der zweite Anteil kann einer Stoffanalyse 26, beispielsweise einer Röntgenfluoreszenzanalyse zugeführt werden, um die Inhaltsstoffe zu bestimmen. Dieses Analyseverfahren ist bekannt und bedarf daher keiner weiteren Erläuterung.

[0037] Der erste Anteil 24 wird zur Gewinnung des Probenpulvers 20, 22 genommen. Im Einzelnen wird dabei so vorgegangen, dass zumindest eine Teilmenge des ersten Anteils 24 beispielsweise in einem Backenbrecher 27 weiter zerkleinert wird. Es kann dabei vorgesehen werden, dass die maximale Korngröße des zerkleinerten Materials höchstens der halben Korngrößen des zugeführten Materials entspricht. Dieses zerkleinerte Material wird in einem ersten Trennschritt 28, beispielsweise in einem Magnetabscheider, erneut aufgeteilt in einen ersten Bestandteil 29, der überwiegend Metalle und inertes Material in einer feineren Körnung aufweist, und in einen zweiten Bestandteil 30, der überwiegend eisenhaltig ist. Der zweite Bestandteil 30 kann mit üblichen Verfahren, beispielsweise der Röntgenfluoreszenzanalyse 31, in bekannter Weise analysiert werden.

[0038] Der erste Bestandteil 29 wird in einem zweiten Trennschritt 32 aufgetrennt in ein das Probenpulver bildende Material 33, das überwiegend Metalle und inertes Material enthält, und in ein überwiegend Nichteisenmetalle aufweisendes Material 34. Als Trennverfahren im zweiten Trennschritt 32 kann die bekannte Wirbelschicht-Extraktion zum Einsatz kommen, deren Parameter an die Korngröße angepasst sind und mit der die Nichteisenmetalle gut abgeschieden werden können. Die Nichteisenmetalle 34 können mit üblichen Verfahren, beispielsweise der Röntgenfluoreszenzanalyse 35, in bekannter Weise analysiert werden.

[0039] Die Schritte 27 bis 35 können wiederholt werden, bis die Körnung des das Probenpulver 20 bildende Materials 33 die gewünschte Feinheit von < 500 µm aufweist. Das Material 33 wird hierfür wieder in einem Zerkleinerungsschritt 27 zermahlen. Bei einer Ausgangsgröße des Granulats 24 von 2,0 mm bis 6,0 mm reichen drei Durchläufe aus, um ein Pulver 20 mit einer Korngröße < 750 µm zu erhalten, wenn in jedem Zerkleinerungsschritt 27 eine Reduzierung der Korngröße um 50% erfolgt.

[0040] Das so erhaltene Probenpulver 20 wird in einer Feinmahlung 21 auf die gewünschte Korngröße < 100

µm gebracht, damit die im Folgenden beschriebene Analyse durchgeführt werden kann. Die Feinmahlung kann durch eine Kugelmühle erfolgen, deren Mahlkörper ein Gewicht von etwa 50 g besitzen.

[0041] Von dem am Ende der Aufarbeitung gewonnenen Probenpulver 22 mit einer Körnung < 100 µm wird eine erste Fraktion entnommen und einer thermischen Extraktion 36 zugeführt. Die thermische Extraktion wird bei einer Temperatur von größer als 700° und unterhalb 1.100°C durchgeführt. Hierdurch brennen die enthaltenen reinen und pulverisierten Metalle und insbesondere auch die für die Bestimmung der ökotoxischen Eigenschaften der zu untersuchenden Asche 12 relevanten Metalle Blei (Pb), Kupfer (Cu), Selen (Se), Zinn (Sn), Zink (Zn) und Silber (Ag). Die Verbrennung wird dadurch gezündet, dass das in der Asche 12 und auch nach der Aufarbeitung noch enthaltene Aluminium (Al) sich bei etwa 400°C und das enthaltene Silicium sich bei etwa 490°C selbst entzündet. Grundsätzlich kann aber auch eine externe Zündquelle eingesetzt werden. Damit können sich die oben genannten pulverförmigen Metalle selbst entzünden und abbrennen. Die thermische Extraktion 36 wird vorzugsweise bei einem Unterdruck durchgeführt, damit die entstehenden Metaldämpfe 37 sicher abgezogen werden können.

[0042] Der Rückstand der thermischen Extraktion 36 enthält nur noch die toxischen und wasserlöslichen Metallverbindungen, auf die es gemäß der Abfall-Rahmenrichtlinie und den Inhaltsstoffen nach HP14 ankommt. Der Rückstand wird für die Analyse in einem Mahlverfahrensschritt 38 beispielsweise durch Mörsern zerkleinert. Dieses Pulver kann in einem weiteren Schritt 39 durch Königswasser aufgeschlossen werden, damit es dem Analyseverfahren 40 zugeführt werden kann. Als Analyseverfahren 40 kann die ICP-OES-Methode zum Einsatz kommen, die genaue Ergebnisse für die relevanten Metalle liefert. Aus dem Ergebnis kann auf die Anteile der toxischen Metallverbindungen in der Asche 12 geschlossen werden.

[0043] Weiterhin kann es zweckmäßig sein, dass von dem Probenpulver 22 eine weitere Fraktion 41 entnommen wird, und danach in einem weiteren Schritt 39 durch Königswasser aufgeschlossen und danach unmittelbar einem Analyseverfahren 42 zugeleitet wird. Auch hier kann die ICP-OES-Methode mit entsprechenden Vorbereitungsschritten eingesetzt werden, um den Gesamtmetallgehalt zu bestimmen. Hieraus lassen sich Aussagen über den Gehalt an reinen und in gediegener Form vorliegenden Metallen in der Asche 12 erhalten.

[0044] Zu Beginn des Aufarbeitungsverfahrens ist von der getrockneten Probe zunächst ein eisenhaltiger erster Teil 17 abgetrennt worden. Auch dieser Teil muss zur Vollständigkeit der Analyse untersucht werden. Es ist vorgesehen, dass der erste Teil 17 der Probe in einem Zerkleinerungsschritt 43 für die Herstellung eines Testpulvers auf eine Korngröße < 500 µm zerkleinert wird. In dem Teil 17 sind jedoch besonders harte und abrasive Eisenoxide enthalten, durch die die Zerkleinerung

schwieriger wird. Hier können daher Kugelmühlen mit Mahlkörpern mit einem Gewicht von 1,0 kg bis 2,0 kg verwendet werden, so dass auch die harten Eisenoxidbestandteile sicher zermahlen werden.

[0045] Das so zerkleinerte Material wird in einem ersten Trennschritt 44 beispielsweise mit einem Magnetabscheider aufgetrennt in einen ersten Bestandteil 45, der sich überwiegend aus Metallen und inertem Material zusammensetzt, und in einen zweiten Bestandteil 46, der überwiegend eisenhaltig ist. Dieser zweite Bestandteil 46 kann einem Analyseverfahren 47, beispielsweise einer Röntgenfluoreszenzanalyse, zugeführt werden, um dessen Inhaltsstoffe zu bestimmen.

[0046] Der erste Bestandteil 45 enthält die Metalle und Metallverbindungen, die durch Sintervorgänge an den Eisenbestandteilen der Asche anhaften und mit diesen in den ersten abgetrennten Teil 17 gelangen. Diese Versinterungen können jedoch im Zerkleinerungsschritt 43 gelöst werden. Von dem ersten Bestandteil 45 werden in einem zweiten Trennschritt 48, beispielsweise durch eine Wirbelstrom-Extraktion, die Nichteisenmetalle 49 abgetrennt, die beispielsweise durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse 50 untersucht werden. Der nicht abgetrennte Teil 51 bildet das Material für das Testpulver.

[0047] Je nach der Art des eingesetzten Analyseverfahrens kann dieser Teil 51 beispielsweise in einer Kugelmühle 52 mit kleineren Mahlkörpern mit etwa 50 g Gewicht weiter zu dem Testpulver 53 mit einer Körnung < 100 µm gemahlen werden. Diese so erhaltende Testpulver kann entsprechend dem Analyseverfahren für das Probenpulver 22 gemäß den oben erläuterten Schritte 36 bis 42 untersucht werden. Es hat sich gezeigt, dass der Gehalt der relevanten Metallverbindungen aus Blei (Pb), Kupfer (Cu), Selen (Se), Zinn (Sn), Zink (Zn) und Silber (Ag) in dem zuerst abgetrennten ersten Teil 17 relativ gering ist und sich kaum auf das Endergebnis auswirkt. Die Analyseverfahren für den ersten Teil 17 der Probe können entsprechend gröber durchgeführt werden.

[0048] Es kann parallel zu dem oben beschriebenen Aufarbeitungsverfahren ein Eluierverfahren 54 mit einem Teil der Ausgangsprobe 13 durchgeführt werden. Dieses Verfahren ist relativ zeitaufwändig. Damit können jedoch die Ergebnisse der Ausgangsprobe 13 überprüft werden. Das Eluierverfahren ist allgemein bekannt und bedarf daher keiner nicht weiteren Erläuterung. Es ist in der Zeichnung gestrichelt gezeigt.

[0049] Insgesamt kann mit diesem Aufarbeitungsverfahren eine zu untersuchende Probe 11 so aufgearbeitet werden, dass die Inhalte der toxischen Metallverbindungen insbesondere aus Blei (Pb), Kupfer (Cu), Selen (Se), Zinn (Sn), Zink (Zn) und Silber (Ag) genau und reproduzierbar ermittelt werden können. Die an sich unschädlichen gediegenen Metalle werden vorher zuverlässig abgetrennt. Es ist selbstverständlich, dass die Probe und deren abgetrennte Bestandteile vor und nach jedem Schritt gewogen werden müssen, um die jeweils in den Analysen 26, 31, 35, 40, 42, 47, 50 gewonnen Ergebnisse

auf die Ausgangsmenge umzurechnen.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Aufbereitung von Proben (11) aus metallhaltigen Aschen (12) von Verbrennungsanlagen, bei welchem eine definierte Menge (13) der zu untersuchenden Asche mit einer definierten Körnung auf einen definierten Restwassergehalt getrocknet wird, und die getrocknete Probenmenge in einen überwiegend eisenhaltigen ersten Teil (17) und einen überwiegend inertes Material und Metalle enthaltenden zweiten Teil (18) aufgetrennt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest eine Teilmenge des zweiten Teils (18) zumindest teilweise in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt (27, 21) zu einem Probenpulver (22) mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm zerkleinert wird, dass zumindest eine Fraktion des Probenpulvers (22) einer thermischen Extraktion (36) bei einer Temperatur größer als 700°C und kleiner gleich 1.100°C ausgesetzt wird, bei der zumindest ein Teil der pulverisierten elementaren Metalle (37) verbrennt, und dass der Verbrennungsrückstand für eine Analyse (40) bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** von dem Probenpulver (22) eine weitere Fraktion entnommen wird, die unmittelbar für eine Analyse (42) bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Teil (17) der getrockneten Probenmenge in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt (43) zu einem Testpulver (53) mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm zerkleinert wird, und dass zumindest eine Fraktion des Testpulvers (53) einer thermischen Extraktion (36) bei einer Temperatur größer als 700°C und insbesondere kleiner gleich 1.100°C ausgesetzt wird, bei der zumindest ein Teil der pulverisierten elementaren Metalle (37) verbrennt, und dass der Verbrennungsrückstand für eine Analyse (40) bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Extraktion (36) bei einer Temperatur zwischen 950°C und 1.100°C durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** von dem Testpulver (53) eine weitere Fraktion entnommen wird, die unmittelbar für eine Analyse (42) bereitgestellt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 4 oder 5, **dadurch**

gekennzeichnet, dass die thermische Extraktion (36) bei einem Unterdruck durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der überwiegend inertes Material und Metalle enthaltende zweite Teil (18) der getrockneten Probenmenge aufgetrennt wird in einen ersten Anteil (24), der zumindest überwiegend aus Inertmaterial und Metallen besteht, und in einen zweiten Anteil (25), der zumindest überwiegend aus einem Nichteisenmetallgemisch besteht und für eine Analyse (26) abgezogen wird, und dass der erste Anteil (24) für die Herstellung des Probenpulvers (22) verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Anteil (24) in einem Zerkleinerungsschritt (27) zerkleinert und in einem ersten Trennschritt (28) aufgetrennt wird in einen überwiegend inertes Material und Metalle enthaltenden und das Probenpulver bildenden ersten Bestandteil (29) und einen überwiegend eisenhaltigen zweiten Bestandteil (30), der für eine Analyse (31) bereitgestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Bestandteil (29) in einem zweiten Trennschritt (32) aufgetrennt wird in ein das Probenpulver (22) bildendes Material (33) und ein überwiegend Nichteisenmetalle enthaltendes Gemisch (34), das für eine Analyse (35) bereitgestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest eine Teilmenge des überwiegend eisenhaltigen ersten Teils (17) der getrockneten Probenmenge in wenigstens einem Zerkleinerungsschritt (43) zerkleinert und in einem ersten Trennschritt (44) aufgetrennt wird in einen überwiegend inertes Material und Metalle enthaltenden und ein Testpulver (53) mit einer definierten Korngröße von kleiner als 500 µm und insbesondere kleiner als 100 µm bildenden ersten Bestandteil (45) und einen überwiegend eisenhaltigen zweiten Bestandteil (46), der für eine Analyse (47) bereitgestellt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der überwiegend inerte und metallhaltige erste Bestandteil (45) in einem zweiten Trennschritt (48) aufgetrennt wird in ein das Testpulver (53) bildendes Material (51) und ein überwiegend Nichteisenmetalle aufweisendes Gemisch (49), das für eine Analyse (50) bereitgestellt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Zerkleinerungsschritt (27, 43) das zerkleinerte Material eine maximale Korngröße aufweist, die höchstens der halben

maximalen Korngröße des Materials vor dem Zerkleinerungsschritt (27, 43) entspricht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Zerkleinerungsschritt (27, 43) und der erste Trennschritt (28, 44) sowie der zweite Trennschritt (32, 48) mit dem das Probenpulver (22) beziehungsweise Testpulver (53) bildenden Material (33, 51) wiederholt werden, bis die Korngröße des Materials der Korngröße des Probenpulvers (22) beziehungsweise Testpulvers (53) entspricht.

5

10

15

20

25

30

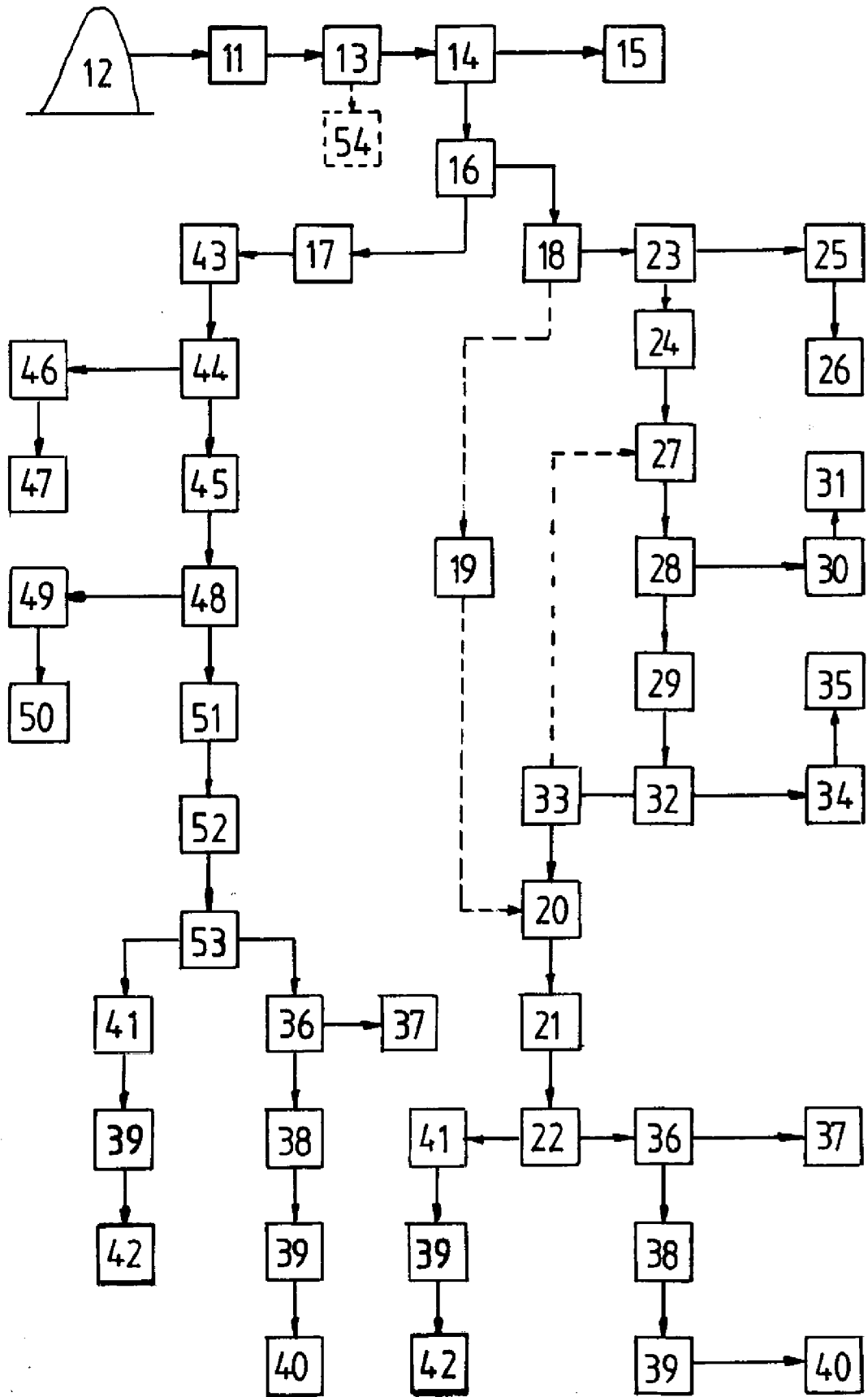
35

40

45

50

55





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 15 2052

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 3 163 163 A1 (SUEZ GROUPE [FR]) 3. Mai 2017 (2017-05-03) * Seite 3, Absatz 15-38 * * Seite 5, Absatz 40 - Seite 6, Absatz 67 * * Abbildung 1 *	1-13	INV. F23G5/033 F23G5/04 B03B9/04
A	WO 90/03856 A1 (SCHWYTER LEO AG [CH]) 19. April 1990 (1990-04-19) * Seite 8, Zeile 8 - Seite 12, Zeile 17 * * Abbildungen 1, 2 *	1-13	
A	WO 2007/121511 A1 (SCANTECH INT PTY LTD [AU]; SMITH KENNETH GRAHAM [AU]; TRIGGS MARK [AU]) 1. November 2007 (2007-11-01) * Seite 3, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 18 * * Abbildungen 1-3 *	1-13	
A	WO 2012/142253 A2 (ALTER NRG CORP [CA]; HICKS KENT OLIS [CA] ET AL.) 18. Oktober 2012 (2012-10-18) * Seite 2, Absatz 12 - Seite 13, Absatz 51 * * Abbildungen 1, 2 *	1-13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) F23G F23J B04C B03B
A	Ag Analysenmethoden ET AL: "Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 32 LAGA PN98", 31. Dezember 2001 (2001-12-31), Seiten 1-69, XP055797603, Gefunden im Internet: URL:https://www.laga-online.de/documents/m32_laga_pn98_1503993280.pdf [gefunden am 2021-04-21] * das ganze Dokument *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2021	Prüfer Rudolf, Andreas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 21 15 2052

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-04-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3163163 A1	03-05-2017	EP 3163163 A1	03-05-2017
		FR 3043206 A1	05-05-2017
		TW 201721143 A	16-06-2017
-----	-----	-----	-----
WO 9003856 A1	19-04-1990	CA 1321071 C	10-08-1993
		CH 687441 A5	13-12-1996
		EP 0394391 A1	31-10-1990
		JP 2789366 B2	20-08-1998
		JP H03501768 A	18-04-1991
		US 5027722 A	02-07-1991
		WO 9003856 A1	19-04-1990
-----	-----	-----	-----
WO 2007121511 A1	01-11-2007	AU 2007242050 A1	01-11-2007
		EP 2016388 A1	21-01-2009
		NZ 572060 A	25-11-2011
		US 2010011843 A1	21-01-2010
		WO 2007121511 A1	01-11-2007
-----	-----	-----	-----
WO 2012142253 A2	18-10-2012	CA 2832895 A1	18-10-2012
		CN 103608115 A	26-02-2014
		EP 2696982 A2	19-02-2014
		RU 2013150513 A	20-05-2015
		US 2012264995 A1	18-10-2012
		US 2015112114 A1	23-04-2015
		US 2015112115 A1	23-04-2015
		WO 2012142253 A2	18-10-2012
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82