Exergetische Bewertung von Rohstoffen am Beispiel von Kupfer

Franz-Georg Simon* und Olaf Holm

DOI: 10.1002/cite.201600089

Für die Herstellung von Kupfer aus Primär- und Sekundärressourcen wurde eine Exergieanalyse der Aufbereitungs- und Gewinnungsverfahren durchgeführt. Für die Stoffgemische Kupfererz, Kupferkonzentrat und Hausmüllverbrennungsasche wurden die Exergien tabellarisch berechnet. Die Exergieaufwände der technischen Prozesse zur Kupferherstellung wurden mit den thermodynamisch minimal notwendigen Aufwänden verglichen. Die Nutzung von Sekundärrohstoffen aus Abfällen ist über weite Bereiche vorteilhaft, insb. wenn das Kupfer bereits in der metallischen Form vorliegt.

Schlagwörter: Exergie, Hausmüllverbrennungsasche, Hydrometallurgie, Kumulierter Exergieaufwand, Pyrometallurgie

Eingegangen: 27. Juni 2016; revidiert: 21. November 2016; akzeptiert: 12. Dezember 2016

Exergetic Assessment of Raw Materials Using the Example of Copper

An exergy analysis was performed for the production of copper from primary and secondary resources. For composite materials such as copper ore, copper concentrate, and bottom ash from municipal solid waste incineration the exergies were estimated using spreadsheet analyses. The cumulative exergy consumption of the technical processes was compared with the minimum demand calculated from thermodynamics. The utilization of secondary resources from waste is advan-tageous over a wide range especially when copper is present in its elemental form.

Keywords: Cumulative exergy consumption, Exergy, Hydrometallurgy, Incineration bottom ash, Pyrometallurgy

1 Einleitung

Der globale Rohstoffverbrauch hat sich im 20. Jahrhundert um mehr als den Faktor 8 gesteigert, bei den Metallerzen lag die Steigerung sogar bei einem Faktor von 18,8 [1]. Eine Trendumkehr ist nicht abzusehen. Dies ist auch an der Materialbilanz Deutschlands zu erkennen. Im Jahr 2008 standen der inländische Rohstoffentnahme (1082 Mio. t, nur verwerteter Anteil), den Importen (606 Mio. t) und der Entnahme von Gasen (1083 Mio. t) die Abgaben in Form der Exporte (388 Mio. t), der dissipativen Verluste (256 Mio. t) und den Luftemissionen (1490 Mio. t) gegenüber [2]. Die Bilanz geht auf mit der Bestandszunahme (595 Mio. t Materialverbleib z. B. in Produkten und Bauwerken und 42 Mio. t deponierter Abfälle), Abb. 1. In weniger entwickelten Nationen ist die Bestandszunahme erheblich höher, da für den Aufbau von Infrastruktur (z. B. für Wohnraum oder Verkehr) zwangsläufig viel Material benötigt wird. Nur mittels einer perfekten Kreislaufwirtschaft in einer gleichbleibenden Gesellschaft (u.a. mit konstanten Bevölkerungszahlen und ausgewogenen Bedürfnissen, z.B. hinsichtlich des Wohnraums) wäre eine Bestandszunahme von null zu erreichen. Bereits vor mehr als 40 Jahren wiesen Stumm und Davies jedoch darauf hin, dass einem vollständigen Recycling durch Energieverbrauch oder Entropie Grenzen gesetzt sind [3]. In ihrem Artikel zeigen die Autoren am Beispiel von Kupfer, dass nur etwa 60 – 70 % des genutzten Kupfers mit vertretbarem Energieaufwand recycelt werden könne. Ressourcen- und Energieverbrauch bei der Kupferherstellung und beim Kupferrecycling ist auch Thema dieser Arbeit. Die hier vorgenommene Auswertung beruht auf der Exergie-Methode von Jan Szargut [4].

2 Exergie von Ressourcen

Exergie ist eine thermodynamische Größe, die auf dem zweiten Hauptsatz basiert und benutzt wird, um die Qualität einer Energie in Bezug auf eine festgelegte Referenz zu bestimmen [5]. Somit ist die Exergie (bezeichnet mit dem Buchstaben b) der Anteil der Energie, der maximal in Arbeit umgewandelt werden kann. Bei elektrischer Energie sind das beispielsweise 100 %, Tab 1. Die Exergiefaktoren

Dr. Franz-Georg Simon, Dr.-Ing. Olaf Holm

franz-georg.simon@bam.de

BAM Bundesanstalt für Materialforschung, -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin, Deutschland.



Abbildung 1. Materialbilanz Deutschlands im Jahr 2008. Zahlenwerte in Mio. t.

 Tabelle 1. Maximale Exergiefaktoren der verschiedenen Energieformen.

Art der Energie	Theoretisch maximal mögliche Arbeit
Mechanische Energie	100 %
Elektrische Energie	100 %
Sonnenstrahlung	93,4 % [6]
Chemische Energie	rund 100 % des unteren Heizwerts (LHV) [7]
Wärme	abhängig von Temperatur (s. Tab. 2) und Druck

verschiedener Energieformen wie kinetischer, potenzieller, physikalischer und chemischer Energie sind in Tab. 1 angegeben. Die Berechnung der Exergie von thermischer Energie erfolgt über den Carnot-Wirkungsgrad; Tab. 2.

 Tabelle 2. Carnot-Faktoren für ausgewählte Temperaturen.

<i>T</i> [K]	<i>T</i> ₀ [K]	$\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) [\%]$
1273,15	288,15	77,4
773,15	288,15	62,7
523,15	288,15	44,9
373,15	288,15	22,8
323,15	288,15	10,8
298,15	288,15	3,4
288,15	288,15	0,0
278,15	288,15	(-)3,4

Bei den Werten in Tab. 1 handelt es sich um die theoretisch maximal mögliche Arbeit. So gelingt die weitere Umwandlung der Sonnenstrahlung in elektrische Energie nur mit deutlich geringeren exergetischen Effizienzen [6]. Ebenso kann die chemische Exergie von Brennstoffen nur zu einem geringeren Anteil in Elektrizität umgewandelt werden. Diese Tatsache ist relevant bei der Berechnung des kumulierten Exergieverbrauchs (cumulative exergy consumption, CExC) [4]. Für die Berechnung von CExC-Werten werden auch die Exergieverbräuche der Vorketten berücksichtigt. Für Strom aus thermischen Kraftwerken muss somit die Exergie der eingesetzten Brennstoffe aufsummiert werden. Da Brennstoffe einen Exergiefaktor von rund 100 % haben, kann der

CExC der Stromerzeugung aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe über den Wirkungsgrad berechnet werden. In der Literatur zur Kupferherstellung finden sich Wirkungsgrade der Stromerzeugung von 23,85 % bis zu 40 % [8–11], die niedrigen Werte sind in älteren Arbeiten zu finden. Bei dem CExC wird Strom aus fossilen Brennstoffen daher mit 2,5 – 4,2 MJ_{Exergie} MJ⁻¹ berücksichtigt. In den folgenden Betrachtungen bleiben die Vorketten der Stromerzeugung unberücksichtigt, so dass Strom mit einem Faktor von 1 als Exergie angerechnet wird, die Wärmeenergie dagegen entsprechend den Faktoren aus Tab. 2. Damit ist es unerheblich, welcher Strommix im betreffenden Land vorliegt.

Die chemische Exergie kann nicht nur für Brennstoffe angeben werden, sondern für alle chemischen Elemente und Verbindungen. Für das Konzept der chemischen Exergie [4] werden in einem ersten Schritt Referenzsubstanzen (reference species) für alle chemischen Elemente definiert, die im Regelfall die stabilsten Verbindungen der Elemente darstellen. Beispiele für Referenzsubstanzen sind Fe₂O₃ für Eisen, CaCO₃ für Calcium, CuCO₃ für Kupfer und CO₂ für Kohlenstoff. Zusammen mit der jeweiligen Konzentration der Referenzsubstanz in der Erdkruste, der Atmosphäre und dem Meereswasser ergibt sich der Nullpunkt für die Skala der chemischen Exergie, das sog. reference environment (R. E., oder auch dead state). Die chemische Exergie ist dann die maximal mögliche Arbeit, die von einer Substanz i erbracht wird, um durch Prozesse wie Wärmetransport oder Reaktionen mit der Umwelt unter Normalbedingungen (T_0 und p_0) zur R. E. (T_0 , p_0 und chemisches Potenzial μ_{0i}) zu gelangen [12], z.B. Kohlenstoff reagiert mit Sauerstoff zu Kohlendioxid. Die Konzentrierungsexergie b_c ist die minimale Arbeit, die aufgebracht werden muss, um eine in Erdkrustenkonzentration vorliegende Referenzsubstanz auf 100 % anzureichern und kann mit Gl. (1) berechnet werden.

$$b_{\rm c} = -RT \left(\ln x_{\rm i} + \frac{(1-x_{\rm i})}{x_{\rm i}} \ln(1-x_{\rm i}) \right) \approx -RT \ln x_{\rm i} \tag{1}$$

mit x_i der molaren Konzentration, T = 298 K und der Gaskonstante $R = 8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ mol⁻¹. Für reines CuCO₃ errechnet sich mit $x_{CuCO_3} = 5,89 \cdot 10^{-6}$ eine Konzentrierungsexergie von 32,3 kJ mol⁻¹ bzw. 261,4 kJ kg⁻¹ [13]. Im Gegenzug entspricht dieser Wert der chemischen Exergie b_{ch} von reinem CuCO₃, die durch Dissipation und Verteilung in der Umwelt bis hin zur Referenzkonzentration entsteht.

In einem zweiten Schritt werden unter Benutzung der Referenzsubstanzen die Exergien der Elemente berechnet. Dafür werden Bildungsreaktionen der Elemente formuliert, in denen außer dem betreffenden Element nur Referenzsubstanzen vorkommen (z. B. im Fall Calcium: $Ca + 1/2 O_2 + CO_2 = CaCO_3$).

$$b_{\rm ch,j} = \Delta_{\rm R}G + \sum_{\rm Produkte} b_{\rm ch}^0 - \sum_{\rm Edukte} b_{\rm ch}^0 \tag{2}$$

mit $\Delta_{\rm R}G$ der freien Reaktionsenthalpie und $b_{\rm ch}$ den Exergien der Referenzsubstanzen auf der Produkt- und Eduktseite.

Die Exergiewerte für alle weiteren reinen chemischen Verbindungen werden gemäß Gl. (3) berechnet.

$$b_{\rm ch,i} = \Delta_{\rm f} G + \sum n_{\rm j,i} b_{\rm ch,j} \tag{3}$$

mit $\Delta_{\rm f}G$ der Standardbildungsenthalpie der Substanz *i* bestehend aus den Elementen *j* und $b_{\rm ch,j}$ der Exergie des Elements *j*.

Werte von b_{ch} sind in der Literatur zu finden, z.B. [13] (nur chemische Elemente) oder [14]. Bei der Berechnung der Exergie von Gemischen muss die Stoffmengenkonzentration x_i (molare Konzentrationen) wie folgt berücksichtigt werden.

$$b_{\rm ch} = \sum x_{\rm i} \left(b_{\rm ch,i} + RT \ln x_{\rm i} \right) \tag{4}$$

3 Exergiebetrachtung der Kupferherstellung

3.1 Vom Erz zum Konzentrat

Die Konzentrierungsexergie b_c steigt zu kleinen Konzentrationen x_i im Erz hin exponentiell an, so wie auch der Aufwand zur Konzentrierung von Erzen. Für den Kupferbergbau finden sich in der Literatur zahlreiche Werte für den Energieaufwand zur Aufkonzentrierung vom Gehalt im Erz auf den Gehalt des Konzentrats zur Weiterverarbeitung (Massenanteil des Elements Kupfer im Konzentrat meist ca. 30 %). Die ermittelten Werte für verschiedene Lagerstätten reichen von 9,23 MJ kg_{Cu}^{-1} bei einem Kupfergehalt im Erz von 3 % bis zu 57,5 MJ kg $_{Cu}^{-1}$ bei 0,3 % [9, 15 – 19]. Nach Chapman [20] kann der Aufwand für Bergbau und Aufkonzentrierung mit $E_c = 400/g \ [kJ kg_{Metall}^{-1}]$ abgeschätzt werden wobei g der Metallgehalt im Erz in kg/kg ist. Für Kupfer und die Werte aus der angegebenen aktuellen Literatur ergibt sich mit $E_c = 200/g$ eine gute Übereinstimmung (Abweichung $< \pm 30$ %, vgl. Abb. 2).

Diese Werte sind jedoch mindestens um den Faktor 70 höher als die mit Gl. (1) berechneten Werte zur Aufkonzen-



Abbildung 2. Konzentrierungsexergie als Funktion des Cu-Gehalts in Erzen. (geschlossene Quadrate: Literaturwerte [9, 15 – 19]).

trierung (mehr als Faktor 300 bei den kleinen Erzgehalten), die thermodynamisch betrachtet die minimale Arbeit darstellen. Die Abweichungen sind somit ein Maß für die Irreversibilität der Prozesse. Die Aufkonzentrierung geschieht im klassischen Kupferbergbau durch eine Serie von Brech- und Mahlschritten, sowie der Schaumflotation zur eigentlichen Anreicherung [21]. Wirkungsgrade der Zerkleinerung liegen zwischen 1,5 und 12 % [22]. Beim Energieaufwand dieser Prozesse dominiert der Stromverbrauch der Mühlen und Brecher. Für eine summarische Berechnung der Exergieaufwände wird der Stromverbrauch mit Faktor 1 berücksichtigt. Näherungsweise gilt dies auch für den Verbrauch von Erdgas oder anderen fossilen Brennstoffen (s. Tab. 1). Die Exergie für den Einsatz von Wärmeenergie (z. B. Prozessdampf) kann mithilfe des Computerprogramms HSC Chemistry aus der Temperatur und dem Druck berechnet [23] werden (s. Tab. 2 für Normaldruck). Die exergetischen Vorteile der Nutzung von Erzen gegenüber Ressourcen nur in Erdkrustenkonzentration sind entsprechend hoch [24]. Die Möglichkeiten zur Senkung des Aufwands zur Zerkleinerung und Vereinzelung der Erzminerale wird an anderer Stelle eingehend diskutiert [25, 26].

Die Berechnung der chemischen Exergie für ein Erz mit einem Kupfergehalt von rund 0,5% zeigt Tab. 3. Die Exergie des Stoffgemischs beträgt 486,9 kJ kg⁻¹ und wurde mithilfe von Gl. (4) berechnet. Den größten Anteil daran haben die sulfidischen Bestandteile. Deren Exergieanteile sind in thermischen Prozessen nutzbar, nicht jedoch bei der Aufkonzentrierung.

3.2 Vom Konzentrat zum Endprodukt

Aus dem Konzentrat wird in thermischen Prozessen Kupfer gewonnen. Hierbei gibt es zahlreiche Verfahrensvarianten

Mineral	Anteil [Gew%]	Molarer Anteil <i>x</i> _i [mol kg ⁻¹]	x _i b _{ch,i} [kJ]	$\left(\frac{RT}{M_{\rm i}}\right) x_{\rm i} \ln x_{\rm i}$	$b_{\rm ch}$ [kJ kg ⁻¹]
CuFeS ₂	1,5	0,008227	125,09	-0,533	124,56
FeS	0,1	0,001145	10,04	-0,219	9,82
FeS ₂	1,7	0,014263	203,01	-1,252	201,76
ZnS	1	0,010330	77,53	-1,201	76,33
PbS	0,2	0,000841	6,35	-0,062	6,29
Ag ₂ S	0,001	0,000004	0,03	-0,001	0,030
SiO ₂	40,5	0,678492	16,70	-10,852	5,85
CaCO ₃	15	0,150857	25,73	-7,063	18,66
CaMg(CO ₃) ₂	5	0,027293	6,78	-1,321	5,46
CaO*Al ₂ O ₃ *2SiO ₂	20	0,072362	27,92	-1,692	26,23
KMg ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂	15	0,036186	12,65	-0,713	11,94
Summe	100	1	511,84		486,93

Tabelle 3. Berechnung der Exergie eines typischen Kupfererzes [27] (T=298 K, Mi Molmasse des Minerals i).

[28]. Weit verbreitet ist eine Sequenz von Schmelzofen, Konverter und Anodenofen mit dem Produkt Anodenkupfer in einer Reinheit von >99%. In mehreren Reaktionsschritten wird dabei das sulfidische Kupfermineral Chalkopyrit mit Quarz und Sauerstoff zu Kupfer und Eisensilikat umgesetzt.

$$2CuFeS_2 + SiO_2 + 5O_2 \longrightarrow 2Cu + FeSiO_4 + 4SO_2$$
(5)

Das Konzentrat enthält rund 84 % CuFeS₂, was einem Kupfergehalt von 29 % entspricht [29]. Die Exergie des Stoffgemischs beträgt 7951,6 kJ kg⁻¹ und wurde mithilfe von Gl. (4) berechnet. Die Zahlenwerte sind in Tab. 4 gelistet. Den größten Anteil daran hat das sulfidische Kupfer-

mineral. Elementares Kupfer hat dagegen eine vergleichsweise niedrige Exergie (2086,7 kJ kg⁻¹). Die Exergie der Substanzen auf der Eduktseite von Gl. (5) $(1530,\!5+1,\!24+9,\!8\,kJ\,mol_{Cu}^{-1})$ ist höher als die auf der Produktseite (132,6 + 115,8 + 625,3 kJ mol_{Cu}⁻¹). Demnach enthält das Konzentrat durch den sulfidischen Schwefel eigentlich mehr als genügend Energie um zum elementaren Kupfer zu gelangen, selbst wenn die Bildung von SO2 mit einbezogen wird. SO2 wird im weiteren Verfahren der industriellen Kupferherstellung zu Schwefelsäure weiterverarbeitet [16].

Bei der industriellen Verarbeitung des Konzentrats zu Kupfer (Anodenkupfer) wird jedoch eine erhebliche Exer-

Tabelle 4. Berechnung der Exergie des Konzentrats bei der Kupferherstellung (T= 298 K, M_i Molmasse des Minerals *i*).

Mineral	Anteil [Gew%]	Molarer Anteil x_i [mol kg ⁻¹]	x _i b _{ch,i} [kJ]	$\left(\frac{RT}{M_{\rm i}}\right) x_{\rm i} \ln x_{\rm i}$	$b_{\rm ch}$ [kJ mol ⁻¹]
H ₂ O	0,30	0,0196	0,16	-10,62	-10,46
CuFeS ₂	84,42	0,5426	7040,23	-4,48	7035,75
SiO ₂	7,40	0,1453	3,05	-11,56	-8,50
С	2,30	0,2259	785,65	-69,32	716,33
Al_2O_3	2,24	0,0259	3,30	-2,30	1,00
ZnS	2,12	0,0257	164,36	-2,39	161,97
PbS	0,35	0,0017	11,11	-0,11	11,00
As_2S_3	0,30	0,0014	33,17	-0,09	33,08
Ni	0,05	0,0010	2,07	-0,29	1,77
CaO	0,52	0,0109	11,85	-2,18	9,67
Summe		1,0000	8054,95		7951,61

giemenge benötigt. In der Literatur finden sich für den pyrometallurgischen Verfahrensweg Werte für die Exergie von $25,5-65,5 \text{ MJ kg}_{Cu}^{-1}$ [9, 16, 19, 29, 30]. Wie zuvor wurden Brennstoffe bei diesen Summenwerten mit dem unteren Heizwert des jeweiligen Einsatzstoffs berücksichtigt [31], Elektrizität mit Faktor 1 und Wärmeenergie entsprechend der Temperatur und des Drucks. Der exergetische Wirkungsgrad der pyrometallurgischen Kupferherstellung lässt sich folglich berechnen, indem man den Wert der Exergie von Cu (2086,7 kJ kg⁻¹) durch die o. a. Energieaufwände dividiert [30]. Der Wirkungsgrad liegt danach zwischen 3,2 und 8,2 %. Somit ist reichlich Optimierungspotenzial vorhanden. Verbesserungen zur Erhöhung der Ressourceneffizienz können auch mithilfe von Prozesssimulation mit LCA-Programmen unter Einbeziehung von Exergieanalysen erreicht werden [32].

Der letzte Verfahrensschritt, die elektrolytische Reinigung des Kupfers, verbraucht vergleichsweise wenig Exergie (0,8 MJ kg⁻¹) [16]. In Summe müssen also für die Herstellung von 1 kg Kupfer 35 – 124 MJ Exergie aufgewendet werden. Wie weiter oben ausgeführt, ist der Schritt zur Aufkonzentrierung stark vom Kupfergehalt im Erz abhängig. Die Vorketten der Stromerzeugung oder der Brennstoffherstellung sind bei diesen Angaben nicht berücksichtigt, werden jedoch bei der Ermittlung des kumulierten Exergieverbrauchs [4, 33] mit einbezogen, so dass die Werte für den CExC der Kupferherstellung nochmals höher liegen.

Bei oxidischen Kupfererzen oder sehr niedrigen Cu-Gehalten in sulfidischen Erzen werden hydrometallurgische Verfahren zur Kupfergewinnung eingesetzt. Kupfer wird mit Schwefelsäure (die aus dem SO2, das bei der pyrometallurgischen Cu-Produktion anfällt, hergestellt werden kann) in Lösung gebracht, durch Lösemittelextraktion (solvent extraction, SX) angereichert und schließlich durch Elektrolyse zum Metall reduziert (electrowinning, EW). Für hohe Reinheiten ist aber auch hier eine weitere elektrolytische Reinigung erforderlich. Der Energieaufwand für Bergbau und Laugung mit Schwefelsäure beträgt bei einem Erzgehalt von 0,25 % 28 MJ kg $_{Cu}^{-1}$, für Lösemittelextraktion und elektrolytische Abscheidung 13 MJ kg $_{Cu}^{-1}$ [17]. Bei Betrachtung der chemischen Exergie muss bei der hydrometallurgischen Gewinnung der Einsatz der Schwefelsäure einbezogen werden. Die chemische Exergie von H2SO4 beträgt 1666 kJ kg⁻¹. Pro Kilogramm Kupfer werden 7,6 kg Schwefelsäure benötigt, so dass 12,66 MJ kg $_{Cu}^{-1}$ hinzugerechnet werden müssen.

Die Aufsummierung der Exergieaufwände ermöglicht einen Vergleich von alternativen Verfahren. Für Kupfer wurde das wiederholt durchgeführt, somit ist ein Vergleich der beiden o.g. Verfahren möglich [9, 11, 17, 18, 34]. Beim SX-EW-Verfahren wird bei der elektrolytischen Reduktion mehr Strom benötigt, während bei der pyrometallurgischen Kupferherstellung das sulfidische Erz im Prinzip mehr als genügend chemische Exergie beinhaltet. Diese wird auch für das Einschmelzen von Kupferschrott genutzt, so dass sich hier das Problem der Abgrenzung von Primär- und Sekundärproduktion stellt. Trotz unterschiedlicher Exergieverbräuche stehen die beiden Verfahren nicht in Konkurrenz, sondern sind in vielen Bereichen komplementär (Einsatz unterschiedlicher Erze, Nutzung der Schwefelsäure usw.) [16].

3.3 Sekundärkupfer

Bei der Herstellung von Kupfer aus Sekundärrohstoffen wird deutlich weniger Energie benötigt hierbei entfallen die Aufwände für Bergbau und Aufkonzentrierung. Je nach Reinheitsgrad der Kupferschrotte werden zwischen 4,45 und 20,15 MJ kg $_{Cu}^{-1}$ Exergie eingesetzt [21]. Die Optimierung

von Prozessen zur Aufbereitung von Sekundärkupfer ist an anderer Stelle detailliert beschrieben [32]. Die Vorteile durch den Einsatz von Sekundärkupfer lassen sich in anschaulicher Weise durch den kumulierten Rohstoffaufwand (KRA) darstellen. KRA ist die Summe der zur Herstellung eines Produkts aufgewendeten Primärrohstoffe entlang der Wertschöpfungskette [35]. Bei der Herstellung von Kupfer aus Sekundärrohstoffen ist der KRA deutlich geringer. Für KRA_{metallisch} kann in erster Näherung der Kehrwert der Konzentration der eingesetzten Rohstoffe (Konzentration im Erz bei der Herstellung aus Primärrohstoffen, Konzentration im Abfall bei der Verwendung von Sekundärrohstoffen) verwendet werden. Bei einem Erzgehalt von 0,5 % ist der KRA_{metallisch} daher 200 kg kg $_{Cu}^{-1}$. Bei der Verwendung von (hochwertigen) Kupferschrotten liegt der KRA_{metallisch} nahe bei 1 kg kg $^{-1}_{Cu}$.

4 Kupfer aus Hausmüllverbrennungsaschen

In Rostaschen aus der Hausmüllverbrennung (HMVA) sind rund 10 % elementare Metalle enthalten. Mehr als 80 % davon ist Eisen, der Rest sind die Nichteisenmetalle (NE-Metalle), die überwiegend aus Aluminium, Kupfer und Kupferlegierungen bestehen [36]. Die elementaren Metalle können mit magnetischen Methoden (Wirbelstromtechnik) abgetrennt werden [37]. Kupfer kann dann der Kupfermetallurgie zugeführt werden, ebenso die Kupferlegierungen sofern sie sortenrein getrennt werden können [21]. Auch hier kann die chemische Exergie des Stoffgemischs berechnet werden. Das Ergebnis für eine typische HMVA ist in Tab. 5 zusammengestellt.

Danach beträgt die chemische Exergie von HMVA rund 1400 kJ kg⁻¹. Den Hauptanteil der Exergie hat nach dieser Berechnung das elementare Eisen, gefolgt von Aluminium und CaO. Calciumoxid hat einen hohen spezifischen Exergiewert, da viel Energie benötigt wird, um aus der Referenzsubstanz CaCO₃ ($x_{CaCO_3} = 0,0124$ in der Erdkruste) durch CO₂-Abspaltung CaO zu gewinnen (s. Arbeiten zur Exergie der Zementherstellung, z. B. [38 – 40]). Elementares Kupfer hat in dieser Betrachtung nur einen geringen Beitrag, da der spezifische Exergiewert des Elements wie bereits oben erwähnt mit 2086,7 kJ kg⁻¹ vergleichsweise gering ist. Dennoch kann der Einsatz von Sekundärkupfer aus HMVA durchaus einen Beitrag zur Senkung des Exergieverbrauchs bei der Kupferherstellung leisten, wie in Abschn. 3.3 dargestellt.

Kupfer ist auch in chemisch gebundener Form in HMVA enthalten. Der Wert für CuCO₃ in Tab. 5 entspricht einem Cu-Gehalt von 0,1 %. Auch dieser Anteil kann sinnvoll genutzt werden, sofern eine hinreichende Anreicherung möglich ist. Das chemisch gebundene Kupfer findet sich überwiegend in der Feinfraktion der HMVA während elementares Kupfer über das gesamte Kornspektrum verteilt ist (von winzigen Schmelztröpfchen und Litzen bis cmgroßen Nuggets). Nach dem Stand der Technik werden der-

Tabelle 5. Werte für die Exergieberechnung einer typischen HMVA.

Bestandteil	Anteil [g kg ⁻¹]	Molarer Anteil <i>x</i> _i [mol kg ⁻¹]	b_{ch}^{e} [kJ mol ⁻¹]	x _i b _{ch,i} [kJ]	$\left(\frac{RT}{M_{\rm i}}\right) x_{\rm i} \ln x_{\rm i}$	$b_{\rm ch}$ [kJ kg ⁻¹]
SiO ₂	337,93	$4,00 \cdot 10^{-1}$	1,64	9,24	-15,2368	-6,01
CaO	84,75	$1,\!07\cdot10^{-1}$	129,9	196,56	-10,6743	185,90
K ₂ O ^a	18,28	$1,38 \cdot 10^{-2}$	7,4	1,44	-1,5626	-0,12
$P_2O_5^{\ b}$	49,43	$2,47 \cdot 10^{-2}$	32,4	11,29	-1,6080	9,68
Al_2O_3	161,44	$1,\!12\cdot10^{-1}$	4,48	7,10	-6,0150	1,09
MgO	12,29	$2,16 \cdot 10^{-2}$	62,42	19,03	-5,1344	13,91
Fe ₂ O ₃	134,33	$5,97 \cdot 10^{-2}$	17,66	14,85	-2,6281	12,23
SO ₃ ^c	6,50	$5,77 \cdot 10^{-3}$	16,6	1,35	-0,9273	0,42
Na ₂ O ^d	49,72	$5,69 \cdot 10^{-2}$	4,8	3,85	-6,5631	-2,71
TiO ₂	10,52	$9,34 \cdot 10^{-3}$	21,2	2,79	-1,3630	1,43
NaCl	3,63	$4,41 \cdot 10^{-3}$	14,3	0,89	-1,0221	-0,13
CuCO ₃	2,07	$1,19 \cdot 10^{-3}$	48,0	0,81	-0,1618	1,02
ZnCO ₃	4,61	2,61 · 10 ⁻³	23,2	0,85	-0,3088	0,87
PbCO ₃	1,70	$4,51 \cdot 10^{-4}$	21,0	0,13	-0,0324	0,12
Al	18,00	$4,73 \cdot 10^{-2}$	795,7	530,47	-13,3364	517,15
Cu	4,80	$5,37 \cdot 10^{-3}$	132,6	10,02	-1,1018	8,92
Fe	100,00	$1,\!27\cdot 10^{-1}$	374,3	670,19	-11,7084	658,49
Summen	999,99	10000		1480,86		1401,467

^a K₂O ist nicht in HMVA enthalten Für b_{ch} wurden die Werte von Orthoklas (Feldspat mit hohem K-Anteil) verwendet. ^b P₂O₅ ist nicht in HMVA enthalten Für b_{ch} wurde die Werte von Apatit verwendet. ^cSO₃ ist nicht in HMVA enthalten Für b_{ch} wurde die Werte von Gips verwendet. ^d Na₂O ist nicht in HMVA enthalten Für b_{ch} wurde die Werte von Gips verwendet. ^d Na₂O ist nicht in HMVA enthalten Für b_{ch} wurde die Werte von Albit (Natrium-Aluminium-Silikat) verwendet. ^e Exergie b_{ch} der reinen Substanz.

zeit lediglich die Fraktionen >2 mm aufbereitet, um die gediegenen NE-Metalle zu separieren und einer metallurgischen Verwertung zuzuführen. In dem Forschungsprojekt ATR wurde die weitergehende Aufbereitung der Fraktion <2 mm insb. unter der Berücksichtigung der chemisch gebundenen Kupferbestandteile untersucht [41]. Dabei kamen aus dem Erzbergbau bekannte Verfahren wie Flotation und Dichtesortierung zum Einsatz.

HMVA ist gegenüber einem Erz deutlich heterogener und zudem nach der Verbrennung vergleichsweise reaktiv (hydraulische Reaktionen). Im Zuge der Nassentaschung aus der Müllverbrennungsanlage entstehen daher auf nahezu allen Partikeln mineralische Verkrustungen, die die Oberflächen belegen und zu Verwachsungen unterschiedlichster Partikel führen. Prozesse zur Vereinzelung und zum Freilegen der Metalle, die zur mechanischen Aufbereitung der Fraktion > 2 mm ausgelegt sind, haben jedoch kaum Einwirkungen auf die Feinfraktion < 2 mm. Folglich waren die Versuche zur Anreicherung mittels Schaumflotation wenig erfolgversprechend. Dass die Flotationschemikalien grundsätzlich geeignet waren, konnte in den Versuchen gezeigt werden, doch die Milieubedingungen (z. B. die hohen Konzentrationen an Erdalkali-Ionen), die durch die Suspension von HMVA in der Trübe entstehen, sind derart ungünstig, dass weitergehende Untersuchungen nicht zielführend waren.

Die Dichten sämtlicher kupferenthaltenden Verbindungen und Minerale liegen generell über dem der vorherrschenden Bestandteile von HMVA. Allerdings liegen die Minerale und Partikel wie dargestellt in der HMVA nicht frei vor. Durch Agglomeration mit anderen Aschebestandteilen und Oberflächenbelegung verringert sich die Gesamtdichte der kupferenthaltenden Partikel, was eine Dichtesortierung erschwert. Mit Untersuchungen zur Dichtesortierung anhand eines Zentrifugalsortierers konnte jedoch gezeigt werden, dass es möglich ist Fraktionen zu separieren, die ansprechend hohe Kupfergehalte aufweisen. Mit Fraktionen < 2 mm, wie sie bei einer herkömmlichen (auf Korngrößen >2 mm ausgelegten) Aufbereitung anfallen, wurden allerdings lediglich Anreicherungsfaktoren um 10 mit Wertstoffausbringungen um 15 % erzielt [42]. Ausgehend von den Ergebnissen der Materialcharakterisierung, kann bei diesem Material im Korngrößenbereich < 2 mm allerdings auch von nahezu unbehandelten Material gesprochen werden. Eine Materialbeanspruchung (Vereinzelung der Partikelbestandteile und/oder Freilegen der Oberflächen) wirkt sich durchaus positiv auf die Kupferanreicherung aus [42]. Besonders deutlich zeigte sich dies bei einem Material, das aus einem speziell für die Behandlung von Korngrößen <2 mm ausgelegten Aufbereitungsprozess stammt [43]. Mit diesem Material des Korngrößenbereichs 0-710 µm wurden Kupferkonzentrationen von über 500 g kg⁻¹ im Konzentrat erreicht. Diese Spitzenwerte wurden im Labormaßstab realisiert und hängen zudem von den Ausgangsgehalten der eingesetzten HMVA ab. Dennoch waren die durchschnittlichen Kenndaten zur Anreicherung sehr stabil und durchaus vielversprechend. Die Anreicherungsfaktoren lagen bei geeigneten Prozessbedingungen zwischen 25 und 90 mit Wertstoffausbringungen zwischen 20 und 43 %. Damit sind bei den üblichen Kupfergehalten auch unter konservativer Betrachtung zweistellige Prozentanteile in einem Konzentrat aus dem Feinstkorn von HMVA realistisch [42].

Es ist zu erwarten, dass bei HMVA die Exergieaufwände für die Anreicherung auf technisch sinnvolle Konzentrationen ähnlich hoch sind wie die für die Anreicherung von Erz zum Konzentrat (s. Abschn. 3.1). Verfahrenstechnisch dürfte die Vereinzelung der kupferenthaltenden Partikel in der HMVA zwar weniger aufwändig sein als im Erz, da Kupfer gleichmäßig über den gesamten Korngrößenbereich in unterschiedlichen Partikelgrößen vorliegt. Dementgegen stehen jedoch die erwähnten Oberflächenbelegungen und Agglomerationen sowie die Tatsache, dass Kupfer in HMVA in unterschiedlichen Bindungsformen vorkommt. Eine Rückgewinnung von chemisch gebundenem Kupfer aus HMVA erscheint derzeit nur dann realistisch,

wenn bei der Aufbereitung parallel weitere Metalle, z.B. Edelmetalle gewonnen werden können [44].

5 Fazit und Ausblick

Für die Herstellung von Kupfer stehen Verfahren sowohl für sulfidische als auch für oxidische Erze zur Verfügung. Ein Problem für die Zukunft sind jedoch die abnehmenden Metallgehalte in den Erzen. Vor 150 Jahren konnten Rohstoffe mit Kupfergehalten von mehr als 20 % eingesetzt werden [45]. Wie in Abschn. 3 gezeigt wurde, werden heute Erze mit weniger als 1 % Kupfer verarbeitet. Die Wiederverwendung von Kupferabfällen ist in allen Belangen vorteilhaft. Als Halbedelmetall ist eine Reduktion zum Element meist nicht erforderlich. So liegt auch ein Großteil des Kupfers in HMVA bereits in metallischer Form vor. Die Abtrennung aus HMVA erfolgt zusammen mit den anderen NE-Metallen durch die Wirbelstromtechnik. Rund 2/3 davon ist Aluminium, nur ein Drittel entfällt auf die schweren NE-Metalle. Bei den gröberen Korngrößen dominieren hier Legierungen wie Messing. Erst in der Kornfraktion < 2 mm findet sich mehrheitlich Kupfer [46]. Verunreinigungen können bei Kupfer durch elektrolytische Raffination immer wieder entfernt werden, was aber einen zusätzlichen Aufwand bedeutet. Das Metallrückgewinnungspotenzial in HMVA ist noch nicht vollständig ausgeschöpft. Es liegt für Eisen bei 85 %, aber nur bei rund 60 % für die NE-Metalle [46]. Das ungenutzte Potenzial liegt insb. in den sehr feinen Kornfraktionen der HMVA. Hier steigt jedoch der Aufwand zur Abtrennung exponentiell an. Übersteigt der Aufwand zum Recycling einen gewissen Punkt, ist der Einsatz von Primärmaterial günstiger. Dies verdeutlicht Abb. 3, in Anlehnung an die bereits erwähnte Arbeit von Stumm und Davies [3]. Der Recyclingaufwand wurde mit Gl. (1) berechnet und zeigt einen exponentiellen Verlauf. Der Aufwand für die Herstellung von Kupfer aus der Primärrohstoffgewinnung wurde mit 2086,7 kJ kg⁻¹ angesetzt (s. Abschn. 3.2). Mit zunehmender Substitution durch Kupfer aus der Sekundärrohstoffgewinnung nimmt der Energieaufwand für die Primärrohstoffgewinnung linear ab. Das energetische Optimum der Kupferherstellung aus Primärund Sekundärmaterial kann durch die Summe der beiden Kurven ermittelt werden und liegt für dieses Beispiel bei 0,81 (81 % Sekundärmaterial).

Die technischen Verfahren zur Kupferherstellung wie auch zur Herstellung anderer Materialien sind wie gezeigt weit entfernt vom thermodynamischen Optimum. Bei der pyrometallurgischen Kupferherstellung sind die tatsächlichen Exergieaufwände um den Faktor 12–31 höher als berechnet. Die Angabe der Verbräuche in Form der Exergie



Abbildung 3. Energieaufwand für die Kupferherstellung aus Primär- und Sekundärmaterial.

als Maßstab für die Qualität macht einen Vergleich von Zahlenwerten möglich. Insbesondere ist die Berechnung der Exergie von Stoffgemischen (s. Tabs. 3, 4, und 5) hilfreich, z. B. beim Recycling. Es wird erkennbar, welche Bestandteile in einem Gemisch den größten Beitrag liefern. Dies kann zum einen am Gehalt eines Wertstoffs in einem Abfallstrom liegen, der darüber entscheidet, ob Recycling sinnvoll ist oder am spezifischen Wert der Exergie eines Bestandteils. Hinzu kommt der kommerzielle Wert der betrachteten Ressource [47]. Es ist ein Unterschied, ob es um Recycling von Altglas oder die Rückgewinnung von Platingruppenmetallen aus Kfz-Katalysatoren geht. Die Abtrennung und Aufarbeitung von oxidischen Kupferverbindungen aus HMVA ist vermutlich nicht wirtschaftlich. Anders könnte dies aber für Gold und Silber aussehen. In HMVA wurden Gehalte von 0,4 (Au) bzw. 5,3 mg kg⁻¹ (Ag) gefunden [44]. Das ist immerhin rund 300-mal mehr als die Erdkrustenkonzentrationen dieser beiden Elemente [48].

Formelzeichen

[KJ]	Exergie
[kJ kg ⁻¹]	Konzentrierungsexergie
[kJ mol ⁻¹]	Exergie der Substanz i
[kJ mol ⁻¹]	Exergie des Elements j
$[kJ mol^{-1}]$	Standardbildungsenthalpie der
	Substanz <i>i</i>
$[kJ mol^{-1}]$	freie Reaktionsenthalpie
$[\text{kg mol}^{-1}]$	Molmasse des Minerals i
[bar]	Druck unter Normalbedingungen
$[kJ mol^{-1}K^{-1}]$	allgemeine Gaskonstante
	$8,314 \cdot 10^{-3} \mathrm{kJ} \mathrm{mol}^{-1} \mathrm{K}^{-1}$
[K]	Temperatur
[K]	Temperatur unter
	Normalbedingungen
[mol kg ⁻¹]	molarer Anteil
$[kJ mol^{-1}]$	chemisches Potenzial
	[K] [kJ kg ⁻¹] [kJ mol ⁻¹] [kJ mol ⁻¹] [kJ mol ⁻¹] [kg mol ⁻¹] [bar] [kJ mol ⁻¹ K ⁻¹] [K] [K] [K] [M] [mol kg ⁻¹] [kJ mol ⁻¹]

Abkürzungen

CExC	cumulative exergy consumption
EW	electrowinning
HMVA	Hausmüllverbrennungsasche
KRA	kummulierter Rohstoffaufwand
LHV	unterer Heizwert
SX	solvent extraction
R. E.	reference environment

Literatur

 F. Krausmann et al., *Ecol. Econ.* 2009, 68 (10), 2696 – 2705. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2009.05.007

- [2] H. Czichos, B. Skrotzki, F. G. Simon, in *Hütte: Das Ingenieurwissen*, 34. Aufl. (Eds: H. Czichos, M. Hennecke), Springer, Berlin 2012.
- [3] W. Stumm, J. Davies, in *Umwelt und Ökonomie* (Eds: E. Seidel, H. Strebel), Gabler, Wiesbaden 1991, 75. (Reprint von 1974)
- [4] J. Szargut, Exergy Method: Technical and Ecological Applications, WIT Press, Southampton 2005.
- [5] G. Calvo, A. Valero, A. Valero, *Ecol. Indic.* 2016, 60, 603 610.
 DOI: 10.1016/j.ecolind.2015.08.005
- [6] A. Hepbasli, Renewable Sustainable Energy Rev. 2008, 12 (3), 593 – 661. DOI: 10.1016/j.rser.2006.10.001
- [7] M. E. Bösch, S. Hellweg, M. A. J. Huijbregts, R. Frischknecht, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2006**, *12* (3), 181–190. DOI: 10.1065/ lca2006.11.282
- [8] L. D. D. Harvey, Energy Efficiency and the Demand for Energy Services, Earthscan, London 2010.
- [9] T. E. Norgate, W. J. Rankin, in *Proc. of the MINPREX 2000, International Congress on Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne 2000.
- [10] P. F. Chapman, Energy Policy 1975, 3 (1), 47 57.
- [11] Z. Kolenda et al., in Proc. of the International Symposium on Efficiency, Costs, Optimization, and Simulation of Energy Systems (ECOS '92) (Eds: A. Valero, G. Tsatsaronis), The American Society of Mechanical Engineers, New York 1992.
- [12] J. Szargut, A. Valero, W. Stanek, A. Valero, in Proceedings of the 18th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation, and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS 2005) (Eds: S. Kjelstrup, et al.), Tapir Academic Press, Trondheim 2005.
- [13] R. Rivero, M. Garfias, *Energy* 2006, 31 (15), 3310 3326. DOI: 10.1016/j.energy.2006.03.020
- [14] B. R. Bakshi, T. G. Gutowski, D. P. Sekulic, in *Thermodynamics and the Destruction of Resources*, Cambridge University Press, Cambridge 2011, 489 494.
- [15] S. Alvarado, P. Malonado, A. Barrios, I. Jaques, *Energy Fuels* 2002, 27, 183 – 196.
- [16] R. U. Ayres, L. W. Ayres, A. Masini, in Sustainable Metals Management: Securing Our Future – Steps Towards a Closed Loop Economy (Eco-Efficiency in Industry and Science) (Eds: A. von Gleich, R. U. Ayres, S. Gößling-Reisemann), Springer, Berlin 2006, Ch. 6.
- [17] J. O. Marsden, in *Proc. of the Sixth International Symposium Hydrometallurgy 2008* (Eds: C. A. Young, P. R. Taylor, C. G. Anderson), SME, Littleton, CO 2008, 29.
- [18] T. Norgate, N. Haque, J.Cleaner Prod. 2010, 18 (3), 266 274. DOI: 10.1016/j.jclepro.2009.09.020
- [19] J. C. Bravard, H. B. Flora, C. Portal, Energy Expenditures Associated with the Production and Recycling of Metals, Report ORNL-NSF-EP-24, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 1972.
- [20] P. F. Chapman, F. Roberts, in *Metal Resources and Energy*, Butterworths, London 1983, Ch. 7.
- [21] R. U. Ayres, L. W. Ayres, I. Råde, The Life Cycle of Copper, Its Co-Products and Byproducts, Springer, Dordrecht 2003.
- [22] H. Schubert, Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Kennzeichnung von Körnerkollektiven, Kennzeichnung von Aufbereitungserfolg und Trennerfolg, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1989.
- [23] A. Roine, HSC Chemistry 8 Exergy Module, Report on new features 14024-ORC-J, Outotec, Pori, Finnland 2014.
- [24] A. Valero, A. Valero, A. Dominguez, J. Environ. Accounting Manage. 2013, 1 (2), 147 – 158.

- [25] A. Valero, A. Valero, *Energy* 2012, 44 (1), 1085 1093. DOI: 10.1016/j.energy.2012.04.021
- [26] S. Alvarado, J. Algüerno, H. Auracher, A. Casali, *Energy* 1998, 23 (2), 153 158. DOI: 10.1016/S0360-5442(97)00061-3
- [27] G. Finnveden, P. Östlund, *Energy* **1997**, *22* (9), 923 931.
- [28] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A. K. Biswas, *Extractive Metallurgy of Copper*, 4. Aufl., Elsevier, Oxford 2002.
- [29] S. Gößling-Reisemann, in Sustainable Metals Management: Securing our Future – Steps Towards a Closed Loop Economy (Eds: A. Gleich, R. U. Ayres, S. Gößling-Reisemann), Springer, Dordrecht 2006, 195.
- [30] B. Boryczko, A. Holda, Z. Kolenda, J. Cleaner Prod. 2014, 84, 313 – 321. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.01.093
- [31] B. Boundy, S. W. Diegel, L. Wright, S. C. Davis, *Biomass Energy Data Book*, 4. Aufl., Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 2011.
- [32] M. A. Reuter, A. van Schaik, J. Gediga, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2015**, 20 (5), 671 693. DOI: 10.1007/s11367-015-0860-4
- [33] J. Szargut, D. R. Morris, Energy Res. 1987, 11, 245 261.
- [34] S. Alvarado, P. Maldonado, I. Jaques, Energy 1999, 24, 307 316.
- [35] VDI Richtlinie VDI 4800 Blatt 2 (Entwurf), Ressourceneffizienz, Bewertung des Rohstoffaufwands, Beuth, Berlin 2016.
- [36] K. Kuchta, V. Enzner, in *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle* 2 (Ed: K. J. Thomé-Kozmiensky), TK Verlag, Neuruppin, Deutschland 2015.

- [37] F. G. Simon, C. Adam, Chem. Ing. Tech. 2012, 84 (7), 999 1004.
 DOI: 10.1002/cite.201100189
- [38] C. Koroneos, G. Roumbas, N. Moussiopoulos, Int. J. Exergy 2005, 2 (1), 55 – 68.
- [39] Ü. Çamdali, A. Erişen, F. Çelen, Energy Convers. Manage. 2004, 45 (18 – 19), 3017 – 3031. DOI: 10.1016/j.enconman.2003.12.002
- [40] A. Kolip, A. F. Savas, Int. J. Phys. Sci. 2010, 5 (7), 1147 1163.
- [41] F. G. Simon, O. Holm, ReSour. Abfall, Rohst., Energ. 2013, 26 (3), 31 - 37.
- [42] O. Holm, F. G. Simon, in Proc. of the SUM 2014 2nd Symposium on Urban Mining (Eds:), Cisa, Padova, Italien 2014.
- [43] O. Holm, F. G. Simon, Waste Manage. 2016, 59, 229 236. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.09.004
- [44] L. S. Morf et al., *Waste Manage*. **2013**, *33* (*3*), 634 644. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.09.010
- [45] G. M. Mudd, The Sustainability of Mining in Australia: Key Production Trends and Their Environmental Implications for the Future, Research Report RR5, Monash University and Mineral Policy Institute, Victoria, Australien 2009.
- [46] E. Allegrini et al., Waste Manage. 2014, 34 (9), 1627 1636. DOI: 10.1016/j.wasman.2014.05.003
- [47] J. B. Dahmus, T. G. Gutowski, Environ. Sci. Technol. 2007, 41 (21), 7543 – 7550. DOI: 10.1021/es062254b.
- [48] A. Valero, A. Valero, P. Vieillard, *Energy* 2012, 41 (1), 121 127.
 DOI: 10.1016/j.energy.2011.06.012