

Betriebliche Konditionierung von Wertstoffen im Tantal-Recycling

Frank Schulenburg, Tobias Beckmann und Ulrich Bartmann

1.	Daten und Fakten zum Tantalmetall.....	335
2.	Grundlagen der Tantalherstellung.....	337
3.	Darstellung der Sekundärrohstoffaufbereitung für die Produktion eines synthetischen Konzentrates (Syncon).....	338
4.	Konzepterstellung und technische Umsetzung einer <i>neuartigen</i> Vorkonditionierung.....	339
5.	Apparateauswahl für die <i>neuartige</i> Vorkonditionierung.....	343
6.	Technische Informationen zum ausgewählten Granulationsapparat und zur Anlage.....	346
7.	KIC-Projekt zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten des Granulationsapparates.....	348
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	349
9.	Literatur.....	350

Das Unternehmen H.C. Starck entwickelt und fertigt hochschmelzende sogenannte Refraktärmetalle und technische Keramiken in Pulverform und auch als kundenspezifische Bauteile. Ein Schwerpunkt in der Produktion bildet die schon seit fast hundert Jahren bestehende, einzigartige Recyclingkompetenz. Das Recycling spielt dabei eine herausragende Rolle für eine sichere und auch kostengünstige Rohstoffversorgung in den unterschiedlichen Geschäftsfeldern. Zu den Refraktärmetallen, die verarbeitet werden, gehören Tantal, Wolfram, Niob, Molybdän und Rhenium. Der Name *Refraktär* kommt dabei aus dem Lateinischen und bedeutet so viel wie widerspenstig, halsstarrig. Dies beschreibt sehr gut das Verhalten und die Eigenschaften dieser Metalle mit einem hohen Schmelzpunkt, hoher Warmfestigkeit und -härte, sehr guter thermischer Beständigkeit, einzigartiger elektronisch-optischer Eigenschaften, usw.

Die herausragenden und seltenen Eigenschaften dieser Metalle ermöglichen den Einsatz in sehr speziellen Anwendungen und liefern dort oft einen für die Funktion kritischen Beitrag. Zum Beispiel wäre eine mobile Kommunikation nicht möglich ohne exakte Filterung der Frequenzen, die nur durch Ta- und Nb-basierte Legierungen erreicht werden kann.

Die technische Entwicklung von Megatrends wurden und werden auch weiterhin durch die speziellen Eigenschaften dieser Metalle ermöglicht. Immer schnellere Datenverarbeitung wird mit integrierten Schaltungen aus Ta-Barrierschichten und die Miniaturisierung elektronischer Geräte durch die Entwicklung immer feinerer Ta-Pulver ermöglicht. Ta- und Nb-basierte Legierungen werden außerdem in den sehr warmen Bereichen von Turbinen eingesetzt, um die Temperatur weiter zu erhöhen, was zu einer signifikanten Reduktion des Treibstoffverbrauchs führt und damit entsprechend auch den CO₂-Ausstoß verringert.

Die Rohstoffversorgung mit Tantal erfolgt dabei grundsätzlich über den Einsatz von Primärrohstoff in Form von Erzen oder von Sekundärrohstoff der zum Beispiel durch das Recycling von Produktionsrückständen, Schlacken oder alten Bauteilen gewonnen werden kann. Dabei ist essentiell, dass der jeweilige Einsatzstoff konfliktfrei ist. Das bedeutet, dass Material ausschließlich aus kontrollierten und zertifizierten Versorgungsketten bezogen wird. Die Raw Material Initiative RMI – früher Conflict Free Sourcing Initiative (CFSI) – unterstützt die Sicherstellung der konfliktfreien Tantallieferkette und führt weltweit Zertifizierungen der Verarbeiter durch. Dieses Jahr hat das Unternehmen zum siebenten Mal in Folge die Zertifizierung erfolgreich abgeschlossen.

Die bereits angesprochene jahrelange Recyclingkompetenz hat den Vorteil, dass eine größere Unabhängigkeit von den Primärrohstofflieferanten erzielt werden kann und somit die Auswirkungen der Preisschwankungen am Markt abgemildert werden können. Desweiteren wird eine erhöhte Versorgungssicherheit und für kritische Technologiemetalle eine höhere Ressourcenausnutzung erhalten.

In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass das Recycling in dem Bereich der Refraktärmetallproduktion eine besondere Herausforderung darstellt [1 – 4, 6]. Grundvoraussetzungen für einen effektiven Recyclingbetrieb der Tantalproduktion sind zum Beispiel:

- die Fähigkeit, große Schwankungen der Wertstoffkonzentration – von einer minimalen Ta-Konzentration beim Einsatz von Schlacken von etwa 0,5 Ma.-%, bis hin zu über 80 Ma.-% beim Einsatz von Produktionsrückständen – verarbeiten zu können,
- eine möglichst homogene Ta-Eingangskonzentration in den einzelnen Prozessstufen einzusetzen, um nach der jeweiligen Behandlung eine hohe Zwischenproduktqualität zu erhalten,
- eine flexible Prozesstechnik und Prozessführung,
- die Möglichkeit zur Verarbeitbarkeit unterschiedlicher Sekundärrohstoffe, wie zum Beispiel Schlämme, feindisperse Metallpulver, Schlacken, Filterstäube, usw.,
- das Schaffen oder Nutzen von *Senken* in der Prozessführung für die Entfernung störender Begleitelemente aus dem Produktionsprozess,
- die Herausforderung, durch die hohe Werthaltigkeit des metallischen Tantals die verbleibende Ta-Konzentration in den Reststoffen (z.B. Abfallschlacken, Metallnebenausbeuten) möglichst gering zu halten und damit große Primärausbeuten zu erzielen, und
- möglichst niedrige Fertigungskosten anzustreben.

Zusätzlich werden in diesem Bereich schwierig zu handhabende Sekundärrohstoffe, wie zum Beispiel thixotrope Schlämme mit hoher Feuchtigkeit oder auch feindisperse Filterstäube, eingesetzt. Damit wird deutlich, dass bestimmte Anforderungen an die zu behandelnden Sekundärrohstoffe und die Technologie gestellt werden müssen, um unter Anderem Anbackungen, Verstopfungen, sowie diffuse Emissionen zu vermeiden. In der Vergangenheit waren diese Anforderungen nicht immer vollständig intern zu erfüllen. So wurde zum Beispiel ein externer Trocknungsprozess für die Schlämme genutzt, welcher teuer war. Des Weiteren führten die Dosierschritte von feindispersen Stäuben bei den thermischen Prozessen zu einem erheblichen Filterstaubanfall. Dieser Staubanfall bedingt wiederum eine erhöhte Rate an zu rezyklierendem Material, wodurch die Produktionskosten negativ beeinflusst werden.

Um die beschriebenen Herausforderungen bewältigen zu können, wurde über ein neues Vorkonditionierungskonzept für die Rohstoffaufbereitung im Tantalrecyclingbereich nachgedacht. In diesem Artikel wird auf die Ideenfindung, Konzeptentwicklung, Verfahrensauswahl, Umsetzung und erste Erfahrungen mit der ausgewählten Technologie eingegangen.

1. Daten und Fakten zum Tantalmetall

Tantal in metallischer Form ist ein graphitgraues, glänzendes Übergangsmetall mit einer Schmelztemperatur von etwa 3.020 °C. Aufgrund ihrer Ähnlichkeiten kommt Tantal im Erz immer zusammen mit Niob vor. Bei Raumtemperatur ist Tantal mit einer dünnen Oxidationsschicht geschützt und damit passiviert. Die meisten Säuren, selbst Königswasser, können das Tantalmetall wegen der Passivierung nicht angreifen. Ein Angriff kann nur durch Flusssäure erreicht werden, was die erforderliche Material- und Apparateauswahl für die Hydrometallurgie sehr aufwendig gestaltet.

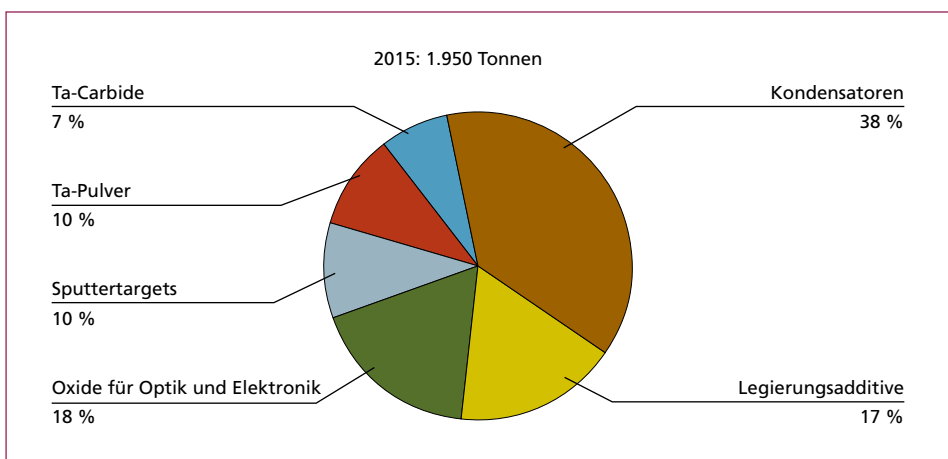


Bild 1: Weltweiter Tantalbedarf und Einsatzformen 2015

Quelle: Schulenburg, F.; Rossel, H.; Bartmann, U.: Tantalrecycling. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 10. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2017, S. 137-153

In Bild 1 sind die wichtigsten Anwendungen von Tantalmetall dargestellt und prozentual auf die unterschiedlichen Anwendungsbereiche aufgeteilt. Insgesamt lag der Tantalbedarf im Jahr 2015 bei etwa 1.950 Tonnen weltweit. Tantal wird in fast allen wichtigen Bereichen der industriellen Produktion eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein breites Spektrum an industriellen Abfällen und Reststoffen, die für eine effektive Ressourcennutzung hohe Anforderungen an das Recycling nach sich ziehen.

Eingesetzte Sekundärrohstoffe für das Ta-Recycling

Sekundärrohstoffe, die beim betriebsinternen Tantalrecycling eingesetzt werden, lassen sich in interne und externe Stoffströme unterteilen.

Interne Stoffströme: Zunächst wird natürlich versucht, die in der Ta-Produktionskette anfallenden Rückstände, wie zum Beispiel Fegsel, Über- oder Unterkorn sowie Ausschuss unmittelbar wieder intern in die entsprechende Verfahrenslinie einzusetzen. Gelingt dies nicht, werden diese Rückstände der vorgeschalteten Rohstoffaufbereitung zugeführt. Dabei können Rückstände mit hohen Wertstoffkonzentrationen (> 80 Ma.-%) sowie gering tantalhaltige Schlämme aus der Metallpulverproduktion und der Abwasserreinigung in der Rohstoffaufbereitung eingesetzt werden. Diese Schlämme besitzen den Nachteil, dass sie thixotrope Eigenschaften aufweisen können und eine hohe Feuchtigkeit besitzen. In der Rohstoffaufbereitung selbst kommt es zu Rückführungen in Form von Schlacken, die für eine Deponierung einen noch zu hohen Wertstoffgehalt aufweisen, sowie von im Prozess anfallenden Filter- und Zyklonstäuben, welche ebenfalls noch wertstoffhaltig sind.

Externe Stoffströme: Haupteinsatzstoff der Rohstoffaufbereitung sind zugekaufte Schlacken aus der Zinnproduktion, die geringe Konzentrationen an Tantal und Niob aufweisen. Zusätzlich werden auch Ta- und Nb-Produktionsreststoffe aus der weiteren Wertschöpfungskette eingesetzt. Hier besteht beim Recyclingprozess zum Teil die Schwierigkeit, dass hohe Ta-Konzentrationen, Störstoffe in Form von Kunststoffen, Kühl-Schmierstoffen, Legierungskomponenten sowie weitere unerwünschte Bestandteile vorliegen. Der Einsatz von wertstoffhaltigen Endprodukten nach Gebrauchsende (End of life) kann eine besondere Herausforderung sein. So ist zum Beispiel der Einsatz von Ta-Kondensatoren in elektronischen Geräten mit einer hohen Verdünnung des Wertstoffes Tantal verbunden, die bis heute ein nennenswertes Recycling von Ta-Kondensatoren aus Elektronikschrott aus Kostengründen verhindert. Wie bereits oben angemerkt, werden derzeit lediglich Fehlchargen und sortenreine Produktionsabfälle, die bei Kondensatorherstellern anfallen, an Pulver- und Ingot-Hersteller zurückgegeben und dann dem internen Stoffkreislauf wieder zugeführt. Schrotte wie Wärmetauscher, Reaktoren und Teile für Hochtemperaturöfen, aber auch Sputtertargets für die Halbleiterindustrie lassen sich nach Ablauf ihrer Nutzungsdauer sehr gut sammeln und mit hohen Raten recyceln. Auch aus der Hartmetallindustrie lassen sich sowohl Ta-Carbidhaltige Bauteile (z.B. Turbinenschaufeln, Bohrköpfe) als auch die bei ihrer Herstellung anfallenden Produktionsrückstände durch Wiedereinschmelzen gut recyceln. Entsprechende Darstellungen von Recyclingquoten findet man zum Beispiel in [2].

2. Grundlagen der Tantalherstellung

Die Verfahrenslinie für die Ta-Metallpulverherstellung von der sogenannten Sekundärrohstoffaufbereitung bis zu den jeweiligen Einsatzbereichen ist in Bild 2 dargestellt. Den Anfang der Prozesskette bilden die oben beschriebenen Recyclingmaterialien. Bedingt durch ihre Eigenschaften müssen die Schlämme im Rahmen eines neu entwickelten Verfahrens besonders behandelt werden. Das Endprodukt der Rohstoffaufbereitung bildet das sogenannte Syncon (Synthetic concentrate). Dieses an Tantal und Niob aufkonzentrierte Zwischenprodukt wird im nächsten Schritt zusammen mit Schrotten und Erzkonzentraten gemischt und in der Ta-Pulver- und Ta-Oxid-Produktion eingesetzt. Auf eine nähere Beschreibung der verwendeten metallurgischen Verfahren zur Pulverherstellung wird an dieser Stelle auf die Quellen [1 – 4, 6] verwiesen. Die hergestellten Pulver werden dann, mit den in Bild 2 dargestellten Verfahren, entweder über eine pulvermetallurgische Route oder über eine schmelzmetallurgische Route bei den Kunden zu unterschiedlichen Produkten verarbeitet.

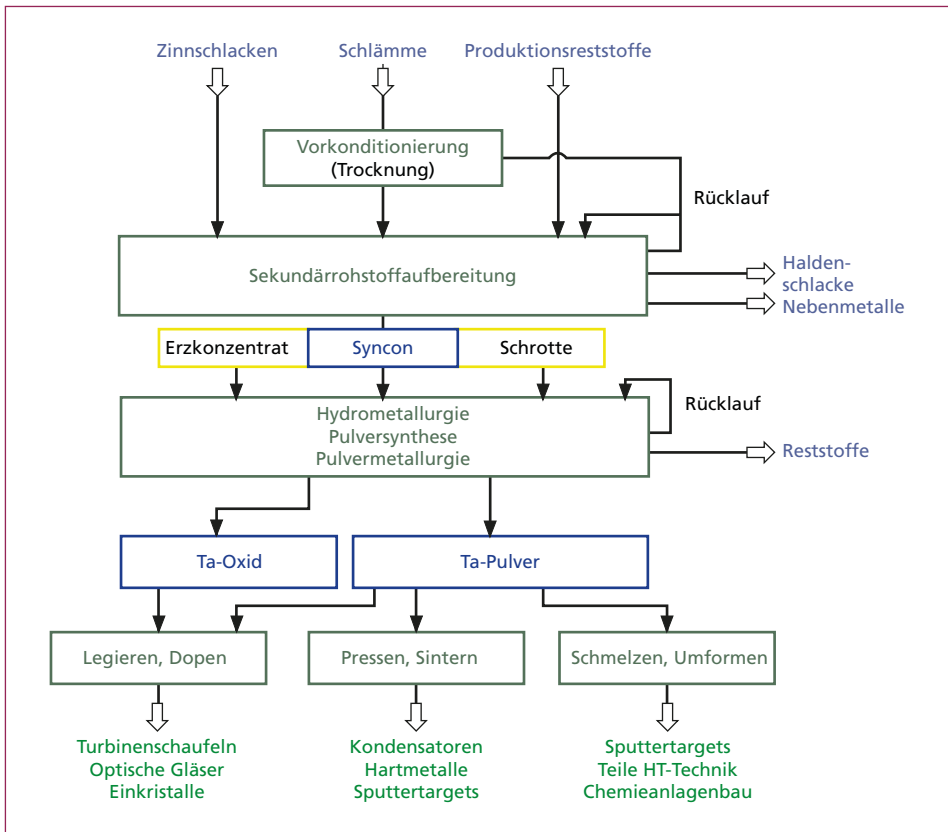


Bild 2: Vereinfachtes Verfahrensschema zur Herstellung von Ta-Metallpulver

3. Darstellung der Sekundärrohstoffaufbereitung für die Produktion eines synthetischen Konzentrates (Syncon)

Im Folgenden wird zunächst kurz auf die Technologie der Rohstoffaufbereitung eingegangen und aufgezeigt, wie das sogenannte Syncon als Rohstoff für die Herstellung der unterschiedlichen Ta- und Nb-Produkte gewonnen wird [6]. Das synthetische Konzentrat wird dabei, wie bereits oben erläutert, aus pulverförmigen Produktionsabfällen, Schlämmen, feindispersen Rückständen und Zinnschlacken gewonnen und in einem anspruchsvollen Prozess von wenigen Massenprozent bis auf eine summarische Ta- und Nb-Konzentration von über 50 Ma.-% aufkonzentriert. Der gesamte Prozess findet bei der Tochtergesellschaft H.C. Starck Smelting GmbH & Co. KG am Standort Laufenburg statt und bildet dort die Hauptproduktionslinie. Das Bild 3 zeigt die derzeitige Syncon-Produktion in Laufenburg. Im Wesentlichen setzt sich die Verfahrenslinie des Recyclingprozesses aus drei thermischen Stufen zusammen.

Nach einer Konditionierung der eingesetzten Schlämme oder Stäube erfolgt die sogenannte Chargenvorbereitung. Mit Hilfe eines Rezeptes erfolgt dabei zunächst die Zusammenstellung der Einsatzstoffe und die Ermittlung der zugehörigen Zuschlagstoffe für die thermische Behandlung in der Stufe 1 (vollständige Reduktion). Die größeren Fraktionen werden nach den Rezeptangaben mit Hilfe einer Bunkeranlage und einer Wiegeanlage chargenweise automatisch zusammengestellt. Erforderliche Kleinstmengen, oft im Kilogramm-Bereich, werden zeitgleich händisch der Charge zugeführt. Die zusammengestellte Charge wird anschließend der Ofenvorlage zugeführt.

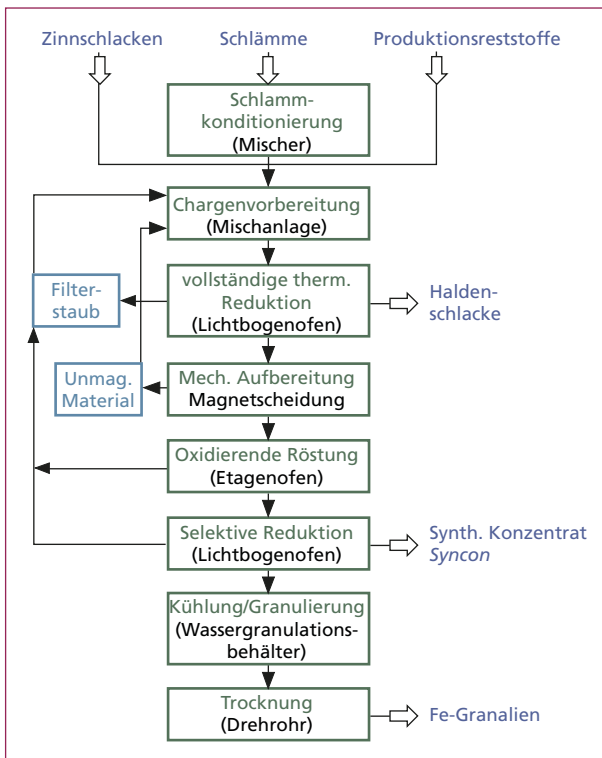


Bild 3:

Verfahrenschema der Syncon-Produktion

Die erste thermische Behandlungsstufe in einem elektrischen Lichtbogenofen hat das Ziel, bestimmte Oxide aus den eingesetzten Sekundärrohstoffen, wie zum Beispiel Silizium-, Calcium- und Aluminiumoxid, zu entfernen. Dies erfolgt durch Überführung der Störstoffe in die sich bildende Schlackenmatrix. Dabei wird ein Metallblock erschmolzen, dessen Hauptmatrix aus Eisen besteht, welches einen Sammler für die gewünschten Metalle bzw. Metallcarbidgelegierungen darstellt. Pyrometallurgisch wird in dieser Stufe eine Reduktion der vorhandenen Metalle angestrebt. Als Reduktionsmittel dient Kohlenstoff, der der Charge in Form von Koks zugeführt wird. Ist dieser Prozess abgeschlossen, erkaltet der produzierte Metallblock im Ofengefäß. Anschließend wird der Block entnommen und bis in den Millimeterbereich mechanisch zerkleinert.

Die zweite thermische Behandlung (Stufe 2) läuft kontinuierlich in einem Etagenofen ab. Ziel ist es, die mechanisch aufbereiteten, metallischen Fraktionen aus der metallischen, bzw. carbidischen Form vollständig in die höchste Oxidationsstufe zu überführen. Dies erfolgt durch die Zuführung des Eduktes von oben und von Luft über entsprechende Einspeiseöffnungen bei Behandlungstemperaturen von bis zu 900 °C in den einzelnen Etagen. Das sogenannte Röstgut verlässt unten den Apparat, wird in Containern gesammelt, mechanisch aufbereitet und dann der letzten thermischen Stufe zugeführt (Stufe 3).

Das Ziel der Stufe 3 ist die selektive Reduktion aller unerwünschten Metalle in eine Eisenmatrix, um somit eine Aufkonzentrierung von Tantal- und Nioboxid zu erreichen. Dieser Prozess läuft diskontinuierlich in einem Lichtbogenofen ab. Der Prozess wird derart gefahren, dass dem Prozess neben dem Röstgut eine bestimmte Menge an Kohlenstoff als Reduktionsmittel zugegeben wird. Diese Menge ist so bemessen, dass sämtliche unerwünschten, metallischen Komponenten in die Eisenmatrix überführt werden und die erwünschten Ta- und Nb-Oxide in ihrer oxidischen Form verbleiben. Die Wertstoffe Ta- und Nb-Oxid, die sich nun in der Schlacke befinden, werden nach der Metall-Schlacke-Trennung anschließend als sogenanntes Syncon der nächsten Produktionslinie zusammen mit Erzkonzentraten (Bild 2) als Rohstoff beigemischt und weiterverarbeitet.

4. Konzepterstellung und technische Umsetzung einer *neuartigen* Vorkonditionierung

Die Vorkonditionierung von Schlämmen in der Syncon-Produktion war bisher, wie oben erwähnt, auf eine kostenintensive externe Trocknung angewiesen. Um die Produktionskosten sowie die Durchlaufzeit zu reduzieren, wurde nach einer optimalen Lösung gesucht. In einem zielgerichteten Planungsprozess wurden im Team zunächst unterschiedliche verfahrenstechnische Konzepte betrachtet (Bild 5) und anschließend bewertet. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die Schlammaufbereitung gelegt. Das Bild 4 zeigt beispielhaft die häufig anzutreffende Konsistenz eines oft thixotropen Schlammes, welcher dem Lichtbogenofenprozess zugeführt werden muss. Bevor mit der anspruchsvollen Konzeptentwicklung begonnen werden konnte, wurden zunächst die zu erreichenden Ziele für eine neuartige Schlammbehandlung erarbeitet und festgelegt.

Diese sind im Einzelnen:

- störungsfreie Dosierung des vorkonditionierten Materials an der Mischanlage und der Mischung am Ofen,
- jeweils staubfreie Dosierung und
- Lagerfähigkeit.

Spezielle Vorgaben in Bezug auf das zu behandelnde Gut wurden zunächst nicht gemacht. Das Bild 5 zeigt das Ergebnis des entsprechenden verfahrenstechnischen Auswahlprozesses. Insgesamt wurden 5 Konzepte erarbeitet, die zum Teil auf sehr unterschiedlichen Technologien basieren.



Bild 4: Thixotroper Schlamm

Das **Konzept 1** stellt eine mechanische Trocknung der einzusetzenden Schlämme dar. Hier wird als verfahrenstechnischer Apparat eine Kammerfilterpresse betrachtet, welche als kostengünstige Lösung angesehen wird. Das Konzept sieht eine Dosierung mit Big-Bag und ein anschließendes Anmischen des Schlammes vor. Danach folgt die mechanische Trocknung. Um eine möglichst homogene Reststofffeuchte und auch Ta-Konzentrationsverteilung zu erhalten, wird danach noch ein zusätzlicher Schritt zur Mischung (Mischung 1) eingeplant. Die fertige Mischung wird anschließend einer Lagerung zugeführt. Danach folgt mit dem vorkonditionierten Schlamm die Erstellung der Ofenmischung in der Mischanlage und die Dosierung am Ofen.

Die Kerntechnologie in **Konzept 2a** bildet eine thermische Trocknung. Zusätzlich wird hier eine Abgasreinigung benötigt. Der dabei anfallende Staub kann entweder dem Edukt oder auch der nachfolgenden Mischung 1 zugeführt werden.

Das **Konzept 2b** beinhaltet als Ergänzung zu dem Konzept 2a die Möglichkeit der Gutrückführung. Diese soll dazu dienen, die Dosierbarkeit des Schlammes für die thermische Behandlung zu verbessern.

Im Gegensatz dazu steht das **Konzept 3**, welches die Technologie der Feuchtigkeitsbindung nutzt. Die Idee basiert dabei auf dem Verfahren *Katzenstreu*. Man fügt dabei dem Schlamm in einem Mischer einen Binder zu, welcher die Feuchtigkeit bindet und damit die Handhabung des Schlammes wesentlich verbessert.

Das letzte **Konzept 4** beinhaltet als Kerntechnologie einen Mischrockner, also das gemeinsame Mischen und Trocknen in einem Apparat.

Nach der Erarbeitung der unterschiedlichen Konzepte werden diese miteinander verglichen und bewertet. Eine derartige technische Bewertung (Tabelle 1) kann auf der Grundlage bestimmter technischer und kaufmännischer Kriterien vergleichend durchgeführt werden. Zur besseren Verständlichkeit wird zunächst für das betreffende Kriterium die optimale Zielrichtung dargestellt (Tabelle 1 in blauer Schrift markiert), anschließend wird für die vergleichende Bewertung eine Punktwertung festgelegt.

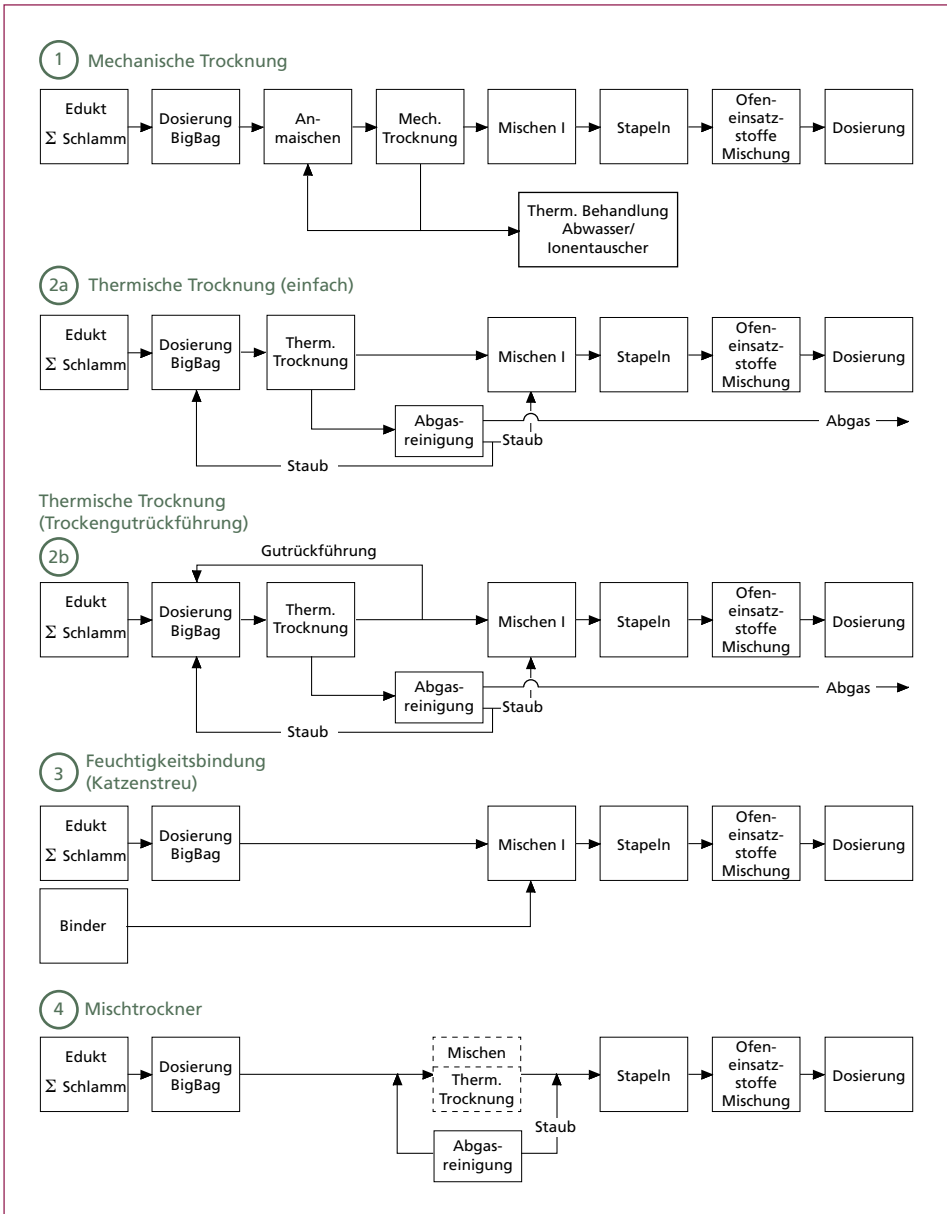


Bild 5: Unterschiedliche verfahrenstechnische Konzepte für die Vorkonditionierung von Schlämmen zur Verwendung im Syncon-Produktionsprozess

Besitzt das Kriterium für den Vergleich eine hohe Wichtigkeit, so wird eine hohe Punktzahl festgelegt. Umgekehrt verfährt man für niedrige Wichtigkeiten, die eine niedrige Punktzahl erhalten. Im Weiteren wird dann eine Abstufung der Punkte festgelegt, um eine gestufte Bewertung durchführen zu können. Eine wesentliche Spalte ist das sogenannte *K.O.-Kriterium*. Ergibt sich bei dem zu bewertenden Verfahren ein

Konflikt, so kann es passieren, dass das Verfahren aus der Bewertung herausgenommen wird. Besteht beispielsweise das Problem, dass am zu behandelnden Gut ab einer Guttemperatur von 60 °C die Qualität nicht mehr einer bestimmten Vorgabe entspricht, wird die entsprechende maximal zulässige Behandlungstemperatur vorgeschrieben. Das benutzte Verfahren muss diese spezielle Vorgabe einhalten. Ist das nicht der Fall, greift das K.O.-Kriterium und das Verfahrenskonzept wird aus der gesamten Bewertung ausgeschlossen. Diese Vorgehensweise ist besonders wichtig, um grobe Planungsfehler schon in der Anfangsphase zu vermeiden. Wie Tabelle 1 weiter zeigt, ergibt sich hier eine maximale Bewertung von 340 Punkten. Nachdem die Bewertungsmatrix erstellt ist, kann nun die vergleichende Bewertung erfolgen. Dabei erweist es sich als vorteilhaft, dass die Bewertung von mehreren fachkundigen und in das Projekt eingewiesenen

Tabelle 1: Vergleichende Bewertung der unterschiedlichen verfahrenstechnischen Konzepte

Verfahrenskonzept		Kriterien					1	2a	2b	3	4
		Kriterium erfüllt	Kriterium fast erfüllt	Kriterium bedingt erfüllt	Kriterium nicht erfüllt	K.O.-Kriterium	mech. Trocknung	therm. Trocknung (Einfach)	therm. Trocknung mit Gutrückführung	Feuchtigkeitsbindung	Mischtrockner
Dosierfähigkeit – Handhabung Einsatzstoffe	einfach	20	10	5	0	x	20	5	5	10	5
Dosierfähigkeit – Machbarkeit Einsatzstoffe	realisierbar	20	10	5	0	x	20	0	10	20	0
Dosierfähigkeit – Handhabung Produkt	einfach	20	10	5	0	x	20	10	10	10	10
Staubfreiheit – Prozess	niedrig	20	10	5	0	x	20	5	5	20	5
einstellbare Restfeuchte (staubfreies Produkt)	hoch	20	10	5	0	x	10	5	5	20	5
Flexibilität auf versch. Einsatzstoffe	hoch	20	10	5	0	x	20	10	10	20	10
Konsistenz Produkt	stückig	20	10	5	0	x	20	5	5	5	5
Reststoffe/Emissionen (Abwasser, Staub, Abgas, Abluft, Lärm)	gering	20	10	50	x	5	5	5	5	10	5
Investkosten	niedrig	20	10	5	0	x	5	5	5	20	5
Betriebsicherheit	hoch	20	10	5	0	x	20	10	10	20	10
Prozessrisiko – Akzeptanz	gering	20	10	5	0	x	20	10	10	10	10
Auswirkung auf nachfolgenden Ofenprozesse	gering	20	10	5	0	x	20	20	20	10	20
Homogenität des Produktes	hoch	15	8	4	0	x	20	20	20	20	20
Betriebskosten	niedrig	15	8	4	0	x	4	8	8	8	8
Robustheit, Einfachheit Prozess/Apparate	hoch	15	8	4	0	x	8	8	8	15	8
Realisierbarkeit Lean-Production	hoch	15	8	4	0	x	8	8	8	15	8
Restwärmenutzung	hoch	10	6	3	0	x	0	10	10	0	8
Energieeinsatz	niedrig	10	6	3	0	x	0	10	10	0	10
Automatisierungsgrad – geringe Mitarbeiterbindung	hoch	10	6	3	0	x	10	6	6	10	6
Prozesszeit	gering	10	6	3	0	x	6	6	6	10	6
Summe		340					256	166	176	253	164
Wertung							1	4	3	2	5

Personen durchgeführt wird. Ist das nicht der Fall, kann es bei der Bewertung schnell zu Fehlinterpretationen kommen. Dies führt im schlimmsten Fall zu Fehlentscheidungen bei der gesamten Verfahrensauswahl. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis einer tatsächlich ausgeführten Bewertung eines Teammitgliedes. Die gesamte Teamauswertung zeigte (hier nicht näher dargestellt) ein ähnliches Ergebnis. Darauf aufbauend wurden die Konzepte mechanische Trocknung und Feuchtigkeitsbindung näher betrachtet.

5. Apparateauswahl für die *neuartige* Vorkonditionierung

In der nächsten Planungsaufgabe wurde der optimale Apparat für das jeweilige Konzept ausgewählt. Wie bereits weiter oben angemerkt, wurde als Apparat für die mechanische Trocknung eine Kammerfilterpresse vorgesehen, wozu bereits Versuche in der Vergangenheit durchgeführt worden sind. Die Bewertung von vorliegenden Versuchsergebnissen zeigte sehr schnell, dass die Technik des Anmischens und der anschließenden Trocknung durch Filtrieren keine wesentliche Reduzierung der Restfeuchte im Feststoff erbrachte. Als wesentliches K.O.-Kriterium für den Apparat ergab sich der Aspekt, dass weiterhin eine Thixotropie bestand, die durch die mechanische Trocknung nicht verhindert werden konnte. Deshalb wurde das Konzept mit der Kammerfilterpresse verworfen.

Bei der Entwicklung des Konzeptes der Feuchtigkeitsbindung wurde ein vorhandener, alter Mischer (Bild 6), Baujahr 1972, getestet. Neben der intensiven Einmischung des Trockenstoffes in den Schlamm, ließ sich gleichzeitig auch eine Granulierung (Rollagglomeration) des Gemisches beobachten. Diese Technologie basiert auf einem



Bild 6: Versuchsapparat *alter* Eirich-Mischer Typ R7

batchweisen Betrieb, der nacheinander über die Stufen Befüllung, Mischung, Granulierung und Austragung abläuft. Bei der Granulation eines pulverförmigen Trockenstoffes als Gut spielt das Abrollen der Partikel für die Funktionalität eine entscheidende Rolle. Bei diesem Vorgang lagern sich die Einzelpartikel zu kugelförmigen Agglomeraten zusammen. Als Bindemechanismus zwischen den Einzelpartikeln treten, meist infolge von Flüssigkeitszugabe, sogenannte Flüssigkeitsbrücken auf. Es bilden sich dann feuchte Agglomerate aus, die sich im Apparat langsam verdichten und damit fester werden. Bei der Granulation von Schlamm ergeben sich andere Verhältnisse. Hier muss zusätzlich ein Trockenstoff zugemischt werden, der die Feuchtigkeit soweit reduziert, dass die bindende Wirkung der Flüssigkeitsbrücken entsteht und damit eine Granulation beginnt.

Zur Einstellung der Granulationsfeuchte im Schlamm wurde der Trockenstoff Branntkalk ausgewählt und zugemischt. Die Nutzung des Branntkalkes zur Feuchtigkeitsbildung hat einige entscheidende Vorteile:

- Branntkalk wird in der Mischung für die thermische Behandlung in Stufe 1 zur Einstellung der Schlackenviskosität benötigt,
- Branntkalk kann sowohl im Schlamm als Feuchtigkeitsbinder, als auch in feindispersen trockenen Pulvern und Stäuben als Bindemittel eingesetzt werden,
- Branntkalk entzieht unter Volumenvergrößerung und starker Wärmeentwicklung dem eingesetzten Schlamm das Wasser in Form von Kristallwasserbindung und ggf. Wasserverdampfung, dabei entsteht gelöschter Kalk, das Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$),
- durch eine gestufte Zugabe des Branntkalkes kann die erforderliche Feuchte zur Granulierung gesteuert werden,
- der eingesetzte feindisperse Branntkalk verteilt sich homogen, so dass für die spätere Reaktion im Lichtbogenofen eine optimale Verteilung im Edukt (hier Granulat) vorliegt,
- durch die Branntkalkreaktion mit Wasser binden die Granulate z.T. sehr hart ab, sind dadurch unempfindlich bei den Transport-, Lager-, und Dosiervorgängen und weisen kaum Abrieb bei den entsprechenden Vorgängen auf,
- die Wasserabbindefunktion läuft schnell ab, wodurch kurze Granulierzeiten erzielt werden können und
- grobe Fraktionen, wie z.B. Zyklonstaub, können, durch die Beimischung von Filterstäuben, granulierfähig gemacht werden, liegt kein Filterstaub vor, kann dies mit der Zugabe von Branntkalk erreicht werden.

Anzumerken ist, dass die Granulation sich nicht unmittelbar durch eine Onlinemessung überwachen lässt. Deshalb ist es besonders wichtig, erfahrenes Bedienpersonal einzusetzen, welches in der Lage ist, durch Kontrolle und Einstellung der wesentlichen Haupteinflussgrößen eine optimale Granulation mit hoher Qualität zu erzielen. Im Folgenden werden deshalb die wichtigsten Einflussgrößen bei der Prozessführung kurz erläutert. Im Einzelnen sind dies:

- die erforderliche Feuchte in der Mischung, um eine Granulation zu ermöglichen, einstellbar durch die Zugabemenge an Trockenstoff zum feuchten Schlamm,
- eine möglichst feine Korngrößenverteilung, wobei ein Erfahrungswert für das Partikelgrößenband von etwa $50\% < 100\ \mu\text{m}$ angenommen werden kann,
- Vermeidung von Überhitzungsphasen des Gutes beim Granulieren (Dampfbildung in den Granulaten kann zum Zerplatzen der fertiggestellten Granulate führen),
- vollständige Reaktion des Branntkalkes in der Mischtrommel des Mischers (Nachreaktionen, zum Beispiel beim Lagern, können ebenfalls zur Granulaterstörung führen),

- die optimale Geschwindigkeit des Wirblers und der Mischtrommel während der Granulation und die
- Binderart und Bindermenge.

Bei den ersten Vorversuchen wurde dem Schlamm so viel Branntkalk zugeben, dass es zu einer heftigen Verdampfungsreaktion im Mischer kam (siehe Bild 6 oben, Dampf-fahne aus Abluftstutzen). Nach einigen Versuchen war das richtige Mischungsverhältnis gefunden. Mit einer Granulierzzeit von etwa 30 min konnten dann feste, stabile und annähernd staubfreie Granulate (Bild 7) produziert werden.

Die Vorversuche haben sehr schnell aufgezeigt, dass eine Prozessführung mit Branntkalk zur Feuchtigkeitsbindung ein adäquates Konzept für die erforderliche Vorkonditionierung vieler Schlämme bildet. Nun musste noch die Fragestellung geklärt werden, wie ein optimaler Apparat zur Granulierung des Schlammes beschaffen sein muss. Deshalb wurde für die Projektierung ein Mischer ausgewählt, der insgesamt folgende wesentliche Vorteile besitzt:



Bild 7: Fertige Granulate

- eine ausgereifte und flexible Technologie,
- eine sehr lange Haltbarkeit der Baugruppen,
- einen geringen Verschleiß und damit geringe Instandhaltungsaufwendungen,
- die Granulation von Schlämmen mit Branntkalk zur Feuchtigkeitsbindung ist staubfrei möglich und
- bei der Herstellerfirma ist ein Technikum vorhanden, wodurch eine optimale und schnelle Auswahl des Apparates, der Prozessführung, der Prozessparameter (Misch- und Granulierzzeit, Geschwindigkeit des Wirblers der Mischtrommel, usw.) und der erforderlichen Produktionslogistik erfolgen kann.

Durch den Einsatz der Granulate in den hier betrachteten Prozessstufen entstehen allerdings auch gewisse Nachteile.

Mit den Granulaten wird die vorhandene Restfeuchte in Form von Wasser in den Lichtbogenofen mit eingetragen. Diese Feuchtigkeit kann bis zu 30 Ma.-% betragen. Für das Verdampfen des Wassers muss zusätzliche elektrische Energie aufgewendet werden. Diese aufzuwendende elektrische Energie lässt sich mit Hilfe einer vereinfachten Energiebilanz berechnen. Eine Überprüfung ergab für die angedachte Schlammjahresmenge zusätzliche Energiekosten in Höhe von etwa 26.000 EUR pro Jahr. Dies entspricht einer Erhöhung der Energiekosten pro Fertigungseinheit im unteren einstelligen Prozentbereich.



Bild 8:

Zerstörte Granulate nach Nachreaktionen durch bei der Granulierung nicht reagierten Branntkalk

Eventuell ergibt sich ein Gefährdungspotential durch zerplatzende, feuchte Granulate beim Dosieren in die Schmelze am Lichtbogenofen. Praktische Versuche am Lichtbogenofen haben sehr schnell aufgezeigt, dass diese Befürchtung jedoch wohl unbegründet ist.

Desweiteren kann es bei der Lagerung der Granulate in Big-Bags, zu einer Nachreaktionen mit noch nicht reagiertem Branntkalk kommen. Bei entsprechenden Auslegungsversuchen bei der Herstellerfirma zeigte sich teilweise dieser Effekt. Die Auswirkungen zeigt beispielhaft das Bild 8 in der Form, dass die Granulate zerstört werden.

Zur die Vermeidung dieses Effektes wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die je nach Ausgangslage, wie Eduktart, Konsistenz, usw. zur Anwendung kommen können:

- statt Branntkalk kommt Kalkhydrat (drastische Verringerung des Energieeintrages bei der Granulation) als Binder zum Einsatz,
- der Granulationsprozess kann verlängert werden, um die Reaktion der Wasserbindung vollständig abzuschließen oder
- Anwendung einer mehrstufigen Prozessführung: 1. Mischen von Reststoff und Kalk, 2. Entleeren des Mixers, 3. Auskühlen und Ausreagieren des Zwischenproduktes am Lagerplatz, 4. Einsatz des Zwischenproduktes wieder in den Mischer mit kurzer Mischzeit und anschließender Granulation des Gutes.

6. Technische Informationen zum ausgewählten Granulationsapparat und zur Anlage

Auf Grundlage der hier erläuterten Aspekte, wurde schließlich für die Vorkonditionierung ein Apparat mit folgenden technischen Daten gekauft:

- Eirich-Intensiv-Mischer, Typ RV23, mit Umrüstung auf *Heißausführung*,
- Nutzfüllung: 3.000 l,
- Wirbler mit etwa 132 kW,

- Bodenentleerung,
- festinstallierte Schrägstellung bei 20°,
- Abstreifer in der Mischkammer,
- Mantelbehälter drehbar, mit Reibradkühlung,
- max. Maschinentemperatur 90°C und
- variable Drehzahleinstellung des Wirblers und des Mantelbehälters.



Bild 9: Ausgewählter Mischer

Des Weiteren wurden folgende wesentliche Konstruktionsmerkmale installiert: Eduktzuführung über Big-Bags und Eintrag über den Mischerdeckel (Bild 10), Brüdenabzug über den Deckel, automatische Rezeptführung bei vorgegebener Eduktmasse, automatisch gestufte Dosierung von Kalk und Wasser, Kalksilo mit pneumatischer Förderung in den Mischer (im Bild 10 nicht dargestellt), Brüdentrockner zur Abscheidung des Wassergehaltes und von Staubpartikeln aus der Abluft, Rückführung des abgeschiedenen Wassers in den Prozess (die Anlage arbeitet abwasserfrei), entsprechende Messtechnik zur Prozessüberwachung, Waagen, Überwachung des Drehmomentes vom Wirbler zur Kontrolle der Granulierung im Mischbehälter.

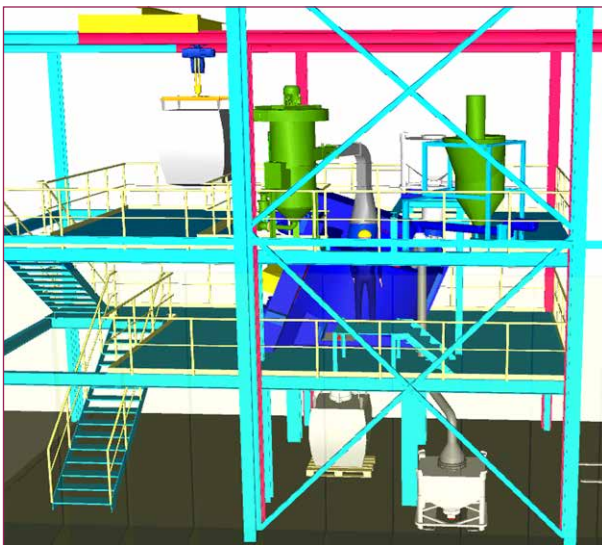


Bild 10:

Aufstellungsplanung für den Mischer

Nach der Montage der einzelnen Baugruppen und des Mixers konnte nach einer dreitägigen Inbetriebnahmephase der Mischer ohne größere Probleme in Betrieb genommen werden.

7. KIC-Projekt zur Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten des Granulationsapparates

Während der ersten Testphase der Granulation wurde im Rahmen des europäischen KIC-Programmes das Forschungsprojekt *OpTaRec* bewilligt. Die Projektpartner von der RWTH-Aachen, der TU-Clausthal, der BAM aus Berlin und der Montanuniversität Leoben haben sich unter Leitung des Industrievertreters der H.C. Starck Smelting GmbH & Co. KG dabei folgende wesentlichen Ziele gesteckt:

- Erweiterung des Einsatzbereiches des Mischers für möglichst viele Stoffströme in der bestehenden Sekundärrohstoffaufbereitung mit den o.g. Vorteilen,
- Erarbeitung der Grundlagen für die Granulierung von schwierig zu handhabenden Edukten,
- Up-Scale der Technik in andere Recyclingbereiche durch Erarbeitung entsprechender Grundlagen,
- Verbesserung der Zwischenproduktqualitäten, dadurch können wesentliche Energie-, Betriebs- und Hilfsstoffeinsparungen erzielt werden,
- Verbesserung der Primärausbeute in den folgenden Prozessstufen,
- Reduzierung der Fertigungskosten der Sekundärrohstoffaufbereitung und
- damit Standortsicherung des Recyclingbetriebes in Europa.



Bild 11:

Versuchsergebnisse bei der Herstellerfirma

In einem ersten Schritt erfolgten deshalb im Rahmen des Forschungsvorhabens Technikumsversuche bei der Herstellerfirma, um auch andere Edukte in Form von z.B. Filter- und Zyklonstäuben (Rückführungen aus dem Syncon-Prozess) und feindisperse Produktionsrückstände aus der Ta-Wertschöpfungskette zu granulieren. Die Versuche zeigten sehr schnell, dass es auch möglich ist, prozessinterne und prozesseexterne Edukte problemlos zu granulieren. So zeigt das Bild 11, die Ergebnisse der Granulation von unterschiedlichen Edukten. Bei den Versuchen kristallisiert sich ein weiterer

entscheidender Vorteil heraus. Grundsätzlich kann beim Einsatz von trockenen Edukten Wasser als Binder eingesetzt werden, wobei nicht unmittelbar auch Branntkalk zugemischt werden muss. Dies ist umso wichtiger, weil zum Beispiel eine Zumischung von Branntkalk in der thermischen Behandlungsstufe 3 nicht möglich ist. Dabei ergeben sich, im Gegensatz zur Schlammgranulation, Restfeuchten bis maximal 12 Ma.-%. Die Nutzung von Wasser als Binder hat natürlich die Vorteile, dass es Kostengünstig ist, Kondensate eingesetzt werden können und damit weiterhin am Standort abwasserfrei gearbeitet werden kann, sowie ein einfaches und sicheres Handling ermöglicht wird.

Eine wesentliche neue Idee ist, die hochkonzentrierten, feindispersen, prozesseextern anfallenden Reststoffe durch die Konditionierung optimaler in die Mischung der Stufe 1 einzusetzen. Durch die hohen Tantalkonzentrationen werden nur geringe Massen pro Chargenmischung eingesetzt. Daraus ergibt sich die Schwierigkeit, diese geringe Masse auf die große Gesamtmasse homogen zu verteilen. Da die Mischungszusammenstellung nach vorgegebenem Rezept verfahrenstechnisch nur unzureichend homogenisiert und damit der anschließende Ofenprozess nicht immer optimal gefahren werden kann, ist der Einsatz des Mischer auch für die Granulation der oben genannten unterschiedlichen Sekundärrohstoffe zu testen. Damit kann eine Grundmischung mit einer standardisierten Ta-Konzentration erstellt werden, welche dann granuliert wird. Daraus ergeben sich folgende Vorteile:

- Verbesserung der Homogenität der gesamten Ofenmischung in Bezug auf eine gleichmäßige Verteilung der Ta-Konzentration,
- Reduzierung der personal- und zeitintensiven Handzugaben an der Mischungsanlage,
- Vermeidung von Wiegeungenauigkeiten durch den Wegfall kleiner Teilmengen (zweistelliger Kilogramm-Bereich),
- Reduzierung des Staubaustrages beim Dosieren am Lichtbogenofen,
- Verbesserte Prozessführung durch Reduzierung der Verstaubungsverluste,
- Qualitätsverbesserungen, Reduzierung von Schlackerückführungen und schließlich auch Energieeinsparungen und
- Steigerung der Primärausbeute des betreffenden Prozessschrittes.

Erste Betriebsversuche zu den unterschiedlichen Granulationen wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Es konnten stabile Granulate erzeugt und im Lichtbogen erfolgreich eingesetzt werden. Eine entsprechende Auswertung der o.g. Vorteile steht derzeit noch aus (Langzeitwirkung).

8. Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass mit einer optimalen Apparateauswahl die Flexibilität einer Recyclingproduktion wesentlich gesteigert werden kann. Der hier gewählte Granulationsapparat besitzt dabei die wesentlichen Vorteile, Schlämme und Filterstäube

zu granulieren und diese anschließend staubfrei dem thermischen Behandlungssystem zuzuführen. Außerdem ergibt sich ein erhebliches Potential zur Energieeinsparung und zur Betriebs- bzw. Hilfsmittelreduktion. Derzeit ist das gesamte Potential des eingesetzten Mischers noch nicht ausgeschöpft. Mit dem derzeit laufenden Forschungsprojekt im Rahmen des KIC-Programmes können nun auch mit Hilfe der universitären Unterstützung bestimmte Grundlagen ermittelt und damit zusätzliches Verbesserungspotential aufgedeckt und genutzt werden. So wird bisher das Potential für die thermische Behandlungsstufe 1 durch den Einsatz des Sekundärrohstoffs in Form von Schlamm sowie Zyklon- und Filterstäuben betrachtet und betrieblich genutzt. In Zukunft wird das Augenmerk auch auf die Nutzung des Mischers für bestimmte Sekundärrohstoffe, die der Stufe 2 und 3 zugeführt werden, gelegt. Auch hier bestehen erhebliche Optimierungsmöglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Staubreduzierung, die Verbesserung der Rezeptführung und damit der Verbesserung der Qualität der Zwischenprodukte.

Insgesamt zeigt sich, dass das Recycling von Refraktärmetallen ein komplexes Geschäftsmodell mit großen Herausforderungen, aber auch entsprechenden Möglichkeiten darstellt. Insbesondere ist es unablässig, eine gewisse Unabhängigkeit vom Angebot an Primärrohstoffen zu erreichen. Dies ist aber nur möglich, wenn die Wertstoffe im Stoffkreislauf verbleiben.

9. Literatur

- [1] Gille, G. et al.: Die Refraktärmetalle Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän und Rhemium. In: Dittmeyer, R. et al. (Hrsg.): Winnacher/Küchler, Chemische Technik, Bd. 6, Metalle: S. 55 – 88; Weinheim, Wiley – VCH Vlg., 2006
- [2] Gille, G.; Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 5. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2012, S. 537-560
- [3] Gille, G.; Meier, A.: Refractory Metals – Materials for Key Technologies and High Tech Applications. World of Metallurgy – Erzmetall 64, 2011, No. 3: 123-133
- [4] Kiefer, R.; Jangg, G.; Ettmayer, P.: Sondermetalle.- Wien, New York, Springer Verlag, 1971
- [5] Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Hardheim: Prospekt
- [6] Schulenburg, F.; Rossel, H.; Bartmann, U.: Tantalrecycling. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 10. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2017, S. 137-153

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel • Elisabeth Thomé-Kozmiensky • Daniel Goldmann (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 11

ISBN 978-3-944310-40-4 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2018

Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.

Erfassung und Layout: Claudia Naumann-Deppe, Janin Burbott-Seidel, Sandra Peters,
Ginette Teske, Cordula Müller, Gabi Spiegel

Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk- sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.