

Energieeffiziente Wertstoffgewinnung mit dem ATZ-Eisenbadreaktor

Mario Mocker und Ingrid Löh

| | | |
|----|--------------------------------|-----|
| 1. | Verfahrensprinzip | 122 |
| 2. | Theoretische Vorarbeiten | 124 |
| 3. | Großtechnische Erprobung | 127 |
| 4. | Fazit und Ausblick | 129 |
| 5. | Literatur..... | 130 |

Die Schonung natürlicher Rohstoffvorräte sowie die Steigerung ihrer Nutzungseffizienz gehört zu den wichtigsten Themen der Zukunft. Die derzeitige Art und Weise, aber vor allem der Umfang der Ressourcennutzung sind selbst in den so genannten hochentwickelten Industrienationen noch weit von dem Ziel der Nachhaltigkeit entfernt.

Bis vor kurzem standen vor allem die Energierohstoffe im Fokus der öffentlichen Wahrnehmung. Die – von der Wirtschaftskrise nur kurz unterbrochenen – Preissteigerungen der letzten Jahre zeigen nun auch mögliche Knappheiten bei Technologiemetallen und Industriemineralien auf. Diese Entwicklung wird durch das rasante Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstum in den Schwellenländern forciert.

Deutschland ist als an Technologierohstoffen armes Land wie viele andere europäische Industrienationen besonders von dieser globalen Entwicklung betroffen. So liegen die Importanteile für Mineralöl und Erdgas bei 97 Prozent bzw. 84 Prozent, während Metallrohstoffe sogar zu 100 Prozent eingeführt werden müssen [10]. Um die sichere Rohstoffversorgung zu gewährleisten, wurden sowohl auf nationaler als auch auf europäischer Ebene Handlungsstrategien erarbeitet [4, 3]. Neben der Sicherung heimischer Rohstoffvorkommen und einer zielgerichteten Außenpolitik im Umgang mit Lieferländern sollen Ressourceneffizienz, Recycling, Substitution und der Einsatz erneuerbarer Rohstoffe gefördert werden.

Besonders beim Recycling lässt sich auf frühere Entwicklungen aufbauen, die zur Wertstoffrückgewinnung aus Aschen, Schlacken und ähnlichen Nebenprodukten oder Abfällen vorgeschlagen wurden. Derartige Verfahren, die sich in Zeiten billiger Rohstoffe und kostengünstiger Entsorgungswege nicht wirtschaftlich darstellten, erleben derzeit eine Renaissance. In einem Vorhaben der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wurden beispielsweise aus Schlacken der Edeltahlerzeugung über Schmelzebehandlung im Lichtbogenofen mehr als 97 Prozent des in der Schlacke enthaltenen Chroms wieder gewonnen [1]. Dieser Prozess beruht auf dem RedMelt-Verfahren, das ursprünglich zur Behandlung von MVA-Rückständen entwickelt wurde [5].

Im Kupferbadreaktor, der ursprünglich zur Behandlung von Schredderrückständen entwickelt wurde, werden Reststoffe unter reduzierenden Bedingungen in einem Kupferbad geschmolzen, um Schwermetalle (vor allem Kupfer und Nickel, aber auch Edelmetalle wie Silber und Gold) im Metallbad und flüchtige Metalle (z.B. Zink, Blei) im Filterstaub anzureichern [12].

Auch am ATZ Entwicklungszentrum wurde ab Mitte der 1990er Jahre die Wertstoffrückgewinnung in reduzierenden Schmelzen weiterentwickelt. In einem Eisenbadreaktor können wertvolle Rohstoffe wie Chrom, Nickel, Mangan, Vanadium sowie Edelmetalle und Phosphor aus zahlreichen sekundären Quellen, wie metallurgischen Rückständen, Verbrennungaschen oder Abfällen der Abwasserbehandlung und Lebensmittelproduktion, wiedergewonnen werden. Die Vorteile gegenüber ähnlichen Verfahrensprinzipien liegen zum einen in der sehr effizienten Energieausnutzung über die in das Behandlungsgefäß integrierte Heißwindnachverbrennung und zum anderen in der Chargierung über Bodendüsen direkt ins schmelzflüssige Metall, wodurch schädliche organische Substanzen sofort zerstört werden und nicht ins Abgas gelangen können. Derzeit werden die theoretischen Grundlagen des Eisenbadreaktors, der auf einem Versuchsgelände in der Neuen Maxhütte Stahlwerke GmbH bis zum Jahr 2002 auch großtechnisch erprobt wurde, mit modernen thermodynamischen Berechnungsprogrammen überprüft und die Ergebnisse experimentell verifiziert.

1. Verfahrensprinzip

Das Behandlungsgefäß des Eisenbadreaktors bildet ein bodenblasender, so genannter OBM-Konverter, wie er zur Herstellung von Oxygenstahl verwendet wird. Beim OBM-Verfahren werden alle Gase und Schüttgüter durch Düsen im Boden des Konvertergefäßes in das Eisenbad eingeblasen. Diese Technik bietet den Vorteil, dass die Feststoffe ohne Umweg durch eine Gasphase direkt in ein 1.500 °C heißes Metallbad gelangen. Hier erfolgt eine sofortige Zerlegung aller enthaltenen organischen Verbindungen. Ein Austrag organischer Schadstoffe ins Abgas oder die Umgebung der Chargieröffnung findet bei dieser Art der Einbringung nicht statt.

Für die Wertstoffrückgewinnung ist das besondere Reaktionsverhalten des Eisenbades von zentraler Bedeutung. Abhängig von der Menge des im Metall gelösten Kohlenstoffs kann sich das Bad gegenüber ein und demselben Stoff sowohl stark reduzierend als auch stark oxidierend verhalten. Bei der konventionellen Stahlherstellung werden die unerwünschten Begleitelemente des Roheisens, wie Kohlenstoff, Silizium, Phosphor aber auch Mangan und Chrom durch Einbringen von Sauerstoff aus der Schmelze entfernt, um dann als Oxide in die Schlacke überzugehen. Bei der hier gewählten Prozessführung in einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad werden die Reaktionswege dieser metallurgischen Reaktionen umgekehrt. Durch Einblasen von Kohle werden die Oxide aus den ebenfalls durch den Konverterboden eingeblasenen oder zuvor schmelzflüssig aufgegebenen Stofffraktionen carbothermisch reduziert und vom Eisenbad aufgenommen. So werden Elemente wie Phosphor, Eisen, Nickel, Vanadium von einem kohlenstoffhaltigen Eisenbad praktisch vollständig aus ihren Verbindungen ins Metallbad überführt. Hieraus ergibt sich, dass bei steigendem Kohlenstoffgehalt der zu verwertenden Stofffraktionen die zur Reduktion erforderliche Kohlenmenge geringer wird, das heißt, der Kohlenstoffgehalt von Abfallfraktionen stellt bei der Verwertung im Eisenbadreaktor einen willkommenen Rohstoff dar.

Während die meisten Schwermetalle aber auch Edelmetalle im Eisenbad verbleiben, um durch eine anschließende Scheideanlage in die einzelnen Metallfraktionen getrennt zu werden, reichern sich leicht flüchtige Metalle wie Zink und Blei als Oxide im Flugstaub an. Die flüchtigen Substanzen können gegebenenfalls über eine Kreislaufführung aufkonzentriert und anschließend weiterverwertet werden.

Ein mit Elementen wie Chrom, Nickel oder Vanadium angereichertes Eisenbad kann als Vormaterial zur Produktion hochlegierter Stähle vermarktet werden. Sollen Bunt- und Edelmetalle wie Kupfer, Silber oder Gold zurückgewonnen werden, z.B. beim Einsatz von

Leiterplatten oder Galvanikschlamm als Zuschlagstoff, muss hier speziell am Ende der Verwertungssequenz das Eisenbad durch Einblasen von Sauerstoff vollständig verschlackt werden. Es verbleibt eine eisenlose Legierung, die anschließend über eine Scheideanlage in die einzelnen Metallfraktionen separiert werden kann.

Oxide von Silizium, Calcium und Aluminium lassen sich im Eisenbad praktisch nicht reduzieren und bilden bei diesem Prozess die Schlacke. Aufgrund der dann entfernten Schwermetalloxide bieten sich für diesen Stoffstrom vor allem baustoffliche Verwertungsmöglichkeiten an. Nach dem Abziehen dieser Schlacke lässt sich weiterhin der zunächst ins Eisenbad überführte Phosphor selektiv reoxidieren und in einer ebenfalls schwermetallarmen Schlacke aufkonzentrieren, die als Dünger verwendet werden kann.

Bei den beschriebenen Reduktionsreaktionen handelt es sich ausnahmslos um endotherme Reaktionen. Zusätzlich zu der Energie, die das Aufheizen und Schmelzen der Reststoffe beim Einblasen in das Metallbad erfordert, muss also die Energie zur Reduktion der Oxide bereitgestellt werden. Als Energieträger und Reduktionsmittel fungiert Kohlenstoff, wobei die Verbrennung von Kohlenstoff in zwei Teilschritten erfolgt. Der Reaktion von C zu CO folgt die Weiteroxidation zu CO_2 , die so genannte Nachverbrennung. In metallurgischen Prozessen erfolgt der Umsatz in der Regel nur bis zum CO. Die Nachverbrennungsenergie, welche den größeren Anteil der gesamten Verbrennungsenergie darstellt, bleibt häufig ungenutzt, beispielsweise wenn Konverterabgase abgefackelt werden.

An diesem bisherigen Manko setzt eine Nachverbrennungstechnik des ATZ Entwicklungszentrums an, bei der es sich um den Kernprozess des Eisenbadverfahrens handelt. Mit Hilfe eines Heißluftstrahls werden die brennbaren Anteile der Prozessgase (CO und H_2) noch im Gasraum des Konvertergefäßes nachverbrannt, wobei gleichzeitig die frei werdende Energie fast vollständig auf das Eisenbad rückübertragen wird. Mit der Heißlufttechnik des ATZ Entwicklungszentrums werden Nachverbrennungsgrade von 60 Prozent bis 70 Prozent bei einem gleichzeitigen Wärmeübertrag von über 90 Prozent erreicht [6].

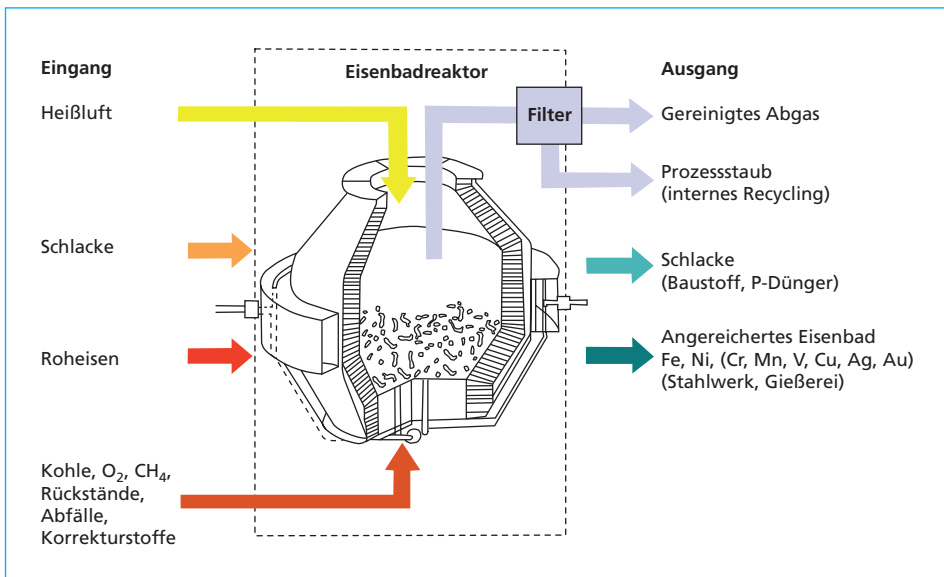


Bild 1: Stofffluss der Verwertung wertstoffhaltiger Rückstände im Eisenbadreaktor

Der Stofffluss des Verfahrens ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Auf der Eintragsseite in den Konverter sind das Eisenbad, eine (gegebenenfalls bereits aufgebaute) Schlacke sowie die einzublasenden Feststoffe und Gase dargestellt. Als Feststoffe können zum Beispiel metallhaltige Schlacken und Stäube aus der Stahlproduktion oder phosphorhaltige Abfälle (Tiermehl, Klärschlamm oder Schlammaschen), Kohle oder alternative Kohlenstoffträger und ggf. Korrekturstoffe für die Schlacke aufgegeben werden. Auf der Austragsseite stehen das mit den reduzierten Metallen angereicherte Metallbad, die Schlacke, von der die nicht reduzierbaren Oxide wie z.B. Phosphor aufgenommen werden, die gereinigten Abgase sowie der bei der Abgasreinigung anfallende Sekundärstaub. Der Sekundärstaub lässt sich als Reststoff wieder im Metallbad einsetzen. Durch diese Vorgehensweise können insbesondere die ZnO- und PbO-Gehalte im Sekundärstaub soweit aufkonzentriert werden, dass sich dieser in Verfahren der Nichteisenmetallurgie verwerten lässt.

Bei der so beschriebenen Prozessführung ist es erforderlich, das Metallbad nach Abziehen des Schlackeprodukts zur Behandlung weiterer Reststoffmengen wieder aufzukohlen. Dies ist durch das Einblasen von Feinkohle problemlos möglich.

2. Theoretische Vorarbeiten

Im Rahmen diverser Forschungsvorhaben wurden zahlreiche potenzielle Einsatzstoffe im Hinblick auf ihre Eignung für den Eisenbadreaktor untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf kohlenstoffhaltigen Abfallfraktionen, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung neben den Wertstoffgehalten gleichzeitig einen Teilbetrag der benötigten Prozessenergie liefern können. Im Einzelnen wurden insgesamt 42 Abfallstoffe aus der Eisen- und Stahlerzeugung, Metallver- und -bearbeitung, diverse Rückstände aus der Siedlungsabfall-, Sonderabfall-, Kohle- und Schwerölverbrennung sowie Klärschlämme, Tier- und Blutmehle, Schredderleichtfraktion und Leiterplattenschrott einer detaillierten Betrachtung unterzogen (Tabelle 1). Für die untersuchten Stoffe wurden zunächst die in Bayern und Deutschland jährlich anfallenden Mengen und, soweit öffentlich bekannt, die Entsorgungskosten recherchiert. Für die verfahrensspezifische Bewertung wurde eine vollständige Elementaranalyse zusammengestellt und die Verteilung der Inhaltsstoffe auf folgende vier Stoffstrompfade errechnet:

- Metallbad,
- Schlacke,
- Prozessstaub,
- Prozessgas.

Für diese Berechnungen wurde ein umfangreiches Programmpaket genutzt, das im Verlauf der Verfahrensentwicklung am ATZ Entwicklungszentrum erstellt und kontinuierlich erweitert wurde. Neben allgemeinen Daten, wie Anfangs- und Endtemperaturen, eingebrachten Stoffmengen sowie Kennziffern des Eisenbadreaktors fanden umfangreiche thermodynamische Daten Eingang in die Berechnungen. Insbesondere wurden sämtliche Enthalpien zum Aufheizen der Einsatzstoffe und der beteiligten Redoxreaktionen temperaturabhängig berechnet. Mit diesem Datensatz wurde der exakte Wärmebedarf für den stofflichen Umsatz der eingebrachten Abfälle sowie die zugehörige Massenbilanz per Iteration berechnet.

Neben den exakten Stoff- und Wärmebilanzen wurden auch Wirtschaftlichkeitsberechnungen vorgenommen, in denen neben den Energiekosten die Kapital-, Anlagen-, Personal-, Instandhaltungs-, Feuerfest- und Logistikkosten sowie die Kosten für die Stoffvorbereitung einschließlich der gegebenenfalls erforderlichen Trocknung berücksichtigt sind.

Tabelle 1: Zur Verwertung im Eisenbadreaktor untersuchte Abfallfraktionen

| | |
|--|---|
| <p>Abfälle aus der Eisen- und Stahlgewinnung</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gichtgasschlamm • Gichtgasstaub • Konverterstaub, grob • Konverterstaub, fein • E-Ofenstaub, Normalstahl • E-Ofenstaub, Rostfrei • Bandstaub, Sinteranlage • Raumstaub, Sinteranlage • Gießhallenstaub • Hallenstaub, Stahlwerk • Walzenzunder, ölfrei • Walzenzunder, ölhaltig | <p>Abfälle aus Verbrennungsprozessen</p> <ul style="list-style-type: none"> • Schlacke, MVA • Flugasche, MVA • Schlacke, SMVA • Flugasche, SMVA • Kesselasche Steinkohlefeuerung • Flugasche Steinkohlefeuerung • Kesselasche Braunkohlefeuerung • Flugasche Braunkohlefeuerung • Flugasche aus der Schwerölfеuerung • Schwerölrückstand, Ni-/V-haltig |
| <p>Abfälle aus der Metallver- und -bearbeitung</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gießereialtsand • Schleifschlamm • Strahlmittel, Fe-Silikat • Strahlmittel, Al-Silikat • Galvanikschlamm, Cr-haltig • Galvanikschlamm, Ni-haltig • Galvanikschlamm, Cu-haltig • Galvanikschlamm, Zn-haltig | <p>sonstige Abfälle</p> <ul style="list-style-type: none"> • Behandlungsrückstand ARA • Filterkuchen aus der Beizsäure-Entsorgung • Sonderklärschlamm • kommunaler Klärschlamm • Tiermehl • Blutmehl • Schredderleichtfraktion • Leiterplattenschrott • Altbatterien (Zn-Kohle-Rundzelle) • Altbatterien (Alkali-Mn-Rundzelle) • Rotschlamm • Schlammteichinhalte NMH, gemittelt |

Die Einsatzstoffe lassen sich hinsichtlich ihrer Verwertbarkeit in drei Kategorien klassifizieren:

- Abfälle, bei denen die Rückgewinnung von Metallen einschließlich Eisen im Vordergrund steht. Wertstoff ist hier eine Eisenlegierung, deren Wert aber in erster Linie durch die hohen Beiträge von Metallen wie Mn, Cr, Ni und V bestimmt wird. Aus Gründen der Verwertbarkeit dieser Legierung zur Eisen- und Stahlerzeugung dürfen hier keine hohen Gehalte an P und S vorliegen. Bei der Gruppierung der Abfälle zur Verwertung im Eisenbadreaktor ist auf die entsprechenden Gehalte in den Ausgangsmaterialien zu achten. Abfälle dieser Stoffklasse dürfen zusätzlich keine hohen Gehalte an Kupfer aufweisen.
- Abfälle, bei denen die Rückgewinnung von Bunt- und Edelmetallen im Vordergrund steht. Hier ist der Prozess so zu führen, dass sich durch die fortgesetzte Verwertung entsprechender Abfälle ausreichende Gehalte vor allem an Cu, Ag und Au im Eisenbad aufbauen. Am Ende einer Verwertungssequenz ist das Eisenbad durch Einblasen von Sauerstoff vollständig zu verschlacken. Der verbleibende eisenlose Regulus wird dann abgestochen und zur Trennung in eine Scheideanstalt abgegeben. Aufgrund der hohen Gutschriften für die zurückgewonnenen Metalle ist selbst bei geringen Mengen eine wirtschaftliche Verfahrensführung möglich.

- Abfälle, die aufgrund gesetzlicher Rahmenbedingungen nicht deponiert werden dürfen. In diesem Fall wären vergleichende Wirtschaftlichkeitsberechnungen mit alternativen thermischen Behandlungsverfahren durchzuführen, die aufgrund der umfassenden Wertstoffrückgewinnung im Eisenbadreaktor zu Gunsten des schmelzmetallurgischen Verfahrens ausfallen könnten.

Unter die dritte Gruppe fallen auch phosphorhaltige Abfälle wie Klärschlamm und Tiermehl [8]. Diese bestehen zum einen aus brennbaren Bestandteilen, die einen erheblichen Anteil erreichen können, und zum anderen aus vergleichsweise inerten mineralischen Stoffen. Daneben sind im Klärschlamm organische und anorganische Schadstoffe enthalten. Bei der Verwertung im Eisenbadreaktor kommt es aufgrund des in diesen Abfällen vorhandenen Kohlenstoffanteils zu einem erheblichen Energieüberschuss, so dass die Reduktionsreaktionen von Phosphor und Schwermetallen ohne weitere Kohlezugabe ablaufen können. Gleichzeitig werden schädliche organische Substanzen wie Antibiotika, Hormone oder Krankheitserreger zuverlässig zerstört.

Anschließend werden nach dem teilweisen Abziehen einer inerten Zwischenschlacke durch Einblasen von Sauerstoff zunächst der Kohlenstoff und dann der Phosphor wieder oxidiert. Das Phosphoroxid reagiert mit Calciumoxid und bildet pflanzenverfügbares Calciumphosphat, das wiederum in der Schlacke angereichert wird. Es entsteht so ein dem Thomasmehl ähnlicher Dünger. Die flüchtigen Zink- und Bleioxide wiederum gehen in das Abgas über und können durch Anreicherung im Flugstaub gegebenenfalls zurückgewonnen werden. Bei dieser Entphosphorung handelt es sich um einen Standardprozessschritt des klassischen Konverterverfahrens zur Stahlherstellung. In einem bodenblasenden Konverter lässt sich die Entphosphorung durch das Einblasen von Feinkalk mit Sauerstoff begünstigen [7]. Grundsätzlich ist die Phosphorentfernung aus einem Stahlbad nur dann möglich, wenn die Schlacke einen gewissen Gehalt an Eisenoxid enthält, was dem angestrebten Einsatzzweck des Schlackeprodukts als mineralischer Dünger prinzipiell nicht entgegen steht [9]. Es ist bekannt, dass bei der Standardentphosphorung auch andere Begleitelemente aus dem Stahlbad entfernt werden. Allerdings ist dieser Effekt erst dann besonders ausgeprägt, wenn – im Hinblick auf das erzeugte Stahlprodukt – niedrigste Phosphorgehalte im Metallbad eingestellt werden müssen. Dies ist bei dem vorgeschlagenen Verfahren nicht erforderlich, da das Zielprodukt nicht das Eisenbad sondern die darauf befindliche phosphorhaltige Schlacke ist. Eventuell mitverschlackte Schwermetallkomponenten lassen sich kurz vor dem Abziehen des Schlackenproduktes durch den Einsatz von Ferrosilizium und/oder Aluminium in einem Feinungsschritt entfernen. In wie weit bei dem vorgeschlagenen Verfahren mit einer Rückphosphorung des Metallbades gerechnet werden muss, ist allerdings noch nicht ausreichend bekannt.

Speziell im Hinblick auf den Einsatz des rückgewonnenen Phosphats als Düngemittel bietet das Verfahren gegenüber anderen thermischen Verfahren den Vorteil, dass sich durch eine geeignete Einstellung der Schlackenzusammensetzung eine Einbindung des Phosphatanteils als Apatit weitgehend vermeiden lässt. Diese Phosphatform ist für Pflanzen nicht verfügbar und müsste deshalb vor der Nutzung als Düngemittel in einem weiteren Prozessschritt aufgeschlossen werden. Mit einem schmelzmetallurgischen Aufschluss können aus den phosphathaltigen Abfällen wertvolle Düngemittel für die Landwirtschaft erzeugt werden.

Das Verfahren ist prinzipiell auch zur Behandlung von Aschen aus der Klärschlammverbrennung geeignet, wobei noch zusätzliche Energie in Form von Kohle oder kohlenstoffhaltiger Abfälle bereitgestellt werden müsste. Außerdem sind für einen wirtschaftlichen Betrieb verhältnismäßig große Abfallmengen von 50.000 bis 100.000 Tonnen pro Jahr notwendig. Beim alleinigen Einsatz von Klärschlamm eignet sich der Eisenbadreaktor also vor allem

in Ballungsräumen oder zur zentralen Klärschlamm Entsorgung größerer Gebiete. Vergleichende ökologische Betrachtungen mit dezentralen Klärschlamm Entsorgungsverfahren unter Einbeziehung der Transportwege befinden sich in Bearbeitung.

3. Großtechnische Erprobung

Die Erprobung des Verfahrens erfolgte in einer großtechnischen Versuchsanlage des ATZ Entwicklungszentrums, die in die Werksinfrastruktur der Neuen Maxhütte Stahlwerke GmbH eingebunden war. Nach umfangreichen Vorversuchen mit feststehenden Behandlungsaggregaten wurde dort im Jahr 1998 ein Versuchskonverter mit einem Fassungsvermögen von zehn Tonnen flüssigem Roheisen in Betrieb genommen. Kernaggregat der Versuchsanlage war ein drehbarer OBM-Konverter mit allen Einrichtungen zum Einblasen von Gasen und Schüttgütern durch den Konverterboden. Ferner verfügte der Konverter über eine Ausrüstung zum Betrieb einer Nachverbrennung mit Heißluft. Die Konvertergase wurden in einer dreiteiligen Anlage mit Wasser gekühlt, in einem Elektrofilter entstaubt und über eine Fackel mit Erdgasstützflamme ins Freie entlassen. Zur exakten Bilanzierung der im Konverter ablaufenden Prozesse verfügte die Anlage über eine Vielzahl von Messsonden zur Erfassung von Drücken, Temperaturen, Durchflüssen und Massen. Zur Analyse der Prozessgase ragten spezielle Absaugsonden in den Kühlkamin. Sämtliche Messwerte sowie zusätzlich erfasste Massen, Stoffanalysen und Beobachtungen wurden in einer übergreifenden Datenbank abgelegt und standen sowohl zur SPS-Prozesssteuerung als auch zur Auswertung und Bilanzierung zur Verfügung.

Der Konverter wies eine Hutgeometrie mit nach hinten versetzter Öffnung auf. Hierdurch war die maximale Ausnutzung des zur Verfügung stehenden Arbeitsvolumens gewährleistet. Die Fläche der Öffnung wurde möglichst klein dimensioniert, um Strahlungsverluste zu minimieren. Zur Bestimmung des Prozessgewichtes war der Konverter einseitig auf einer Wägezelle gelagert.

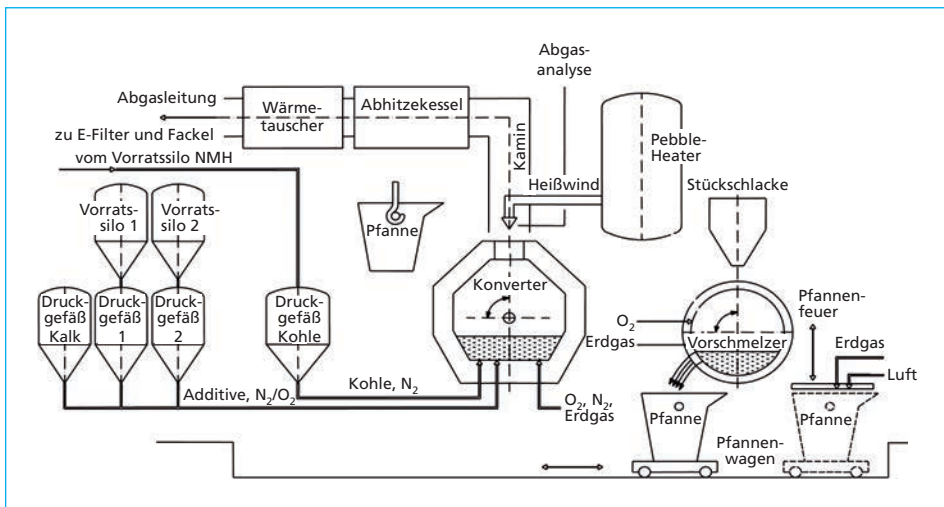


Bild 2: Schematische Übersicht der Versuchsanlage

Im Konverterboden befanden sich sieben Bodendüsen, wovon vier ausschließlich zum Einblasen von Sauerstoff dienten (wahlweise umschaltbar auf Stickstoff). Über die anderen drei Düsen ließen sich Schüttgüter einblasen. Um eine Drehung des Konverters gewährleisten zu können, erfolgte die Zuführung aller Versorgungsmedien über speziell konstruierte Drehgelenke. Zum Einblasen von Feststoffen standen zwei getrennte Einblaslinien zur Verfügung. Eine Linie wurde aus einem einzelnen Druckgefäß beaufschlagt und diente der Versorgung mit Feinkohle. Als Fördergas wurde hier ausschließlich Stickstoff verwendet. Über die zweite Linie ließen sich Schüttgüter durch Koinjektion aus drei Druckgefäßen in das Metallbad einbringen. Hier standen als Fördergase wahlweise Stickstoff oder Sauerstoff zur Verfügung. Jede der drei Bodendüsen ließ sich beliebig aus einer der beiden Einblaslinien versorgen. Zur Umschaltung befanden sich entsprechende Ventile unter dem Konverterboden. Bild 2 zeigt eine schematische Übersicht der Versuchsanlage, Fotografien der Anlage sind in Bild 3 wiedergegeben.



Bild 3: ATZ-Eisenbadreaktor mit Drehkonverter (links) sowie beim Einfüllen von Roheisen (rechts)

Neben chromhaltigen Schlacken aus der Edelstahlproduktion, die separat aufgeschmolzen und in flüssiger Form chargiert wurden, kamen in der Versuchsanlage die folgenden Stäube und Schlämme aus der Stahlindustrie zum Einsatz:

- Flugasche aus Schwerölfeuerung,
- Gichtstaub,
- Gichtschlamm,
- E-Ofenstaub,
- Gießhallenstaub,
- Sinterbandstaub,
- Walzenzunder.

Die Materialien wurden in fester Form durch die Bodendüsen eingeblasen und im Eisenbadreaktor aufgeschmolzen.

Von wesentlicher Bedeutung waren die aus den experimentellen Ergebnissen abgeleiteten Stoff- und Wärmebilanzen. Die relevanten wärmetechnischen Kennwerte sind der Nachverbrennungsgrad (Post Combustion Degree PCD) und die Effizienz der Wärmeübertragung auf das Metallbad (Heat Transfer Efficiency HTE). In Tabelle 2 sind diese Kenndaten zusammengestellt.

Tabelle 2: Wärmetechnische Kennwerte des ATZ-Eisenbadreaktors

| Einsatzstoff | PCD | HTE |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| | % | |
| Flugasche aus Schweröfuerung | 46 | 94 |
| Gichtstaub | 60 | 94 |
| Gichtschlamm | 60 | 91 |
| E-Ofenstaub | 80 | 93 |
| Gießhallenstaub | 60 | 90 |
| Sinterbandstaub | 70 | 88 |
| Walzenzunder | 65 | 90 |
| Mittelwert für alle Stäube | 61 | 91 |

Die Konverterversuche zeigten die grundsätzliche Machbarkeit des Wertstoffrückgewinnungsverfahrens auf. Die in den Reststoffen enthaltenen Eisen-, Nickel-, Chrom- und Vanadiumoxide konnten quantitativ reduziert und entsprechend im Metallbad angereichert werden. Die Oxide von Mangan, Phosphor und Schwefel wurden teilweise reduziert. CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO und TiO₂ gingen quantitativ in die Schlacke über. Der enthaltene Kohlenstoff konnte energetisch und stofflich genutzt werden. Die Nachverbrennung und damit die Wärmebilanz des Eisenbadprozesses wurden durch das Einblasen von Stäuben nicht wesentlich beeinflusst. Die Stoffverbräuche der Staubverwertung im Eisenbad lagen im Bereich der Erwartungen. Störungen im Versuchsbetrieb traten vor allem im Bereich der pneumatischen Förderung der Feststoffe zu den Bodendüsen auf. Im Hinblick auf eine einwandfreie Förderbarkeit sind die Einsatzstoffe sorgfältig vorzukonditionieren.

4. Fazit und Ausblick

Das Verfahren der Wertstoffgewinnung mit dem Eisenbadreaktor eignet sich für eine Vielzahl an Einsatzstoffen. Neben der Rückgewinnung von Eisen lassen sich zahlreiche andere Metalle in der Schmelze anreichern. Flüchtige Elemente oder Verbindungen können im Flugstaub aufkonzentriert und als Vormaterial in der Nichteisenmetallurgie eingesetzt werden. Die im Prozess entstehende Schlacke ist schadstoffarm und kann beispielsweise baustofflich verwertet werden. Kohlenstoffhaltige Verbindungen in Abfällen werden in dem Prozess zuverlässig zerstört und tragen positiv zur Energiebilanz des Verfahrens bei.

Phosphorhaltige Abfälle wie Tiermehl oder Klärschlamm führen bei entsprechender Verfahrensführung zu einer dem Thomasmehl ähnlichen aber schwermetallarmen Schlacke, die eine gute Pflanzenverfügbarkeit aufweist und als Dünger verwendet werden kann. Bei diesen Abfallarten ist zusätzlich der hohe Heizwert (Kohlenstoffanteil) von Vorteil.

Die Gesamtwirtschaftlichkeit dieses Verfahrens kann somit durch den Einsatz eines heterogenen Abfallgemisches, das heißt durch eine Kombination von wertstoffhaltigen und energiereichen Abfällen, optimiert werden. Darüber hinaus ist die Wirtschaftlichkeit natürlich stark von der Entwicklung der Rohstoffpreise abhängig.

Bei den metallurgischen Prozessen handelt es sich um komplexe thermodynamische Vorgänge. Zusätzlich zu den bisher verwendeten Berechnungstools werden derzeit verschiedene kommerziell erhältliche thermodynamische Berechnungsprogramme auf ihre Anwendbarkeit für das Verfahren hin geprüft und miteinander verglichen. Zur Anwendung kommen hierbei die Berechnungsprogramme Thermo-Calc [11] und Factsage [2]. Weiterhin werden die errechneten Ergebnisse durch reale Schmelzversuche im Labormaßstab verifiziert.

5. Literatur

- [1] Adamczyk, B.; Brenneis, R.; Kühn, M.; Mudersbach, D.: Verwertung von Edstahlschlacken – Gewinnung von Chrom aus Schlacken als Rohstoffbasis. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe – Band 1. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2008, S. 143-160
- [2] Agren, J.; Aldinger, F.; Ansara, I.; Barry, T. I.; Bernard, C.; Böttger, B.; Chevalier, P.: The SGTE casebook – Thermodynamics at work. In: Hack, K. (Hrsg.): Woodhead Publishing. Cambridge, 2008
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) (Hrsg.): Rohstoffstrategie der Bundesregierung. Berlin, 2010
- [4] Europäische Kommission: Die Rohstoffinitiative – Sicherung der Versorgung Europas mit den für Wachstum und Beschäftigung notwendigen Gütern. KOM (288) 699, Brüssel, 2008
- [5] Faulstich, M.; Freudenberg, A.; Köcher, P.; Kley, G.: RedMelt-Verfahren zur Wertstoffgewinnung aus Rückständen der Abfallverbrennung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Rückstände aus der Müllverbrennung. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1992, S. 653-670
- [6] Faulstich, M. et. al.: Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur nachhaltigen Verwertung kohlenstoffreicher Abfallfraktionen – Studie zu Möglichkeiten der nachhaltigen Abfallverwertung mit dem Verfahren des Eisenbadreaktors. Bericht zum Forschungsvorhaben E84 im Auftrag des StMUGV, ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg, 2004
- [7] Fritz, E.; Pirklbauer, W.; Zechner, R.; Zhai, Y.: The K-OBM and KMS converter – for the flexible production of carbon and stainless steel and ferro-alloys. In: Steel Times/Steel Times International (1997), No. 09, S. 364-367
- [8] Mocker, M.; Reichenberger, H.-P.; Quicker, P.; Faulstich, M.: P-Dünger aus Klärschlamm, Schlammaschen und Tiermehl. In: Verein zur Förderung des Instituts WAR – Wasserversorgung und Grundwasserschutz, Abwassertechnik, Abfalltechnik, Industrielle Stoffkreisläufe, Umwelt- und Raumplanung der TU Darmstadt e.V. – WAR (Hrsg.): Rückgewinnung von Phosphor aus Abwasser und Klärschlamm – Konzepte, Verfahren, Entwicklungen. Schriftenreihe WAR 167, 75. Darmstädter Seminar Abwassertechnik, Darmstadt, 12.-13.12.2005, S. 249-263
- [9] Oeters, F.: In Metallurgie der Stahlherstellung, Düsseldorf: Verlag Stahleisen und Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1989, S. 364 ff.
- [10] Steinbach, V.; Wilken, H.; Altfelder, S.: Sicherung von Rohstoffen als gesellschaftliche Herausforderung – Ein Beitrag der Deutschen Rohstoffagentur (DERA). In: Wiemer, K.; Kern, M. (Hrsg.): Bio- und Sekundärrohstoffverwertung VI – stofflich – energetisch. Witzenhausen: Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, 2010, S. 79-86
- [11] Sundman, B.; Jansson, B.; Anderson, J. O.: The ThermoCalc Databank System. CALPHAD 1985, Band 9, S. 153-190
- [12] Thaler, C.; Kepplinger, W.: Wertmetallgewinnung aus Abfällen mit einem neuentwickelten Kupferbadreaktor. In: Lorber, K. E.; Kreindl, G.; Menapace, H.; Müller, P.; Sager, D.; Wruss, K. (Hrsg.): DepoTech 2008 Abfallwirtschaft Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten. Essen: VGE Verlag GmbH, 2008, S. 243-248

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Schlacken aus der Metallurgie – Rohstoffpotential und Recycling –

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Andrea Versteyl.

– Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2011

ISBN 978-3-935317-71-9

ISBN 978-3-935317-71-9 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2011

Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky

Erfassung und Layout: Nicole Bäker, Janin Burbott, Petra Dittmann, Sandra Peters

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München 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 Funksendung, 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.