

# Verwertungsstrategien für gefährliche nichteisenmetallhaltige Rückstände

Dipl.-Ing. Stefan Josef Konetschnik



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der montanistischen Wissenschaften  
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, April 2010

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Verwertungsstrategien für gefährliche nichteisenmetallhaltige Rückstände“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

---

Stefan Josef Konetschnik

Leoben, April 2010

## Danksagung

Allen voran danke ich meiner Familie, die mich auf diesen Weg gebracht, mich stets in meinen Wünschen bestätigt und mich in meinem privaten Leben begleitet hat. Ich konnte mich in jeder Situation meines Lebens auf euch verlassen.

Meine Freunde sind maßgeblicher Bestandteil meines Lebens und haben mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Vielen herzlichen Dank für eure Freundschaft und die Ausgelassenheit, welche die miteinander verbrachte Zeit und die gemeinsamen Aktivitäten ausgezeichnet hat.

Ich bedanke mich bei Herrn Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch, Leiter der Nichteisenmetallurgie, für die Ermöglichung meiner Dissertation, die Mitarbeit am Institut sowie die zahlreichen Gespräche und Diskussionen im Rahmen der Arbeit. Die Art und Weise, wie er das Institut und seine Mitarbeiter leitet, haben mich für meinen weiteren Weg maßgeblich geprägt.

Herrn Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch danke ich für die Diskussionsbereitschaft und die Zweitbegutachtung der Dissertation.

Die in dieser Arbeit dargestellten Untersuchungen wurden zum größten Teil im Rahmen von Industrieprojekten durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Firmenpartnern sehr herzlich bedanken, welche mich nicht nur mit den Aufgabenstellungen betraut, sondern auch stets für Gespräche zur Verfügung standen und Vorschläge offen angenommen haben.

Ein besonderer Dank gilt meinen beiden Bürokollegen Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Bernd Prillhofer und Herrn Dipl.-Ing. Philip Pucher für die immerwährende Bereitschaft zu fachlichen Gesprächen sowie die Stunden, die wir auch in der Freizeit miteinander verbracht haben.

Meinen studentischen Mitarbeitern, Herrn Dipl.-Ing. Helmut Paulitsch, Herrn Dipl.-Ing. Gerald Schneeberger, Frau Pia-Maria Reinhart und Herrn Armin Pirker danke ich für die Zeit und das Engagement, mich in meinen Projekten an der Nichteisenmetallurgie zu unterstützen.

Frau Claudia Pelka und Frau Tanja Moser vom Sekretariat der Nichteisenmetallurgie danke ich für die Abwicklung aller organisatorischen und finanziellen Dinge im Rahmen meiner Tätigkeiten am Institut. Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Kollegen am Institut für das über alle Maßen angenehme und freundschaftliche Betriebsklima. Ich werde mich stets an die gemeinsamen Aktivitäten während und nach der Dienstzeit erinnern, welche uns in Freundschaft verbinden.

Leoben, April 2010

Stefan Josef Konetschnik

## **Verwertungsstrategien für gefährliche nichteisenmetallhaltige Rückstände**

An den beiden aktuellen Beispielen Schredder- und Aluminiumkrätzerückstände wird gezeigt, wie durch den Einsatz konventioneller Verfahrensschritte ein Gesamtkonzept zur Aufarbeitung gefährlicher, nichteisenmetallhaltiger Reststoffe möglich ist. Treibende Kraft sind dabei nicht nur ökologische Aspekte, sondern auch Gesetzgebung und gesellschaftspolitische Rahmenbedingungen. Eine Aufarbeitung dieser Materialien im Rahmen eines stofflichen Recyclings ist angestrebt, die Wirtschaftlichkeit der Verfahren spielt jedoch nur eine sekundäre Rolle.

Die Strategie für Schredderrückstände sieht eine Verwertung in der Kupfersekundärmetallurgie vor. Um den Reststoff für einen Einsatz in der Sekundärkupferindustrie vorzubereiten, ist eine Anreicherung der Wertmetalle oder zumindest eine Entfernung von Problemstoffen notwendig. Zwei Verfahren wurden in diesem Zusammenhang näher untersucht: Eine thermische Raffination sowie eine Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff. Da die Schmelzaggregate jedoch nur bedingt Kapazität für niedrig bewertete Rohstoffe aufweisen, muss dieses durch geeignete Maßnahmen entlastet werden. Die Verminderung interner Kreislaufströme durch eine getrennte Reduktion von Konverterschlacken ist ein vielversprechender Ansatz, dieses Ziel zu erreichen.

Rückstände der Aluminiummetallurgie stellen die Industrie vor große Herausforderungen, da aus ungenügend abgedichteten Deponien ein ständiger Austrag von Problemstoffen zu erwarten ist. Daher sind nicht nur für neu anfallendes Material, sondern auch für bestehende Deponien Lösungen zur bestmöglichen Aufarbeitung unter ökologischen Gesichtspunkten zu finden. Den wesentlichen Kern der erarbeiteten Strategie stellt eine thermische oder hydrometallurgische Raffination zur Verringerung von Schadstoffgehalten dar. Entsprechend vorbehandelt soll das Material als Ersatzrohstoff in der Zementindustrie Anwendung finden oder zumindest problemlos zu deponieren sein. Daneben bietet das Verfahren der Salzschlackenaufarbeitung die Möglichkeit, stärker kontaminierte Materialien zu verarbeiten.

## **Recycling strategies for hazardous nonferrous metals containing residues**

On the basis of the two up-to-date examples shredder residues and aluminium dross residues overall concepts are shown to treat hazardous nonferrous metals containing materials by the use of conventional processes. Driving force is not only the ecological aspect but also legislation and sociopolitical conditions. A treatment within a material recycling is aspired, but the economics of the processes is only secondary.

The strategic plan for shredder residues is the recycling in the copper secondary metallurgy. To prepare the material for an input in this industry, an enrichment of worth elements or, at least, a removal of problematic substances has to be achieved. Two processes were investigated in this connection: A thermal refining as well as a high temperature reduction by carbon. Due to the limited capacity of copper smelters for low quality secondary raw materials, the aggregate has to be unburdened by using adequate methods. The decrease of internal circulations by a separated reduction of converter slags is a promising approach to achieve this aim.

Residues of the aluminium metallurgy are a major challenge because of the permanent discharge of problematic substances from insufficient sealed landfills. Therefore, solutions for a possible treatment under ecological aspects have to be found, not only for incoming material but also for existing landfills. The most important aspect of the developed strategy is a thermal or hydrometallurgical refining to reduce harmful substances. Suitably pre-treated, the material can be used as an alternative raw material in the cement industry or, at least, landfilled without any difficulty. Besides of this, the treatment of salt slags offers the possibility to process highly contaminated fractions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	Schredderrückstände .....	2
1.2	Rückstände der Aluminiumindustrie .....	2
<b>2.</b>	<b>THERMODYNAMISCHE SOFTWAREPAKETE .....</b>	<b>4</b>
2.1	Bestimmung des chemischen Gleichgewichts .....	4
2.2	FactSage .....	5
2.3	HSC Chemistry.....	6
2.4	Vorgehensweise bei der Erstellung von Modellen und Bilanzen .....	7
<b>3.</b>	<b>VERWERTUNGSSTRATEGIEN FÜR SCHREDDERRÜCKSTÄNDE.....</b>	<b>8</b>
3.1	Stand der Technik .....	8
3.1.1	Allgemeines.....	9
3.1.2	Thermische Aufbereitung .....	11
3.1.2.1	Mitverbrennung in einer MVA.....	12
3.1.2.2	TwinRec-Verfahren .....	12
3.1.2.3	RESHMENT-Verfahren.....	13
3.1.2.4	Thermoselect-Verfahren.....	14
3.1.2.5	SVZ Schwarze Pumpe .....	14
3.1.2.6	HTSV-Verfahren .....	14
3.1.2.7	R21-Mitsui-Prozess .....	15
3.1.2.8	Oxyreducer-Prozess (Citron-Verfahren) .....	15
3.1.2.9	Thermobad-Prozess .....	16
3.1.3	Mechanische Abfallbehandlung .....	17
3.1.3.1	VW-SiCon-Verfahren.....	17
3.1.3.2	TBS-Verfahren.....	19
3.1.3.3	SRTL-Verfahren .....	20
3.1.3.4	SALYP-Verfahren .....	21
3.1.3.5	WESA-SLF-Verfahren.....	21
3.1.3.6	R-Plus-Prozess.....	21
3.1.3.7	Sult-Prozess.....	22
3.1.4	Mechanisch-biologische Verfahren .....	22
3.1.4.1	Mikroferm-Verfahren .....	23
3.1.4.2	Herhof-Trockenstabilat-Verfahren .....	23
3.1.4.3	ISKA-Verfahren.....	23
3.2	Möglichkeiten der weiteren Aufarbeitung/Verwertung .....	24
3.2.1	Verwertung ohne Behandlungsschritt .....	24
3.2.2	Verwertung mit Behandlungsschritt.....	24
3.2.2.1	Behandlungsverfahren.....	25
3.2.2.2	Verwertungsmöglichkeiten.....	25
3.2.2.3	Prozessänderung Kupfersekundärmetallurgie .....	26
3.2.2.4	Möglichkeiten der Schlackenreduktion .....	28
3.2.3	Untersuchungen im Rahmen der Arbeit.....	30
3.3	Charakterisierung.....	31
3.3.1	Zusammensetzung (elementar).....	31

---

3.3.2	Phasenanalyse.....	32
3.3.3	Korngrößenverteilung und Anreicherung in Kornfraktionen.....	33
3.3.4	Eignung zur Agglomeration.....	35
3.4	Behandlungsverfahren.....	35
3.4.1	Thermische Raffination.....	36
3.4.1.1	Drehrohrofen.....	36
3.4.1.2	Ergebnisse.....	39
3.4.2	Hochtemperaturreduktion.....	41
3.4.2.1	Technologie.....	42
3.4.2.2	Einsatzmaterial.....	43
3.4.2.3	Praktische Versuche.....	44
3.4.2.4	Massen- und Energiebilanzierung.....	45
3.5	Reduktion von Wertmetallen aus Konverterschlacken.....	49
3.5.1	Modellierung mit HSC Chemistry und FactSage.....	49
3.5.1.1	Aufbau des Modells.....	50
3.5.1.2	Ergebnisse.....	51
3.5.2	Kleinversuche im Muffelofen.....	56
3.5.2.1	Versuchsplanung.....	57
3.5.2.2	Versuchsdurchführung.....	59
3.5.2.3	Ergebnisse.....	59
3.5.3	Versuche im Induktionstiegelofen.....	65
3.5.3.1	Versuchsplanung.....	66
3.5.3.2	Versuchsdurchführung.....	67
3.5.3.3	Ergebnisse.....	68
3.5.4	Vergleich Thermodynamik und Experiment.....	73
3.5.4.1	Vergleich Modell – Versuche im Kammerofen.....	74
3.5.4.2	Vergleich Modell – Versuche im Induktionsofen.....	75
3.6	Bewertung und Empfehlungen.....	79
<b>4.</b>	<b>VERWERTUNGSSTRATEGIEN FÜR ALUMINIUMKRÄTZERÜCKSTÄNDE.....</b>	<b>82</b>
4.1	Stand der Technik.....	82
4.1.1	Entstehung von Krätzerückständen.....	82
4.1.2	Hydrometallurgische Behandlung von Krätzerückständen.....	85
4.1.2.1	Laugung mit Wasser.....	85
4.1.2.2	Laugung mit Natriumhydroxid.....	86
4.1.2.3	Laugung mit Schwefelsäure.....	88
4.1.3	Thermische Behandlung von Krätzerückständen.....	89
4.1.3.1	Einsatz in der Feuerfestindustrie.....	90
4.1.3.2	Anlagentechnik.....	91
4.1.4	Kombiniertes Verfahren nach Parent.....	93
4.1.5	Kombiniertes Verfahren nach Becker.....	94
4.2	Untersuchte Möglichkeiten der Aufarbeitung/Verwertung.....	95
4.2.1	Verwertung ohne Behandlungsschritt.....	95
4.2.2	Verwertung mit Behandlungsschritt.....	96
4.2.2.1	Behandlungsverfahren.....	96
4.2.2.2	Verwertungsmöglichkeiten.....	97
4.3	Charakterisierung.....	99
4.3.1	Zusammensetzung.....	99
4.3.2	Mikrosonden-Mapping.....	100
4.3.3	Korngrößenverteilung.....	102

---

---

4.3.4	Schüttdichte .....	103
4.3.5	TG/DSC-Analyse .....	103
4.3.5.1	Lineare Erhitzung bei unterschiedlichen Heizraten .....	103
4.3.5.2	Temperaturprofil einer technischen Behandlung.....	105
4.4	Austrag der Problemstoffe und Gefahrenpotenzial .....	107
4.4.1	Eintrag von Feuchtigkeit in die Deponie .....	108
4.4.2	Austrag von Problemstoffen in die Bodenluft .....	109
4.4.3	Austrag von Problemstoffen in das Grundwasser .....	110
4.4.4	Zusammenfassung .....	113
4.5	Behandlungsverfahren.....	113
4.5.1	Laugung.....	114
4.5.2	Thermische Behandlung .....	115
4.5.2.1	Drehrohrofen .....	116
4.5.2.2	Wirbelschichtreaktor .....	117
4.5.3	Ergebnisse .....	120
4.5.3.1	Auswertung der Behandlungsversuche .....	120
4.5.3.2	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	129
4.6	Massen und Energiebilanzierung.....	130
4.6.1	Hydrometallurgische Behandlung .....	130
4.6.2	Thermische Behandlung .....	131
4.6.2.1	Massenbilanz .....	131
4.6.2.2	Energiebilanz.....	132
4.6.2.3	Abgas der thermischen Behandlung.....	133
4.6.3	Verwertung in der Zementindustrie .....	133
4.6.3.1	Massenbilanz .....	133
4.6.3.2	Energiebilanz.....	134
4.6.3.3	Abgas des Klinkerprozesses .....	135
4.6.4	Salzschlackenaufarbeitung.....	135
4.7	Daten für die Erstellung einer Ökobilanz.....	135
4.8	Bewertung und Empfehlungen .....	137
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>139</b>
5.1	Schredderrückstände .....	139
5.2	Aluminiumkrätzestaub.....	141
<b>6.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>143</b>
<b>7.</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>149</b>
<b>8.</b>	<b>TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>151</b>
<b>9.</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>156</b>



# 1. Einleitung und Problemstellung

Unter gefährlichen, nichteisenmetallhaltigen Rückständen verstehen sich all jene Stoffe der metallherstellenden, -verarbeitenden und -recyclenden Industrie, welche einerseits aufgrund ihrer Inhaltsstoffe ein hohes Schadstoffpotenzial aufweisen, aber andererseits denkbar wirtschaftlich nutzbare Nichteisenmetalle beinhalten.

Diese Arbeit soll die Problematik der Aufarbeitung gefährlicher, nichteisenmetallhaltiger Reststoffe verdeutlichen und anhand zweier Beispiele Möglichkeiten aufzeigen, wie durch gezielte Kombination von Verfahrenstechnologien Lösungen erreichbar sind. Die Kombination von Aufbereitung und Metallurgie soll neue Prozesskombinationen ermöglichen und die Vernetzung der beiden Felder aufzeigen.

Kriterien für die Auswahl geeigneter Beispiele sind die momentane Brisanz einer notwendigen Aufarbeitung bestimmter Reststoffe sowie die Möglichkeit, die Vernetzung im Rohstoffkreislauf zu zeigen. Schredderrückstände sind mit Halogenen und organischen Bestandteilen verunreinigt, jedoch liegen auch Wertmetallinhalte wie Kupfer, Blei, Zinn aber auch Spuren von Edelmetallen vor. Reststoffe der Aluminiumindustrie konfrontieren Deponiebetreiber und Recyclingbetriebe mit einer Vielzahl an Problemstoffen (Salze, Schwermetalle, etc.), welche eine einfache und direkte Strategie zur Entsorgung bzw. Verwertung mit konventionellen Methoden verhindern. In diesem Zusammenhang ist auch die Notwendigkeit einer genauen Charakterisierung zu erwähnen, da oft nur ein Element aus der Vielzahl der Stoffe in den Rückständen ein ansonsten ideales Verwertungsszenario verhindert.

Gesetzliche Rahmenbedingungen, aber auch steigendes Umweltbewusstsein, lassen die teils ökonomisch beste Lösung, die Deponierung, oftmals in den Hintergrund treten. Des Weiteren verschieben steigende Deponiegebühren und/oder Strafzölle für nicht erfüllte Recyclingquoten die Aufarbeitung niedrigbewerteter Reststoffe immer mehr in Richtung eines wirtschaftlichen Bereiches. Zusätzlich können bestehende bzw. mangelnd abgedichtete Deponien signifikanten Einfluss auf die Schutzgüter Grundwasser, Boden sowie Bodenluft, und somit auch auf den Menschen, nehmen. Die Wirtschaftlichkeit einer Aufarbeitung ist in diesem Zusammenhang nur von untergeordneter Rolle und hat hier meist nur Einfluss auf die Wahl der geeigneten Verwertungsstrategien.

Im Zuge der Arbeit wurden Gesamtkonzepte erarbeitet, um diese Reststoffe in den Rohstoffkreislauf zurückzuführen oder durch eine entsprechende Behandlung zumindest eine problemlose Deponierung zu ermöglichen. Als Ziel war eine bestmögliche Lösung unter technischen, ökonomischen aber auch ökologischen Gesichtspunkten definiert.

## 1.1 Schredderrückstände

Die EU-Altautorichtlinie von 2002 schreibt seit 2006 eine Recyclingquote von 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Altfahrzeugen, vor. Ab 2015 wird dieser Wert auf 95 % angehoben, wobei 85 % einem stofflichen Recycling zu unterziehen sind. Während etwa 10 % der Altfahrzeuge als Ersatzteile Verwendung finden und 65 – 70 % in Schredderbetrieben relativ einfach stofflich zu verwerten sind, verbleiben rund 20 % des Fahrzeuggewichts in den sogenannten Schredderrückständen. Diese weisen nur mehr geringe Metallgehalte auf und bestehen hauptsächlich aus oxidischen und organischen Stoffen.

Um die EU-Altautorichtlinie erfüllen zu können, aber auch Deponiekapazität einzusparen, müssen Möglichkeiten zur Erhöhung der Recyclingquote gefunden werden. Aufgrund des hohen Preises von Kupfer und der Edelmetalle erscheint eine Verarbeitung in der metallurgischen Industrie möglich, ein Recycling unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist jedoch unwahrscheinlich. Da der Metallgehalt im Material zu gering ist, um eine gesamte Recyclingquote von 95 % zu erreichen, sind auch für den mineralischen und/oder organischen Anteil Einsatzmöglichkeiten zu finden.

Die Einschleusung des Materials in die Kupfermetallurgie kann mit dem Hintergrund des stofflichen Recyclings der Elemente Kupfer, Nickel, Zink, Zinn, Blei und niedrigster Gehalte an Edelmetallen erfolgen. Es bilden sich jedoch große Mengen an Schlacke, was mit hohen Kupferverlusten verbunden ist und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verschlechtert. Zusätzlich ist eine thermische Behandlung vor der Verarbeitung notwendig, da der Eintrag von organischem Material in das Kupferschmelzaggregat zu minimieren ist.

Eine Alternative stellt die Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff dar. Hier ist die metallische Fraktion nur ein Koppelprodukt, welches in Sekundärkupferhütten weiterverarbeitet wird. Als vermarktbare Produkt wird eine, von Schwermetallen befreite und mit entsprechenden Zuschlägen optimierte, oxidische Phase angestrebt. Diese soll als hochwertiger Ersatzrohstoff in der Zement- und/oder Feuerfestindustrie Einsatz finden.

## 1.2 Rückstände der Aluminiumindustrie

Rückstände der Aluminiummetallurgie stellen oft gefährliche, aber auch hochwertige Reststoffe dar, weil sie neben Oxiden, Salzen (Natrium- und Kaliumchlorid sowie -fluorid) und Schwermetallen auch große Mengen an metallischem Aluminium enthalten können. Im Falle einer Deponierung erfolgt die Reaktion der Problemstoffe mit der Umgebung nicht nur über die Flüssig-, sondern auch über die Gasphase. Somit würde nur eine komplette gasdichte Abgrenzung einer Deponie eine Interaktion mit den Schutzgütern Wasser, Boden und Luft verhindern.

Der hohe Tonerdeanteil der Materialien spricht für eine Substitution natürlicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern in unterschiedlichsten Sparten, wie der Zement-, Baustoff-, Ziegel- und Keramikindustrie oder bei Feuerfestproduzenten. Allerdings verhindert die starke Verunreinigung des Materials mit den oben genannten Problemstoffen eine Einschleusung in diese Industriezweige. Im Zuge der Arbeit war zu überprüfen, ob eine hydrometallurgische und/oder thermische Vorbehandlung die unerwünschten Verunreinigungen soweit reduzieren kann, um eine (stoffliche) Verwertung oder zumindest eine problemlose Deponierung zu ermöglichen.

Breite Versuchsserien und eine entsprechende Analytik sollen Prozesskombinationen bei einer technisch bestmöglichen Lösung unter gegebenen Bedingungen aufzeigen. Die Erstellung von Material- und Energiebilanzen auf Basis thermodynamischer Berechnungen, korrigiert und verbessert mit experimentellen Ergebnissen, stellt einen Kernpunkt für die Bewertung und Evaluierung der einzelnen Verfahren dar. Ziel ist eine bestmögliche Lösung unter umweltrelevanten Randbedingungen, während die wirtschaftlichen Aspekte einer Verwertung von Rückständen der Aluminiumindustrie vom Markt definiert werden.

## 2. Thermodynamische Softwarepakete

Im Rahmen dieser Arbeit wurde besonders darauf Wert gelegt, die untersuchten Verfahren mit thermodynamischen Modellen bzw. Massen- und Energiebilanzen nachzubilden. Mit dieser Vorgehensweise ist es möglich, den Einfluss prozesstechnischer Parameter wie Temperatur, Zuschlagsmengen, etc. abzubilden und somit die Anzahl notwendiger Experimente deutlich zu reduzieren. Daneben ermöglicht ein ausgereiftes und mit experimentellen Daten abgestimmtes und korrigiertes Modell eine Berechnung des für den Prozess notwendigen Energiebedarfs und somit in erster Näherung eine Abschätzung darüber, ob dieser mit angemessenem Aufwand betrieben werden kann.

Nachfolgend wird ein kurzer Überblick über die beiden im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Programme FactSage (Versionen 5.6, 6.0 und 6.1) und HSC Chemistry (Versionen 6.1 und 7) gegeben sowie die Arbeitsweise und Vor- und Nachteile beschrieben. Um den Unterschied der beiden Softwarepakete zu zeigen, ist kurz die Bestimmung des thermodynamischen Gleichgewichts basierend auf [1] beschrieben. Das abschließende Kapitel zeigt die Vorgehensweise, mit der die Modelle bzw. Bilanzen im Rahmen der Arbeit erstellt wurden.

### 2.1 Bestimmung des chemischen Gleichgewichts

Chemische Reaktionen befinden sich im Gleichgewicht, wenn die Freie Enthalpie  $G$  ( $dG = V dp - S dT$ ) des Systems minimal ist. Die Steigung des Graphen dieser Größe in Abhängigkeit der Reaktionslaufzahl  $\xi$  ist als Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G$  definiert. Diese ist im Falle einer minimalen Freien Enthalpie gleich 0 und entspricht der Differenz der chemischen Potentiale  $\mu_i$  (molare Freie Enthalpien) von Ausgangsstoffen  $A$  und Produkten  $B$ :

$$\Delta_R G = \left( \frac{dG}{d\xi} \right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A \quad (2.1)$$

Im Gleichgewicht ( $\Delta_R G = 0$ ) ist somit  $\mu_A$  gleich  $\mu_B$ . Hier laufen Hin- und Rückreaktion exakt gleich schnell ab.

Aus der Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie  $dG = V dp$  (konstante Temperatur,  $dT = 0$ ) ergibt sich durch Integration der Zusammenhang:

$$G(p_E) = G(p_A) + \int_{p_A}^{p_E} V dp \quad (2.2)$$

Für die weitere Betrachtung ist die Vereinfachung auf ein ideales Gas und die Reaktion  $A \leftrightarrow E$  notwendig. Somit kann die ideale Gasgleichung  $p \cdot V = R \cdot T$  verwendet werden. Eine Betrachtung der molaren Freien Enthalpien (= chemische Potentiale) ergibt in diesem Fall folgende Beziehung:

$$\mu(p_E) = \mu(p_A) + R T \int_{p_A}^{p_E} \frac{dp}{p} = \mu(p_A) + R T \ln \frac{p_E}{p_A} \quad (2.3)$$

Bezogen auf den Standarddruck  $p_A = p^0$  (0,1 MPa) ergibt sich für den Druck im Verhältnis zum Standarddruck  $p = p_E/p^0$  ein chemisches Potenzial von:

$$\mu = \mu^0 + R T \ln p \quad (2.4)$$

Wird diese Beziehung in die oben erläuterte Gleichung (2.1) eingesetzt und die Freie Standardreaktionsenthalpie als  $\Delta_R G^0 = \mu_B^0 - \mu_A^0$  erklärt, ergibt sich in der Gasphase folgender Zusammenhang der Freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Partialdrücke:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + R T \ln \frac{p_B}{p_A} \quad (2.5)$$

Im Gleichgewicht ist die Freie Reaktionsenthalpie gleich 0. Hier ist der Quotient  $p_B/p_A$  als Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion definiert. Die daraus resultierende Gleichung stellt einen Zusammenhang der Freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  mit der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion her.

$$\Delta_R G^0 = -R T \ln K \quad (2.6)$$

Wieder verallgemeinert auf eine beliebige Reaktion ist die Gleichgewichtskonstante der Quotient der Aktivitäten  $a_i$  der Produkte zu jenen der Edukte, jeweils hoch der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$ , stets bezogen auf das chemische Gleichgewicht.

$$\Delta_R G^0 = -R T \ln \left( \prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{eq} \quad (2.7)$$

Dieser äußerst wichtige Zusammenhang stellt eine Beziehung zwischen den thermodynamischen Daten für die tabellierte Freie Standardreaktionsenthalpie (bzw. die Differenz der molaren Freien Enthalpien) und den Aktivitäten und in Folge dessen der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches im Gleichgewicht dar.

## 2.2 FactSage

Das deutsch-kanadische Softwarepaket (CRCT – ThermFact Inc., Kanada sowie GTT-Technologies, Deutschland) entstand 2001 aus der Fusion der beiden Programme FACT-Win/F\*A\*C\*T und ChemSage/SOLGASMIX. Eine Reihe von Einzel-Modulen steht zur Berechnung thermodynamischer Zusammenhänge aus verschiedenen, umfangreichen Datenbanken zur Verfügung. Die Berechnungsmodule berücksichtigen sowohl reine Substanzen und Verbindungen als auch Lösungen im festen und flüssigen Zustand sowie die Gasphase. Teilweise selbst (weiter)entwickelt, stehen Datenbanken für metallische, oxidische, sulfidische, wässrige und auf Salzen basierende Phasen zur Verfügung. Darüber hinaus kann das Programm auf die Datenbank der internationalen SGTE Vereinigung (Scientific Group Thermodata Europe [2]) zurückgreifen. FactSage erlaubt die

Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte in Systemen ein- oder mehrerer Phasen sowie Verbindungen und ermöglicht die Ausgabe in tabellarischer und graphischer Form [3].

Diese Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts basiert auf den in Kapitel 2.1 erläuterten Minimierung der Freien Enthalpie. Besonderheit von FactSage ist die Berechnung der Freien Standardreaktionsenthalpie von Lösungen bzw. Mischphasen auf Basis der chemischen Potentiale. Diese sind als dreiteilige Funktion bestehend aus einem „Referenzterm“ (Anteil der reinen Substanzen), einem „Idealterm“ (ideale Mischung) und einem äußerst komplexen „Exzessterm“, der die Abweichung vom idealen Verhalten beschreibt, aufgebaut. Das chemische Potenzial  $\mu^\phi$  einer Lösung  $\phi$  des Gleichgewichts hängt über diese Funktion von Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Molenbrüchen  $x_i$  ab [4].

Der Vorteil des Programms FactSage liegt somit in der Möglichkeit der Berechnung komplexer thermodynamischer Gleichgewichte unter Annahme nicht-idealem Lösungsverhalten von Mischphasen. Beispielsweise lassen sich Schlacken nur mit dieser Vorgehensweise realitätsnahe darstellen.

Die Einbeziehung kinetischer Problemstellungen ist bedingt möglich. Obwohl der Berechnungsmethodik keine kinetischen Modelle zu Grunde liegen, können einzelne Phasen und Verbindungen als unterdrückt definiert werden. Das Programm erstellt in diesem Fall ein Gleichgewicht ohne diese Phase bzw. Verbindung, errechnet jedoch dessen theoretische Aktivität bei kinetischer Hemmung. Der Wert der Aktivität gibt nun Aufschluss darüber, ob eine kinetische Hemmung möglich (Aktivität etwas über 1) oder unwahrscheinlich (Aktivität um Zehnerpotenzen größer als 1) ist.

Ein großer Nachteil (des Grundprogramms) von FactSage ist die fehlende Einbindung in das Office-Paket, um Berechnungen und Bilanzen mit der benutzerfreundlichen Excel-Oberfläche durchführen zu können. Des Weiteren sind mehrstufige Prozesse und die Nutzung von Ergebnissen einer Berechnung für die nächste nur mit erheblichem Aufwand möglich. Inzwischen sind zwar entsprechende Erweiterungen erhältlich, diese standen jedoch zum Zeitpunkt der Untersuchungen im Rahmen der Arbeit noch nicht zur Verfügung.

## 2.3 HSC Chemistry

HSC Chemistry (Outotec Research Oy, Finnland) stellt eine Datenbank von mehr als 20.000 Verbindungen und Spezies zu einem Tool verschiedener Berechnungsmöglichkeiten zusammen. Obwohl das Programm auf die Erstellung von Material- und Energiebilanzen, inklusive der Möglichkeit zur Berechnung von Wandverlusten, zielt, besteht auch die Möglichkeit zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichte. Daneben erlauben einzelne Programmteile die Erstellung von

Stabilitätsschaubildern wie Eh-pH-Diagrammen zur Untersuchung von Löse- und Korrosionsverhalten [5].

Im Unterschied zu FactSage rechnet HSC Mischphasen nur ideal, das heißt mit Aktivitätskoeffizient gleich 1 oder sehr einfachen, selbst definierten Abhängigkeiten. Die Funktion zur Berechnung der chemischen Potentiale basiert somit nur aus Referenz- und Idealterm. In der Gasphase kann dieses (deutlich Rechenleistung schonendere) Verfahren durchaus realitätsnahe Ergebnisse liefern, pyrometallurgische Prozesse sind damit jedoch nicht zu modellieren. Des Weiteren ist die Möglichkeit der Einbindung der Reaktionskinetik auf das Übergehen einzelner Verbindungen bzw. Spezies beschränkt.

Vorteil von HSC Chemistry ist die einfache Implementierung in Microsoft Excel, was die Erstellung von Massen- und Energiebilanzen deutlich erleichtert. Seit der Version 6 ist ein zusätzliches (und in Version 7 stark verbessertes) Modul zur Simulation mehrstufiger Prozesse implementiert. Möglichkeiten zur iterativen Bestimmung von Prozessparametern sind sowohl innerhalb eines einzelnen Prozessschrittes als auch über die Gesamtsimulation möglich.

## **2.4 Vorgehensweise bei der Erstellung von Modellen und Bilanzen**

Thermodynamische Modelle ermöglichen eine Berechnung von Material- und Energiebedarf sowie das Ergebnis metallurgischer Verfahren, sind jedoch mit experimentellen Daten zu vergleichen und anzupassen, um realitätsnahe Ergebnisse liefern zu können. Grund hierfür sind in erster Linie die Unmöglichkeit, sämtliche prozessrelevanten Einflussgrößen (wie reale Gasmenge, Falschlufteintrag, Temperaturprofil, etc.) abschätzen zu können. Des Weiteren sind kinetische Einflüsse, die vor allem bei Prozessen im Niedertemperaturbereich eine Rolle spielen, nur ungenügend zu berücksichtigen. Daher wurde bei der Erstellung der Modelle und Bilanzen stets darauf Wert gelegt, experimentelle Werte zur Überprüfung und Korrektur einzusetzen. Obwohl HSC Chemistry ein vielseitiges Tool für diese Aufgabenstellung darstellt, fehlt dem Programm ein Modul zur Berechnung von Gleichgewichten in Multikomponentensystemen mit nicht-idealem Lösungsverhalten einzelner Phasen. Eine Prozessentwicklung bzw. Abschätzung des Bedarfs an beispielsweise Reduktionsmittel oder Schlackenbildnern ist damit nicht möglich. Die Software bietet jedoch die Möglichkeit, experimentelle oder mit FactSage errechnete Verteilungszahlen zur Verbesserung der Bilanzen zu implementieren. Obwohl diese Vorgehensweise aufgrund der Inkompatibilität der beiden Programme mit hohem Aufwand verbunden ist, stellt sie eine gute Möglichkeit zur Modellerstellung dar. Zur weiteren Verfeinerung erlaubt die Programmierung von Verteilungsfunktionen die Verwendung eines Modells für eine (in einem definierten Bereich) variierende Rohstoffzusammensetzung.

### 3. Verwertungsstrategien für Schredderrückstände

Bei der mechanischen Aufbereitung von Schreddermaterial (SLF und SSF) fallen neben stofflich verwertbaren Fraktionen immer auch Materialien an, welche aufgrund ihres Charakters für keine direkte Verwertung geeignet sind. Zahlreiche mechanische und thermische Verfahren wurden entwickelt, um aus den Rückständen des Schredderprozesses in möglichst hoher Ausbeute Wertstoffe rückzugewinnen. Obwohl einige Betreiber solcher Anlagen von Verwertungsquoten bis zu 100 % sprechen, ist bei den bekannten und aus der Literatur nachvollziehbaren Verfahren mit zumindest einer nicht zu verwertenden Fraktion zu rechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind Lösungen zu erarbeiten, diese nicht verwertbare Fraktion durch gezielte Kombinationen bekannter Verfahrenstechnologien möglichst vollständig in den Rohstoffkreislauf zurückzuführen. Da ein gewisser Wertmetallinhalt besteht, soll versucht werden, die Wirtschaftlichkeit der Strategien durch das Recycling dieser Fraktionen zu verbessern. Einfache Aufbereitungsschritte wurden in diesem Zusammenhang ebenso mit einbezogen und hinsichtlich ihrer Sinnhaftigkeit überprüft. Somit ist eine ganzheitliche Betrachtung von Aufbereitung und Metallurgie gegeben. Wesentlicher Bestandteil der Überlegungen war die Aufarbeitung der Reststoffe in der Kupfermetallurgie, um die geringen Gehalte an Kupfer und Edelmetallen (sowie Blei, Zink und Nickel) zu extrahieren. Material- und Energiebilanzen auf Basis thermodynamischer Daten und experimentellen Untersuchungen sollen die Wirtschaftlichkeit aufwändiger Verfahrensschritte abschätzen. Die Entwicklung einer Strategie umfasst in diesem Bereich nicht nur die Überprüfung der grundsätzlichen Möglichkeit einer Verwertung (in der Kupfermetallurgie), sondern auch die Auswirkung auf den bestehenden Produktionsprozess und notwendige Abänderungen bzw. zusätzliche Verfahrensschritte.

#### 3.1 Stand der Technik

Als Schredderrückstand (SR) werden im Allgemeinen die (teilweise aufgearbeitete) Schredderleichtfraktion (SLF) und der nicht verwertbare Anteil der Schredderschwerfraktion (SSF) bezeichnet. Der Reststoff setzt sich aus organischen (Kunststoffen, Textilien, Holz, Papier, ...) und anorganischen Materialien (Metalle, Glas, Sand, ...) zusammen [6],[7]. Die SLF besteht zu etwa 10 % aus Metallen. Den größten Anteil von ungefähr 60 % bilden die organischen Komponenten [7]. In der Literatur sind zahlreiche Verfahren der Aufarbeitung dieser beiden Materialströme beschrieben, die industriell eingesetzten oder zumindest in Pilotanlagen untersuchten Technologien sind folgend im Überblick beschrieben.



### 3.1.1 Allgemeines

Schredderrückstände entstehen bei der Aufarbeitung von Altfahrzeugen sowie Misch-, Elektronik- und Sammelschrott. Im Gesamten beträgt die Eisenfraktion in etwa 74 % und der Anteil der Nichteisenmetalle rund 3 %. Bei der Verarbeitung fallen etwa 17 % des Einsatzes als Schredderleichtfraktion und 6 % als Schwerfraktion an. Bei der Aufarbeitung von Restkarosserien ist in Abhängigkeit von den Verwertungsverfahren mit bis zu 25 % an Rückständen zu rechnen. Diese Prozesse haben das Ziel, möglichst sortenreine Fraktionen zur Weiterverarbeitung zu erzeugen. Dies kann durch thermische oder mechanische Aufbereitungstechnologien oder durch Kombinationen aus diesen erfolgen [6]. Nach Harder et al. [8] haben sich das TwinRec-, der Mitsui-, der Schwarze Pumpe- und der PKA-Prozess industriell durchgesetzt. Daneben sind mechanisch-biologische Verfahren bekannt. Als Beispiel für diese Prozesse ist in Abbildung 1 die Einbettung des VW-SiCon-Verfahrens in der Recyclingkette abgebildet.

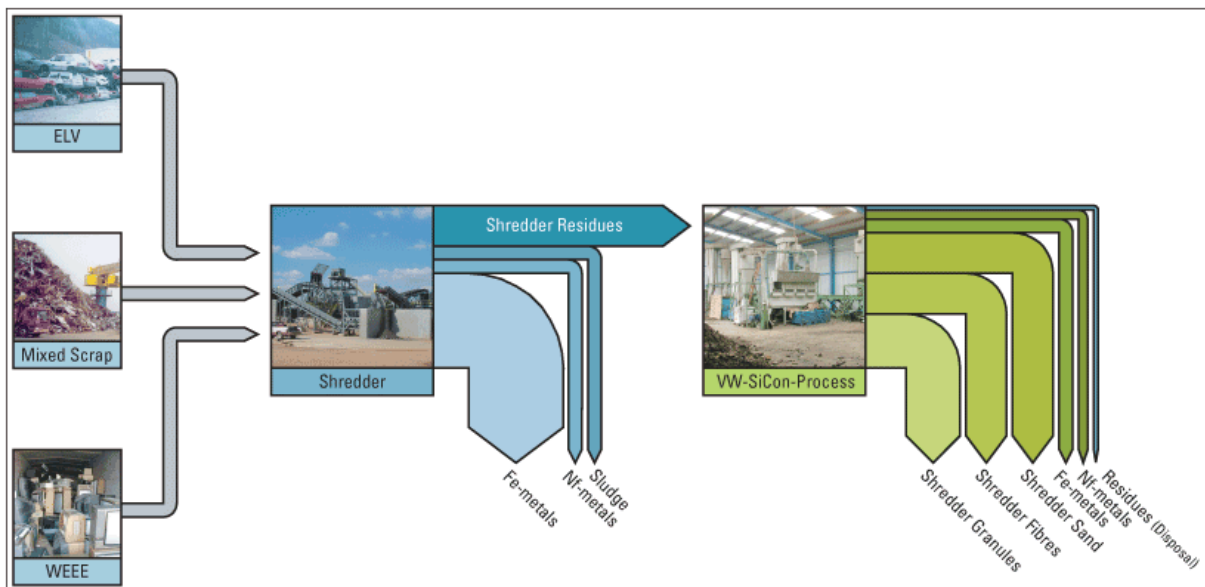


Abbildung 1: VW-SiCon-Verfahren im Recyclingprozess [9]

Obwohl neben einer Vielzahl reiner, leicht weiterzuverarbeitenden Stoffgruppen meist nur eine einzige unerwünschte Fraktion vorliegt, macht diese bis zu 30 % der Gesamtmenge aus. Im Moment stellt für dieses Material die Deponierung den Stand der Technik dar. Im Zuge der Abfallvermeidung bzw. Schonung der Deponiekapazitäten und der Erfüllung gesetzlich vorgeschriebener Recyclingquoten ist es sinnvoll, Möglichkeiten zu finden, diese Fraktionen aufzuarbeiten. In diesem Zusammenhang ist die Betrachtung der von der EU verordneten Altfahrzeugeverordnung sowie der österreichischen Deponieverordnung notwendig.

Die am 05. November 2002 veröffentlichte Altfahrzeugeverordnung schreibt für die Verwertung von ELV (End of Life Vehicles, Altfahrzeuge) folgende Recyclingquoten vor:

Seit 01. Jänner 2006 sind 85 % des durchschnittlichen Fahrzeuggewichtes wieder zu verwenden oder zu verwerten. Der Anteil der stofflichen Verwertung muss größer 80 % betragen. Ab 2015 wird diese Richtlinie dahingehend verschärft, dass 95 % des durchschnittlichen Fahrzeuggewichtes wieder zu verwenden oder zu verwerten ist. Der notwendige Anteil stofflicher Verwertung wird auf 85 % angehoben. [10]

Abbildung 2 zeigt den Verbleib des Fahrzeuggewichts im Recyclingprozess. Rund 1/10 kann in Form von Ersatzteilen direkt wiederverwendet oder nach dem Ausbau aufgearbeitet werden, weitere 65 % sind in Schredderbetrieben relativ einfach stofflich zu verwerten. In der anschließenden Aufarbeitung wird eine Erhöhung des Verwertungsanteils erreicht. Mehr als 20 % des Fahrzeuggewichts verbleiben allerdings auch noch nach der mechanischen Aufbereitung im Rückstand. Um der Altfahrzeugeverordnung zu entsprechen, sind somit weitere Schritte notwendig, um die notwendige Recyclingquote von zu erreichen.

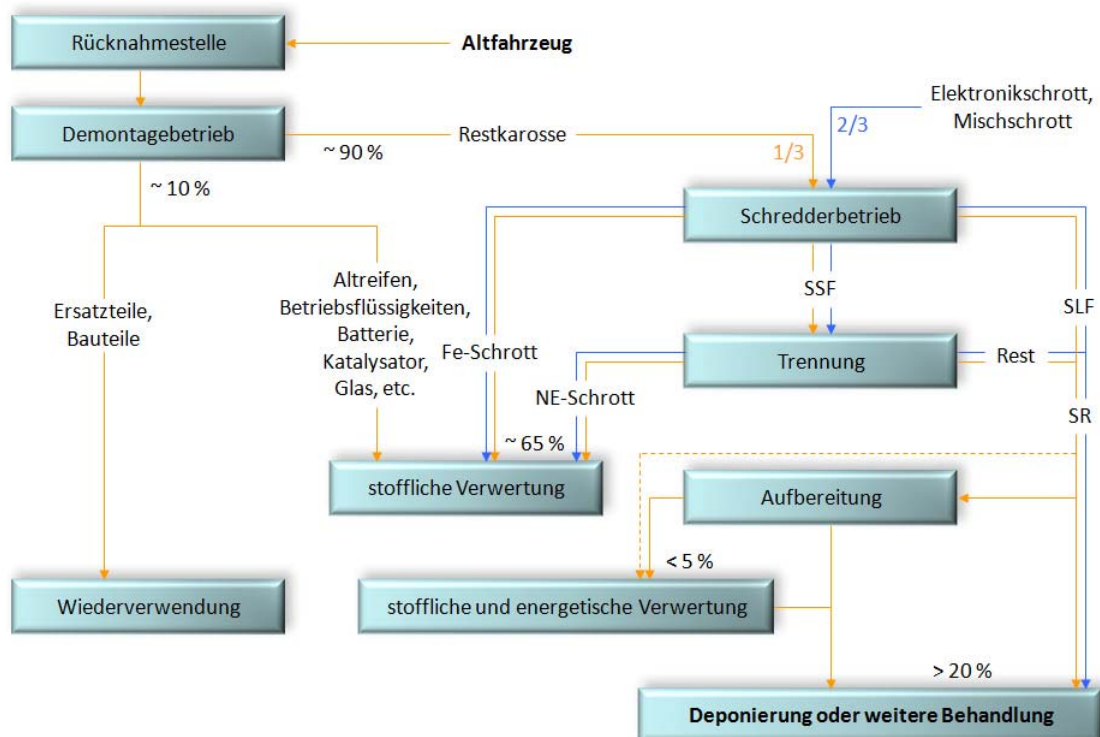


Abbildung 2: Stoffströme in Recyclingbetrieben [6]

Die 2008 in veränderter Form in Kraft getretene Deponieverordnung legt folgende Deponieklassen und -unterklassen fest [11]:

- Bodenaushubdeponie
- Inertabfalldéponie
- Déponie für nicht gefährliche Abfälle
- Baurestmassendeponie
- Reststoffdeponie

- Massenabfalldéponie
- Déponie für gefährliche Abfälle (nur als Untertagedéponie)

Wesentliche Kriterien für die Zuordnung von Abfällen zu den einzelnen Klassen sind die Gehalte an Elementen wie Blei, Chrom, Quecksilber, Zink, Fluor, Chlor, etc. sowie der TOC-Wert (oder Glühverlust), der Kohlenwasserstoff-Index und die Werte PAK (Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol), EOX (extrahierbare organisch gebundene Halogenverbindungen) und MBAS (anionenaktive Tenside). Zusätzlich zu den Beschränkungen im Reststoff müssen die Grenzwerte im Eluat eingehalten werden [11]. Für Reststoffdeponien ist der entsprechende Auszug der Déponieverordnung 2008 im Anhang (Tabelle 49 und Tabelle 50) beigelegt.

### 3.1.2 Thermische Aufbereitung

Hier kommen klassische Verfahren wie die Pyrolyse, die Vergasung oder die Verbrennung zur Anwendung.

Bei der Pyrolyse von Schredderrückständen entstehen ein Pyrolysegas, eine Flüssigfraktion und ein fester Rückstand [12], [13]. Ein Prozess bei 750 °C generiert ein Gas, welches einen Heizwert von 37 MJ/m<sup>3</sup> besitzt. Dieser ist vergleichbar mit Erdgas, womit das Pyrolysegas für Brenner einsetzbar ist. Die Flüssigkeit besteht aus rund 90 – 95 % Wasser sowie Öl. Der feste Rückstand (rund 50 % des Einsatzmaterials) ist zum größten Teil oxidisch mit einem deutlichem Gehalt an Kohlenstoff (10 – 60 %) sowie Verunreinigungen wie Schwefel und Chlor. Grundsätzlich bewirkt eine höhere Verfahrenstemperatur eine geringere Menge an festem Rückstand [13], [14].

Die Pyrolyse kann mit einer Mikrowellenbehandlung bei 300 °C zur Zersetzung der organischen Komponenten gekoppelt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Vakuumpyrolyse bei 500 °C und einem Unterdruck von bis zu 1,2 kPa [12], [13].

Für die Verbrennung des Materials wird beispielsweise ein Wirbelschichtreaktor bei rund 800 °C eingesetzt. Auch hier entsteht ein Rückstand zur weiteren Aufarbeitung [12].

Nach der thermischen Vorbehandlung erfolgen beispielsweise eine Schwimm-Sink-Sortierung sowie eine Magnetscheidung. Der Feinanteil ist abzusieben und weiterzuverarbeiten. Die verbleibenden Rückstände können bei der Asphaltherstellung eingesetzt oder aufgrund des nunmehr inerten Charakters déponiert werden [12], [13].

In Abbildung 3 sind die thermischen Verfahren zur Behandlung von Schreddermaterialien zusammengefasst und den Verbrennungsteilschritten zugeordnet.

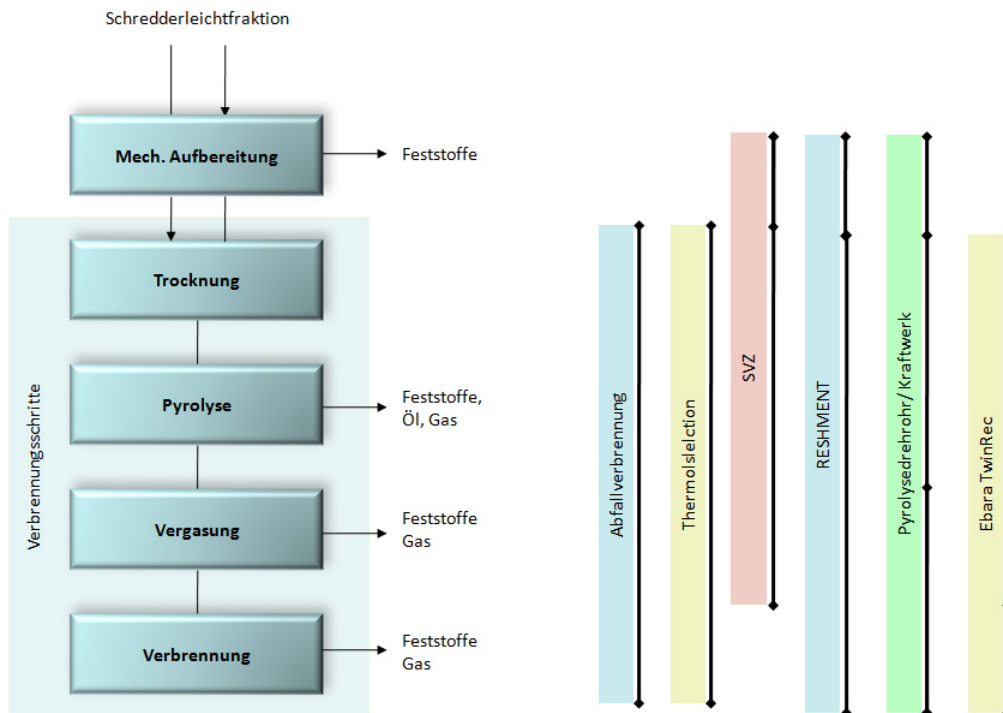


Abbildung 3: Vergleich unterschiedlicher thermischer Behandlungsverfahren [6]

### 3.1.2.1 Mitverbrennung in einer MVA

Hier findet die Aufarbeitung des Schredderrückstandes in einer Rostfeuerungsanlage im Rahmen der Müllverbrennung statt. Neben dem Rauchgas entsteht ein fester, schwermetallhaltiger Ascherückstand, welcher zum Teil deponiert wird. Teilweise ist eine Rückgewinnung der enthaltenen Metalle im Zuge der Schlackenaufbereitung möglich. Diese Nachbehandlung des Ascherückstandes kann thermisch, mechanisch, nasschemisch oder kombiniert erfolgen [6], [15].

Problematisch bei dieser Verwertungsschiene sind die nicht verbrennbaren Schwer- bzw. Nichteisenmetalle, welche in der Schlacke gebunden vorliegen und somit nur bedingt verwertbar sind. Besonders Blei, Antimon, Molybdän und Kupfer sind diesbezüglich kritisch zu betrachten [16].

### 3.1.2.2 TwinRec-Verfahren

Dieses Verfahren der Abfallbehandlung erfolgt in einem Wirbelschichtvergaser mit Luft. Im Vergaser werden die brennbaren Bestandteile entfernt. Die inerten Metallkomponenten verlassen den Reaktor mit der Asche am Boden des Aggregats, wobei das Eisen in einer anschließenden Magnetscheidung abgetrennt wird. Nach Ansicht der Herstellerfirma EBARA ist die Einhaltung der Altfahrzeugverordnung bzw. deren geforderten Recyclingquote für 2015 möglich. Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, verbleibt laut Betreiber lediglich 1 % zu deponierender Rückstand [6], [17], [18].

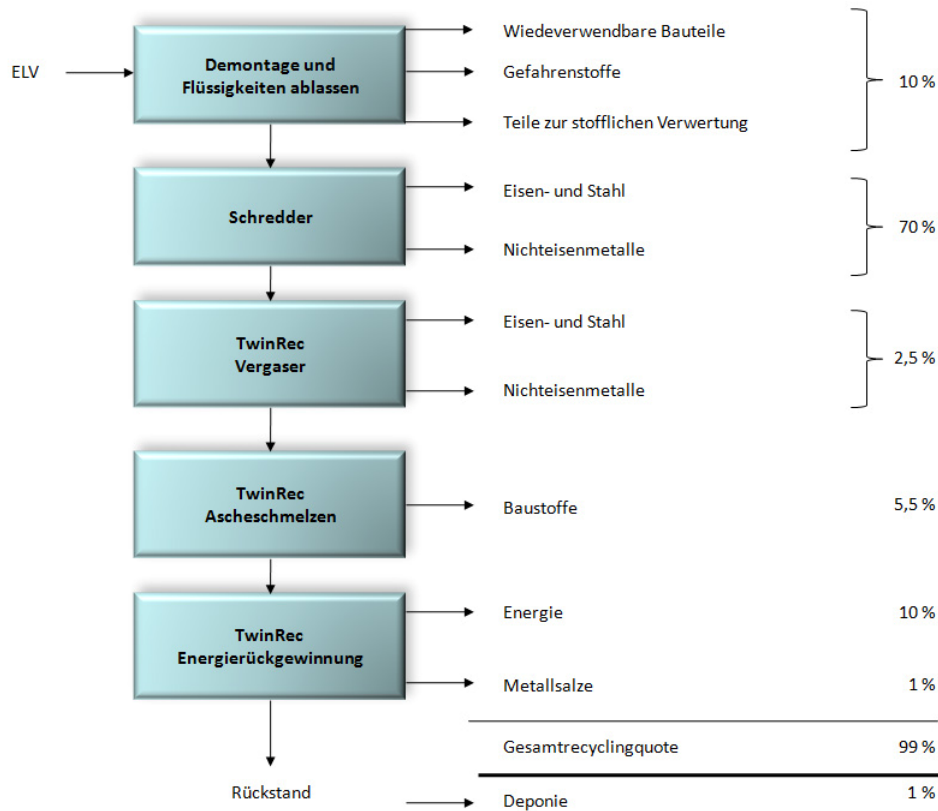


Abbildung 4: Ausbringen des TwinRec-Verfahrens [6]

### 3.1.2.3 RESHMENT-Verfahren

Diese Technologie setzt sich aus zwei Stufen zusammen, einer mechanischen Aufbereitung sowie einer thermischen Behandlung [6]. Der Verfahrensablauf ist in Abbildung 5 ersichtlich.

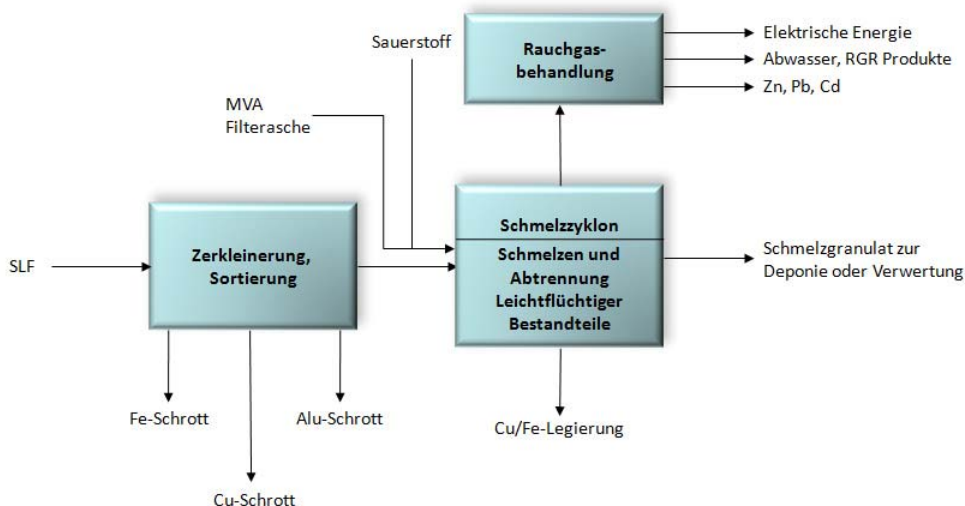


Abbildung 5: Verfahrensablauf des RESHMENT-Verfahrens [6]

In der ersten Stufe erfolgen eine Zerkleinerung und das Abtrennen von Eisen, Aluminium und Kupfer. Die thermische Behandlung wird in einem CONTOP-Schmelzyklon durchgeführt. Durch die hohen Temperaturen entstehen eine Schlacke sowie eine abtrennbare Metallphase. Die metallische

Komponente ist beispielsweise in der Kupferindustrie einzusetzen. Der mineralische Anteil ist praktisch frei von Schwermetallen und kann deponiert oder stofflich verwertet werden. Der Verfahrensträger spricht bei diesem Konzept von einer Verwertungsquote bis zu 99,2 % [6], [17].

### 3.1.2.4 Thermoselect-Verfahren

Das Thermoselect-Verfahren arbeitet mit einer Pyrolyse gefolgt von einem mit dem Pyrolysegas betriebenen Hochtemperaturreaktor. Hier entsteht ein Schlacke-Metall-Gemisch, welches nach der Granulation in die beiden Phasen aufgeteilt wird [6], [17].

### 3.1.2.5 SVZ Schwarze Pumpe

Dieses Verfahren setzt sich im Wesentlichen aus Flugstrom- und Festbettdruckvergaser zusammen (siehe Abbildung 6) [6].

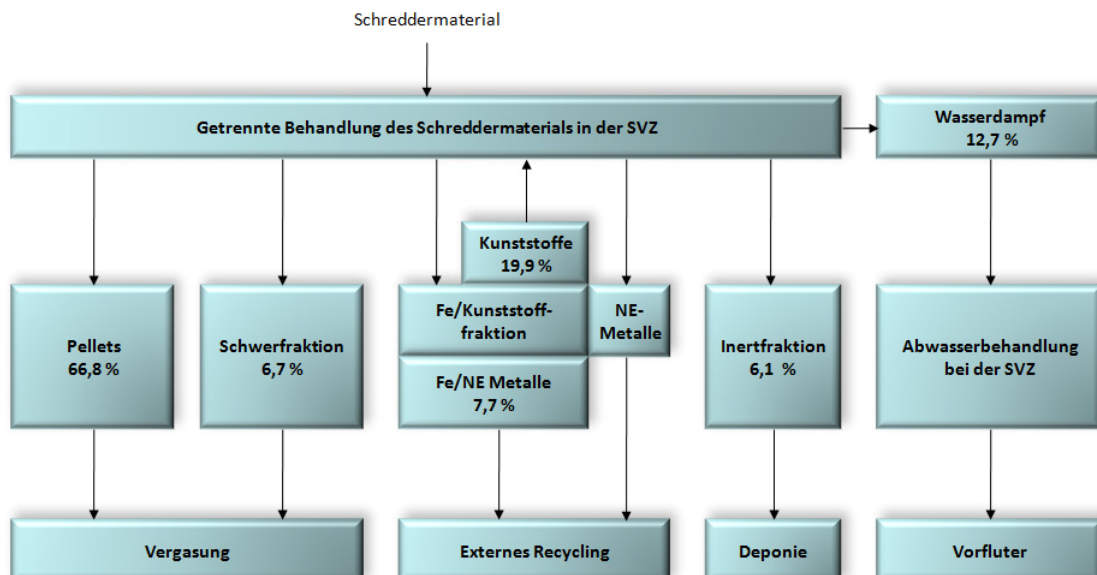


Abbildung 6: Verfahrensschema des SVZ Schwarze Pumpe [6]

Bei der Festbettdruckvergasung entstehen ein verwertbares Prozessgas sowie eine deponierfähige Schlacke [6]. Diese kann jedoch auch im Straßenbau eingesetzt werden. Im Unterschied zu anderen Vergasungsverfahren steht als Endprodukt des Weiteren elektrische Energie und Methanol zur Verfügung. Aus diesem Grund ist der SVZ-Prozess als stoffliches Verwertungsverfahren anerkannt [17], [19].

### 3.1.2.6 HTSV-Verfahren

Bei der Hochtemperaturschmelzvergasung (HTSV) dient ein Schachtofen als atmosphärischer Gleichstromvergaser. Durch die hohen Temperaturen in der Reduktionszone schmelzen die

metallischen und mineralischen Anteile der Einsatzstoffe. Beim Durchfließen des Koksbedts werden Schwermetalloxide zum größten Teil reduziert. Es entsteht eine verwertbare Metalllegierung sowie eine zu granulierende Schlackenphase [6].

### 3.1.2.7 R21-Mitsui-Prozess

Dieses zweistufige thermische Behandlungsverfahren besteht aus einem Pyrolyseschritt sowie der Verbrennung des entstehenden Gases in einer Hochtemperaturkammer (siehe Abbildung 7). Der Pyrolyserückstand enthält Eisen- und Nichteisenmetalle, welche zu verarbeiten sind. Die Feinfraktion wird gemeinsam mit dem Pyrolysegas verbrannt, um eine Schlacke zu bilden sowie Dampf zur Verstromung zu generieren [17].

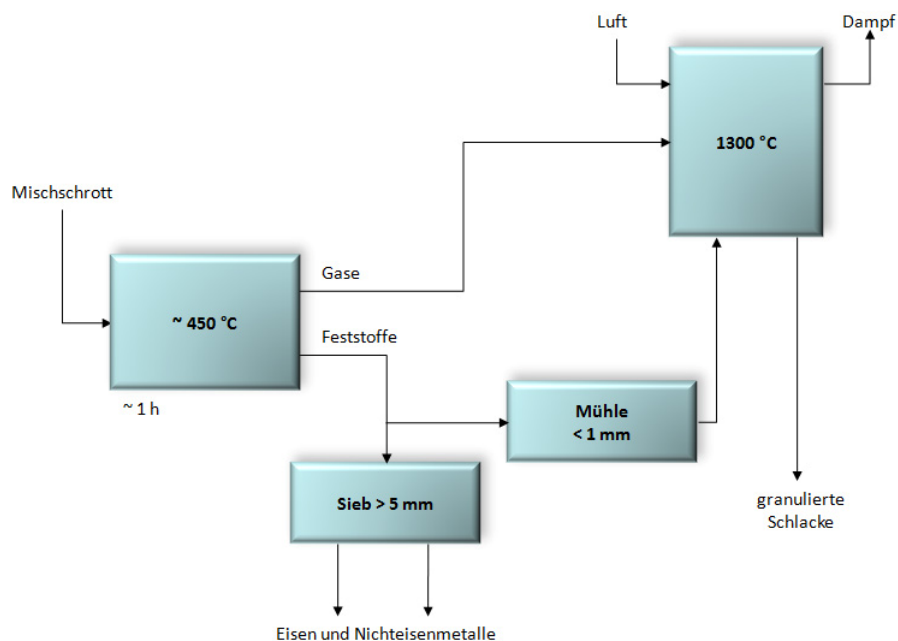


Abbildung 7: Flussschema des R21-Mitsui-Prozesses [8]

### 3.1.2.8 Oxyreducer-Prozess (Citron-Verfahren)

Kernstück dieses Verfahrens ist ein Drehrohr, welches in drei Bereiche unterteilt operiert. Nach der Heizzone (oxidierend) folgt ein Reduktionsteil, wo bei reduzierend eingestellten Brennern ein Pyrolysegas anfällt, welches in der oxidierend betriebenen, dritten Zone verbrannt wird. Hier kann auch in Zone 2 verflüchtigtes Zink und Cadmium als Oxid sowie Quecksilber metallisch zurückgewonnen werden. Der Anteil des stofflichen Recyclings beträgt etwa 45 %, die restlichen 55 % des Materials gelten als thermisch verwertet [12]. Der Prozess ist im Überblick in Abbildung 8 dargestellt.

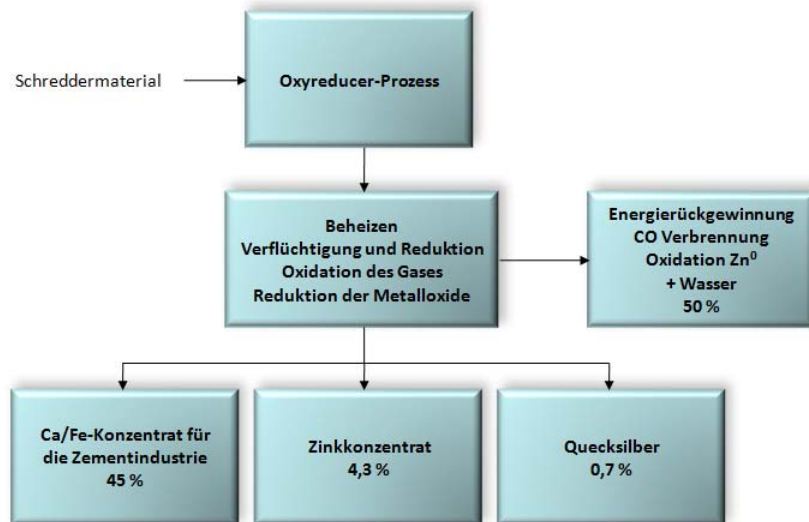


Abbildung 8: Überblick und Massenbilanz des Citron-Verfahrens [19]

### 3.1.2.9 Thermobad-Prozess

Bei diesem Verfahren sorgt ein bei 280 °C temperiertes Ölbad für eine Abtrennung der organischen Komponenten (siehe Abbildung 9). Das anorganische Material sinkt ab und wird in eine Eisen- und Nichteisenfraktion sowie einen mineralischen Anteil aufgespalten. Während der Kunststoffanteil beispielsweise als Brennstoff für einen Hochofen dienen kann, sind die sedimentierten Fraktionen stofflich zu verwerten. Der Betreiber des Verfahrens spricht von einer Recyclingquote von bis zu 96 % [12].

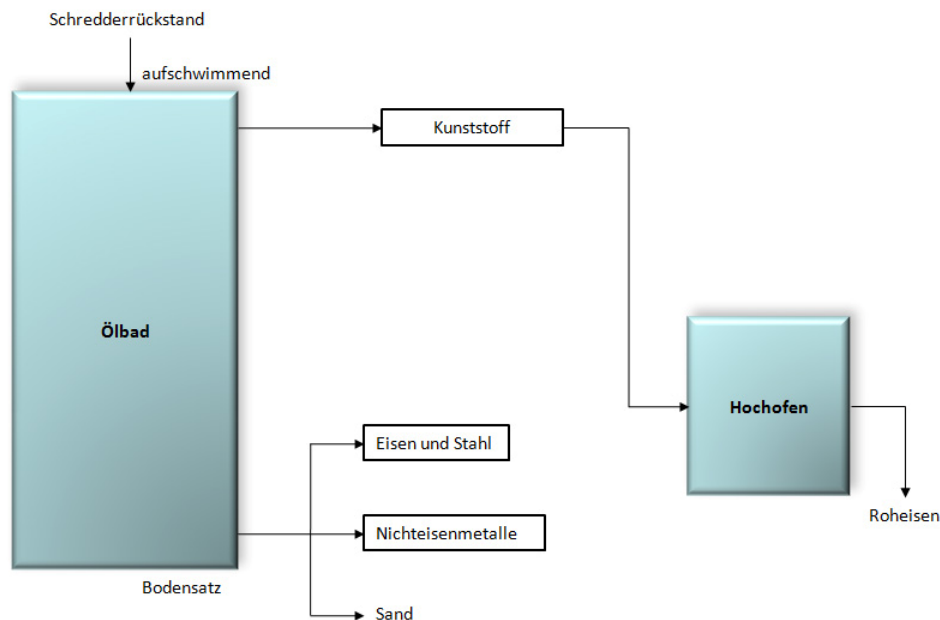


Abbildung 9: Verfahrensschema des Thermobad-Verfahrens [12]



### 3.1.3 Mechanische Abfallbehandlung

Mechanische Reststoffaufbereitungsverfahren haben gegenüber einer thermischen Behandlung den wesentlichen Vorteil, neben anorganischen Stoffen oft auch stofflich recycelbare organische Fraktionen zu generieren. Nach der Zerkleinerung im Schredder erfolgt eine Separation verschiedener Materialströme beispielsweise mittels Schwimm-Sink-Verfahren, Schaumflotation, Setzherde und/oder optischer Sortierung. Grundsätzlich gilt: Je höher der Aufwand mechanischer Trennverfahren, desto größer ist der mögliche Anteil eines stofflichen Recyclings und desto qualitativ hochwertiger ergeben sich die einzelnen Fraktionen. Meist verbleibt jedoch ein mehr oder weniger großer Anteil an Material einem nicht verwertbaren Anteil. Die Zementindustrie ist eine Möglichkeit, diese Rückstände zu verwerten. Boughton [20] spricht zwar von einer Substitution herkömmlicher Rohstoffe ohne dabei die Qualität des Zements zu beeinflussen, jedoch verbleibt die Hauptmenge der Schwermetalle im Produkt. Bei einem Großteil der Verfahren ist mit einer mehr oder weniger großen Fraktion zu rechnen, welche keiner weiteren Verwertung zugeführt wird [6], [20].

#### 3.1.3.1 VW-SiCon-Verfahren

Dieser Prozess besteht aus einer Kombination aus Sieben, Sichten und Mühlen. Die Trennung erfolgt somit aufgrund physikalischer Parameter, wie beispielsweise der Dichte oder Kornform. Ziel der Technologie ist eine bestmögliche Auftrennung in einzelne verwertbare Teilfraktionen mit konventionellen Trennverfahren. Die Erfüllung der Qualitätsstandards bzw. Reinheiten der Fraktionen sind jedoch oft nur schwer einzuhalten. Bereits vor dem Schredder sind bestmöglich sämtliche Flüssigkeiten und verwertbaren Teile zu entfernen [6], [19], [21], [22], [23], [24].

Eine Vorsortierung in die Fraktionen „Granulat“, „Flusen“ und Schreddersand erfolgt nach folgendem Schema (vgl. Abbildung 10) [25]:

- Magnetscheidung
- Abtrennung der ersten Rohsandfraktion
- Abtrennung von Metallen (sowohl Eisen, als auch Nichteisenmetalle)
- Entfernung grober Bestandteile
- Zerkleinerung
- Entfernen der zweiten Rohsandfraktion
- Sortierung in eine Leicht- (Flusen) und Schwerfraktion (Granulat)

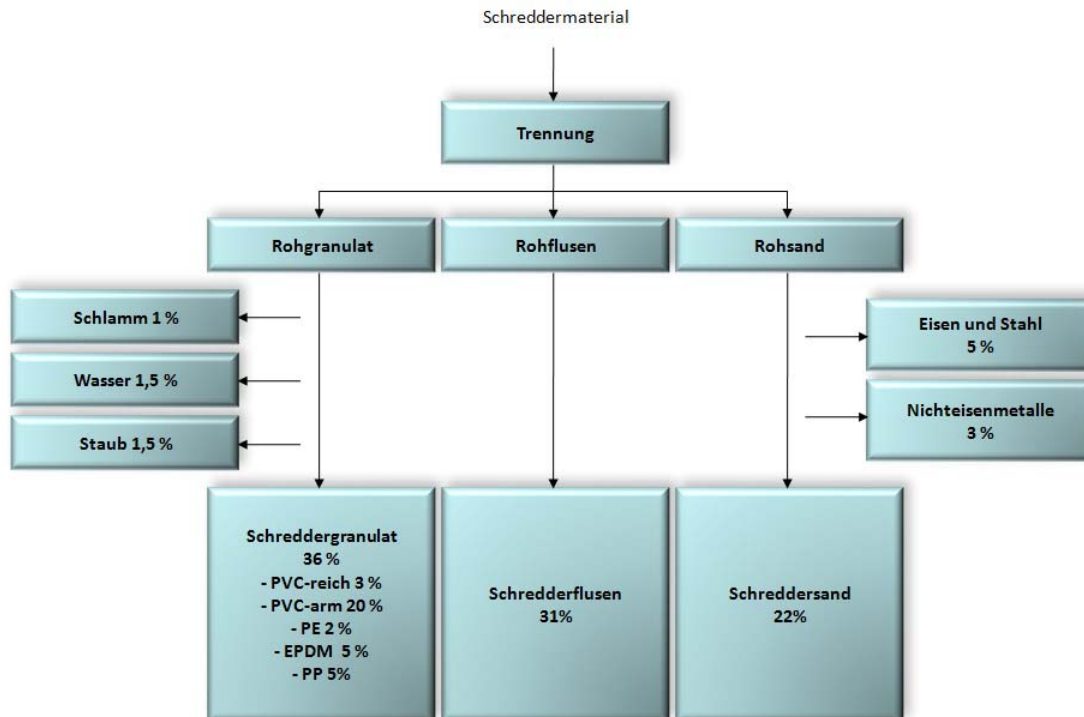


Abbildung 10: Prozessablauf des VW-SiCon-Verfahrens [19]

Die Flusen entstehen aus dem alten Sitzmaterial, Teppichen, Gurten sowie Dämmmatten und haben faserigen Charakter. Zusammen mit Schaumstoff ist dieses Material bei der Aufarbeitung von Klärschlamm einzusetzen. Der Sand setzt sich aus Glas, Rost, Farbpartikeln und einer metallischen Feinstfraktion (Zink, Blei, Eisen und Kupfer) zusammen. Während der mineralische Anteil als Schlackenbildner dienen kann, wird die aus dem Sand gewonnene Metallfraktion in der Nichteisenmetallindustrie stofflich verwertet. Das Kunststoffgranulat besteht im Wesentlichen aus Hartkunststoffen und Gummi und kann aufgrund des guten Heizwertes (etwa 30 MJ/kg) im Hochofen eingeblasen, aber auch weiter veredelt werden. Ein Teil der Schwermetalle ist auch aus dem Staub und Schlamm des Prozesses zu gewinnen. Nachfolgend ist die Veredelung der einzelnen Fraktionen beschrieben [21], [22], [26], [27].

Durch Prall- oder Schlagbeanspruchung kann das Granulat soweit zerkleinert werden, so dass auch Polymere mit einer ähnlichen Dichte zu trennen sind. Des Weiteren ist eine zuverlässige Abtrennung von Inertpartikeln zu gewährleisten. Die Trennung arbeitet hier meist mit nassen Verfahren. Es entsteht eine polyolefinreiche Kunststofffraktion, welche ein günstiges Vormaterial für den Creasolv-Prozess darstellt. Dieser löst die Polyolefine selektiv aus dem Ausgangsmaterial und fällt sie als Reinprodukt aus. Im Moment ist die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrensschritts allerdings nicht gegeben. Das enthaltene PVC lässt sich über das Vinyloop-Verfahren zurückgewinnen [28], [29], [30]. Ein weiterer Magnetscheider dient zur Abtrennung der ferromagnetischen Bestandteile aus der Sandfraktion. In einer Prall- oder Hammermühle ist das Material weiter zu zerkleinern, während

duktilen Kupferdrähte eine Kugelform annehmen. Im anschließenden Sieb erfolgt eine Trennung in zwei Korngrößenklassen. In einer Dichtentrennung ist das Metall aus der Grobfraction zu gewinnen. Die Leichtfraction wird zusammen mit dem feinen Anteil der Siebung einer weiteren Reinigung durch Zentrifugieren unterzogen [25].

Die Flusen werden bei 100 – 180 °C agglomeriert, um eine rieselfähige Form zu gewährleisten. Die Kühlung des Agglomerates erfolgt zuerst durch Wasser und dann mittels Luft. Das nun kugelförmige Flusenmaterial ist magnetisierbar und wird nach der Trocknung durch einen Neodymmagneten von bisher mitgeschleppten Anhaftungen (beispielsweise Kupferpartikel) abgetrennt. Die nunmehr vorhandenen Rohflusen sind stofflich oder energetisch zu verwerten [25].

Nach Angaben des Verfahrensentwicklers sollen alle Fraktionen verwertbar sein. Des Weiteren ist von einer deutlichen höheren Entlastung der Umwelt auszugehen, als dass dies bei konventionellen Aufarbeitungsmethoden möglich ist.

### 3.1.3.2 TBS-Verfahren

Ähnlich dem VW-SiCon-Verfahren beruht auch dieser Prozess auf einer Reihe von mechanischen Trennverfahren (mehrstufige Zerkleinerungs-, Klassier-, und Sortierprozesse) auf Basis physikalischer Eigenschaften [31]. Eine Folge von Lufttrenntischen, Nass-Dichtentrennung, Eisen- sowie Nichteisenabscheidern etc. sollen die bestmögliche Auftrennung in sortenreine Outputströme sicherstellen. Wesentliche Fraktionen sind Flusen (Folien und Schaumstoffe), Sand, Granulat sowie Eisen- und Nichteisenmetalle. Grundsätzlich ist eine Verwertung aller Fraktionen möglich, mit Ausnahme des Sandes. Die Rückstände aus der Flusen- und Sandaufarbeitung werden so lange rückgeführt, bis (praktisch) keine Wertmaterialien mehr enthalten sind. Die Kunststofffraktion dient als Reduktionsmittel im Hochofenprozess und ersetzt so zu einem (kleinen) Teil den Koks sowie Schweröl. Dies trägt 4 % zur Gesamtrecyclingquote bei. Weitere 3 % sind durch ein exaktes Abtrennen der Basismetalle (Eisen, Kupfer, Zink, ...) und entsprechend getrenntes Recyceln zu erreichen. Nach Bürgler et al. [32] ist eine thermische Verwertung von Klärschlamm möglich. Dazu ist eine Mischung mit Polymeren und Kohle herzustellen, das Material zu entwässern und in einer Wirbelschicht zu verbrennen. Für diese Klärschlamm-entwässerung eignen sich die bei der Verwertung des Schreddermaterials anfallenden Flusen, was die gesamte Verwertungsquote von Altfahrzeugen auf etwa 93 % erhöht [7], [32], [33], [34], [35], [36].

Insgesamt entstehen beim TBS-Verfahren 21 Fraktionen, wovon 20 zu verwerten sind. Der einzige zu deponierende Stoff hat jedoch einen Anteil von 30 % des Inputs. Abbildung 11 zeigt einen Überblick über das Verfahren [32], [37].

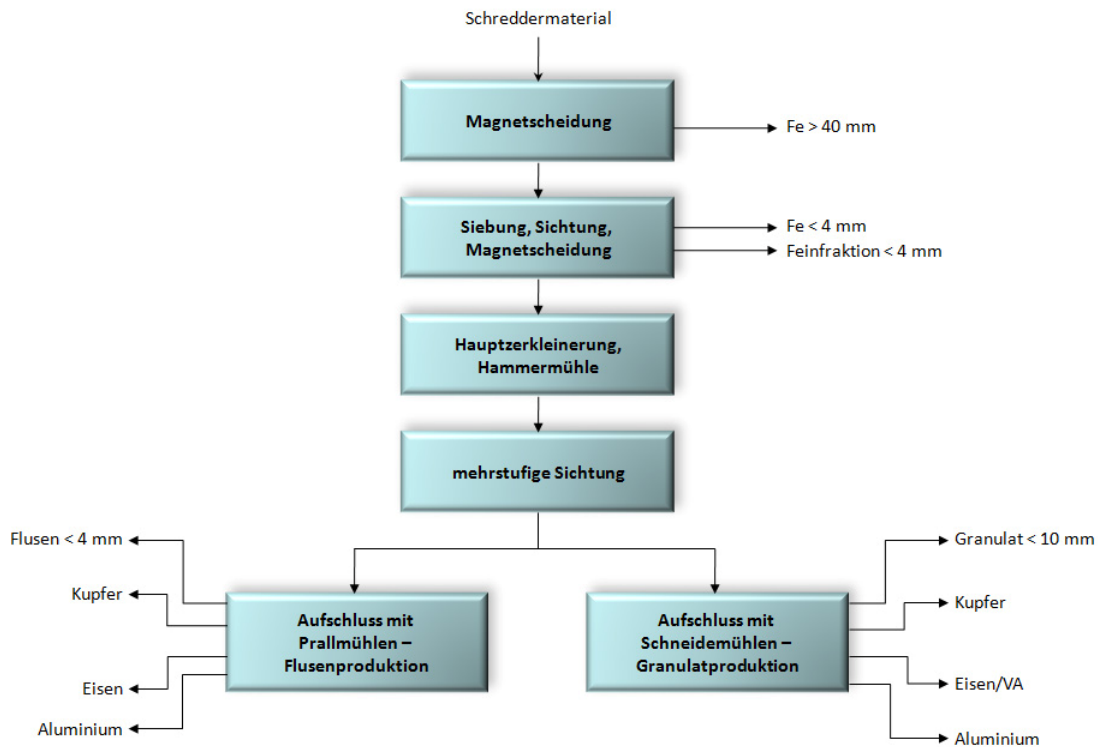


Abbildung 11: Flussschema des TBS-Verfahrens [32]

### 3.1.3.3 SRTL-Verfahren

Das SRTL-Verfahren setzt sich aus folgenden Prozessschritten zusammen [6]:

- Zerkleinerung mit Prallmühlen
- Mechanische Trennung
- Reinigung
- Zwei Verfahrensschritte zur Trennung aufgrund unterschiedlicher Dichte

Ein Magnetscheider separiert die Eisenfraktion nach der Zerkleinerung, über eine Dichtentrennung erfolgt die Gewinnung der Nichteisenmetalle. Im anschließenden Windsichter entsteht eine Leichtfraktion, welche zum Teil deponiert und zum Teil thermisch verwertet wird. Im sogenannten „Drum Tumbler“ ist die Abtrennung von Holz und Kunststoffen von der Schwerfraktion möglich. Die Effizienz des Verfahrens ist eher niedrig, da die Leicht- und Mineralfraktion zu deponieren sind, was 20 – 50 % des Einsatzmaterials ausmacht [6], [7]. Der Verfahrensablauf ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

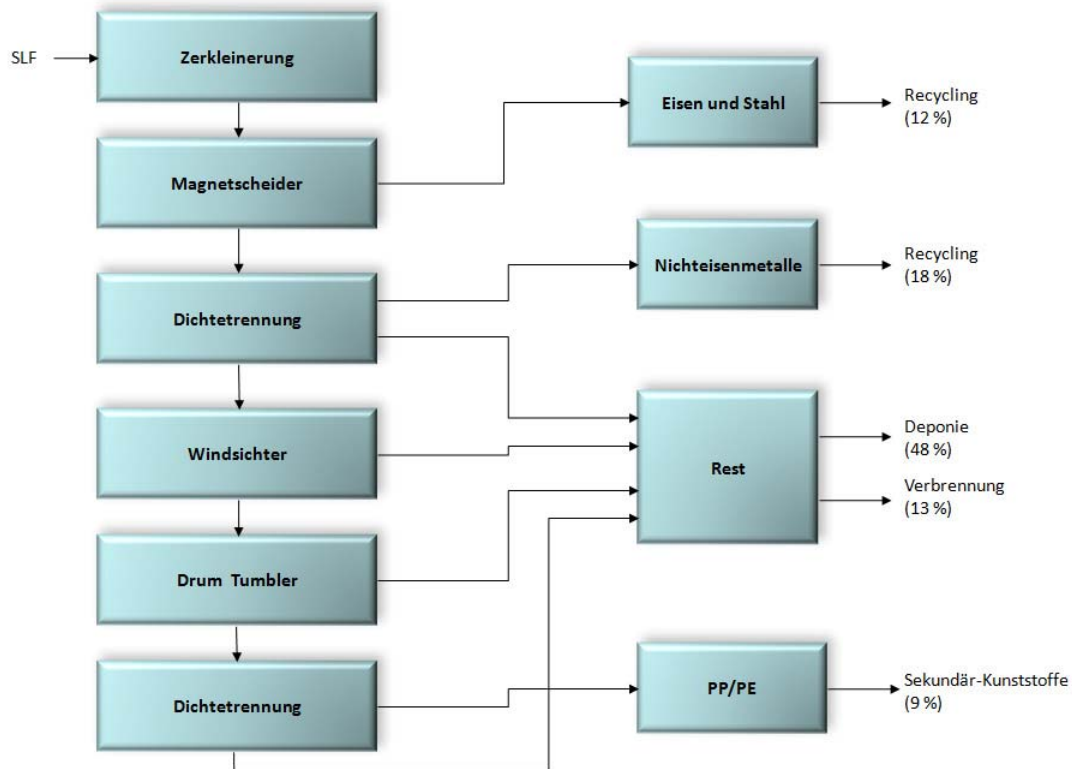


Abbildung 12: Flussbild des SRTL-Verfahrens [7]

### 3.1.3.4 SALYP-Verfahren

Hier erfolgt durch Siebklassierung eine Auftrennung in die Fraktionen PUR-Schaum, Mischkunststoffe und Feinanteile (Eisenoxid). Alle drei Materialklassen können stofflich verwertet werden, es verbleibt jedoch ein zu deponierender Schlamm bei der Wäsche des PUR-Schaums sowie Fasern und Reststoffe bei der Kunststoffaufbereitung. Rund 70 % des Einsatzmaterials bzw. der Schredderrückstände lassen sich mit diesem Verfahren stofflich verwerten [6].

### 3.1.3.5 WESA-SLF-Verfahren

Diese Technologie beruht auf dem kombinierten Einsatz von verschiedenen konventionellen Zerkleinerungs-, Sortier- und Trenntechniken zur Unterteilung des Schredderrückstandes in verschiedene verwertbare Fraktionen. Der Metallanteil des Rückstandes ist damit allerdings nur in geringem Maße zu verringern [6].

### 3.1.3.6 R-Plus-Prozess

Hier erfolgt eine Auftrennung der Schredderrückstände durch Siebe und Dichtesortierung in die drei Fraktionen Metall (5 %), Organik (60 %) und Mineralien (35 %). Die Kunststofffraktion wird zur Energieerzeugung genutzt, das Mischmetall verkauft und der mineralische Anteil in der Baustoffindustrie verwendet [19].

### 3.1.3.7 Sult-Prozess

Wiederum sorgen Siebe und eine Dichtentrennung für die mechanische Aufarbeitung der Schredderrückstände. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die (angestrebte) Recyclingquote von 100 % aus [19]. Abbildung 13 zeigt das grobe Schema des Prozesses.

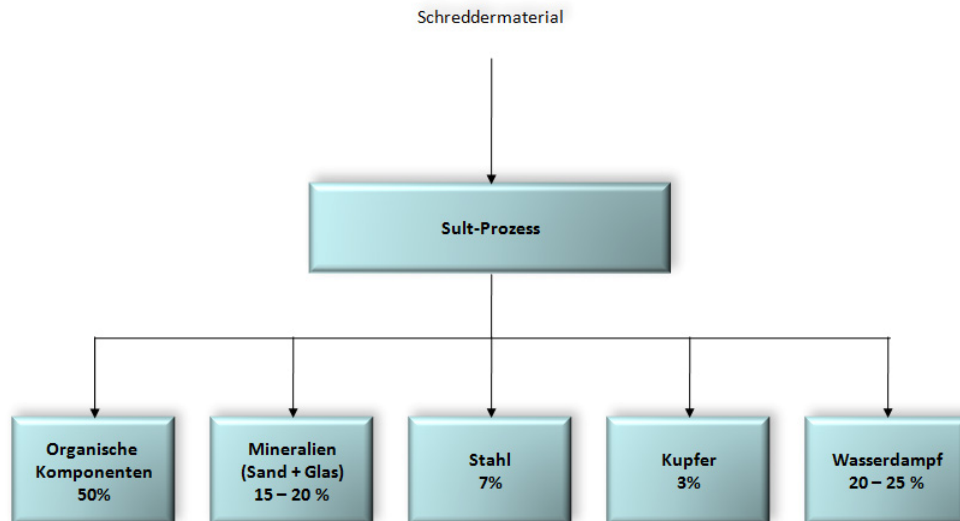


Abbildung 13: Stoffströme beim Sult-Verfahren [19]

### 3.1.4 Mechanisch-biologische Verfahren

Hier sorgen biologische Prozesse für die Umwandlung von nicht verwertbaren und/oder ökologisch problematischen Materialien in recycelbare oder zumindest deponierbare Stoffe. Grundsätzlich sind zwei Varianten bekannt, welche sich im Ablauf und hinsichtlich der erzeugten Stoffe unterscheiden.

Das Stoffstromtrenn-Verfahren dient zur Umwandlung der Reststoffe in ein deponierfähiges Gut. Bei der (mechanischen) Vorbehandlung ist die Organik bestmöglich abzutrennen, um Emissionen bei biologischen Abbauprozessen zu vermeiden. Der biologische Prozess arbeitet mit aerober Rotte, anaerober Vergärung oder kombinierten Verfahren. Bei der nachfolgenden mechanischen Aufbereitung entstehen ein energetisch nutzbarer Anteil sowie eine stofflich verwertbare Metallfraktion [17].

Die Stabilität-Verfahren zielen auf den Erhalt der biogenen Bestandteile. Zur Aufbereitung erfolgt lediglich eine Zerkleinerung nach einer biologischen Trocknung, um Metall-, Inert- und Störstoffe abtrennen zu können und eine Einteilung in heizwertreiche Fraktionen zu ermöglichen. Der verbleibende (niederkalorische) Rückstand ist beispielsweise in die Müllverbrennung einzuschleusen. Nachfolgend sind zwei, bei der Verarbeitung von Schreddermaterialien eingesetzte, Verfahren beschrieben [17].

#### **3.1.4.1 Mikroferm-Verfahren**

Dieses Verfahren wird zum Aufbereiten von Schredderrückständen angewandt, um die bei der Deponierung problematischen Werte für TOC, DOC, Glühverlust, etc. zu reduzieren. Die auf den organischen Anteil des Rückstandes zurückzuführenden Probleme lassen sich mit hochstoffwechselaktiven, thermotoleranten Mikroorganismen beeinflussen. Diese setzen lösliche Stoffe zu Kohlendioxid und Wasser um und erreichen somit eine Inertisierung des Feststoffes, geringere Reaktivität (keine Gasbildung), Verminderung der Setzung (Volumenänderung) sowie eine geringere Geruchsbelästigung. Des Weiteren wird der Anteil an Cellulose mineralisiert. Kunststoffe und Gummi sind mit diesen Bakterien jedoch nicht abzubauen. Folgende Verfahrensschritte sind beim (4 – 8 Wochen dauernden) Mikroferm-Verfahren notwendig [16], [38]:

- Schaffung biologischer Wachstumsbedingungen
- gleichmäßiges Einbringen von Mikroorganismen
- Aufschütten des Rückstandes in Mietenform
- aerobe Prozessführung
- Temperatur von 70 °C
- häufiges Umsetzen der Dreiecksmieten
- analytische Kontrolle
- Behandlungsabschluss bei unterschrittenen Grenzwerten

#### **3.1.4.2 Herhof-Trockenstabilat-Verfahren**

Das Verfahren besteht aus einer mechanischen Zerkleinerung, gefolgt von einer Abscheidung der Eisenfraktion sowie einer biologischen Trocknung in einer Rottebox. Beim Sortieren entstehen folgende Fraktionen [17]:

- Brennstoff/Trockenstabilat
- Kunststoff (gemischt)
- Eisen-, Nichteisenmetalle, Glas und Minerale

Der Brennstoff weist einen der Braunkohle ähnlichen Heizwert auf [17].

#### **3.1.4.3 ISKA-Verfahren**

Durch Siebklassierung und Magnetscheidung wird eine hochkalorische Grobfraction, welche direkt energetisch verwertet werden kann, sowie eine eisenreiche Fraktion erzeugt. Es erfolgt eine biologische Umsetzung des Rückstandes und anschließende Abtrennung von organischen Bestandteilen in einem Perkolator. Feine Mineralien sind wiederum mechanisch zu trennen. Das

erzeugte Abwasser ist in eine Kläranlage überzuführen, wo sich die Schadstoffe im Klärschlamm sammeln [17].

## **3.2 Möglichkeiten der weiteren Aufarbeitung/Verwertung**

Basierend auf den in der Einleitung genannten Kriterien sind Strategien zu entwickeln, Schredderrückstände möglichst vollständig aufzuarbeiten. Dabei sind eventuell notwendige Behandlungen vor der eigentlichen Verwertung oder veränderte Parameter in nachfolgenden Prozessschritten zu berücksichtigen. Dieser Abschnitt fasst die Möglichkeiten zusammen, welche im Rahmen der Arbeit als möglich erachtet und untersucht wurden.

### **3.2.1 Verwertung ohne Behandlungsschritt**

Bei der Herstellung von Zement werden zur Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  preiswerte Eisenträger benötigt. Hier finden verschiedenste eisenhaltige Reststoffe wie Walzwerkszunder oder Steelcord aus Alt-Reifen Einsatz. Die untersuchten Materialien weisen zwar hohe Gehalte an Eisen auf, der hohe Grad an Verunreinigungen stört jedoch auch hier die Einschleusung in den Prozess. Störend wirken vor allem die Elemente Chlor, Schwefel und Blei, aber auch Chrom und Phosphor sind in der Zementindustrie unerwünscht. Bei genügend hoher Verdünnung mit anderen Eisenträgern würden sich die Gehalte dieser Elemente auf ein akzeptables Niveau senken, von einem stofflichen Recycling im herkömmlichen Sinn ist in diesem Fall allerdings nicht mehr zu sprechen. Ein Entsorgungsbeitrag in der Größenordnung von 150 €/t wäre für diese Lösung einzurechnen. Eine (thermische) Vorbehandlung sollte nicht notwendig sein, da die organischen Bestandteile bei der Zementherstellung als Ersatzbrennstoff dienen.

### **3.2.2 Verwertung mit Behandlungsschritt**

Organische Bestandteile, Schwermetalle, Halogenide und weitere Problemstoffe verhindern den Einsatz von Schredderrückständen in einen Großteil der angedachten Verwertungswege. Durch eine Reduktion dieser Stoffgruppen auf ein akzeptables Niveau können diese Möglichkeiten untersucht und angedacht werden. Obwohl ein dafür notwendiger, zusätzlicher Behandlungsschritt mit erheblichen Kosten verbunden ist, kann ein dadurch ermöglichtes Verwertungsszenario eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit aufweisen.



### 3.2.2.1 Behandlungsverfahren

Durch verschiedenste nasschemische Prozesse sind einzelne Elemente bzw. Elementgruppen vom Reststoff abzutrennen. Somit wäre es möglich, selektiv Wertmetalle zu gewinnen oder Problemstoffe zu entfernen, um eine Deponierung oder Verwertung zu erleichtern. Verglichen mit ähnlichen Materialien aus anderen Prozessen weisen Schredderrückstände jedoch nur sehr geringe Wertmetallinhalte auf. Eine wirtschaftliche Gewinnung ist aus diesem Grund nicht zu gewährleisten, eine derartige Behandlung ist nur unter dem Gesichtspunkt eines Schadstoffabbaus zu betrachten.

Ein Zwischenschritt in Form einer thermischen Behandlung (Glühung bei 600 °C im Drehrohr) führt zu einer Reduktion des TOC-Wertes sowie zu einer Anreicherung des Anteils noch vorhandener Wertmetalle. Mögliche Problemstoffe wie Blei, Chrom, Schwefel und Chlor sind bei diesen Temperaturen jedoch nur unwesentlich zu entfernen und werden durch die Glühung ebenfalls angereichert. Zu klären ist, inwieweit das dadurch entstandene Material für eine stoffliche Verwertung oder Deponierung geeignet ist, bzw. welche zusätzlichen Schritte dahingehend notwendig sind.

Die energiereichste Möglichkeit der Behandlung stellt die Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff dar. Bei Temperaturen um 1.600 °C schmilzt der Materialverbund unter Verflüchtigung volatiler Bestandteile. Die organischen Stoffe sorgen zwar für eine gewisse Verbesserung der Energiebilanz, inwieweit der Energiebedarf dadurch vermindert wird, ist abzuklären. Je nach Reduktionsgrad bilden sich eine unterschiedlich große Menge an Mischmetall sowie eine Schlackenphase. Des Weiteren ist mit deutlichen Chlor- und Schwermetallfrachten im Abgas zu rechnen, weshalb eine entsprechende Reinigung unbedingt erforderlich ist. Der entstehende Flugstaub sollte signifikante Mengen an Zink und Blei enthalten.

### 3.2.2.2 Verwertungsmöglichkeiten

Die Deponierung ist an sich keine „Verwertung“ der Reststoffe, jedoch ist auch die Eignung bzw. Notwendigkeit einer weiteren Behandlung für eine problemlose Ablagerung zu diskutieren. Grundsätzlich sollten sich Reststoffdeponien für behandelte Schredderrückstände eignen, da hier vor allem die Eluatwerte einzuhalten sind, Beschränkungen im Feststoff bestehen nur für die Elemente Arsen, Cadmium und Quecksilber sowie für die Parameter für organische Kohlenstoffverbindungen (TOC, DOC, etc.). Wiederum könnte eine thermische Behandlung des Materials unter oxidierenden Bedingungen diese Problemstoffe im Falle einer Überschreitung reduzieren.

Die Einschleusung des Materials in die Kupfersekundärmetallurgie kann mit dem Hintergrund des stofflichen Recyclings der Elemente Kupfer, Nickel, Zink, Zinn, Blei und niedrigster Gehalte an Edelmetallen erfolgen. Eisen, Silizium und Calcium, welche die Hauptbestandteile der Reststoffe darstellen, wirken im Schmelzaggregat als Schlackenbildner. Grundsätzlich wird eine fayalithische

Schlacke (Fayalith:  $2\cdot\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) angestrebt, da diese die Problemstoffe (Schwermetalle, etc.) in ihre glasartige Struktur einschließt und somit das Eluatverhalten optimiert. Somit bilden sich große Mengen an Schlacke, was mit hohen Kupferverlusten verbunden ist und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verschlechtert. Da der Kupfergehalt der Schredderrückstände nur unwesentlich höher als jener in den Endschlacken der Sekundärkupfermetallurgie liegt, ist mit einem Entsorgungsbeitrag für die Einschleusung des Materials in die Kupferhütten zu rechnen. Die thermische Behandlung ist bei dieser Lösung ein notwendiger Schritt, wenn ein Eintrag von Kunststoff in den Schmelzprozess zu minimieren ist.

Obwohl ein Großteil des Materials aus oxidischen Bestandteilen besteht, verhindern die Gehalte an Chlor, Schwefel und Schwermetallen eine direkte Verwertung in der Feuerfest-, Ziegel- oder Keramikindustrie. Durch die bereits angesprochene Hochtemperaturreduktion kann die entstehende Schlacke weitgehend von den unerwünschten Begleitelementen raffiniert werden. Die gezielte Beimengung von Zuschlägen ermöglicht die Erzeugung von verwertbaren Zementschlacken. Das ausreduzierte Mischmetall ist in der Kupferindustrie weiterzuverarbeiten, wo wiederum eine Abtrennung von Nickel, Blei, Zinn, Zink und der Edelmetalle erreicht wird.

### **3.2.2.3 Prozessänderung Kupfersekundärmetallurgie**

Sekundärkupferhütten verarbeiten auf dem pyrometallurgischen Weg kupferhaltige Schrotte und Reststoffe, wobei das in der anschließenden Raffinationselektrolyse Kathodenkupfer mit teilweise höherer Reinheit erzeugt wird, als dies aus Erzen der Fall ist. Zusätzlich besteht sekundärseitig der Vorteil der Einbringung signifikanter Mengen an Edelmetallen, was die Wirtschaftlichkeit des Kupferrecyclings deutlich verbessert. Daneben werden die Metalle Blei, Zink und Zinn in den Flugstäuben der pyrometallurgischen Aggregate angereichert, welche somit die Kupferroute verlassen und in den entsprechenden Hütten weiterverarbeitet werden. Nickel folgt dem Kupfer ähnlich den Edelmetallen bis in die Elektrolyse, wo es im Elektrolyten verbleibt. Bei der Regenerierung dieser schwefelsauren Lösung wird als verkaufsfähiges Produkt Nickelsulfat gewonnen.

Wie bereits angeführt, besteht die Problematik in der Verarbeitung von Schreddermaterialien in der Generierung immenser Schlackenmengen, was den Gesamtprozess deutlich verschlechtert. Des Weiteren ist die Kapazität bestehender Kupferhütten mit niedrigbewertetem Einsatzmaterial stark beschränkt. Erst ab in etwa 10 % Kupferanteil im Einsatzstoff rentiert sich die Verarbeitung. Interne Kreislaufströme verringern zusätzlich die Kapazität für die sekundären Rohstoffe. Somit können Schredderrückstände nicht ohne signifikante Änderungen im Gesamtprozess eingebracht werden. Da Sekundärkupferhütten ihr Rohstoffportfolio eher in Richtung höher qualitative Schrotte verlagern, kann eine Lösung nur in der Verringerung interner Kreislaufströme bestehen.

Je höher der Kupfergehalt der Metallphase, desto höher die Kupferverluste in der Schlacke. Während Schlacken reduzierend betriebener Schmelzaggregate Kupfergehalte im Bereich kleiner 1 % aufweisen, bestehen Konverter- und Anodenofenschlacken bis zu 30 % aus Kupferoxid. Diese Tatsache ist auf das thermodynamische Verteilungsgleichgewicht zurückzuführen und nur bis zu einem gewissen Grad durch die Schlackenzusammensetzung zu beeinflussen. Darüber hinaus sind Verluste an metallischem Kupfer aufgrund von mangelndem Absatzverhalten unvermeidbar. Je Tonne produzierter Roh- bzw. Anodenkupfer ist mit etwa 700 – 800 kg Konverterschlacke und 200 – 300 kg Anodenofenschlacke [39] zu rechnen, welche nach gängiger Arbeitsweise nach der Erstarrung in das Schmelzaggregat zurückzuführen sind. Im Falle eines Armschmelzens der Schlacke(n) in einem reduzierend betriebenen Aggregat steht Kapazität für alternative, auch niedrig bewertete Einsatzstoffe frei, ohne die Produktionsmenge des Gesamtsystems zu reduzieren. Zusätzlich können die zusätzlichen (geringen) Mengen an Edelmetallen des Elektronikschrottanteils im Schreddermaterial gewonnen werden. Einige Schmelztechnologien sind darüber hinaus in der Lage, den Reststoff ohne eine vorhergehende thermische Behandlung zu verarbeiten, was den Vorteil einer Substitution konventioneller Brennstoffe durch die organischen Komponenten mit sich bringt. Nach wie vor problematisch erweist sich die Bildung großer Schlackenmengen und die damit verbundenen Kupferverluste. Des Weiteren ist die Möglichkeit der Reduktion der internen Kreislaufströme auf ihre Durchführbarkeit zu überprüfen.

Mit Schwierigkeiten ist auch der organische Anteil der Schreddermaterialien verbunden. Diese Flusen können durch den Abgasstrom in die Filtersysteme gelangen, wodurch Filterbrände möglich sind. Vor allem der in der Kupfersekundärmetallurgie noch eingesetzte Schachtofen, welcher sich grundsätzlich sehr gut für niedrig bewertete Sekundärrohstoffe eignet, ist aufgrund des Gegenstrombetriebs sehr anfällig auf durch Kunststoffe verursachte Filterbrände. Die bei den Behandlungsverfahren beschriebene thermische Raffination stellt eine Möglichkeit dar, die organischen Bestandteile abzutrennen. Des Weiteren kann ein weiteres mechanisches Aufbereitungsverfahren eine genügend gute Abtrennung der Organik bewirken. Schlussendlich separiert die Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff nicht nur organische Verunreinigungen vom Reststoff ab, sondern verringert zusätzlich das Volumen des in die Kupfermetallurgie einzuschleusenden Materials. Das angedachte Gesamtschema mit den Möglichkeiten der Vorbehandlung ist in Abbildung 14 dargestellt.

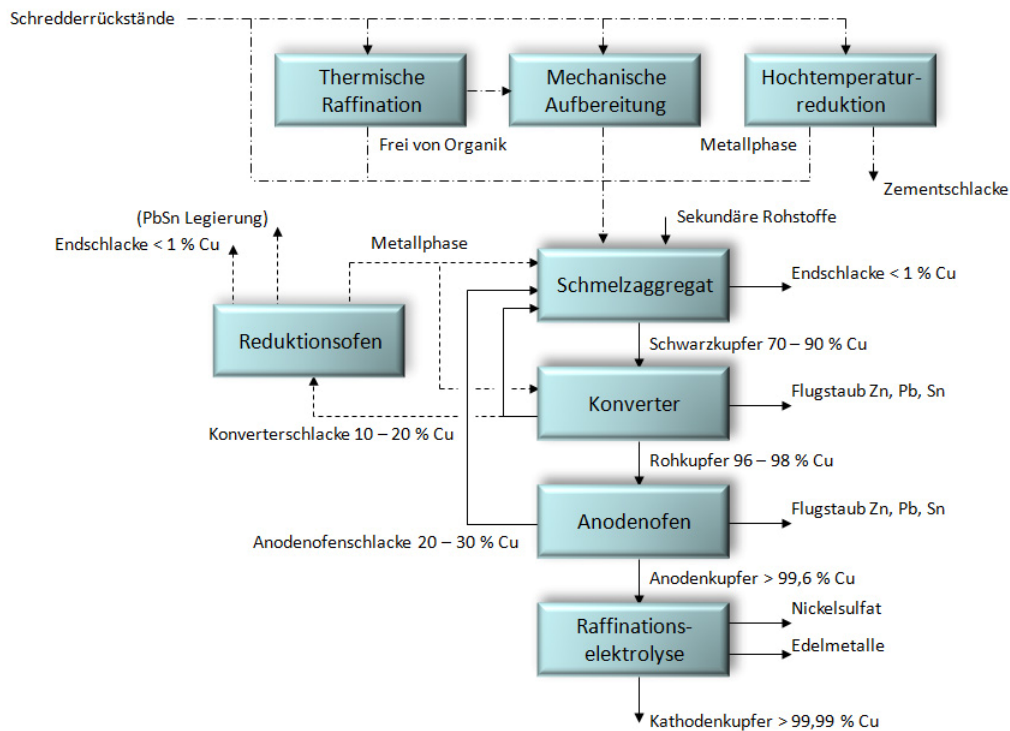


Abbildung 14: Schema der Kupfersekundärmetallurgie bei Einschleusung von Schreddermaterial

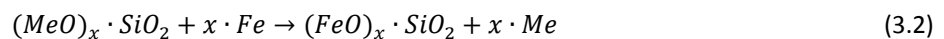
Die durchgezogenen Linien zeigen die konventionellen Stoffflüsse in Sekundärkupferhütten. In einigen Hütten sind der Schmelz- und Konvertierprozess in einem Aggregat zusammengefasst, im Zuge der Produktionssteigerung ist jedoch eine Aufteilung in getrennte Prozesse vorteilhafter. Stoffflüsse der möglichen Behandlungsverfahren sind strich-punktiert gezeichnet, während die notwendigen Änderungen im Stofffluss der Recyclingbetriebe mit unterbrochenen Linien aufscheinen. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick hinsichtlich der in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten der Schlackenreduktion.

### 3.2.2.4 Möglichkeiten der Schlackenreduktion

Die Reduktion der Metalloxide in der Schlacke kann auf verschiedene Arten, das heißt mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln erfolgen. Klassisch wird in der Metallurgie Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxid (direkte und indirekte Reduktion, Boudouard Gleichgewicht) eingesetzt, jedoch finden auch eine Vielzahl anderer Reduktionsmittel (Wasserstoff, Methan, Metalle, etc.) Einsatz [40], [41], [42]. In diesem Zusammenhang zeigt das Richardson-Ellingham-Diagramm die Möglichkeiten, welche Metalloxide sich mit Kohlenstoff oder Metallen reduzieren lassen. So reduziert metallisches Eisen das Kupferoxid (und alle weiteren Metalloxide mit negativeren freien Standardbildungsenthalpien) unter Bildung von FeO, welches mit SiO<sub>2</sub> eine fayalithische Schlacke bildet [43].

Bei Metallo-Chimique N.V. wurde ein Recyclingprozess zur Rückgewinnung von Kupfer, Nickel, Blei, Zink und Zinn aus Schlacken unter Einsatz von drei Top Blown Rotary Konvertern (TBRC) entwickelt. Der TBRC ermöglicht hierbei durch die Rotation einen verbesserten Massenaustausch auf der Grenzfläche zwischen Metall- und Schlackenphase. Die Badbewegung verursacht ebenfalls eine gleichförmige Temperaturverteilung und hilft die Entstehung von Hot Spots zu vermeiden, welche zur Verflüchtigung von Blei- und Zinnoxid führen. Diese Elemente sollen jedoch im flüssigen Aggregatzustand behalten werden, um deren Rückgewinnung zu ermöglichen. Die durchmischte, homogene Grenzschicht zwischen der Metall- und der Schlackenphase erlaubt einen intensiven Massentransfer. Dadurch wird eine niedrige Prozesstemperatur (1.180 °C) erreicht, was eine Verflüchtigung von Zinn- und Bleioxid weitgehend verhindert [40].

Beim Schmelzen von Schlacken und Schrotten unter neutraler Atmosphäre bilden sich sowohl eine Metall- als auch eine Schlackenphase aus. Die Zugabe von Alkalien und Flussmitteln senken Viskosität und spezifische Dichte der flüssigen Schlacke. Das chemisch gebundene Kupfer und andere Metallverbindungen werden durch das mit chargierte Eisen unter Bildung einer fayalithischen Schlacke reduziert. Folgende Reaktion laufen dabei ab [40]:



Diese exothermen Reaktionen verursachen einen schnellen Temperaturanstieg, welcher die Verflüchtigung von Blei und Zinn sowie die Auflösung von Eisen im Kupfer begünstigt. Die Gewinnung von Blei und Zinn soll jedoch in einem getrennten Prozessschritt erfolgen. Um die Ausbeute von Kupfer, Blei und Zinn zu erhöhen, wird in einem weiteren Prozessschritt erneut Eisen zugegeben. Anschließend ist die Schlacke zu entfernen und in die Schmelzstufe zurückzuführen [40].

In zwei Raffinationsstufen verursacht das Einblasen von Sauerstoff eine Oxidation von Verunreinigungen. Die entstehende Schlacke enthält wiederum deutliche Gehalte an Wertmetallen und ist mit festem Eisen als Reduktionsmittel zu verarmen. Erfolgt gleich zu Beginn des Prozesses die Zugabe der stöchiometrischen Menge zur Reduktion des Kupferoxids, wird dieses selektiv aus der Raffinationsschlacke entfernt. Aus der restlichen Schlacke kann mittels erneuter Zugabe von Eisen eine Legierung aus Blei und Zinn gewonnen werden [40].

Des Weiteren finden gasförmige Reduktionsmittel, welche beispielsweise mittels Lanzen auf die Badoberfläche gelangen, bei der Schlackenreduktion Einsatz. Diese können beispielsweise Kohlenmonoxid oder Methangas sein [41].

Bei Olympic Dam Operations of WMC Resources Ltd. wurde ein Verfahren untersucht, bei dem ein Methan-Luft-Gemisch zur Reduktion von Wertmetallen aus „Direct to Blister“-Schlacke Einsatz findet. Der Betrieb verwendet eine Schicht aus Koks auf der Oberfläche, um die Metalloxide zu reduzieren. Das gewonnene Metall setzt sich durch die Schlacke ab und sammelt sich am Boden des eingesetzten

Elektroofens. Der Prozess erweist sich als sehr zeitintensiv, da die Kontaktfläche Koks-Schlacke begrenzt ist und das langsame Zusammenfließen feinsten Metalltropfen ein Absetzen erschwert. Um das Verfahren effizienter zu gestalten, kann ein Einblasen von gasförmigen oder festen Reduktionsmitteln erfolgen. Da sich diese intensiv mit der Schlacke vermengen, wird die Reaktionskinetik verbessert und somit die Reduktion beschleunigt. Versuche, ein Methan-Luft-Gemisch von oben auf die Badoberfläche aufzublasen, bieten eine gute Gelegenheit, das Zusammenwachsen von Metalltropfen im turbulenten Badbereich zu untersuchen [42].

Im Rahmen der Versuchsreihe wurden der Einfluss des „Methan-zu-Luft-Verhältnisses“ (MLV), der Gasflussrate und der Temperatur ermittelt. Liegt das MLV über 2:1, ist mit der Bildung von feinem Kohlenstoff zu rechnen [42].

### **3.2.3 Untersuchungen im Rahmen der Arbeit**

Für die Überprüfung der prinzipiellen Durchführbarkeit der Raffinationsverfahren waren entsprechende Versuchsreihen in alle Richtungen zu unternehmen. Dazu war vorerst eine genaue Charakterisierung des Materials notwendig, um die Konzentrationen von Problem- aber auch Wertstoffen zu ermitteln und somit auch die Richtung der weiteren Untersuchungen eingrenzen zu können. So erfolgten nicht nur eine Bestimmung der durchschnittlichen Element- und Phasenzusammensetzung, sondern auch eine Korngrößenanalyse und die Analytik der einzelnen Kornfraktionen. Versuche zur thermischen Raffination sollten die für eine Abtrennung der Organik notwendige Behandlungszeit und -temperatur abgrenzen. Neben der Reduktion organischer Bestandteile liefen die Untersuchungen ebenso in Richtung der Hochtemperaturreduktion. Es erfolgte jeweils eine thermodynamische Modellierung, um den Energiebedarf abzuschätzen und eine Massenbilanz aufstellen zu können. Die Ergebnisse der experimentellen Versuche der Hochtemperaturreduktion wurden vom Vertreiber der Anlage zur Verfügung gestellt.

Kernpunkt der Strategie, Schredderrückstände in der Kupferindustrie zu verwerten, ist die Möglichkeit, Inputkapazität in Sekundärhütten zur Verfügung zu stellen, ohne die produzierte Kupfermenge zu verringern. Entsprechend liefen die Untersuchungen weitgehend in diese Richtung. Da in Sekundärkupferhütten sehr oft Eisen-Kupfer-Schrotte eingesetzt werden, liegt die Überlegung nahe, dieses Material als Reduktionsmittel für Konverterschlacken einzusetzen. Der Anteil an Kupfer im Reduktionsmittel unterstützt das Zusammenfließen der Metallphase und das Material ist aufgrund des geringen Kupfergehalts grundsätzlich niedrig bewertet. Es erfolgte sowohl eine thermodynamische Modellierung des Verfahrens als auch eine Reihe experimenteller Untersuchungen im Labormaßstab.

### 3.3 Charakterisierung

Zur Überprüfung der Eignung für eine Verwertung bzw. problemlose Deponierung ist die genaue Charakterisierung der untersuchten Schreddermaterialien notwendig. Neben einer Analyse mittels XRF (X-Ray fluorescence spectroscopy, Röntgenfluoreszenzanalyse) zur Ermittlung der Gehalte an (Wert)metallen und Verunreinigungen wurde eine XRD (X-Ray diffraction, Röntgenbeugung) zur Bestimmung der Phasen durchgeführt. Eine magnetische Abtrennung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sollte die Phasenanalyse verifizieren und die grundlegende Durchführbarkeit einer leichten Entfernung dieses Bestandteils zeigen. Zusätzlich erfolgten eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie und eine Aufteilung des Materials in verschiedene Korngrößenfraktionen, um eine Überprüfung der Anreicherung unterschiedlicher Bestandteile in diesen zu ermöglichen. Da sich feinkörniges Material als sehr schwer transportierbar erweist und kaum in gängige metallurgische Aggregate einzusetzen ist, wurde die Eignung des Materials zur Agglomeration in einer Brikettierpresse überprüft. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

#### 3.3.1 Zusammensetzung (elementar)

In Tabelle 1 sind die Gehalte an Metallen sowie jene von Chlor, Schwefel und Phosphor angegeben. Die beiden Elemente Sauerstoff und Kohlenstoff machen die Differenz von 100 % zur Summe der in der Tabelle angegebenen Werte aus.

Der Vielfalt an Elementen im Reststoff erschwert eine stoffliche Verwertung maßgeblich. Neben relativ edlen Metallen wie Kupfer, Nickel, etc., welche in metallischer Form auftreten müssen, liegen die unedleren Metalle, allen voraus Eisen, Calcium, Silizium und Zink als Oxid oder in komplexeren Verbindungen vor. Zu bemerken sind des Weiteren die hohen Gehalte an den Problemstoffen Blei (1,07 bzw. 1,55 %), Chlor (0,69 bzw. 0,81 %), Schwefel (0,30 bzw. 0,35 %) sowie Chrom (0,11 bzw. 0,12 %) (gelb bzw. hellblau unterlegt).

Die vorliegenden Analysen wurden als Basis für die Auswertung bzw. Phasenbestimmung der XRD Kurve herangezogen.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der XRF-Analyse

Sand		Staub	
Element	Konzentration [wt.%]	Element	Konzentration [wt.%]
Fe	22,98	Fe	22,14
Ca	8,95	Ca	9,87
Si	2,60	Si	2,05
Zn	3,16	Zn	3,33
Ti	1,02	Ti	1,15
Pb	1,07	Pb	1,55
Ba	1,01	Ba	1,46
Al	0,453	Sx	0,346
Sx	0,295	Cl	0,808
Cl	0,690	Al	0,390
K	0,486	K	0,595
Mn	0,397	Cu	0,539
Mg	0,283	Mn	0,412
Cu	0,340	Mg	0,127
Sr	0,142	Ni	0,143
Cr	0,111	Cr	0,123
Px	0,0607	Px	0,0742
Ni	0,0996	Sr	0,142
Zr	0,0763	Sn	0,119
Sn	0,0701	Zr	0,0805
Sb	0,0505	Sb	0,0675
Br	0,0506	Br	0,0792
Na	0,031	Mo	0,0335
Mo	0,0232	Co	0,0239
Co	0,0179	V	0,0104
V	0,0077		

### 3.3.2 Phasenanalyse

Die Phasenanalyse mittels XRD stellte sich aufgrund der Vielzahl an Elementen im Reststoff als sehr schwierig heraus. Ausgehend von der XRF-Analyse ist die Anwesenheit der in Tabelle 2 angeführten Phasen im Reststoff sehr wahrscheinlich. Die hellgelb unterlegten Verbindungen ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{SiO}_2$ ) sind als Hauptphasen zu deklarieren, über deren Vorhandensein besteht kein Zweifel (vgl. Anhang, Abbildung 84 und Abbildung 85). Generell sind die Phasen von oben nach unten in fallender Intensität der Peaks geordnet. Eine (halbquantitative) Rietveld-Analyse führte aufgrund der Vielzahl an Phasen und Elementen im System zu keinem Ergebnis.



Tabelle 2: Auswertung der XRD-Kurven

Sand		Staub	
Verbindung	Intensität [%]	Verbindung	Intensität [%]
CaCO <sub>3</sub>	83,03	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80,84
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	41,28	CaCO <sub>3</sub>	65,74
SiO <sub>2</sub>	37,84	SiO <sub>2</sub>	63,07
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,82	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30,82
Al	19,63	Ca(SO <sub>4</sub> )	14,45
CaSiO <sub>3</sub>	13,92	CaSiO <sub>3</sub>	13,92
TiO <sub>2</sub>	13,23	TiO <sub>2</sub>	13,23
ZnO	12,24	ZnO	12,24
Ca <sub>2</sub> PbSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	11,56	Ca <sub>2</sub> PbSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	11,56
Ca(SO <sub>4</sub> )	8,67		

Kalkstein zerfällt erst bei längerer Glühung über 900 °C zu CaO und CO<sub>2</sub>, der daran gebundene (anorganische) Kohlenstoff konnte daher bei der Behandlung im Drehrohr nicht entfernt werden. Schwefel ist entsprechend der Auswertung in Form von Calciumsulfat gebunden, während Blei gemeinsam mit einem Teil des Calciums und Siliziums ein komplexes Oxid bildet. Eine Abtrennung des Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mittels Magnetsortierung erwies sich bei beiden Materialien als relativ einfach. Tabelle 3 zeigt das Ergebnis der diesbezüglichen Untersuchung. Das feinkörnigere Gut verursachte Schwierigkeiten bei der genauen Abtrennung des magnetischen Anteils, das Ergebnis ist somit mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Tabelle 3: Auswertung Magnetsortierung

Sand			
unmagnetisch 56 %		magnetisch 44 %	
70 % < 0,5 µm		30 % > 0,5 µm	
unmagnetisch 57 %	magnetisch 43 %	unmagnetisch 55 %	magnetisch 45 %
Staub			
unmagnetisch 78 %		unmagnetisch 22 %	
95 % < 0,5 µm		5 % < 0,5 µm	
unmagnetisch 80 %	unmagnetisch 20 %	unmagnetisch 39 %	unmagnetisch 61 %

### 3.3.3 Korngrößenverteilung und Anreicherung in Kornfraktionen

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte mittels Lasergranulometrie sowie einer klassischen Siebanalyse (DIN ISO 3310-1, [44]).

Der Reststoff Sand weist eine sehr breite Verteilung der Korngröße auf. Während (mittels Lasergranulometrie) Partikel kleiner 2 µm erfasst wurden, weisen einzelne Körner einen durchschnittlichen Durchmesser von über 3 mm auf. Der Hauptteil des Materials bewegt sich in einem Korngrößenbereich von rund 0,5 mm (Anhang, Abbildung 86). Im Gegensatz dazu zeigt der Staub zwei ausgeprägte Peaks in der Verteilung. Partikel mit einer Korngröße um 12 und 70 µm sind

überproportional hoch im Reststoff vorhanden. Die untere Grenze bewegt sich jedoch ebenfalls im Bereich um 1,5 bis 2  $\mu\text{m}$ , während die größten Körner bei etwa 0,5 mm liegen (Anhang, Abbildung 87).

Die Ergebnisse der Siebanalyse sind Abbildung 15 zu entnehmen. Die Unterteilung ist relativ grob, die Siebklassen können jedoch verwendet werden, um die Anreicherung der Elemente in den Kornfraktionen zu überprüfen.

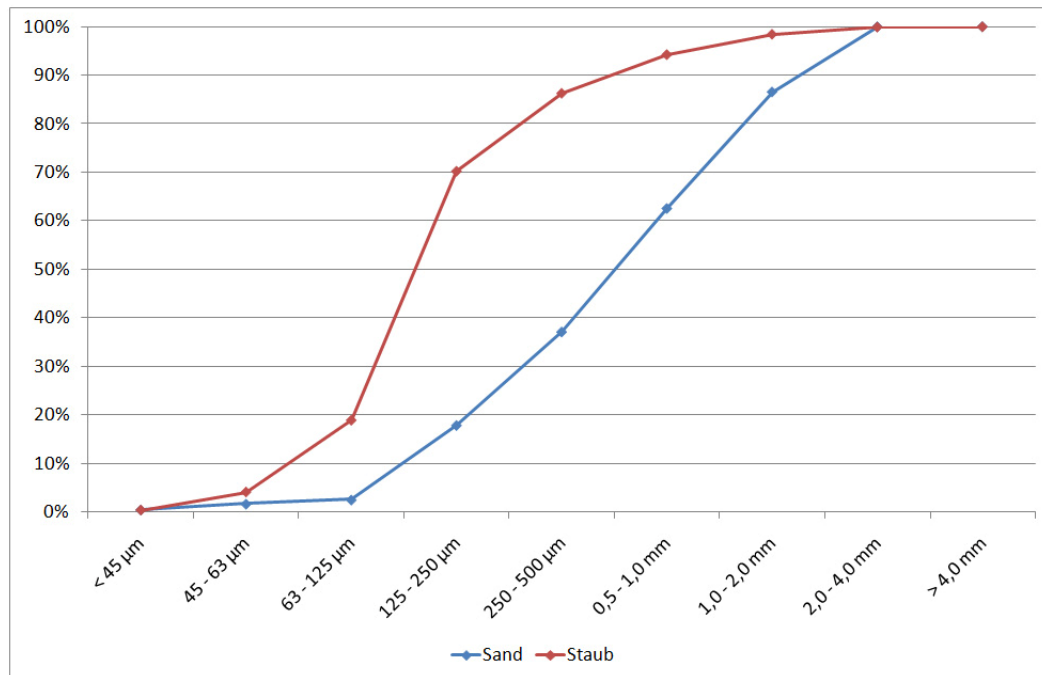


Abbildung 15: Siebanalyse der Proben Sand und Staub nach DIN ISO 3310/1

Im Anhang, Tabelle 51 sind die Zusammensetzung sowie die Massenanteile der einzelnen Fraktionen angegeben. Für eine bessere Analysengenauigkeit war ein Aufmahlen des Materials auf kleiner 100  $\mu\text{m}$  notwendig. Ein Teil des Rückstandes zeigte jedoch ein derart duktilen Verhalten, dass eine Zerkleinerung mittels Schwingmühle nicht möglich war. Dieser Anteil wurde abgetrennt und getrennt analysiert. Die Fraktion größer 4 mm besteht fast ausschließlich aus organischem, fasrigen Material, welches sich weder zur Aufmahlung noch zur Analyse eignete.

Bemerkenswert ist die Zusammensetzung des duktilen, nicht zu zerkleinernden Anteils. Im Vergleich zum durchschnittlichen Kupfergehalt von 1,17 % liegt er in dieser Fraktion mit annähernd 10 % um eine Zehnerpotenz höher. Grund hierfür ist das duktile Verhalten metallischen Kupfers im Vergleich zum spröden Brechen der Oxide. Auch Nickel und Chrom zeigen eine ähnliche Anreicherung in der duktilen Fraktion, jedoch in einem geringeren Ausmaß.

Im Zentrum der Aufarbeitung der Schredderrückstände im Rahmen der Kupfersekundärmetallurgie stehen die Gehalte an Wertmetallen. Chlor verhindert den Einsatz von Schredderrückständen in der Zement- und Feuerfestindustrie. In Abbildung 16 sind beispielhaft der Kupfer- und Chlorgehalt in

Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Zu erkennen ist der deutliche, um einen Faktor von 3 höhere Gehalt bei einer Korngröße von 0,5 mm und größer.

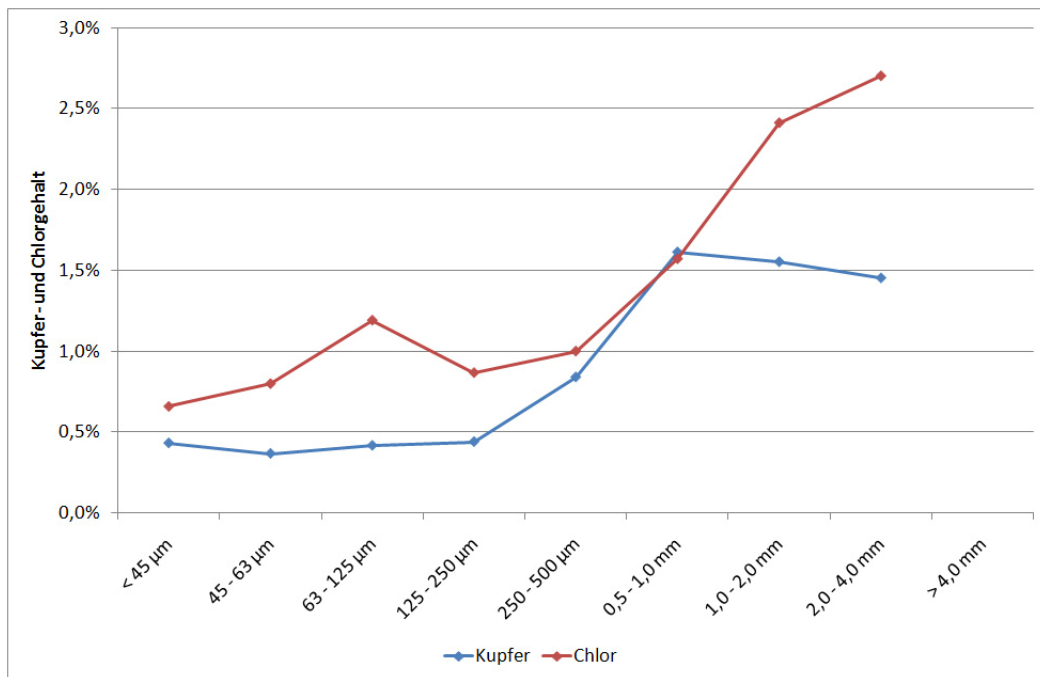


Abbildung 16: Kupfer- und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Korngröße

### 3.3.4 Eignung zur Agglomeration

Da sich die Transportier- sowie Chargierbarkeit von staubförmigen Gut und Sand wesentlich schwieriger gestaltet als von grobstückigem Material, war die Eignung dieser Reststoffe zur Agglomeration zu überprüfen. Zum Einsatz kam eine manuell bediente Brikettierpresse mit zylindrischem Pressraum und einem Pressdruck von 300 bar.

Grundsätzlich ist es möglich, beide Reststoffe zu brikettieren. Die Brikettfestigkeit reicht jedoch nicht aus, um der mechanischen Beanspruchung von Transport und Chargierung zu genügen. Ein Zusatz von aushärtenden Bindemitteln (beispielsweise Wasserglas) könnte das Problem lösen, da die Rohfestigkeit zur Herstellung der Briketts reicht. Die Beimengung von Kalkhydrat als Bindemittel führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

## 3.4 Behandlungsverfahren

In diesem Abschnitt sind die Untersuchungen zur Vorbehandlung von Schredderrückständen beschrieben. Während die thermische Raffination das Ziel verfolgt, die Organik möglichst vollständig abzutrennen, zielt die Hochtemperaturreduktion auf die Bildung zweier getrennt verwertbarer Phasen ab.

### 3.4.1 Thermische Raffination

Eine thermische Behandlung bei Temperaturen bis zu 640 °C verflüchtigt die Organik, ohne eine wesentliche Verdampfung von Schwermetallen oder Schwefel zu bewirken. Somit sollte sich das Material (ohne die Gefahr von Filterbränden) für den Einsatz in Sekundärkupfersmeltern eignen.

#### 3.4.1.1 Drehrohrofen

Bei den vorliegenden Untersuchungen kam ein Nabertherm Drehrohrofen RSR 120 750 13 zum Einsatz. Der Ofen ist stufenlos drehbar zu regeln und erreicht eine maximale Temperatur von 1.300 °C. Das Keramik-Rohr besitzt einen Innendurchmesser von 95 mm und ist über eine Länge von 750 mm zu beheizen. Da im Labormaßstab kein kontinuierlicher Betrieb möglich ist, musste das Material in einer Porzellandose (siehe Abbildung 17) chargenweise behandelt werden. Ein Steg sicherte die notwendige Durchmischung des Materials. Abbildung 18 zeigt eine einfache Fixiervorrichtung, welche ein „Wandern“ der Dose im Drehrohr verhinderte. Da die Absaugung der Reaktionsgase an einer Seite des Drehrohrs eine genügend große Sogwirkung sicherstellte, konnte auf eine zusätzliche Begasung verzichtet werden. Eine genaue Bestimmung der Menge an ausgetragenen Staubes und somit eine exakte Massenbilanzierung war mit dieser Versuchsanordnung nicht möglich. Diese wurde, wie später beschrieben, mit einer Modellrechnung durchgeführt. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 19 dargestellt.



Abbildung 17: Porzellandose mit Außendurchmesser 85 mm und Länge 220 mm



Abbildung 18: Fixiervorrichtung aus Edelstahl



Abbildung 19: Drehrohr zur thermischen Behandlung von Rückständen

Die Behandlungstemperatur variierte in Schritten von 100 °C von 240 bis 640 °C, jeweils bei 90 min und nach 12 h Behandlungszeit wurde eine Probe gezogen. Durch diese kurze Versuchsreihe soll der minimal notwendige Aufwand für die thermische Behandlung ermittelt werden.

Zur Abschätzung des notwendigen Energiebedarfs wird die thermische Behandlung des Materials mit FactSage und HSC nachgerechnet. Aus den XRF- und XRD-Analysen erfolgte die Berechnung der (wahrscheinlichen) Phasenzusammensetzung der wichtigsten Substanzen im Schreddermaterial, welche in Tabelle 4 angeführt ist. Die Organik ist mit 29 % festgelegt, was der Bestimmung des

Glühverlusts bei 550 °C entspricht, und für die Energiebilanz als Polypropylen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) definiert. Die daraus errechnete Summe von 96,297 bzw. 98,783 % bestätigt das Ergebnis der Phasenbestimmung

Tabelle 4: Bestimmung der wahrscheinlichen Phasenanalyse aus XRF- und XRD-Untersuchungen

Elementarzusammensetzung			Phasenanalyse		
	Sand	Staub		Sand	Staub
Fe	22,980	22,140	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26,784	25,356
Ca	8,950	9,870	CaCO <sub>3</sub>	12,680	17,011
Si	2,600	2,050	CaSiO <sub>3</sub>	8,954	5,872
Zn	3,160	3,330	ZnO	1,311	1,382
Ti	1,020	1,150	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,768	8,186
Pb	1,070	1,550	TiO <sub>2</sub>	1,701	1,918
Ba	1,010	1,460	PbCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	2,250	3,259
Al	0,453	0,390	BaO <sub>2</sub>	1,245	1,800
S	0,295	0,346	Al	0,453	0,390
Cl	0,690	0,808	CaSO <sub>4</sub>	1,253	1,469
K	0,486	0,595	MgCl <sub>2</sub>	0,335	0,361
Mn	0,397	0,412	KCl	0,927	1,135
Mg	0,283	0,127	MnO	0,513	0,532
Cu	0,340	0,539	MgO	0,328	0,058
Sr	0,142	0,142	Cu	0,340	0,539
Cr	0,111	0,123	SrO <sub>2</sub>	0,194	0,194
Ni	0,100	0,143	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,162	0,180
Summe	44,087	45,175	Ni	0,100	0,143
C, H, O	Rest	Rest	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (PP)	29,000	29,000
			Summe	96,297	98,783

Bei der Berechnung erwiesen sich einerseits die Berücksichtigung möglicher Phasenumwandlungen und andererseits die Abschätzung des Luftbedarfs in industriellem Maßstab als problematisch. FactSage berechnet zwar das thermodynamische Gleichgewicht, bei 440 °C und einem Feststoff können jedoch nur die Phasenbestandteile einzeln nachgerechnet werden, um Umwandlungen bei oxidierenden Bedingungen abschätzen zu können (keine Reaktionen unterschiedlicher Phasen miteinander). So sollte beispielsweise Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bei diesen Bedingungen zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidieren (des Weiteren reagiert Al zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgCl<sub>2</sub> zu MgO und Cl<sub>2</sub>). Die Bildung von CuO gemäß Gleichgewicht wird jedoch als unrealistisch erachtet. Ebenso sind Umwandlungen in einem Ausmaß kleiner 1 %, wie dies beispielsweise beim Zerfall von CaCO<sub>3</sub> zu CaO und CO<sub>2</sub> der Fall ist, nicht berücksichtigt. Da die experimentellen Untersuchungen keine vollständige Verflüchtigung der Organik zeigen, wird dies auch im Berechnungsmodell beachtet. Mit dieser Vorgehensweise und in iterativen Schritten wurde das System in der Software angepasst, um eine ausreichende Realitätsnähe dieses komplexen Systems zu gewährleisten. Die Luftmenge ist mit 400 Nm<sup>3</sup> je 100 kg Einsatzmaterial festgelegt, was einer deutlich überstöchiometrischen Verbrennung und dem etwa doppelten Wert eines Zementdrehrohrs entspricht.

### 3.4.1.2 Ergebnisse

Abbildung 20 zeigt die Konzentration ausgewählter Elemente in Abhängigkeit von Behandlungszeit und -temperatur. Obwohl auf eine repräsentative Probenahme besonders Wert gelegt wurde, ist eine gewisse Fluktuation der Gehalte aufgrund des inhomogenen Materials nicht zu vermeiden. Grundsätzlich sind die Elementgehalte unabhängig der Parameter annähernd konstant. Wie vorhergesagt, reicht eine Temperatur von 640 °C nicht zur Verflüchtigung der Schwermetalle aus.

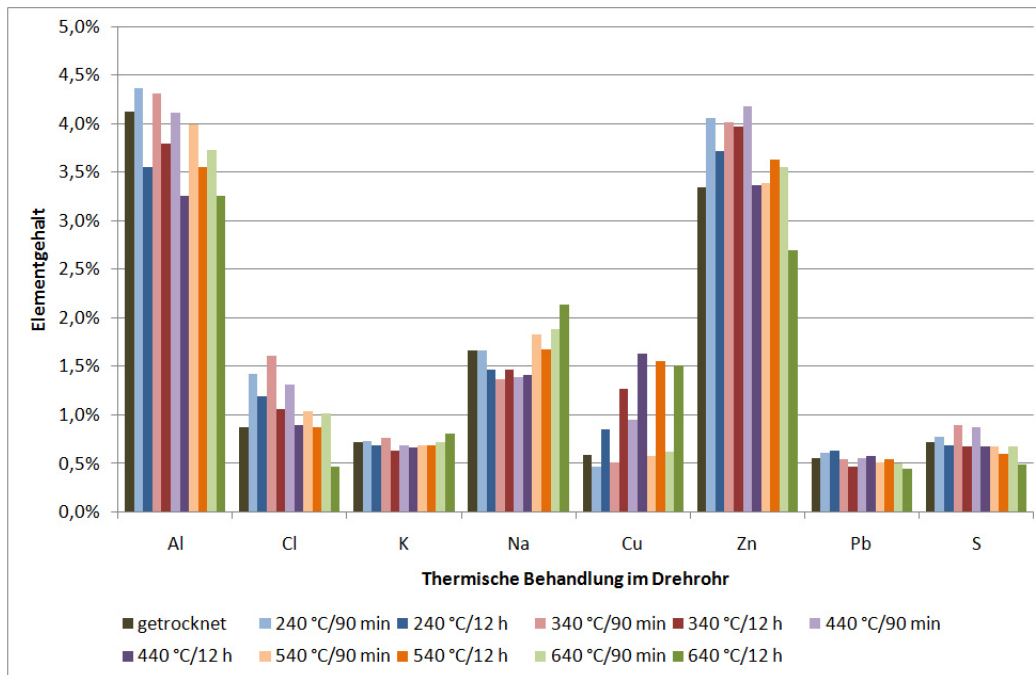


Abbildung 20: Elementkonzentration nach der thermischen Behandlung

Eine relativ einfache (und genormte) Möglichkeit, den Gehalt an organischen Anhaftungen eines Reststoffs zu ermitteln, ist die Bestimmung des Glühverlusts bei 550 °C für die Dauer von einer Stunde (DIN EN 15935 [45]). Während die Organik bei dieser Behandlung vollständig zu entfernen ist, können weder Schwermetalle verdampfen, noch Carbonate zerfallen. Abbildung 21 zeigt die Auswertung der entsprechenden Untersuchungen. Der getrocknete Schredderrückstand enthält knapp 30 % organisches Material, während eine relativ kurze Behandlung bei 440 °C bereits etwa 90 % dieser Verunreinigungen entfernt.

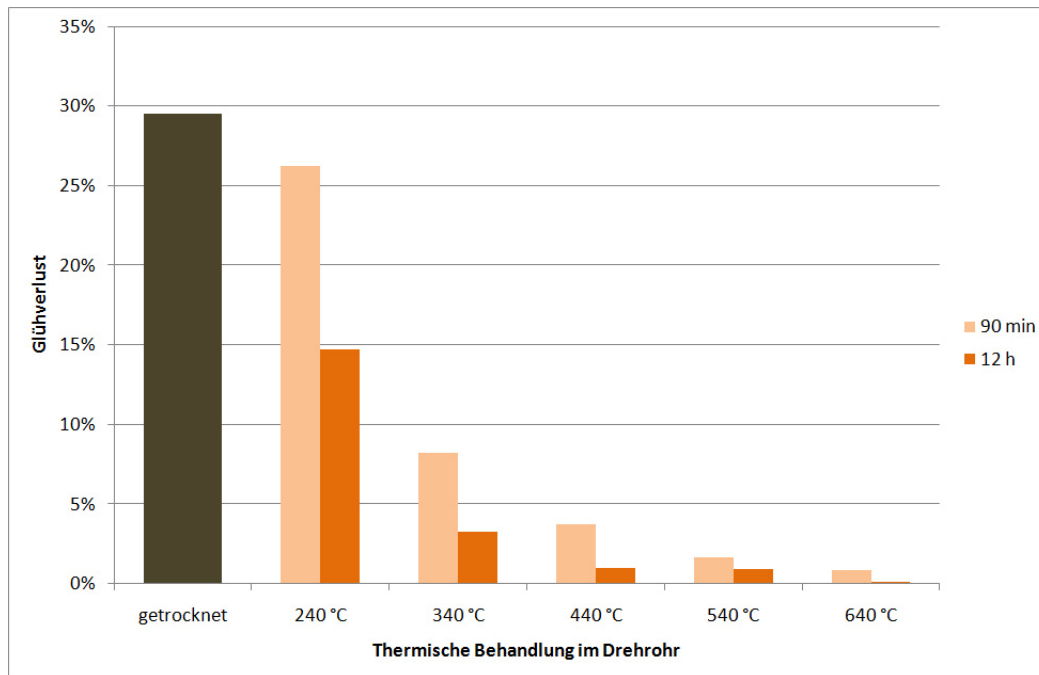


Abbildung 21: Glühverlust in Abhängigkeit des Behandlungsverfahrens

Das Ergebnis der Berechnungen bzw. der Bilanzierung mit HSC und FactSage ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Da das Material abgesehen von der Korngröße sehr ähnlich ist, sind auch die Ergebnisse annähernd gleich. Eine Anreicherung von Wertstoffen ist nur in einem Bereich von 20 – 30 % möglich, was der Menge an verflüchtigter Organik entspricht. Ohne Verluste ergibt sich aufgrund der Verbrennung der Organik ein Energiegewinn von etwa 8,8 MJ je kg Einsatzmaterial. Die Verluste sollten bei diesen Temperaturen von untergeordneter Rolle sein, auf jedem Fall deutlich unter jenen von Zementdrehrohren (etwa 0,35 MJ je kg Rohstoffmischung). Wird von einer adiabatischen Verbrennung ausgegangen, würde sich eine Temperatur von 1.500 °C einstellen. Hier wären jedoch deutlich höhere Wandverluste sowie eine signifikant ansteigende Produktzusammensetzung aufgrund von Phasenumwandlungen und Verflüchtigungsreaktionen zu berücksichtigen, welche wiederum Energie verbrauchen. Die Erhöhung der Luftmenge, um die Temperatur auf 440 °C festzusetzen, ist deutlich erfolgsversprechender. Es wäre eine Luftzufuhr von etwa 20 Nm<sup>3</sup> je kg Einsatzmaterial notwendig, was dem Fünffachen des in der Berechnung berücksichtigten Werts entspricht. Da der Prozess im Bereich der Dioxinproblematik (300 – 600 °C) stattfindet und Chlor im Reststoff vorliegt, ist eine entsprechende Abgasbehandlung notwendig [46]. Verfahren zur Reduktion von Dioxinen im Abgas sind in der Literatur ausreichend beschrieben und beispielsweise in [47] zusammengefasst. Alternativ könnte die Verbrennungstemperatur auf einen Bereich über dem Dioxinfenster eingestellt werden und eine rasche Abkühlung des Gases auf unter 200 °C erfolgen. Andere Möglichkeiten zur Dioxinvermeidung, wie eine erhöhte Verweilzeit in der Brennkammer, starke Turbulenzen, etc. [48] erscheinen nicht durchführbar.



Tabelle 5: Massen- und Energiebilanz der thermischen Behandlung von Schredderrückständen

Unbehandelt			Behandelt		
25 °C	Sand	Staub	440 °C	Sand	Staub
Feststoff [kg]	96,3	98,8	Feststoff [kg]	71,4	73,6
Total H [MJ]	-584,6	-602,1	Total H [MJ]	-534,0	-546,8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	26,784	25,356	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,786	26,190
CaCO <sub>3</sub>	12,680	17,011	CaCO <sub>3</sub>	12,680	17,011
CaSiO <sub>3</sub>	8,954	5,872	CaSiO <sub>3</sub>	8,954	5,872
ZnO	1,311	1,382	ZnO	1,311	1,382
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,768	8,186	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,768	8,186
TiO <sub>2</sub>	1,701	1,918	TiO <sub>2</sub>	1,701	1,918
PbCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	2,250	3,259	PbCa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	2,250	3,259
BaO <sub>2</sub>	1,245	1,800	BaO <sub>2</sub>	1,245	1,800
Al	0,453	0,390	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,867	0,714
CaSO <sub>4</sub>	1,253	1,469	CaSO <sub>4</sub>	1,253	1,469
MgCl <sub>2</sub>	0,335	0,361			
KCl	0,927	1,135	KCl	0,927	1,135
MnO	0,513	0,532	MnO	0,513	0,532
MgO	0,328	0,058	MgO	0,484	0,202
Cu	0,340	0,539	Cu	0,340	0,539
SrO <sub>2</sub>	0,194	0,194	SrO <sub>2</sub>	0,194	0,194
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,162	0,180	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,162	0,180
Ni	0,100	0,143	Ni	0,100	0,143
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (PP)	29,000	29,000	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (PP)	2,904	2,904
Gas [Nm <sup>3</sup> ]	400,0	400,0	Gas [Nm <sup>3</sup> ]	419,9	420,1
Total H [MJ]	0,0	0,0	Total H [MJ]	-934,6	-934,5
O <sub>2</sub>	84,000	84,000	O <sub>2</sub>	20,464	20,576
N <sub>2</sub>	316,000	316,000	N <sub>2</sub>	316,000	316,000
			CO <sub>2</sub>	41,689	41,689
			H <sub>2</sub> O	41,712	41,712
			Cl <sub>2</sub>	0,078	0,090
<b>Bilanz</b>	Sand		Staub		
Total H	-884,0 MJ		-879,2 MJ		

### 3.4.2 Hochtemperaturreduktion

Zur Umwandlung von Schredderrückständen in Wertstoffe kann auch eine weitergehende, pyrometallurgische Aufarbeitung (Schmelzreduktion) erfolgen. Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff im InduCarb-Reaktor näher betrachtet. Ziel des Verfahrens ist eine praktisch vollständige Verwertung der eingesetzten Materialien unter Bildung folgender Produkte/Prozessstoffe:

- hydraulisch/puzzolanisch aktive und schadstoffentfrachtete Zementschlacke, ähnlich einer Hochofenschlacke
- Mischmetall (Fe, Cu, Si, Cr) zur Weiterverarbeitung in der Kupfersekundärmetallurgie
- Sekundärstaub (Zn-Konzentrat mit Verunreinigungen an Pb, Alkalien und Halogenen)
- Brenngas (CO/H<sub>2</sub> aus dem Reduktionsprozess)

### 3.4.2.1 Technologie

Die InduCarb-Technologie beruht auf der Möglichkeit, Kohlenstoffträger wie Koks oder Graphit mittels elektroinduktiver Erwärmung auf hohe Temperaturen bei hohen Leistungsdichten zu erhitzen. Der Verfahrenshalter gibt einen Umwandlungswirkungsgrad von elektrischer Energie in Wärme von 60 und 75 %, abhängig von der Struktur des Kohlenstoffs, des durchgesetzten Materials und der angelegten elektrischen Frequenz, an.

Als Reduktionsmittel sind Erdgas, Braunkohlestaub, Pyrolyse-, bzw. Vergaserkoks, Trockenklärschlamm, Petrolkoks, Hüttenkoks, etc. möglich. Beim Einsatz von Braunkohlenstaub kann als Träger- bzw. Transportgas beispielsweise Stickstoff eingesetzt werden. Die Verwendung von Sauerstoff oder O<sub>2</sub>-angereicherter Luft als Trägergas minimiert den elektrischen Energiebedarf durch die Vergasung von C zu CO, erhöht aber gleichzeitig den Bedarf an Kohlenstoff und die CO<sub>2</sub>-Emissionen.

In der Reaktionszone reagiert der Kohlenstoff mit den Metalloxiden des Aufgabegutes unter Bildung von Kohlenmonoxid, Metalltröpfchen (Fe, Cu, Cr, etc.), Schlackentröpfchen sowie flüchtigen Metallen (Zn, Pb) und sonstigen volatilen Verbindungen (z.B. Alkalihalogenide). Allenfalls vorhandener Schwefel wird in eine basische Schlackenphase eingebunden.

In der anschließenden unbeheizten Zone agglomerieren die Schmelzetröpfchen und treten im Gleichstrom mit der Gasphase in den Unterofen ein. Hier findet die Phasentrennung von Metall- und Schlackenschmelze sowie der Gasphase statt. Das Gas wird durch Unterdruck in die Gasaufbereitung gesaugt. Um eine zementtechnologisch wertvolle Zumahlkomponente zu erhalten, ist es wichtig, die Schlacke rasch mit Wasser abzukühlen (Quenchen). Dabei entsteht ein amorphes, hydraulisch aktives Schlackenglas. Das Aggregat ist in Abbildung 22 dargestellt.

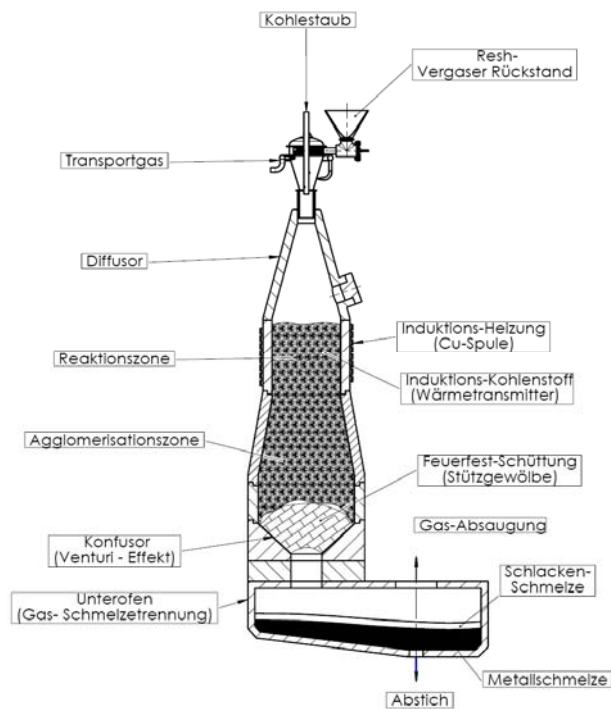


Abbildung 22: Schematische Darstellung eines InduCarb-Reaktors

### 3.4.2.2 Einsatzmaterial

Um den Prozess unter möglichst praxisnahen Bedingungen durchzuführen, stammt das Einsatzmaterial aus in einer Wirbelschicht behandeltem Schreddermaterial. Die Konzentrationen der mengenmäßig wichtigsten Inhaltsstoffe sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Schredderrückstände (alle Angaben in [wt.%])

Material	Rückstand 1			Rückstand 2			Rückstand 3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Al	2,68	2,80	2,67	12,28	12,07	12,31	8,84	9,04	11,94
Ba	0,18	0,18	0,18	0,56	0,58	0,57	0,63	0,63	0,72
Ca	2,19	2,24	2,18	8,08	8,03	8,06	8,27	8,40	10,30
Cr	0,05	0,05	0,04	0,10	0,10	0,10	0,06	0,06	0,08
Cu	1,29	1,33	1,26	1,61	1,67	1,57	2,46	2,53	2,59
Fe	4,20	4,42	4,14	21,75	22,30	21,71	14,99	15,41	17,41
K	0,77	0,76	0,72	0,17	0,16	0,17	0,83	0,85	1,01
Mg	0,23	0,27	0,25	1,34	1,32	1,23	1,54	1,58	2,18
Mn	0,04	0,05	0,04	0,27	0,29	0,28	0,24	0,25	0,28
Na	1,58	1,74	1,53	1,15	1,34	0,75	1,30	2,41	2,81
Ni	0,02	0,01	0,01	0,10	0,09	0,08	0,04	0,04	0,05
P	0,06	0,06	0,05	0,14	0,14	0,13	0,25	0,26	0,33
Pb	0,24	0,24	0,23	0,18	0,18	0,18	0,79	0,81	0,79
S	0,18	0,18	0,17	0,77	0,78	0,75	2,10	2,16	2,82
Si	27,11	28,25	26,51	6,80	6,71	6,70	7,20	7,43	9,87
Ti	0,26	0,27	0,26	0,93	0,94	0,92	1,28	1,29	1,56
Zn	1,07	1,07	1,07	2,78	2,80	2,80	4,20	4,31	4,40

Die Zusammensetzungen der einzelnen Rückstände sind im Allgemeinen sehr einheitlich, mit Ausnahme des Rückstands 3, Messung 3. Da die Werte fast aller Elemente um etwa 20 % höher liegen als bei den Messungen 1 und 2, ist ein Fehler in der Analyse sehr wahrscheinlich.

### 3.4.2.3 Praktische Versuche

Die praktischen Versuche wurden seitens des Vertreibers der InduCarb-Technologie durchgeführt und ausgewertet. Hauptsächliches Ziel war die Herstellung einer ökonomisch verwertbaren Schlackenphase, entsprechend war es auch notwendig, Einsatzmaterialien und Zusatzstoffe zu variieren.

- 100 % Rückstand 1 mit 5 % Braunkohlestaub (erwartete Schmelztemperatur etwa 1900 °C); Zielprodukt saures Zementpuzzolan
- 82,8 % Rückstand 2, 17,2 % Rückstand 3 (100 %) mit 7 % Branntkalk und 15 % Braunkohlestaub (erwartete Schmelztemperatur etwa 1700 °C); Zielprodukt basische Zementschlacke

Bei diesen Versuchen sollte die Tendenz der Bildung zweier Extrempunkte (sauer – basisch) festgestellt werden. Aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten ist es im industriellen Maßstab vorteilhafter, keine getrennten Schmelzoperationen durchzuführen, sondern alle Fraktionen homogen mit Branntkalk (bzw. Dolomit) vermischt direkt im Reaktor zu behandeln. Aufgrund des hohen SiO<sub>2</sub>-Anteiles des Zementpuzzolans entstand eine zähflüssige Schlacke mit nur geringer Absetzgeschwindigkeit des erhaltenen Metallregulus. Die Schmelzreduktion der basischen Zementschlacke ergab eine dünnflüssige Schlackenschmelze mit guter Absetzbarkeit der gebildeten Metallphase. Nachfolgend sind in Tabelle 7 die Ergebnisse der Analysen von Metall und Schlacke angeführt.

Tabelle 7: Analysen der in den Schmelzreduktionsversuchen generierten Phasen

Metall [wt.%]			Schlacke [wt.%]		
Element	100 % R1	82,8 % R2; 17,2 % R3; 7 % Kalksatz	Element	100 % R1	82,8 % R2; 17,2 % R3; 7 % Kalksatz
C	0,07	2,94	Cr	0,12	0,004
Mn	0,40	0,62	Cu	0,38	0,03
Cr	1,29	0,51	Fe	0,70	2,25
Ni	0,92	0,52	Zn	0,009	0,004
Cu	15,95	6,79	SiO <sub>2</sub>	90,38	33,70
Al	0,03	0,03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	34,38
Fe	60,30	83,90	CaO	2,73	25,03
Si	4,36		MgO	0,54	3,65
			Basizität	0,03	0,74

Generell lässt sich anhand der Analysen das hohe Reduktionspotenzial im InduCarb-Reaktor nachweisen, jedoch die Problematik der hochviskosen, SiO<sub>2</sub>-reichen Schlacke im Fall der Aufarbeitung von Rückstand 1 darstellen. Die niedrigen Chromkonzentrationen in der Schlacke sowie der deutliche Mangangehalt im Metallregulus bei Versuch 2 zeigen die prinzipielle Reduzierbarkeit aller Elemente, deren Linie im Richardson-Ellingham-Diagramm im Bereich und über jener des Mangans bzw. Chroms liegt. Somit sollte die Entfernung der Elemente Mangan, Chrom, Natrium, Kalium, Zink, Phosphor, Eisen, Nickel, Blei und Kupfer aus der oxidischen Phase möglich sein. Derartig niedrige Gehalte an Chrom liegen unter jenen der gängigen Zementklinker. Um jedoch die Absetzbarkeit des Metallregulus und somit die Phasentrennung zu gewährleisten, ist die Viskosität der Schlacke durch Zugabe geeigneter Flussmittel notwendig.

#### **3.4.2.4 Massen- und Energiebilanzierung**

Die thermodynamische Betrachtung des Prozesses soll eine Abschätzung des Energiebedarfs und somit bis zu einem gewissen Grad der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens zur Aufarbeitung von Schreddermaterialien ermöglichen.

Um einen direkten Vergleich mit den Versuchen zu ermöglichen, beziehen sich die Bilanzen auf eine Einsatzmenge von 1.900 kg/h bei einer Prozesstemperatur von 1.600 °C und einem Wirkungsgrad der Umwandlung der elektrischen Energie von 70 %. Der Betreiber gibt die Wärmeverluste des Reaktors mit 5 % der notwendigen Wärme- und Reduktionsenergie an. In erster Näherung wurde die Kohlenstoffmenge für die Berechnung des Gleichgewichts auf quasi unbegrenzt gesetzt. Ebenso basierte die Berechnung auf einer Zugabe von reinem Kohlenstoff bzw. Graphit und nicht Braunkohlestaub. Damit ist die maximal mögliche Reduktion der Schwermetalle aus dem Material zu berechnen, ohne jedoch die veränderten kinetischen Bedingungen (durch die Bildung von Kohlenmonoxid und somit indirekter Reduktion) oder einen Falschlufteintrag zu berücksichtigen. Schlussendlich wurden die Bedingungen jedoch den realen Gegebenheiten angepasst, um einerseits die Energiebilanz erstellen zu können und andererseits die Verteilungen der nicht analysierten Elemente abschätzen zu können. Diese Anpassung erfolgte über die Luftmenge der Gleichgewichtsberechnung, da dieser (prozessentscheidende) Parameter mit der Versuchsanordnung nicht zu definieren war.

Gemäß den durchgeführten Versuchen im Labormaßstab erfolgten die Berechnungen mittels FactSage. Tabelle 8 und Tabelle 9 zeigen die Material- sowie Energiebilanzen der beiden im experimentellen Teil beschriebenen Versuche. Die detaillierten Bilanzen inklusive Parameter und Analysen sind dem Anhang (Tabelle 52 bis Tabelle 57) zu entnehmen.

Tabelle 8: Bilanzierung der Behandlung des Rückstandes 1 im InduCarb-Reaktor

<b>Hochtemperaturreduktion</b>		
Massenbilanz		
Input	SR	1.900,00 kg
	Branntkalk	0,00 kg
	BKS	95,00 kg
	Luft	80,00 Nm <sup>3</sup>
Output	Metall	141,57 kg
	Schlacke	1.702,90 kg
	Prozessgas	1.572,80 Nm <sup>3</sup>
Energiebilanz		
Enthalpiedifferenz		3.630,21 MJ
Wandverluste		5 %
Energiebedarf thermisch		3.811,72 MJ
Wirkungsgrad Umwandlung		70 %
Energiebedarf elektrisch		5.445,32 MJ
pro t Schredderrückstand		2.865,96 MJ
		796,10 kWh

Tabelle 9: Bilanzierung der Behandlung der Mischung aus Rückstand 2 und 3 im InduCarb-Reaktor

<b>Hochtemperaturreduktion</b>		
Massenbilanz		
Input	SR	1.775,70 kg
	Branntkalk	124,30 kg
	BKS	285,00 kg
	Luft	140,00 Nm <sup>3</sup>
Output	Metall	518,34 kg
	Schlacke	1.238,10 kg
	Abgas	4.049,10 Nm <sup>3</sup>
Energiebilanz		
Enthalpiedifferenz		3.106,19 MJ
Wandverluste		5 %
Energiebedarf thermisch		3.261,50 MJ
Wirkungsgrad Umwandlung		70 %
Energiebedarf elektrisch		4.659,29 MJ
pro t Schredderrückstand		2.623,91 MJ
		728,86 kWh

Die errechneten Massenbilanzen zeigen einen deutlichen Unterschied hinsichtlich Metall- und Schlackenmengen. Während der Prozess beim Zielprodukt saures Zementpuzzolan deutlich in Hinblick auf die Raffination der SiO<sub>2</sub>-haltigen oxidischen Phase zielt und eine relativ geringe Menge an Metall gewonnen wird, ist im Fall 2 mit der mehr als dreifachen Metallmenge zu rechnen. In Hinblick auf die Verwertung der Metallphase in der Kupfersekundärmetallurgie sind geringere Metallmengen mit höheren Kupfergehalten zu bevorzugen, jedoch ist primär die Oxidphase in eine zu vermarktende Reinheit zu bringen. Ab in etwa 10 % Kupfer ist das Metall gewinnbringend in Sekundärkupferhütten einzusetzen. Der Chargenmix bei Versuch 2 ergibt mit unter 7 % Kupfer eine signifikant ärmere Metallphase, das Metall aus Versuch 1 weist demgegenüber einen deutlich

höheren Kupfergehalt auf (20,6 %). In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die errechnete Metall- und Schlackenphase des Modells angeführt und den Ergebnissen des Versuchs gegenübergestellt.

Aufgrund der Anpassung der Luftmenge stimmen die Ergebnisse relativ gut überein. Zu bemerken ist auch die Inhomogenität des Schreddermaterials sowie mögliche Ungenauigkeiten in der Analytik. Eine ausreichend genaue Energiebilanzierung ist auf Basis dieser Informationen auf jeden Fall möglich.

Tabelle 10: Vergleich Modell – Versuch bei der Behandlung von Rückstand 1

Metall [wt.%]			Schlacke [wt.%]		
Element	Modell	Versuch	Element	Modell	Versuch
Al	0,00	0,03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,04	4,70
Ba	0,00		BaO	0,28	
Ca	0,00		CaO	5,06	2,73
Cr	0,82	1,29	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,18
Cu	20,57	15,95	Cu <sub>2</sub> O	0,02	0,43
Fe	70,33	60,30	FeO	0,16	0,90
K	0,00		K <sub>2</sub> O	1,25	
Mg	0,00		MgO	1,01	0,54
Mn	0,04	0,40	MnO	0,07	
Na	0,01		Na <sub>2</sub> O	3,21	
Ni	0,21	0,92	NiO	0,00	
Pb	0,01		PbO	0,00	
Si	5,81	4,36	SiO <sub>2</sub>	81,30	90,38
Ti	0,06		TiO <sub>2</sub>	0,61	
Zn	0,07		ZnO	0,00	0,01
C	0,24	0,07	Basizität	0,06	0,03
Gesamtmenge	141,57 kg		Gesamtmenge	1.702,9 kg	

Tabelle 11: Vergleich Modell – Versuch bei der Behandlung von Rückstand 2 und 3

Metall [wt.%]			Schlacke [wt.%]		
Element	Modell	Versuch	Element	Modell	Versuch
Al	0,01	0,03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,06	34,38
Ba	0,00		BaO	1,00	
Ca	0,00		CaO	31,90	25,03
Cr	0,35	0,51	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,01
Cu	6,57	6,79	Cu <sub>2</sub> O	0,01	0,03
Fe	81,52	83,90	FeO	0,03	2,89
K	0,01		K <sub>2</sub> O	0,09	
Mg	0,00		MgO	5,33	3,65
Mn	0,66	0,62	MnO	0,17	
Na	0,04		Na <sub>2</sub> O	0,94	
Ni	0,35	0,52	NiO	0,00	
Pb	0,00		PbO	0,00	
Si	0,70		SiO <sub>2</sub>	23,60	33,70
Ti	2,57		TiO <sub>2</sub>	0,87	
Zn	0,07		ZnO	0,00	0,01
C	2,09	2,94	Basizität	1,35	0,74
Gesamtmenge	518,34 kg		Gesamtmenge	1.238,1 kg	

Für die Reduktion, Erhitzung, Phasenübergänge und zum Ausgleich der (angenommenen) Wärmeverluste des Aggregats sowie der Verluste bei der induktiven Erwärmung des Graphitbetts ist

ein elektrischer Energiebedarf von etwa 2.600 – 2.900 MJ bzw. 730 – 800 kWh je Tonne Schredderrückstand notwendig. Das Abgas des Prozesses besteht bei Versuchsbedingungen zu einem großen Teil aus CO und ist (eventuell unter Ausnutzung des Energieinhalts) nachzuverbrennen. Da auch Zink und Blei bei den Prozessbedingungen verflüchtigen, sind diese beiden Elemente aus dem Flugstaub im Anschluss an die Nachverbrennung (NV) zurückzugewinnen. Das Ergebnis der entsprechenden Berechnung mit einer Luftmenge von 400 Nm<sup>3</sup> (210 Nm<sup>3</sup>/t Schredderrückstand) für Versuch 1 bzw. 1.200 Nm<sup>3</sup> (675 Nm<sup>3</sup>/t Schredderrückstand) für Versuch 2 ist in Tabelle 12 und Tabelle 13 dargestellt. Dabei wird angenommen, dass das Abgas den Prozess nach der Wärmerückgewinnung mit 600 °C verlässt.

Tabelle 12: Bilanzierung der NV des Abgases der Behandlung des Rückstandes 1

<b>Abgasnachverbrennung</b>		
Massenbilanz		
Input	Prozessgas	1,572.80 Nm <sup>3</sup>
	Luft	400.00 Nm <sup>3</sup>
Output	Abgas	1,716.80 Nm <sup>3</sup>
	Filterstaub	50.15 kg
Energiebilanz		
Enthalpiedifferenz		-2.217,01 MJ
pro t Schredderrückstand		-1.166,85 MJ
		-324,12 kWh

Tabelle 13: Bilanzierung der NV des Abgases der Behandlung der Mischung aus Rückstand 2 und 3

<b>Abgasnachverbrennung</b>		
Massenbilanz		
Input	Prozessgas	4,049.10 Nm <sup>3</sup>
	Luft	1,200.00 Nm <sup>3</sup>
Output	Abgas	4,852.70 Nm <sup>3</sup>
	Filterstaub	135.65 kg
Energiebilanz		
Enthalpiedifferenz		-6.107,31 MJ
pro t Schredderrückstand		-3.439,38 MJ
		-955,38 kWh

Aufgrund der dreifachen Zugabe an Braunkohlestaub und entsprechender Mengen an Luft zur Vergasung des Brennstoffs zu CO und H<sub>2</sub> ist auch die aus dem Gas zu gewinnende Wärmemenge bei Versuch 3 deutlich höher. Im Schnitt sind etwa 640 kWh Wärme durch die Verbrennung des Prozessgases (bezogen auf 1 t Schredderrückstand) zurückzugewinnen. Eine effiziente Variante der energetischen Nutzung von Prozesswärme ist die Verstromung über den Umweg der Satttdampfgewinnung. Hierbei wird beispielsweise bei einem Druck von 40 bar Wasser von 105 °C bis zum Sättigungspunkt (bei 40 bar liegt dieser bei 252 °C) erhitzt. Der Wirkungsgrad dieser Art der Energiegewinnung ist vergleichsweise hoch. Das Verbundkraftwerk Altbach/Deizisau arbeitet nach diesem Prinzip und erreicht einen Wirkungsgrad von 41 % bei ausschließlicher Stromgewinnung und



72 % bei reduzierter Stromerzeugung und Nutzung der Restenergie als Fernwärme [48]. Mit diesem Verfahren sind (bei einem Wirkungsgrad von 40 %) 256 kWh elektrische Energie aus der Abgaswärme zurückzugewinnen, was einem Drittel des für die induktive Erwärmung notwendigen (durchschnittlichen) Werts von 762 kWh entspricht. Bei dieser Prozessführung und den Annahmen (600 °C Abgastemperatur, etc.) errechnet sich schlussendlich ein elektrischer Energiebedarf von etwa 500 kWh pro t Schredderrückstand. Obwohl die Untersuchungen die prinzipielle Durchführbarkeit des Verfahrens zeigen, ist aufgrund des hohen Bedarfs an elektrischer Energie im Moment von keiner Umsetzung unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten auszugehen

### **3.5 Reduktion von Wertmetallen aus Konverterschlacken**

In diesem Abschnitt sind die Untersuchungen zur Behandlung von Konverterschlacken beschrieben, um das Schmelzaggregat in der Kupfersekundärmetallurgie zu entlasten. Da dieser Prozess nur sehr grob in der Literatur beschrieben ist, waren eine aufwändige Modellierung und Vorversuche im Kleinmaßstab notwendig, bevor die ersten Experimente mit einer Probengröße von 5 kg erfolgten.

Da das Verfahren in einem getrennten und unabhängigen Aggregat durchgeführt wird, ist die Wirtschaftlichkeit in Frage zu stellen. Eine zweistufige Reduktion wird seitens der Industrie als bevorzugte Lösung erachtet, da in einer ersten Stufe vorwiegend Kupfer und Nickel zurückzugewinnen sind und eine weitere Reduktionsstufe zu einer verkaufsfähigen Blei-Zinn-Legierung führen soll. Als problematisch erweist sich jedoch die selektive Gewinnung einer kupferreichen sowie einer blei- und zinnreichen Phase. Eine ausreichende Reduktion von Kupferoxid ist nicht gegeben, ohne bereits signifikante Mengen an Blei und Zinn mit zu reduzieren. Inwiefern eine ausreichende Trennung dieser Wertmetalle vorliegt, wird durch die Untersuchungen geklärt.

#### **3.5.1 Modellierung mit HSC Chemistry und FactSage**

Der zweistufige Prozess wurde mittels der Programme HSC Chemistry 6.12 und FactSage 6.1 modelliert, um eine Basis für die anschließenden Versuche im Labormaßstab zu gewinnen. Während das Sim-Modul der Software HSC die Plattform für die Berechnung des Material- und Energiebedarfs bereitstellte, lieferte FactSage die Verteilungszahlen auf Basis der berechneten Gleichgewichte des Multikomponentensystems mit nicht-idealem Lösungsverhalten der einzelnen Phasen. Somit sollten die Ergebnisse unter Voraussetzung ausreichender kinetischer Gegebenheiten relativ gut auf die Praxis zu übertragen sein.

### 3.5.1.1 Aufbau des Modells

Ein Schema des Modells ist in Abbildung 23 dargestellt. Als Inputströme sind die Konverterschlacke, das Reduktionsmittel, Quarz, Erdgas und Luft definiert. Die beiden Metallphasen, Schlacken und Abgas verlassen den Prozess. Die Zusammensetzung der einzelnen Stoffe entspricht realen Prozessstoffen von Sekundärkupferhütten und ist in Tabelle 14 dargestellt. Somit ergibt sich beispielsweise bei der Einstellung des korrekten Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses die Notwendigkeit einer iterativen Annäherung an die tatsächlichen Bedingungen, da die Berechnung mit zwei unabhängigen Programmen erfolgt. Das angesprochene Verhältnis beeinflusst erheblich die Schlackenviskosität, was wiederum direkte Auswirkungen auf das Absetzverhalten der Metallphase hat. Als Variablen sind im Modell neben den Zusammensetzungen der Input-Materialien auch der Anteil an Reduktiongas, ein möglicher Überschuss an Reduktionsmittel, der Einfluss einer Nachverbrennung auf die Energiebilanz und das gewünschte Verhältnis Fe/SiO<sub>2</sub> einzugeben. In Abhängigkeit dieser Parameter stellt das Modell die Grundlage für die Berechnung der Verteilungszahlen mittels FactSage dar, welche anschließend das Modell verbessern. Im Anhang (Tabelle 58 bis Tabelle 63) sind die wichtigsten Tabellenblätter des Modells beigefügt.

Tabelle 14: Zusammensetzung der Einsatzmaterialien

<b>Konverterschlacke</b>					
Elemente		Oxide		Oxide normiert	
Cu	30,67 %	Cu <sub>2</sub> O	34,53 %	Cu <sub>2</sub> O	35,81 %
Ni	5,81 %	NiO	7,39 %	NiO	7,67 %
Pb	4,24 %	PbO	4,57 %	PbO	4,74 %
Sn	9,98 %	SnO <sub>2</sub>	12,67 %	SnO <sub>2</sub>	13,14 %
Zn	2,34 %	ZnO	2,91 %	ZnO	3,02 %
As	0,03 %	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 %	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04 %
Sb	0,20 %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24 %	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25 %
Fe	17,71 %	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24,47 %	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	25,38 %
Si	2,11 %	SiO <sub>2</sub>	4,51 %	SiO <sub>2</sub>	4,68 %
Al	1,12 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,19 %
Ca	1,64 %	CaO	2,29 %	CaO	2,38 %
Mg	0,40 %	MgO	0,66 %	MgO	0,69 %
		Summe	96,42 %	Summe	100,00 %
<b>Quarz</b>					
Elemente/Oxide		Oxide		Oxide normiert	
Cu	0,09 %				
Ni	< 0,05 %				
Pb	< 0,05 %				
Sn	< 0,05 %				
FeO	< 0,05 %				
SiO <sub>2</sub>	90,09 %	SiO <sub>2</sub>	90,09 %	SiO <sub>2</sub>	93,85 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,33 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,33 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51 %
ZnO	< 0,05 %				
CaO	1,36 %	CaO	1,36 %	CaO	1,42 %
MgO	0,21 %	MgO	0,21 %	MgO	0,22 %
		Summe	95,99 %	Summe	100,00 %

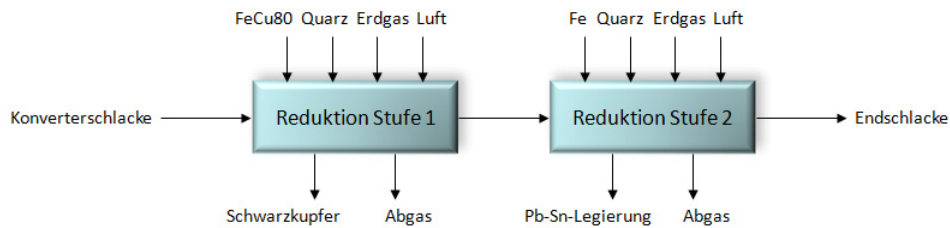


Abbildung 23: Schema des zweistufigen Reduktionsverfahrens

### 3.5.1.2 Ergebnisse

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Modellierung eines einstufigen Prozesses zusammengefasst. Als Parameter variieren die Reduktionsmittelmenge und die Temperatur. Stöchiometrie 1 ist in den Berechnungen als folgender Reduktionsgrad festgelegt: 90 % Kupfer, 50 % Nickel, 25 % Blei, 30 % Zinn, 10 % Zink und 30 % Arsen. Damit errechnet sich aus den Gehalten dieser Elemente eine notwendige Reduktionsmittelmenge von 17,08 g FeCu80 je 50 g Konverterschlacke. Abbildung 24 zeigt diesen Einfluss auf den Reduktionsgrad der einzelnen Metalle bei 1.200 °C. Während bei Stöchiometrie 0,5 (etwa 8,5 g Reduktionsmittel FeCu80 je 50 g Schlacke) nur die Hälfte des Kupfers ausreduziert wird, ist bei 1,25-mal der stöchiometrischen Menge bereits über 95 % des Kupfers in der Metallphase. Jedoch werden hier auch bereits deutliche Mengen an Blei und Zinn mit reduziert.

Der Einfluss der Temperatur ist eher untergeordnet (bei Zinn praktisch nicht gegeben). Prinzipiell sind für eine bessere Kupferreduktion bei konstanter Reduktionsmittelmenge jedoch geringere Temperaturen von Vorteil (siehe Abbildung 25). Der Einfluss der Reaktionskinetik und eventuelle Probleme beim Absetzen der Metalltropfen aufgrund der höheren Schlackenviskosität bei geringeren Temperaturen sind hier allerdings unberücksichtigt. Es ist davon auszugehen, dass aus diesem Grund bei geringeren Temperaturen mehr (metallisches) Kupfer in der Schlacke verbleibt.

Auch eine Veränderung der Schlackenbasizität wirkt sich auf den Reduktionsgrad der vier betrachteten Elemente aus, wobei jener von Kupfer am wenigsten beeinflusst wird (siehe Abbildung 26). Zu berücksichtigen ist dabei allerdings das sich veränderte Verhältnis von Fe/SiO<sub>2</sub>, was wiederum einen deutlichen Einfluss auf die Schlackenviskosität hat (vgl. Abbildung 27). So verbessert eine höhere Basizität zwar den Reduktionsgrad, das Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis nimmt jedoch rasch Werte um 2,0 an. Absolut bedeutet eine niedrigere Basizität eine höhere Quarzzugabe und damit eine absolut größere Schlackenmenge. Aufgrund der somit niedrigeren Aktivität der Wertmetalle in der Schlacke sind die entsprechenden Verluste höher. Da in der Schlacke eine silikatische Bindung vorherrscht, ist auch der dahingehende Einfluss trotz des deutlichen Überangebots an SiO<sub>2</sub> nicht auszuschließen.

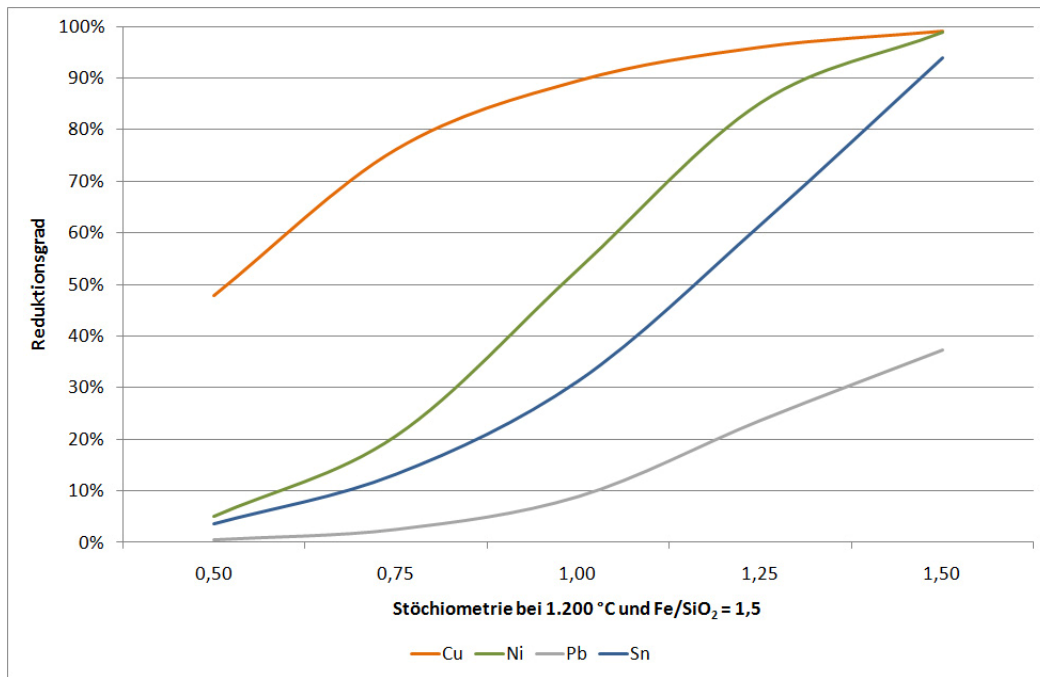


Abbildung 24: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Stöchiometrie

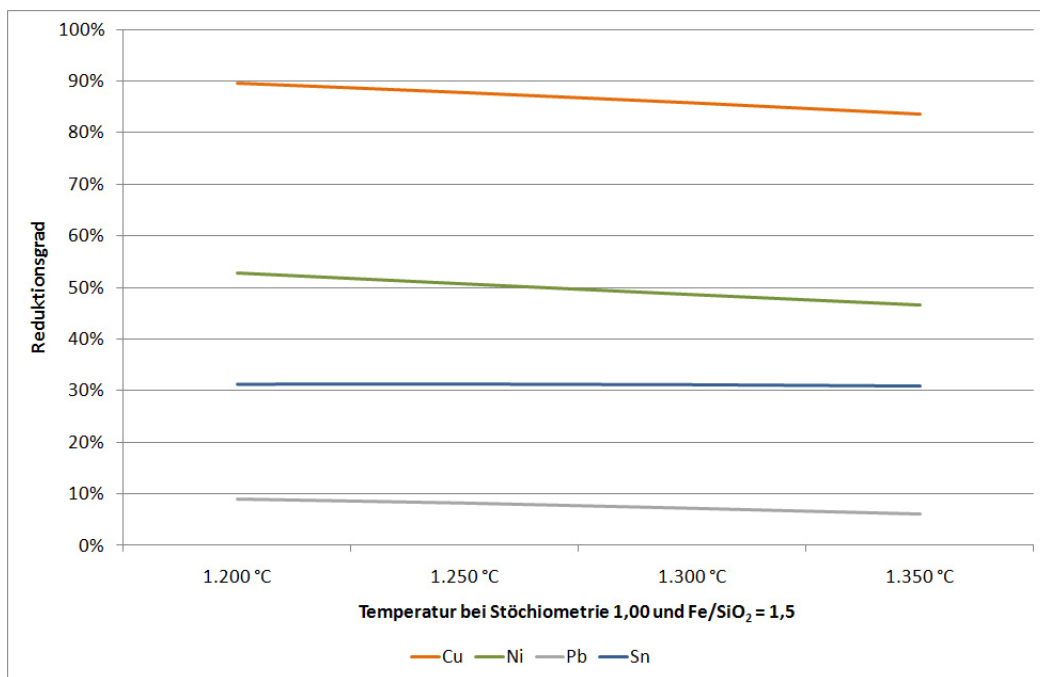


Abbildung 25: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Temperatur

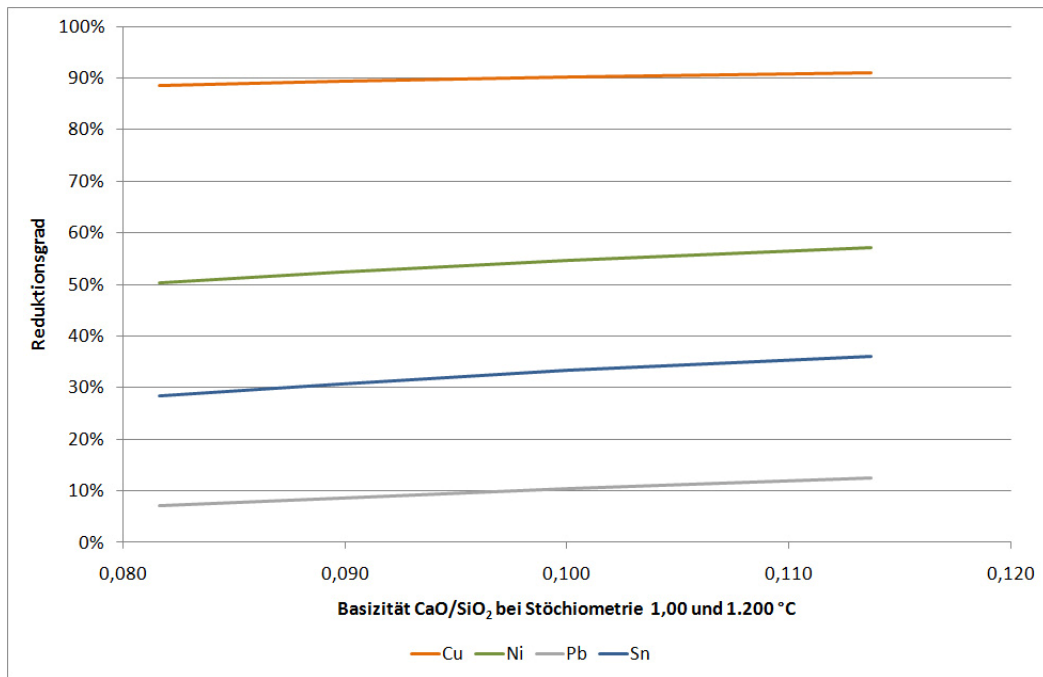
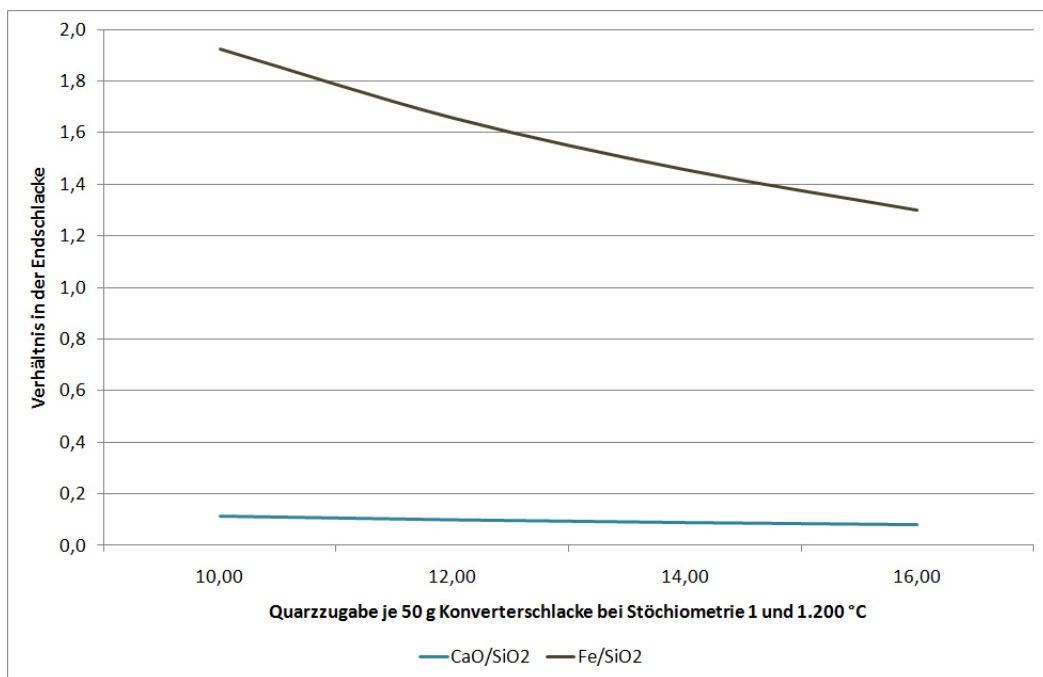


Abbildung 26: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Schlackenbasizität

Abbildung 27: Auswirkung der Quarzzugabe auf Schlackenbasizität und Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis

Die Betrachtung der Zusammensetzung der entstehenden Phasen verdeutlicht die verstärkte Mitreduktion von Nickel, Blei, Zinn etc. bei höherer Reduktionsmittelmenge. Dadurch verringert sich der Anteil an Kupfer in der Metallphase, wobei diese allerdings absolut steigt. Die Temperatur hat im untersuchten Bereich nur wenig Einfluss auf die Zusammensetzung (siehe Abbildung 28 und Abbildung 29).

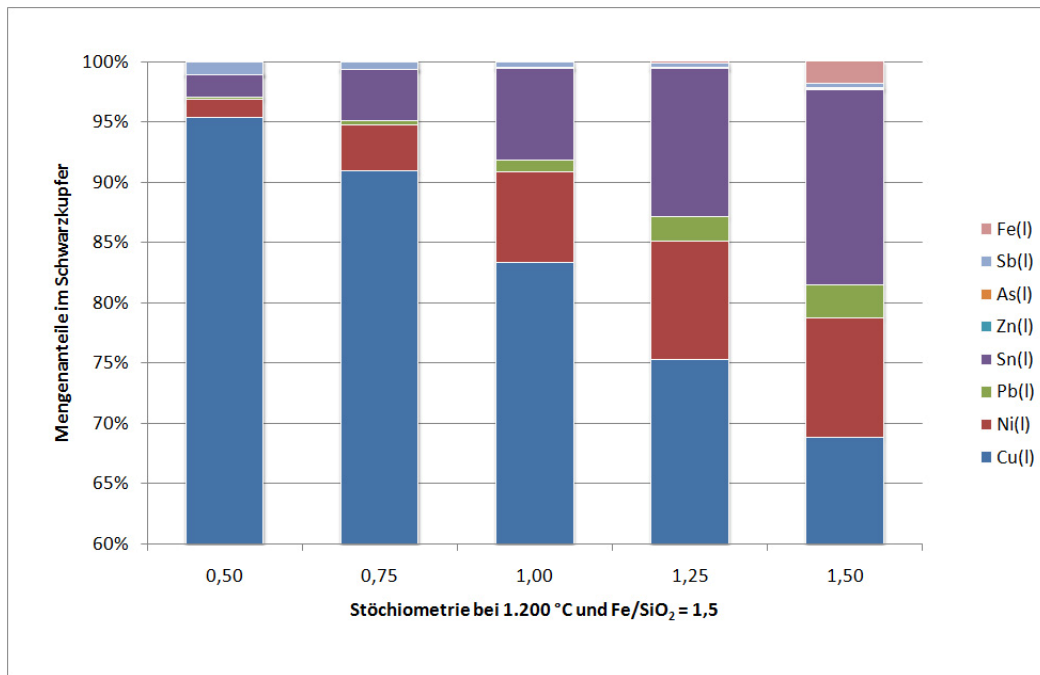


Abbildung 28: Abhängigkeit der Schwarzkupferzusammensetzung von der Stöchiometrie

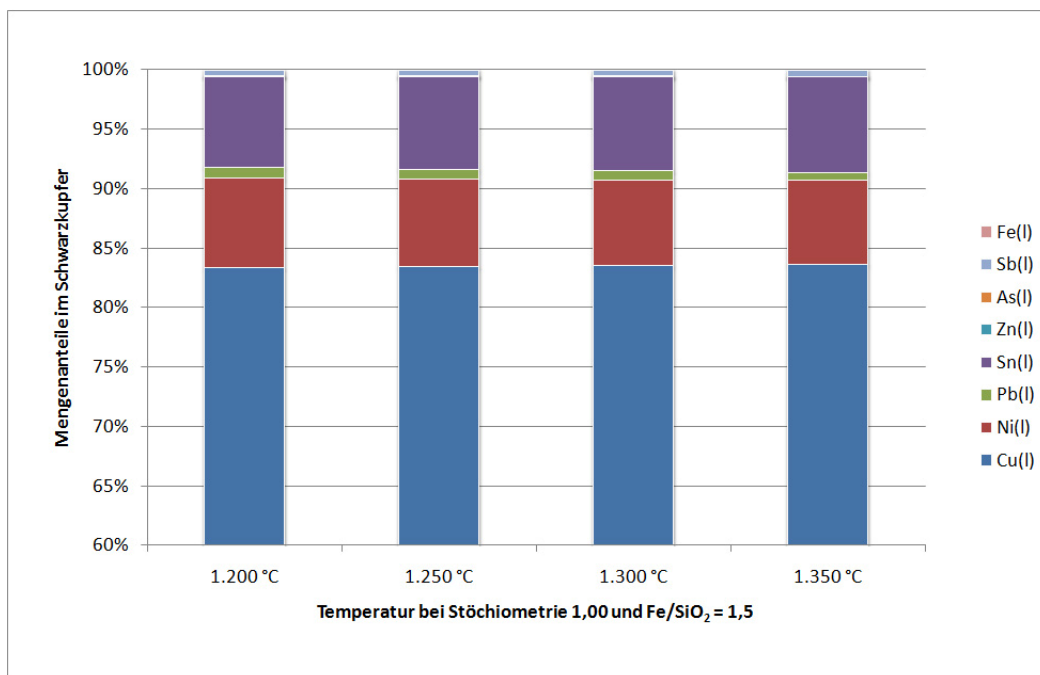


Abbildung 29: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schwarzkupfers von der Temperatur

Eine höhere Zugabemenge an Quarz, was eine Verringerung der Basizität bewirkt, führt zu höheren Kupfergehalten im Schwarzkupfer. Dies korreliert mit dem geringeren Einfluss der Basizität auf den Reduktionsgrad des Kupfers im Vergleich zu den anderen Metallen (vgl. Abbildung 30).

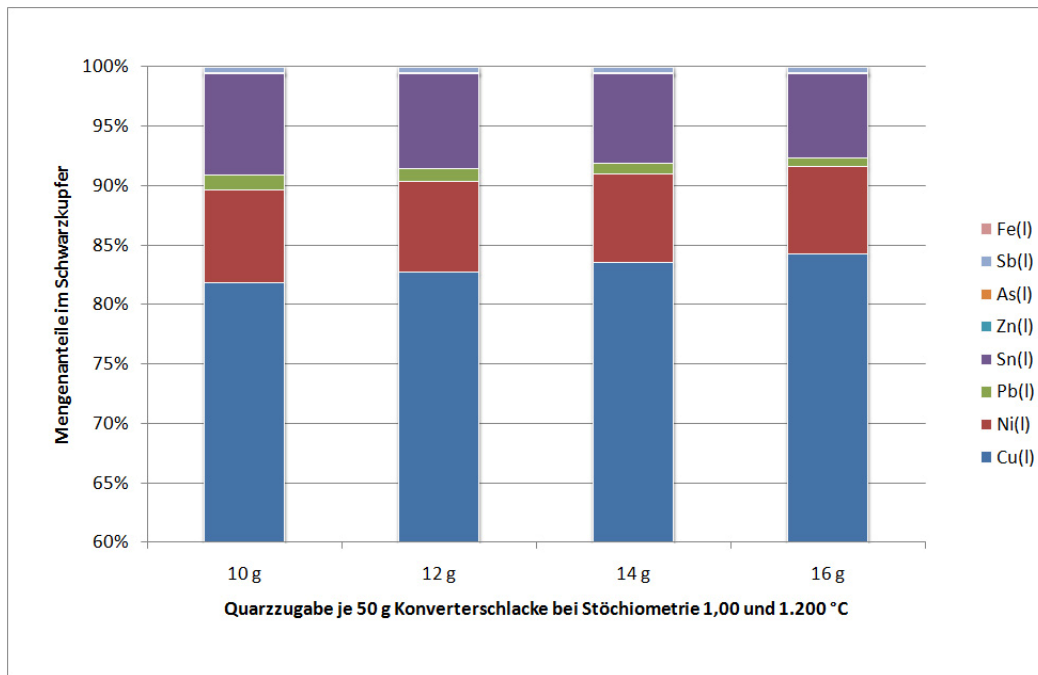


Abbildung 30: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schwarzkupfers von der Quarzzugabe

Je mehr Reduktionsmittel zugegeben wird, desto stärker steigt der Anteil an Eisenoxid in der Schlacke. Damit geht auch eine Erhöhung der notwendigen Zugabe an Siliziumdioxid einher, um das Verhältnis von  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  in der Schlacke konstant zu halten. Wiederum hat die Temperatur wenig Einfluss auf die relative Zusammensetzung der Schlackenphase. Dies ist in Abbildung 31 und Abbildung 32 verdeutlicht.

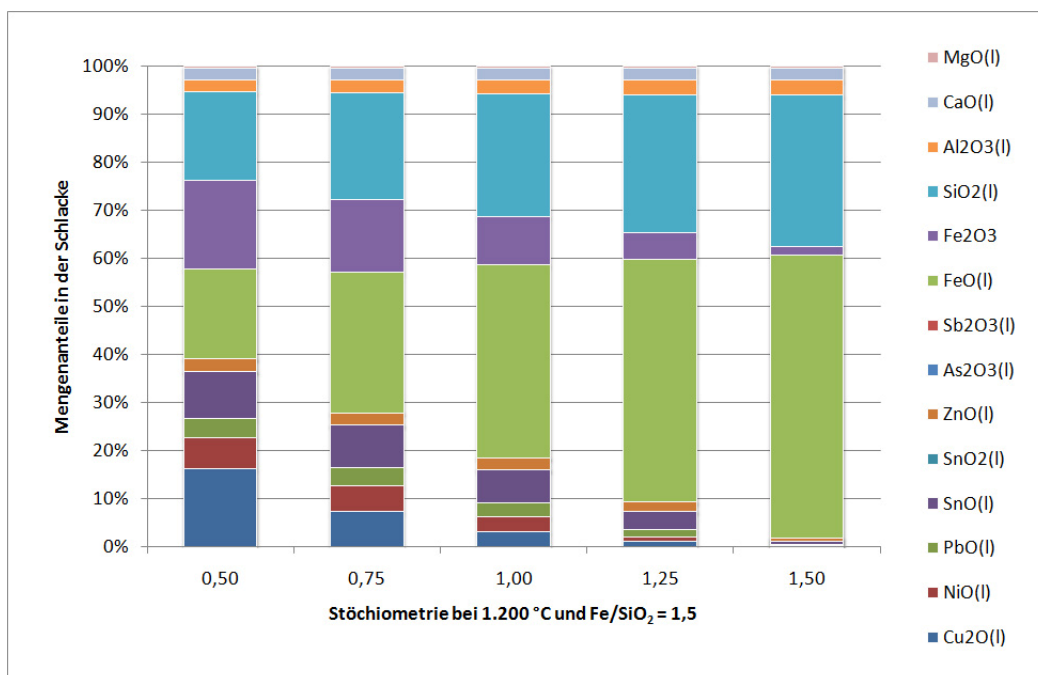


Abbildung 31: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Stöchiometrie

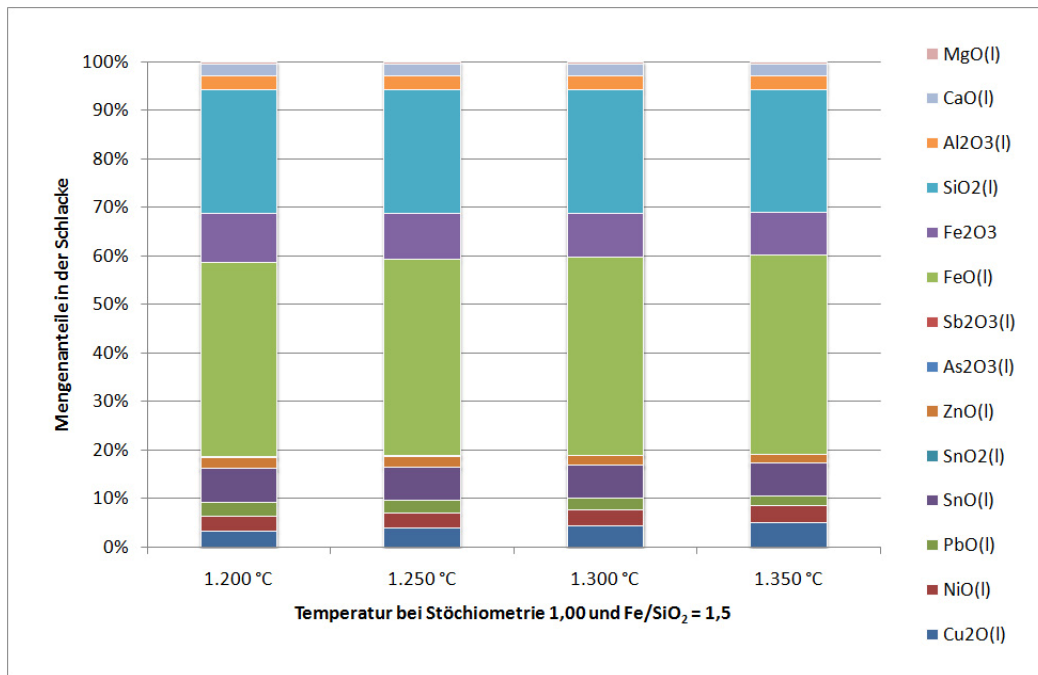


Abbildung 32: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Temperatur

In Abbildung 33 ist wiederum der Einfluss der Zugabemenge an Quarz zur Konverterschlacke dargestellt. Hier überwiegt der Einfluss der höheren absoluten  $\text{SiO}_2$ -Menge im System.

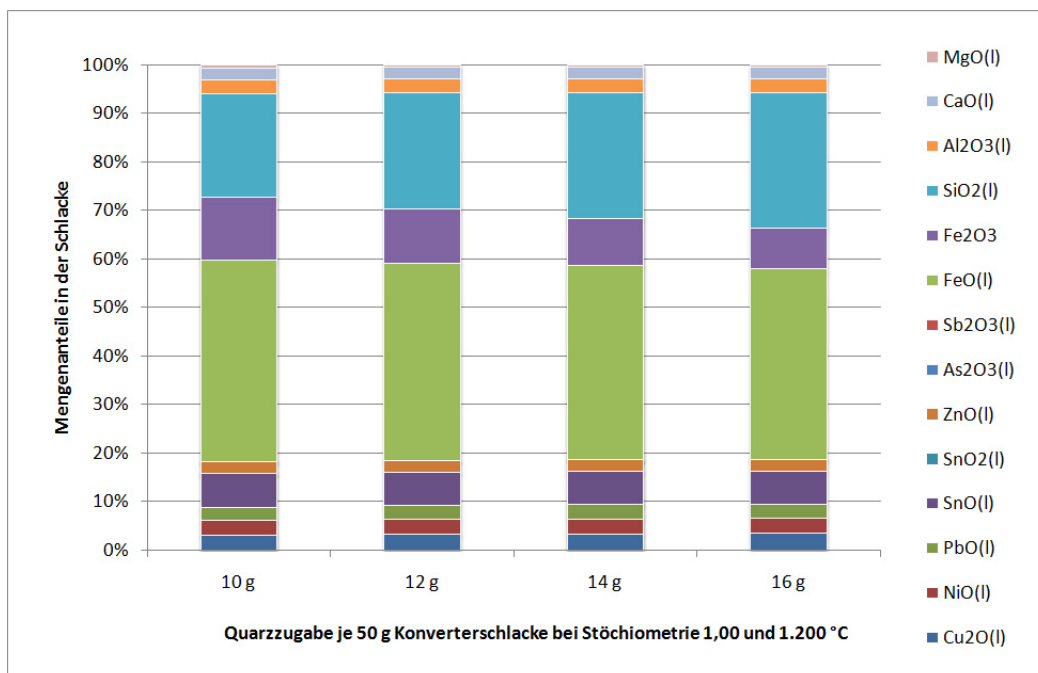


Abbildung 33: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Quarzzugabe

### 3.5.2 Kleinversuche im Muffelofen

Die Versuchsserie im Maßstab von 50 g Konverterschlacke sollte eine grobe Abschätzung der notwendigen Rohstoffmischung für eine erfolgreiche Reduktion der gewünschten Wertmetalle bei einem einstufigen Prozess ermöglichen sowie prozesstechnische und kinetische Probleme aufzeigen.



Als Aggregat für den pyrometallurgischen Prozess diente ein Hochtemperatur-Muffelofen ( $T_{\max} = 1.750\text{ °C}$ ), welcher jeweils fünf Alsint- bzw. Eisentiegel mit der entsprechenden Rohstoffmischung auf Temperatur bringen kann.

### **3.5.2.1 Versuchsplanung**

Die Menge an Reduktionsmittel variierte von Stöchiometrie 0,75 – 1,5 bei Verwendung von Alsint-Tiegeln bis hin zur Sättigung an Eisen (Stöchiometrie 1,5 sowie Verwendung eines Eisentiegels). Als Stöchiometrie 1 war wieder folgender Reduktionsgrad definiert: 90 % Kupfer, 50 % Nickel, 25 % Blei, 30 % Zinn, 10 % Zink und 30 % Arsen. Mit dieser Annahme und dem erstellten Modell konnte der Bedarf an Reduktionsmittel, Quarz, etc. für die einzelnen Versuche bei gewünschter Schlackenzusammensetzung ermittelt werden. Um den Einfluss der Temperatur zu bestimmen, wurden sämtliche Versuche sowohl bei 1.200 als auch bei 1.300 °C durchgeführt. Des Weiteren sollte eine stufenweise Erhöhung des Anteils an Blei- und Zinnoxid um je 2,5 g zu 50 g Konverterschlacke eine Veränderung der Schlackenzusammensetzung zeigen. Eine Vorlage an bereits metallischem Kupfer am Boden des Reaktionsgefäßes bei einigen Versuchen hatte das Ziel, die Metallphase zu sammeln und somit eine einfachere Trennung der Phasen zu bewirken. Tabelle 15 gibt einen Überblick von den im Rahmen der Serie durchgeführten Einzelversuche. Die genauen (berechneten) Mengen an Einsatzstoffen für die einzelnen Versuche sind im Anhang (Tabelle 64) angeführt.

Tabelle 15: Planung der Kleinversuche im Kammerofen

Versuch	Stöchiometrie	Temperatur	Input
1	0,75	1.200 °C	Normal
2			Cu-Vorlage
3			Pb/Sn leicht
4			Pb/Sn mittel
5			Pb/Sn stark
6		1.300 °C	Normal
7			Cu-Vorlage
8			Pb/Sn leicht
9			Pb/Sn mittel
10			Pb/Sn stark
11	1,00	1.200 °C	Normal
12			Cu-Vorlage
13			Pb/Sn leicht
14			Pb/Sn mittel
15			Pb/Sn stark
16		1.300 °C	Normal
17			Cu-Vorlage
18			Pb/Sn leicht
19			Pb/Sn mittel
20			Pb/Sn stark
21	1,25	1.200 °C	Normal
22			Cu-Vorlage
23			Pb/Sn leicht
24			Pb/Sn mittel
25			Pb/Sn stark
26		1.300 °C	Normal
27			Cu-Vorlage
28			Pb/Sn leicht
29			Pb/Sn mittel
30			Pb/Sn stark
31	1,50	1.200 °C	Normal
32			Cu-Vorlage
33			Pb/Sn leicht
34			Pb/Sn mittel
35			Pb/Sn stark
36		1.300 °C	Normal
37			Cu-Vorlage
38			Pb/Sn leicht
39			Pb/Sn mittel
40			Pb/Sn stark
41	1,50 + Fe-Tiegel (Sättigung)	1.200 °C	Normal
42			Cu-Vorlage
43			Pb/Sn leicht
44			Pb/Sn mittel
45			Pb/Sn stark
46		1.300 °C	Normal
47			Cu-Vorlage
48			Pb/Sn leicht
49			Pb/Sn mittel
50			Pb/Sn stark

### 3.5.2.2 Versuchsdurchführung

Für die eigentliche Reduktion war vorbereitend die Einwaage und Befüllung der Tiegel notwendig. Während die Versuche bei definierter Stöchiometrie in Alsint-Tiegeln erfolgten, kamen für eine simulierte Sättigung an Reduktionsmittel Eisentiegel ähnlicher Größe zum Einsatz. Die Versuchsmischung wurde in die Tiegel gefüllt und verdichtet, um eine verbesserte Reaktionskinetik zu bewirken.

Für den eigentlichen Reduktionsschritt stand ein Nabertherm Hochtemperatur Muffelofen des Typs LHT 08 17 1.750 °C zur Verfügung. Dieser wurde pro Ofenfahrt mit fünf Tiegeln chargiert und auf Versuchstemperatur (1.200 bzw. 1.300 °C) gebracht. Anschließend verblieb die Temperatur für 2 h (1.300 °C) oder 4 h (1.200 °C) konstant. Die Abkühlung auf unter 100 °C nahm etwa 3 – 4 h in Anspruch. Während des gesamten Prozesses sorgte eine Stickstoffspülung (6,8 l/min) für die Aufrechterhaltung der inerten Bedingungen.

Nach Beendigung des Versuchs mussten die Tiegel zerstört werden, um eine Abtrennung von Metall, Schlacke und Tiegel zu ermöglichen. Zur Bewertung des Erfolgs der Reduktion wurde die Metallphase gewogen und analysiert. Da ein vollständiges Abtrennen von Schlacke und Tiegel nicht gelang, erfolgte hier nur eine Analyse, während die entstandene Schlackenmenge auf Basis Einwaage und Metallphase nur zu errechnen war.

Als problematisch erwies sich die starke Auflösung der Eisentiegel bzw. Reaktion mit der Metallphase, vor allem bei 1.300 °C. Einige Versuche waren aufgrund von Tiegeldurchbrüchen zu wiederholen. Das Experiment Eisentiegel/1.300 °C/normal führte in drei wiederholten Testserien zu Durchbrüchen und wurde kein viertes Mal durchgeführt.

Des Weiteren setzte sich in den Untersuchungen mit Stöchiometrie 0,75 und 1,0 teilweise keine oder zumindest nur ein Teil der Metallphase ab. Dies ist in der Auswertung entsprechend vermerkt.

### 3.5.2.3 Ergebnisse

Nachfolgend sind in Tabelle 16 die bei den Versuchen entstandenen Mengen an Metall- und Schlackenphase zusammengefasst. Wie bereits erwähnt, war die Schlackenmenge aus Gesamtmasse abzüglich Tiegel und Metallregulus zu errechnen. Eine vollständige Trennung von Schlacke und Metalltröpfchen war vor allem bei Untersuchungen mit niedriger Stöchiometrie nicht möglich. Zusätzlich sind zum Vergleich die mit dem thermodynamischen Modell berechneten Mengen der Metallreguli angeführt.

Tabelle 16: Entstandene Phasenmengen der Versuche im Kammerofen

Alle Angaben in [g]	Auswaage	Regulus ist	Regulus soll	Schlacke (ber.)	Einwaage
0,75 Alsint 1200 °C					
normal	114,91		20,70		70,41
Cu-Sammelmetall	180,89	16,48	35,69	77,75	85,29
Pb/Sn leicht	118,68		21,94		76,29
Pb/Sn mittel	127,56		23,24		82,14
Pb/Sn stark	182,10		24,53		88,23
0,75 Alsint 1300 °C					
Normal	156,32		20,69		70,49
Cu-Sammelmetall	181,85	17,81	35,64	77,38	85,29
Pb/Sn leicht	118,20		21,96		76,27
Pb/Sn mittel	127,08		23,32		82,21
Pb/Sn stark	185,63		24,56		88,24
1,00 Alsint 1200 °C					
Normal	149,70	7,27	21,53	75,60	77,91
Cu-Sammelmetall	166,76	23,48	36,56	76,45	92,95
Pb/Sn leicht	156,32	7,51	22,90	81,98	84,27
Pb/Sn mittel	164,37	10,95	24,24	86,59	90,55
Pb/Sn stark	168,61	9,96	25,57	91,82	96,79
1,00 Alsint 1300 °C					
Normal	150,10	9,42	21,52	73,85	77,93
Cu-Sammelmetall	161,98	24,71	36,53	70,44	92,91
Pb/Sn leicht	154,29	11,42	22,89	76,04	84,26
Pb/Sn mittel	156,79	10,37	24,25	79,59	90,60
Pb/Sn stark	167,10	12,15	25,60	88,12	96,84
1,25 Alsint 1200 °C					
Normal	155,05	19,95	22,40	68,27	85,52
Cu-Sammelmetall	174,80	35,94	37,44	72,03	100,57
Pb/Sn leicht	162,04	20,88	23,81	74,33	92,18
Pb/Sn mittel	169,03	22,27	25,18	79,93	98,75
Pb/Sn stark	173,57	22,97	26,60	83,77	105,48
1,25 Alsint 1300 °C					
Normal	160,38	19,70	22,41	73,85	85,52
Cu-Sammelmetall	175,77	34,96	37,42	73,98	100,58
Pb/Sn leicht	169,44	20,87	23,80	81,74	82,22
Pb/Sn mittel	177,20	22,39	25,19	87,98	98,79
Pb/Sn stark	183,12	22,32	26,60	93,97	105,47
1,50 Alsint 1200 °C					
Normal	168,88	23,27	23,27	58,95	93,18
Cu-Sammelmetall	197,75	37,00	38,24	74,05	108,02
Pb/Sn leicht	222,35	26,46	24,69	66,93	100,03
Pb/Sn mittel	190,67	29,45	26,14	74,52	106,97
Pb/Sn stark	205,43	30,51	27,51	88,22	113,83
1,50 Alsint 1300 °C					
Normal	167,20	23,78	23,27	56,76	93,12
Cu-Sammelmetall	197,07	38,08	38,24	72,29	107,98
Pb/Sn leicht	190,85	26,98	24,67	77,17	100,02
Pb/Sn mittel	200,76	27,27	26,12	86,79	106,89
Pb/Sn stark	170,89	28,35	27,63	55,84	113,93
1,50 Fe-Tiegel 1200 °C					
Normal	258,69	25,93	23,27	56,21	93,11
Cu-Sammelmetall	364,53	34,98	38,28	78,66	108,16
Pb/Sn leicht	254,41	26,93	24,71	67,11	100,10
Pb/Sn mittel	264,36	32,17	26,15	71,34	107,08
Pb/Sn stark	359,32	27,10	27,62	91,12	114,21
1,50 Fe-Tiegel 1300 °C					
normal			23,26		93,12
Cu-Sammelmetall	407,08	33,61	38,30	84,02	108,12
Pb/Sn leicht	269,80	27,34	24,70	76,13	100,05
Pb/Sn mittel	355,55	43,62	26,15	71,25	107,04
Pb/Sn stark	370,32	60,00	27,67	34,11	114,13
Kein Regulus ausgebildet, Metallkügelchen in der Schlacke					
Kein vollständiger Regulus, Metallkügelchen in der Schlacke					
Tiegelbruch (in 3 wiederholten Versuchen)					
Regulus nicht vollständig vom Tiegel trennbar					

Die Versuche mit Stöchiometrie 0,75 zeigten kein befriedigendes Ergebnis, da sich kein Regulus absetzte. Vielmehr verblieben die Metalltröpfchen fein verteilt in der Schlacke, was ein Trennen der beiden Phasen unmöglich machte. Eine Erhöhung der Zugabe an Reduktionsmittel auf den definiert stöchiometrischen Wert bewirkte zumindest ein teilweises Zusammenfließen der Metallphase. Erst bei überstöchiometrischer Zugabe waren keine Metalltröpfchen in der Schlacke sichtbar, (nahezu) die gesamte Metallphase konnte als Regulus am Boden des Tiegels gewonnen werden. Die Eisentiegel wurden sehr stark von der Metallphase angegriffen, was Tiegelbrüche und eine sehr schwere und unbefriedigende Trennung von Metallphase und Tiegel zur Folge hatte. Die Auswertung dieser Versuche ist somit mit einem größeren Fehler behaftet.

Grundsätzlich bewirkt eine größere Reduktionsmittelmenge wie erwartet eine deutlich höhere Menge an Metallphase. Der Einfluss der Temperatur ist für den Reduktionsgrad nur von untergeordneter Rolle, bei den Versuchen niedriger Stöchiometrie war jedoch ein etwas besseres Zusammenfließen der Metalltröpfchen zu erkennen. Abbildung 34 zeigt die Massen der entstandenen Reguli im Überblick.

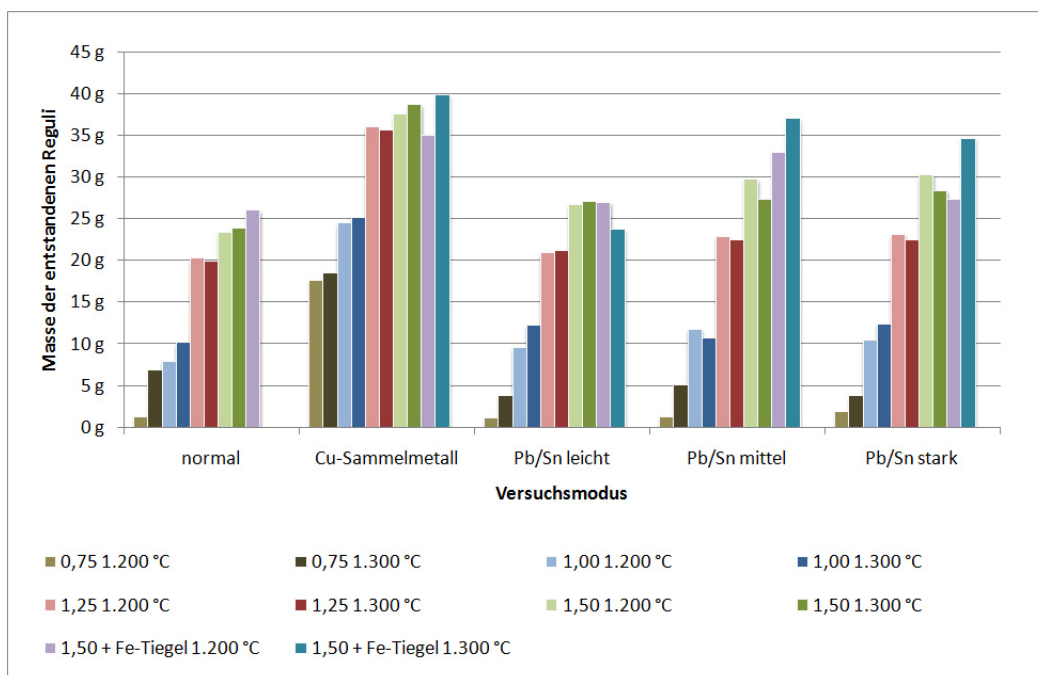


Abbildung 34: Regulimassen bei den Versuchen im Kammerofen

In Abbildung 35 bis Abbildung 37 sind die Reduktionsgrade von Kupfer, Blei und Zinn in Abhängigkeit der Stöchiometrie und Temperatur angeführt. Diese sind wie folgt definiert:

$$\text{Reduktionsgrad}_{\text{Cu}} = \frac{Cu_{\text{Metall}} - Cu_{\text{Reduktionsmittel}} - Cu_{\text{Vorlage}}}{Cu_{\text{Konverterschlacke}}} \quad (3.4)$$

$$\text{Reduktionsgrad}_{\text{Pb/Sn}} = \frac{Pb/Sn_{\text{Metall}} - Pb/Sn_{\text{Reduktionsmittel}}}{Pb/Sn_{\text{Konverterschlacke}}} \quad (3.5)$$

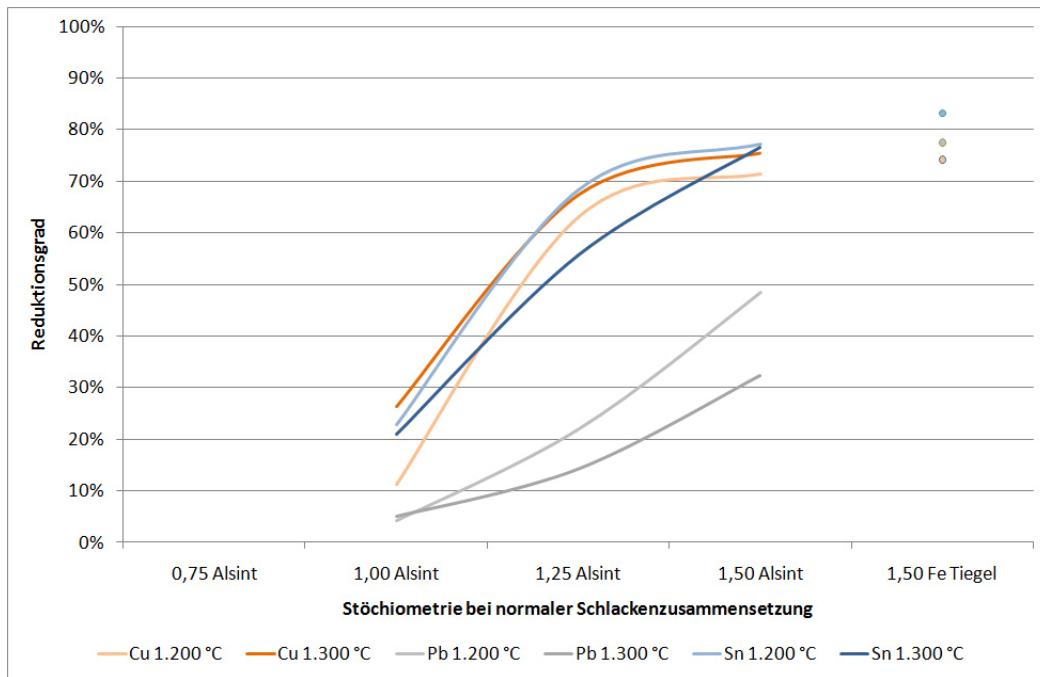


Abbildung 35: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei normaler Chargenzusammensetzung

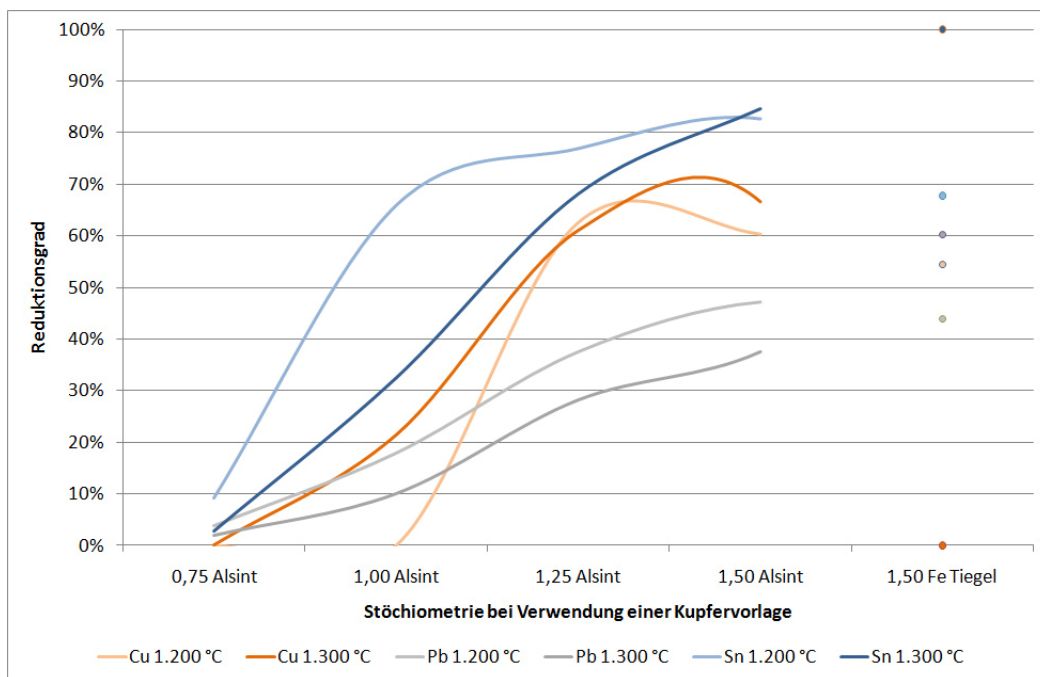


Abbildung 36: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei Verwendung einer Kupfervorlage

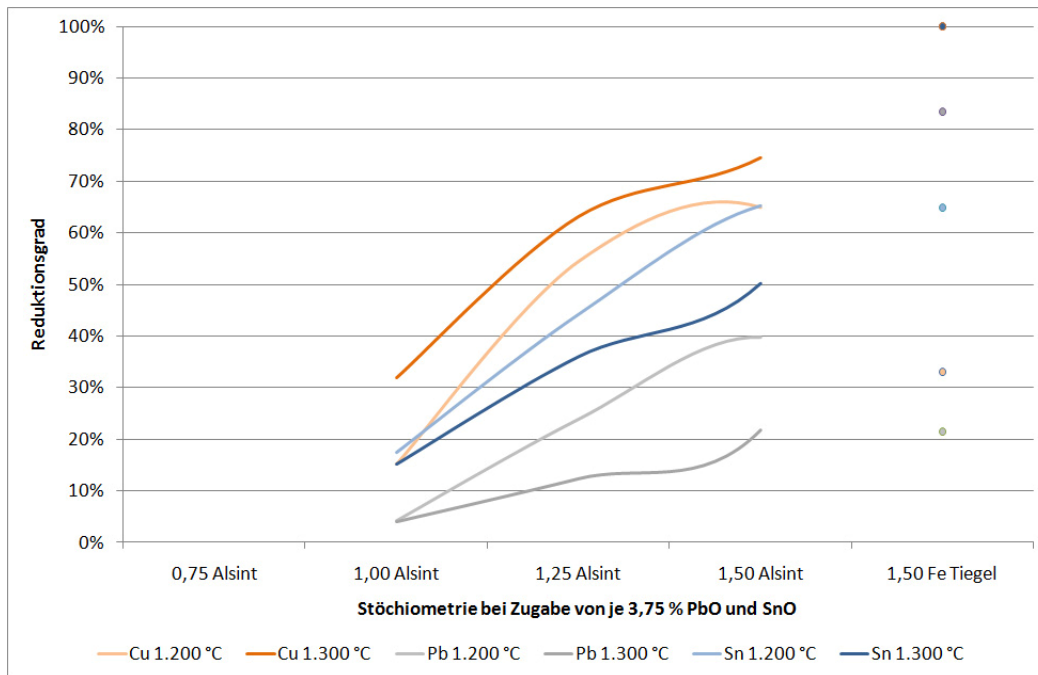


Abbildung 37: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei Zugabe von Blei- und Zinnoxid

Aufgrund der bereits angeführten Probleme (mangelndes Absetzverhalten und Infiltration des Eisentiegels) ist die Auswertung mit einem gewissen Fehler behaftet. Trotzdem sind im Trend folgende Aussagen möglich:

- Eine (laut obiger Definition) stöchiometrische Zugabe des Reduktionsmittels führt nur zu einer ungenügend starken Bildung der Metallphase. Der Reduktionsgrad liegt im Bereich von 20 – 30 %.
- Ab einer Stöchiometrie von 1,25 werden signifikant höhere Kupfermengen aus der Schlacke ausreduziert, eine weitere Erhöhung der Reduktionsmittelmenge beeinflusst den Reduktionsgrad des Kupfers eher schwach, da das Kupfer in der Schlacke auch metallisch vorliegt. Im Allgemeinen konnten bis zu 75 % des Kupfers aus der Konverterschlacke entfernt werden.
- Der Reduktionsgrad des Bleis ist etwas geringer als der des Kupfers, Zinn wird etwas besser aus der Schlacke entfernt.
- Die Verwendung eines Eisentiegels sollte zwar zu einer weiteren Verbesserung der Reduktion führen, die prozesstechnischen Probleme sprechen jedoch gegen die Verwendung dieses Tiegelmaterials.
- Höhere Temperaturen bewirken tendenziell bessere Reduktionsgrade des Kupfers und schlechtere von Blei und Zinn. Der höhere Reduktionsgrad des Kupfers ist im Wesentlichen auf das bessere Absetzverhalten aufgrund der geringeren Viskosität und somit ein schnelleres Zusammenfließen zurückzuführen.

- Die Verwendung einer Kupfervorlage begünstigt das Zusammenfließen der Metalltröpfchen, obwohl dieses Großteils in der Schlacke erfolgt. Der Reduktionsgrad liegt jedoch im selben Bereich.
- Höhere Blei- und Zinnoxidgehalte verschlechtern den Reduktionsgrad des Kupfers.

Eine weitere Möglichkeit, den Erfolg der Reduktionsversuche abzuschätzen, ist die Betrachtung der Schlackenzusammensetzung. Wiederum sind die Abhängigkeiten von Stöchiometrie und Temperatur in den einzelnen Diagrammen (Abbildung 38 bis Abbildung 40) dargestellt.

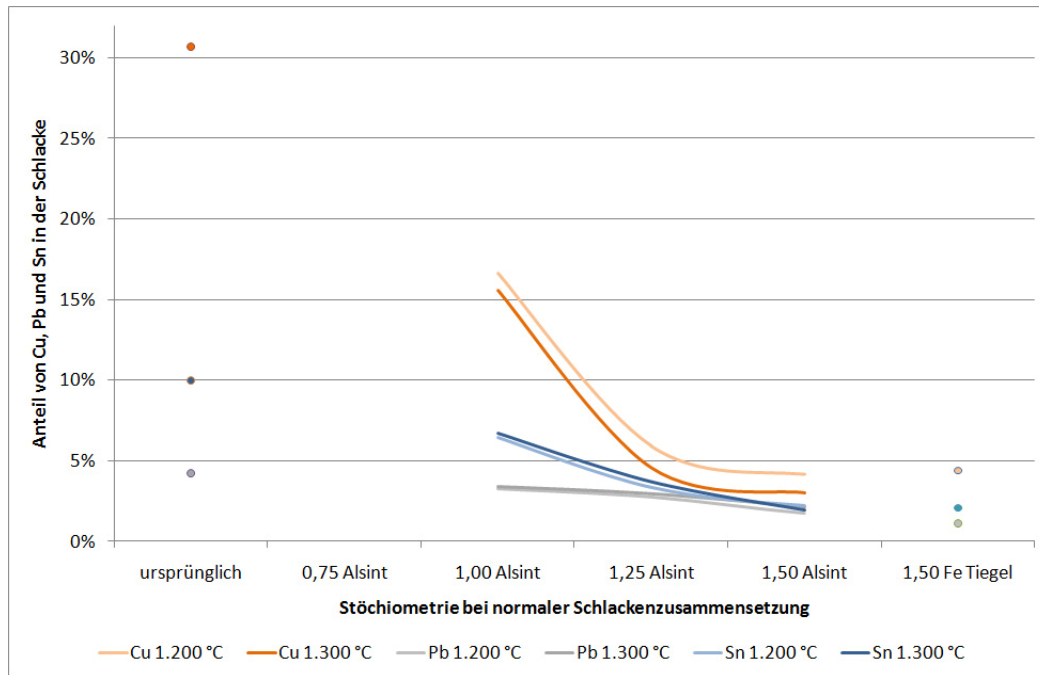


Abbildung 38: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei normaler Chargenzusammensetzung

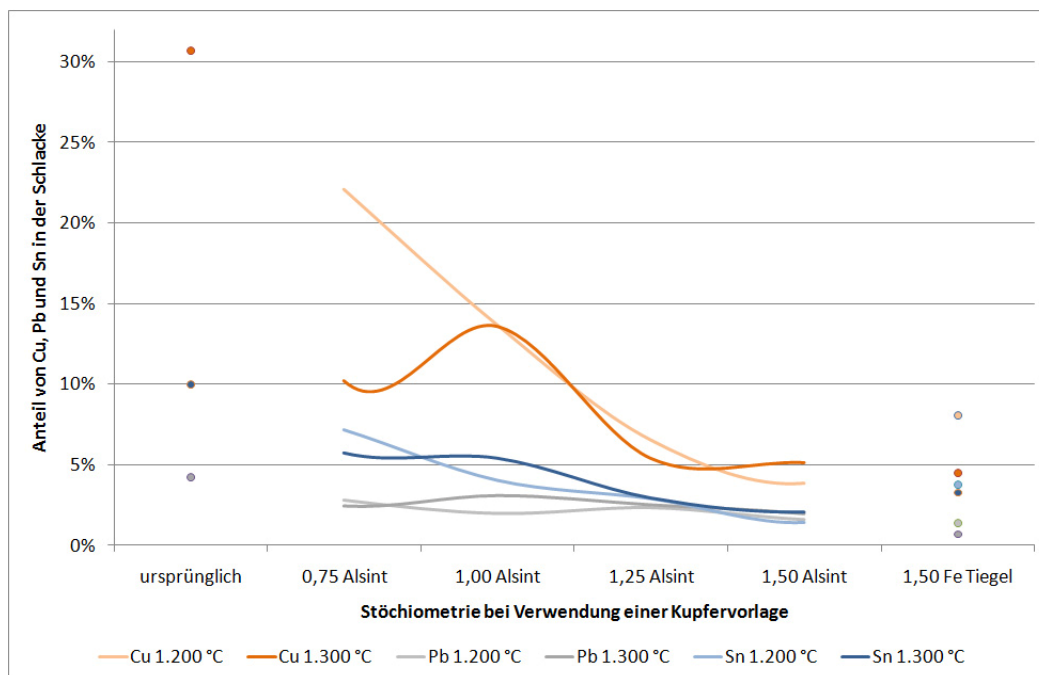


Abbildung 39: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Verwendung einer Kupfervorlage



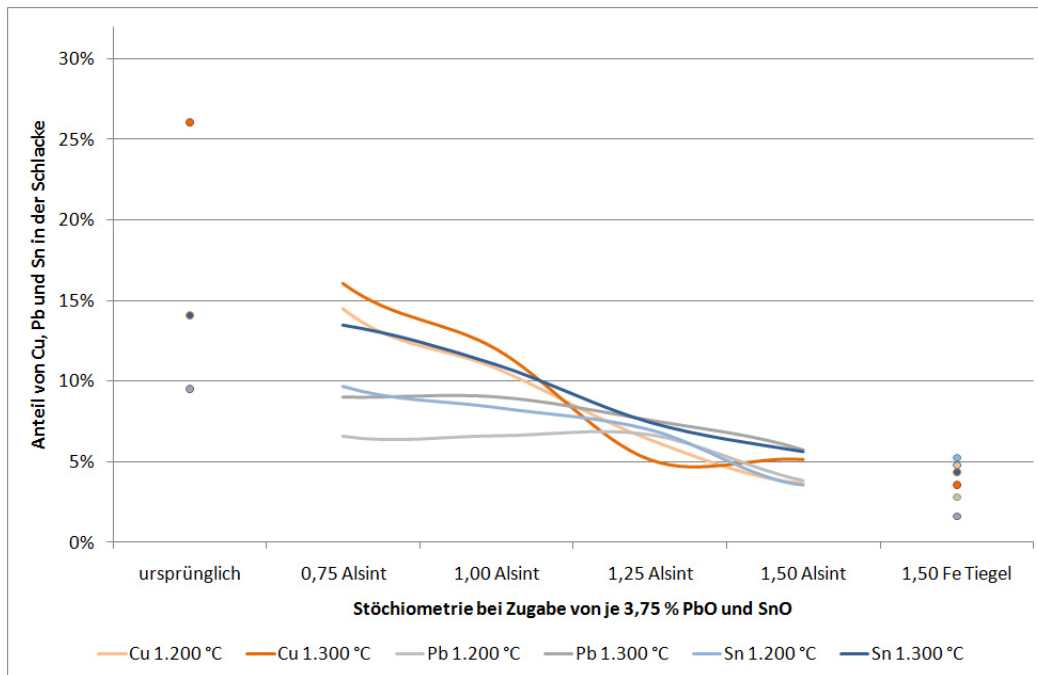


Abbildung 40: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Zugabe von Blei- und Zinnoxid zur Schlacke

Folgende Aussagen können getroffen werden:

- Größere Mengen an Reduktionsmitteln entfernen wie zu erwarten mehr Wertmetalle aus der Schlacke, wobei ab einer Stöchiometrie von 1,5 nur mehr ein geringer Abbau zu erkennen ist.
- Die Temperatur hat nur marginalen Einfluss auf den Metallgehalt in der Schlacke bzw. ist die Signifikanz ohne Wiederholung der Versuche nicht gegeben.
- Der Kupfergehalt der Schlacke sinkt auf bis zu 5 %, während Blei und Zinn auf bis zu 2 % reduziert werden können.
- Eine Kupfervorlage im Tiegel hat keinen bzw. einen nicht erkennbaren Einfluss auf den Wertmetallgehalt der Schlacke nach Abtrennen metallischen Bestandteile.
- Die Zugabe von Blei- und Zinnoxid führt zu einer Veränderung des Verteilungsgleichgewichts und somit neben höherer Metallmenge auch zu höheren Gehalten an Blei und Zinn in der Schlacke.

### 3.5.3 Versuche im Induktionstiegelofen

Auf Basis der Ergebnisse der Kleinversuche sollen drei Einzelversuche im Maßstab von 5 kg Konverterschlacke den Erfolg einer zweistufigen Reduktion (vierstufige Zugabe von Reduktionsmittel, jedoch zweimaliger Abstich der Metallphase) abschätzen. Der verwendete Kipp-Induktionstiegelofen bietet genug Leistung, um die gewünschte Temperatur rasch und flexibel einzustellen, und wurde

entsprechend der Anforderung mehrmaliger Zugabe von Reduktionsmittel und Quarz sowie der notwendigen Probenahme modifiziert.

### 3.5.3.1 Versuchsplanung

Die Planung der Versuchsreihe erfolgte iterativ, um Probleme bei den jeweils einzelnen Schritten und nachfolgenden Experimenten vermeiden zu können. Ausgangspunkt waren eine Temperatur von 1.250 °C sowie eine nach Ende des Versuchs „doppelt stöchiometrische“ Gesamtmenge an Reduktionsmittel (FeCu80 bzw. Fe). Des Weiteren wurden 5 % reines Bleioxid beigemischt, um das Verhältnis von Blei zu Zinn in der Konverterschlacke in etwa bei 1:1 einzustellen. Die für diese Versuche gültige Elementarzusammensetzung ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Elementarzusammensetzung der Konverterschlacke mit Zusatz an Bleioxid

Konverterschlacke		
	Normal	Bleizusatz
Cu	30,67 %	29,14 %
Ni	5,81 %	5,52 %
Pb	4,24 %	8,67 %
Sn	9,98 %	9,48 %
Zn	2,34 %	2,22 %
As	0,03 %	0,03 %
Sb	0,20 %	0,19 %
Fe	17,71 %	16,82 %
Si	2,11 %	2,00 %
Al	1,12 %	1,06 %
Ca	1,64 %	1,56 %
Mg	0,40 %	0,38 %

Da bei diesem Versuch speziell am Ende der vierten Reduktionsstufe eine relativ zähflüssige Schlacke entstand, wurde die Temperatur nachfolgend um 50 °C erhöht. Des Weiteren löste sich ein Teil des zugegebenen Eisens nicht, weshalb ab Versuch 2 die Eisenzugabe bei maximalen 1,75-facher Stöchiometrie lag. Die schlussendliche Versuchsplanung ist in Tabelle 18 angeführt.

Tabelle 18: Planung der Versuche im Induktionsofen

		Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
	Temperatur	1.250 °C	1.300 °C	1.300 °C
	Gesamtstöchiometrie	2,00	1,75	1,75
Stufe 1a	Fe/SiO <sub>2</sub> = 1,6; Stöch.:	1,00	1,00	1,00
	Konverterschlacke	5.000 g	5.000 g	5.000 g
	FeCu 80	1.500 g	1.500 g	1.500 g
	Quarz	1.250 g	1.250 g	1.250 g
	Cu-Vorlage			1.000 g
	Probenahme			
Stufe 1b	Fe/SiO <sub>2</sub> = 1,6; Stöch.:	1,25	1,25	1,25
	FeCu 80	375 g	375 g	375 g
	Quarz	250 g	250 g	250 g
	Cu-Vorlage			
	Probenahme + Schwarzkupfer-Abstich			
Stufe 2a	Fe/SiO <sub>2</sub> = 1,6; Stöch.:	1,50	1,50	1,50
	Fe	300 g	300 g	300 g
	Quarz	250 g	250 g	250 g
	Pb-Sn-Vorlage			1.000 g
	Probenahme			
Stufe 2b	Fe/SiO <sub>2</sub> = 1,6; Stöch.:	2,00	1,75	1,75
	Fe	600 g	300 g	300 g
	Pb-Sn-Vorlage			
	Quarz	10 g	10 g	10 g
	Probenahme + Pb/Sn-Legierung-Abstich			

### 3.5.3.2 Versuchsdurchführung

Für die Versuche im 5 kg Maßstab fand ein kipparer Induktionstiegelofen Anwendung. Da dieser für die Energieübertragung elektrisch leitendes Material benötigt, wurde das Einsatzmaterial indirekt über den verwendeten Tongraphittiegel beheizt. Die Steuerung des Ofens erfolgte über ein in die Konverterschlacke eintauchendes Thermoelement. Die exakte Einstellung der Versuchstemperatur erwies sich jedoch als schwierig, da vom Boden des Tiegels zur Badoberfläche ein

Temperaturunterschied von bis zu 50 °C herrschte. Um eine reduzierende Atmosphäre sicherzustellen, musste der Tongraphittiegel mit einer Graphitplatte abgedichtet werden. Zusätzlich sorgte eine Stickstoffspülung an der Badoberfläche für eine Abgrenzung von Sauerstoff. Eine Öffnung im Graphitdeckel ermöglichte Probenahme und Temperaturmessung sowie -steuerung.

Das selektive Ausleeren der Metallphase nach Beendigung von Stufe 1b bzw. 2b erwies sich als nicht möglich. Es war jedoch eine sehr einfache Trennung von Metall und Schlacke nach dem Ausleeren des gesamten Tiegelinhalts möglich. Anschließend konnte die Schlacke sehr rasch wieder aufgeschmolzen werden, sie neigte ab diesem Zeitpunkt jedoch zum Aufschäumen. Ab der dritten Stufe und verstärkt am Ende der zweiten Stufe (Abstich Pb-Sn-Legierung) ergaben sich Probleme mit der Viskosität der Schlacke. Diese zeigte ein sehr zähflüssiges Verhalten, was auf ein falsches Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis hinweist. Des Weiteren bildeten sich zwei optisch unterscheidbare Metallphasen aus, die sich unterschiedlich gut von der Oxidphase trennen ließen. Um eine möglichst vollständige Trennung zu erreichen, wurde die Schlacke in einer Schwingmühle gemahlen und die duktile, gröbere Metallfraktion abgesiebt.

Grundsätzlich erfolgten die Versuche somit nach folgendem Ablauf:

1. Befüllung des kalten Tiegels mit der Konverterschlacke, Reduktionsmittel und Quarz (sowie Cu-Vorlage bei Versuch 3) für die erste Stufe (1a)
2. Erhitzung auf Versuchstemperatur, 30 min Haltezeit und anschließend Probenahme
3. Chargierung von Reduktionsmittel und Quarz für Stufe 1b
4. 90 min Haltezeit, anschließend Probenahme
5. Ausleeren des gesamten Tiegelinhaltes, Erstarren, Trennung von Schlacke und Metallphase
6. Heißchargierung von Schlacke, Reduktionsmittel und Quarz (sowie Pb/Sn-Vorlage bei Versuch 3) für Stufe 2a
7. Wiedererwärmung auf Versuchstemperatur, 30 min Haltezeit, Probenahme
8. Chargierung von Reduktionsmittel und Quarz für die letzte Stufe
9. 90 min Haltezeit und anschließend Probenahme
10. Ausleeren des Tiegelinhaltes sowie Erstarrung und Trennen von Oxid- und Metallphase

### **3.5.3.3 Ergebnisse**

Während der einzelnen Versuche wurden vier Schlackenproben gezogen sowie jeweils die entstandene Metallphase analysiert. Um eine Massenbilanz zu ermöglichen, wurden das Schwarzkupfer und die Pb/Sn-Legierung abgewogen. Eine Erfassung der gesamten Schlackenmenge war aufgrund des Anbackens an Tiegelwand, Thermolement, Manipulatoren, usw. nicht möglich. Somit ist die (grobe) Bestimmung der Schlackenmenge nur durch die Berechnung der Differenz aus

Input und Summe der Metallphasen möglich. Tabelle 19 zeigt die Mengen an entstandenen Phasen bei den drei Einzelversuchen.

Tabelle 19: Grobe Materialbilanz der Versuche im Induktionsofen

	Summe Input	Schwarzkupfer	Pb-Sn-Legierung	Fe nicht gelöst	Endschlacke
<b>Versuch 1</b>	9.535 g	2.117 g	914 g	698 g	5.806 g
<b>Versuch 2</b>	9.235 g	4.008 g	945 g		4.282 g
<b>Versuch 3</b>	11.235 g	4.708 g	1.703 g		4.824 g

Hier sei erwähnt, dass der verwendete Tongraphittiegel einen nicht unwesentlichen Anteil an der Reduktionsarbeit leistet. Die angegebenen Werte für die Stöchiometrie beziehen sich jedoch immer auf die zugegebene Menge an FeCu80 bzw. Fe.

Versuch 2 verdeutlicht, dass sich bei einer Temperatur von 1.300 °C und einer Stöchiometrie von 1,25 (Stufe 1b) bereits 4 kg Schwarzkupfer aus 5 kg Konverterschlacke (+ entsprechenden Mengen an Reduktionsmittel und Quarz) erzeugen lassen. Im Vergleich mit Tabelle 20 bzw. Abbildung 41 ist zu sehen, dass der Kupfergehalt von 55 % auf ein nahezu vollständiges Ausreduzieren dieses Elements schließen lässt. Neben Kupfer sammeln sich deutliche Mengen an Blei, Zinn und Nickel im Schwarzkupfer. Der Eisenanteil im Bereich von 10 % verdeutlicht den Überschuss an Reduktionsmittel.

Tabelle 20: Zusammensetzungen der in den Versuchen generierten Metallphasen

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
	Schwarzkupfer	Pb-Sn-Legierung	Schwarzkupfer	Pb-Sn-Legierung	Schwarzkupfer	Pb-Sn-Legierung
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Cu	57,17	55,34	55,68	12,88	60,89	6,85
Ag	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Fe	8,06	10,94	16,28	83,85	18,11	57,12
Ni	9,03	9,51	9,03	1,53	7,18	0,95
Pb	11,90	11,48	7,74	0,29	5,33	8,40
As	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01
Sn	13,16	12,46	11,26	2,66	9,45	27,26
Zn	1,45	1,15	0,91	0,10	0,17	0,10
Sb	0,22	0,21	0,18	0,05	0,15	0,05

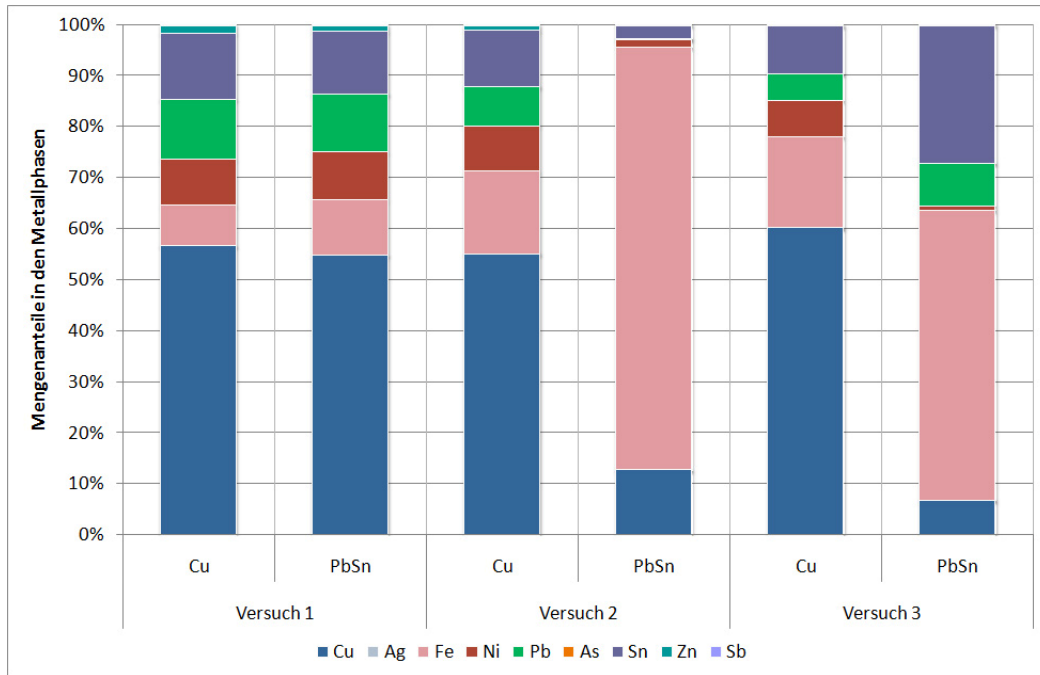


Abbildung 41: Zusammensetzung der in den Versuchen generierten Metallphasen

Die Zusammensetzung der Schlackenphasen ist in Tabelle 21 angegeben und in Abbildung 41 graphisch dargestellt. Abbildung 43 verdeutlicht den Gehalt der Elemente Kupfer, Blei und Zinn während des Versuchsablaufs. Die Analyse von Stufe 2b spiegelt hier die, den Prozess verlassende, Endschlacke wider.

Tabelle 21: Zusammensetzungen der Schlackenphasen während des Versuchs

	Versuch 1				Versuch 2				Versuch 3			
	Stufe 1a	Stufe 1b	Stufe 2a	Stufe 2b	Stufe 1a	Stufe 1b	Stufe 2a	Stufe 2b	Stufe 1a	Stufe 1b	Stufe 2a	Stufe 2b
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,36	3,75	4,06	4,29	3,33	3,79	4,73	5,00	4,26	4,36	4,81	5,98
CaO	0,71	0,88	0,99	0,66	0,81	0,93	0,94	2,27	0,76	0,93	1,05	2,46
FeO	45,52	50,12	48,00	46,27	52,82	49,88	45,45	40,83	47,42	37,21	34,85	32,22
MgO	0,56	0,61	0,61	0,56	0,54	0,66	0,64	0,80	0,67	0,66	0,65	0,79
SiO <sub>2</sub>	33,32	39,44	42,57	46,09	33,03	39,57	47,32	50,15	37,87	43,09	43,57	50,84
ZnO	2,36	1,79	0,32	0,48	1,30	0,84	0,26	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Cu	2,62	1,35	1,16	0,69	2,41	1,89	0,43	0,63	4,72	4,04	3,53	0,16
Pb	2,19	0,61	0,27	0,16	0,22	0,33	0,12	0,15	0,81	0,65	0,79	1,02
Sn	1,92	0,43	0,34	0,16	0,63	0,36	0,06	0,13	0,81	0,60	0,71	0,70

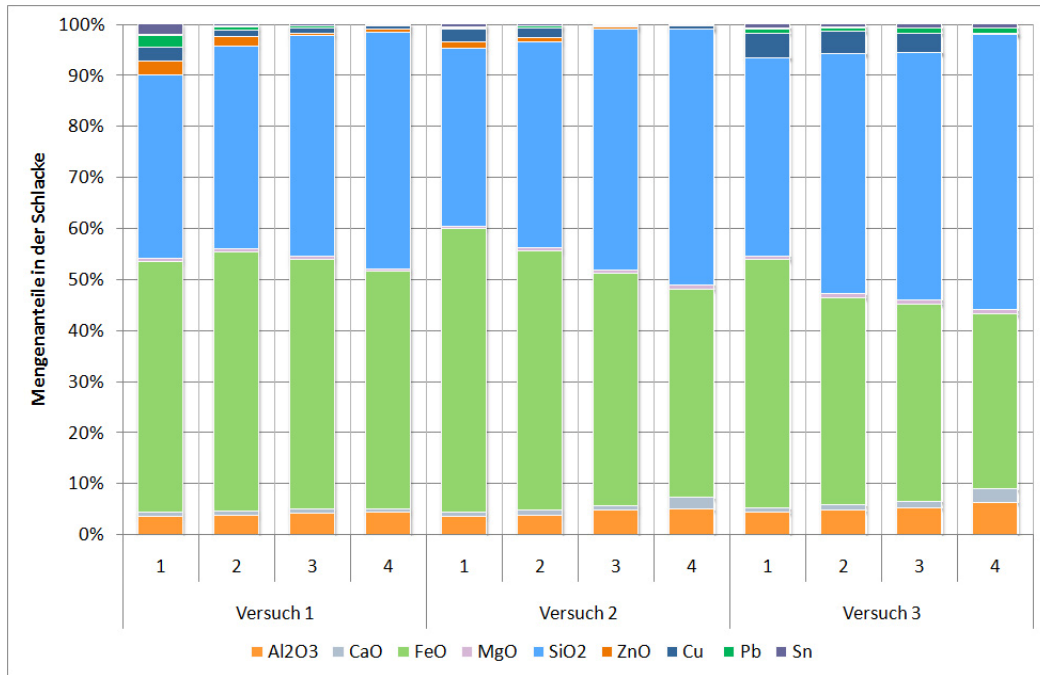


Abbildung 42: Zusammensetzungen der Schlacke während des Versuchs

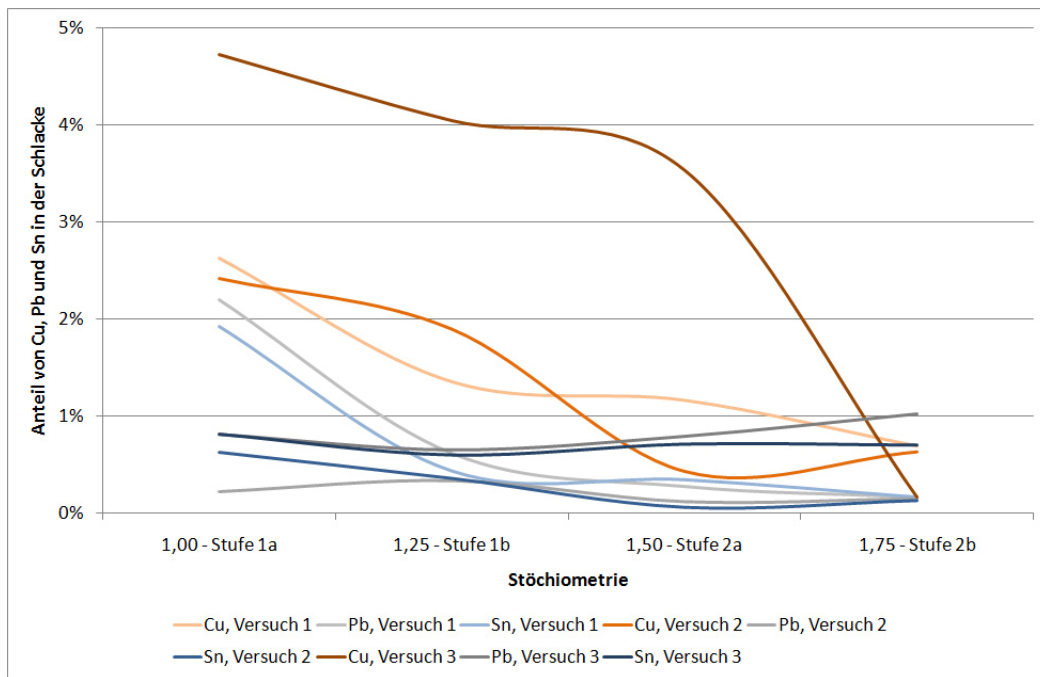


Abbildung 43: Cu, Pb und Sn in der Schlacke während der einzelnen Versuche

Auf Basis der Analysen und Phasenmengen ergeben sich die in Tabelle 22 bis Tabelle 24 zusammengefassten Massenbilanzen für die Elemente Kupfer, Blei und Zinn.

Tabelle 22: Massenbilanz Kupfer bei den Versuchen im Induktionsofen

<b>Cu</b>		<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Input	Konverterschlacke	1.456,83 g	1.456,83 g	1.456,83 g
	Reduktionsmittel	375,00 g	375,00 g	375,00 g
	Quarz	1,58 g	1,58 g	1,58 g
	Cu-Vorlage			1.000,00 g
	Summe	1.833,41 g	1.833,41 g	2.833,41 g
Output	Schwarzkupfer	1.210,15 g	2.231,40 g	2.866,70 g
	Pb/Sn-Legierung	506,04 g	121,73 g	116,66 g
	Endschlacke	40,06 g	26,98 g	7,72 g
	Summe	1.756,24 g	2.380,11 g	2.991,08 g
Differenz		- 77,16 g	546,70 g	157,67 g

Tabelle 23: Massenbilanz Blei bei den Versuchen im Induktionsofen

<b>Pb</b>		<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Input	Konverterschlacke	433,48 g	433,48 g	433,48 g
	Pb/Sn-Vorlage			500,00 g
	Summe	433,48 g	433,48 g	933,48 g
Output	Schwarzkupfer	251,89 g	310,18 g	250,94 g
	Pb/Sn-Legierung	104,98 g	2,74 g	143,06 g
	Endschlacke	9,29 g	6,42 g	49,20 g
	Summe	366,16 g	319,35 g	443,20 g
Differenz		- 67,32 g	- 114,13 g	- 490,28 g

Tabelle 24: Massenbilanz Zinn bei den Versuchen im Induktionsofen

<b>Sn</b>		<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Input	Konverterschlacke	474,05 g	474,05 g	474,05 g
	Pb/Sn-Vorlage			500,00 g
	Summe	474,05 g	474,05 g	974,05 g
Output	Schwarzkupfer	278,56 g	451,25 g	444,91 g
	Pb/Sn-Legierung	113,94 g	25,14 g	464,27 g
	Endschlacke	9,29 g	5,57 g	33,77 g
	Summe	401,79 g	481,96 g	942,94 g
Differenz		- 72,26 g	7,91 g	- 31,11 g

Obwohl sich teilweise sehr starke Abweichungen zwischen Input- und Outputmengen zeigen, sind deutliche Trends erkennbar. Bereits in der ersten Stufe sammelt sich der größte Teil der Wertmetalle im Schwarzkupfer. In der gewünschten Blei-Zinn-Legierung lässt sich somit nur ein geringer Anteil dieser beiden Elemente anreichern. Die Metallgehalte in der entstehenden Endschlacke liegen allerdings sehr tief. Nur etwa 1 – 5 % der anfänglich in der Konverterschlacke befindlichen Wertmetallmenge finden sich in der den Prozess verlassenen Schlacke. Der Kupfergehalt liegt mit teilweise deutlich weniger als 1 % unter jenem von Schachtofenschlacken (1 – 2 %).

Die Massenbilanz ist nur ungenügend erfüllt. Beispielsweise liegt der auf Basis der Analyse und der Menge entstandener Schwarzkupferphase errechnete Reduktionsgrad des Kupfers bei Versuch 2



deutlich über 100 %. Bei den beiden Elementen Blei und Zinn sind durchwegs negative Bilanzen zu erkennen. Das deutet auf eine Verflüchtigung während des Versuchs hin (trotz reduzierender Bedingungen). Eine Berechnung des Reduktionsgrades auf Basis der Gehalte in den Metallphasen ist durch die starken Abweichungen jedoch nicht möglich. Da sich aus der Schlacke eine weitaus repräsentativere Probe nehmen lässt, kann der Reduktionsgrad über den Umweg der in der Schlacke verbliebenen Metallmengen bestimmt werden. In Tabelle 25 bis Tabelle 27 sind diese für die Elemente Kupfer, Blei und Zinn am Ende der vierten Reduktionsstufe angegeben.

Tabelle 25: Reduktionsgrad des Kupfers nach der 2. Stufe

<b>Cu</b>	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Konverterschlacke	1.456,83 g	1.456,83 g	1.456,83 g
Endschlacke	40,06 g	26,98 g	7,72 g
Reduktionsgrad	97,25 %	98,15 %	99,47 %

Tabelle 26: Reduktionsgrad des Bleis nach der 2. Stufe

<b>Pb</b>	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Konverterschlacke	433,48 g	433,48 g	433,48 g
Endschlacke	9,29 g	6,42 g	49,20 g
Reduktionsgrad	97,86 %	98,52 %	88,65 %

Tabelle 27: Reduktionsgrad des Zinns nach der 2. Stufe

<b>Sn</b>	<b>Versuch 1</b>	<b>Versuch 2</b>	<b>Versuch 3</b>
Konverterschlacke	474,05 g	474,05 g	474,05 g
Endschlacke	9,29 g	6,27 g	33,77 g
Reduktionsgrad	98,04 %	98,68 %	92,88 %

Die Reduktionsgrade der drei Metalle liegen in den ersten beiden Versuchen jeweils deutlich über 97 % mit leicht höheren Werten bei Versuch 2. Dies sollte auf die höhere Temperatur und das damit verbesserte Absetzverhalten zurückzuführen sein. Bei Versuch 3 verblieben nur etwa 0,5 % des Kupfers in der Schlacke. Die Verluste an Blei und Zinn sind jedoch deutlich höher, was auf das veränderte Gleichgewicht durch Vorlage einer Pb-Sn-Legierung zurückzuführen ist. Da ein Großteil des Kupfers bereits nach der zweiten Stufe entfernt wird, ist der Einfluss auf den Kupfergehalt in der Endschlacke nicht gegeben.

### 3.5.4 Vergleich Thermodynamik und Experiment

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierung sowie der Versuche miteinander verglichen und interpretiert. Ein Vergleich über Modell, Kleinversuchen im Kammerofen und Versuch im Induktionsofen ist nicht möglich, da nicht die selbe Parameterzusammenstellung für alle drei Teilprojekte untersucht wurde. Somit wird der Vergleich der Reduktionsgrade nur zwischen Modell

und Kleinversuchen angestellt. Die Zusammensetzung der entstehenden Metall- und Schlackenphase wird je zweimal verglichen.

### 3.5.4.1 Vergleich Modell – Versuche im Kammerofen

Als Indikator für den Erfolg des Prozesses steht der Reduktionsgrad. Wie bereits definiert, errechnet er sich aus der Menge an Wertmetall in der erzeugten Metallphase durch den Anteil dieses Elements in der Konverterschlacke. Abbildung 44 zeigt den errechneten und den im Experiment (Kammerofen) erreichten Reduktionsgrad bei 1.200 °C in Abhängigkeit der Stöchiometrie. Anzumerken ist, dass die Reduktionsmittelmenge nur qualitativ zu betrachten ist. Die Festlegung des Wertes für Stöchiometrie 1,00 erfolgte auf Basis der gewünschten 90 %igen Reduktion von Kupfer (sowie 50 % Nickel, 25 % Blei, 30 % Zinn, 10 % Zink und 30 % Arsen) aus der Schlacke.

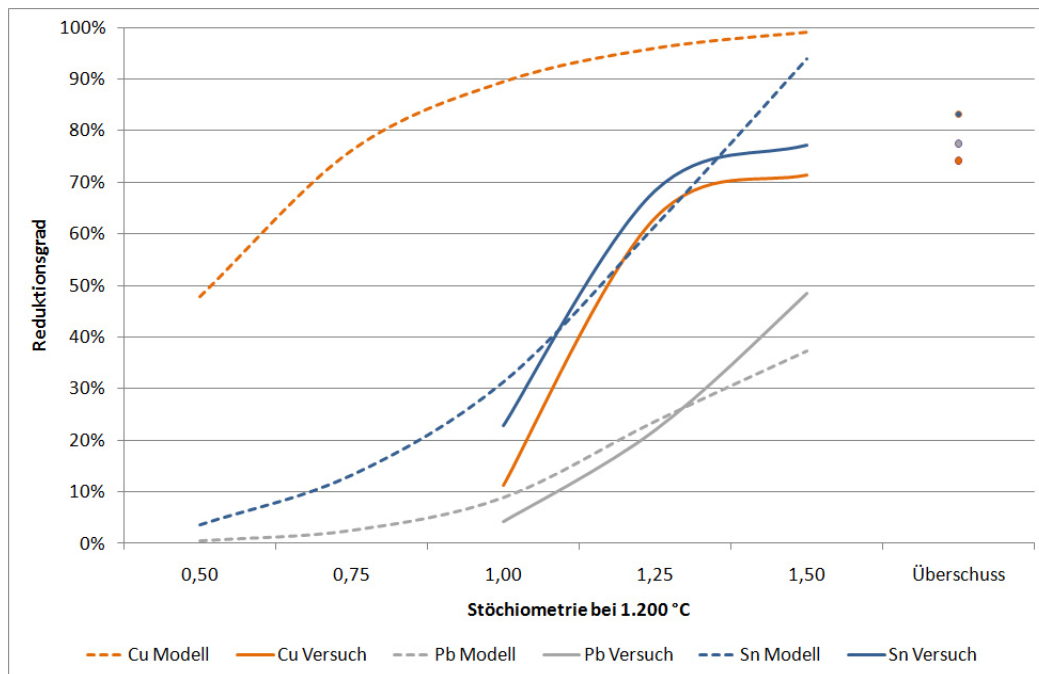


Abbildung 44: Vergleich des Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit der Stöchiometrie

Während das Ergebnis für Blei und Zinn relativ gut übereinstimmt, haben sich im Experiment wesentlich geringere Mengen an Kupfer in der Metallphase gesammelt als thermodynamisch im Gleichgewicht stehen sollten. Dies ist sicherlich auf das mangelnde Absetzverhalten der Metalltröpfchen zurückzuführen.

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit. Obwohl bei allen drei Elementen der Reduktionsgrad laut thermodynamischen Modell höher sein sollte als der praktisch erreichte, ist die Diskrepanz beim Element Kupfer deutlich am größten (vgl. Abbildung 45, Stöchiometrie 1,0).

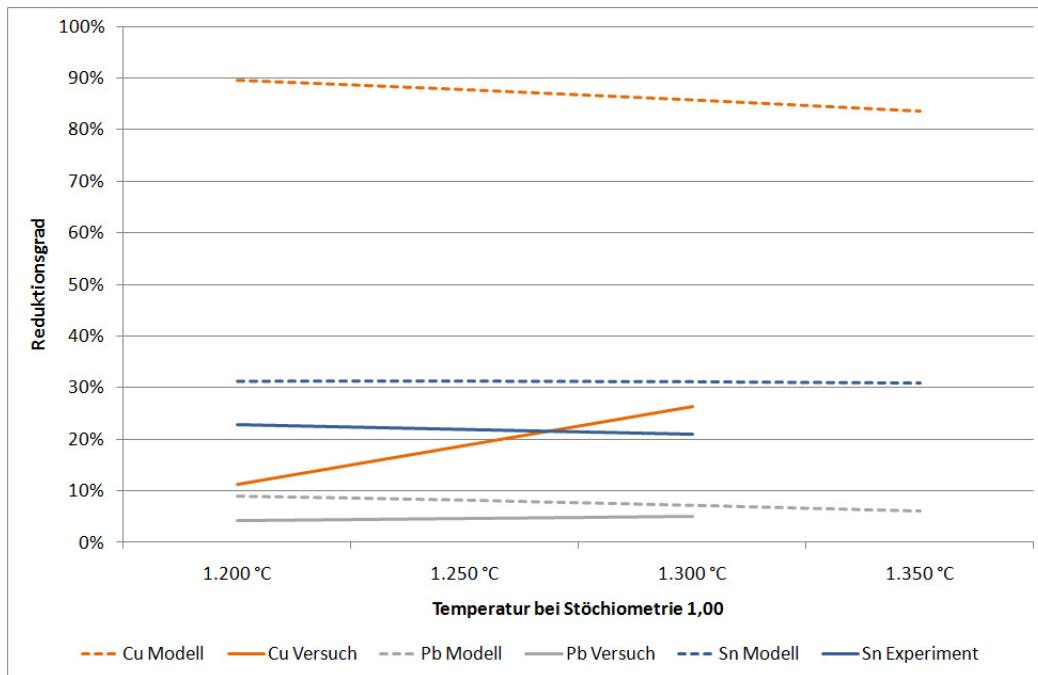


Abbildung 45: Vergleich des Reduktionsgrades von Cu, Pb und Sn zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit von der Temperatur

### 3.5.4.2 Vergleich Modell – Versuche im Induktionsofen

Dieser Vergleich wird zwischen Modell und den Versuchen im Maßstab von 5 kg gezogen. Als Problem ergibt sich die Tatsache, dass FactSage mit dem tatsächlichen thermodynamischen Gleichgewicht rechnet und ein unvollständiges Absetzen der Schlacke unberücksichtigt lässt. Des Weiteren ist der Einfluss des Stickstoffs, welcher zur Aufrechterhaltung einer inerten Atmosphäre auf die Schlacke aufgeblasen wird, nur schwer zu modellieren. Nachfolgend werden in Tabelle 28 bis Tabelle 30 jeweils die mit dem Modell errechneten und die aus den Versuchen stammenden Analysen gegenübergestellt.

Tabelle 28: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 1

Versuch 1	Schwarzkupfer		Pb-Sn Legierung				Zwischenschlacke		Endschlacke	
	Modell	Versuch	Modell P1	Modell P2	Versuch		Modell	Versuch	Modell	Versuch
Cu	79,12%	57,17%	6,68%	23,63%	55,34%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92%	3,75%	3,07%	4,29%
Ag		0,01%			0,01%	CaO	2,32%	0,88%	2,34%	0,66%
Fe	0,05%	8,06%	63,92%	1,63%	10,94%	FeO	44,36%	50,12%	57,98%	46,27%
Ni	0,00%	9,03%	0,01%	0,00%	9,51%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,03%		0,91%	
Pb	1,89%	11,90%	0,31%	43,90%	11,48%	MgO	0,62%	0,61%	0,62%	0,56%
As	0,04%	0,04%	0,07%	0,04%	0,04%	SiO <sub>2</sub>	27,11%	39,44%	30,67%	46,09%
Sn	9,62%	13,16%	16,47%	28,47%	12,46%	ZnO	2,48%	1,79%	2,35%	0,48%
Zn	0,03%	1,45%	0,20%	0,48%	1,15%	Cu	2,18%	1,35%	0,08%	0,69%
Sb	0,45%	0,22%			0,21%	Pb	2,90%	0,61%	0,45%	0,16%
						Sn	4,86%	0,43%	1,29%	0,16%
Menge [g]	2.318	2.117	737	329	914		6.057		6.148	5.806

Tabelle 29: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 2

Versuch 2	Schwarzkupfer		Pb-Sn Legierung				Zwischenschlacke		Endschlacke	
	Modell	Versuch	Modell P1	Modell P2	Versuch		Modell	Versuch	Modell	Versuch
Cu	79,12%	55,68%	10,04%	23,80%	12,88%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92%	3,79%	3,06%	5,00%
Ag		0,01%			0,01%	CaO	2,32%	0,93%	2,34%	2,27%
Fe	0,05%	16,28%	47,41%	2,49%	83,85%	FeO	44,36%	49,88%	57,51%	40,83%
Ni	0,00%	9,03%	0,01%	0,00%	1,53%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,03%		0,96%	
Pb	1,89%	7,74%	1,10%	37,23%	0,29%	MgO	0,62%	0,66%	0,62%	0,80%
As	0,04%	0,03%	0,11%	0,07%	0,01%	SiO <sub>2</sub>	27,11%	39,57%	30,60%	50,15%
Sn	9,62%	11,26%	20,09%	31,46%	2,66%	ZnO	2,48%	0,84%	2,34%	0,01%
Zn	0,03%	0,91%	0,28%	0,51%	0,10%	Cu	2,18%	1,89%	0,10%	0,63%
Sb	0,45%	0,18%			0,05%	Pb	2,90%	0,33%	0,53%	0,15%
						Sn	4,86%	0,36%	1,66%	0,13%
Menge [g]	2.318	4.008	382	368	945		6.057		6.163	4.282

Tabelle 30: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 3

Versuch 3	Schwarzkupfer		Pb-Sn Legierung				Zwischenschlacke		Endschlacke	
	Modell	Versuch	Modell P1	Modell P2	Versuch		Modell	Versuch	Modell	Versuch
Cu	83,76%	60,89%	11,83%	5,38%	6,85%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,93%	4,36%	3,05%	5,98%
Ag		0,01%			0,01%	CaO	2,32%	0,93%	2,33%	2,46%
Fe	0,04%	18,11%	1,47%	50,95%	57,12%	FeO	44,19%	37,21%	56,80%	32,22%
Ni	0,00%	7,18%	0,00%	0,01%	0,95%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,27%		0,93%	
Pb	1,46%	5,33%	47,61%	0,73%	8,40%	MgO	0,62%	0,66%	0,62%	0,79%
As	0,02%	0,03%	0,04%	0,06%	0,01%	SiO <sub>2</sub>	27,13%	43,09%	30,46%	50,84%
Sn	8,14%	9,45%	36,00%	27,62%	27,26%	ZnO	2,48%	0,01%	2,27%	0,01%
Zn	0,03%	0,17%	0,33%	0,24%	0,10%	Cu	3,01%	4,04%	0,06%	0,16%
Sb	0,31%	0,15%			0,05%	Pb	2,83%	0,65%	0,48%	1,02%
						Sn	4,08%	0,60%	2,60%	0,70%
Menge [g]	3.323	4.708	1.337	380	1.703		6.052		6.191	4.824

In Abbildung 46 ist der Vergleich der Gehalte von Kupfer, Blei und Zinn in der Schlacke graphisch dargestellt. Eine ähnliche Darstellung der Metallphasen ist aufgrund deren Entmischung in der dritten und vierten Stufe nicht möglich.

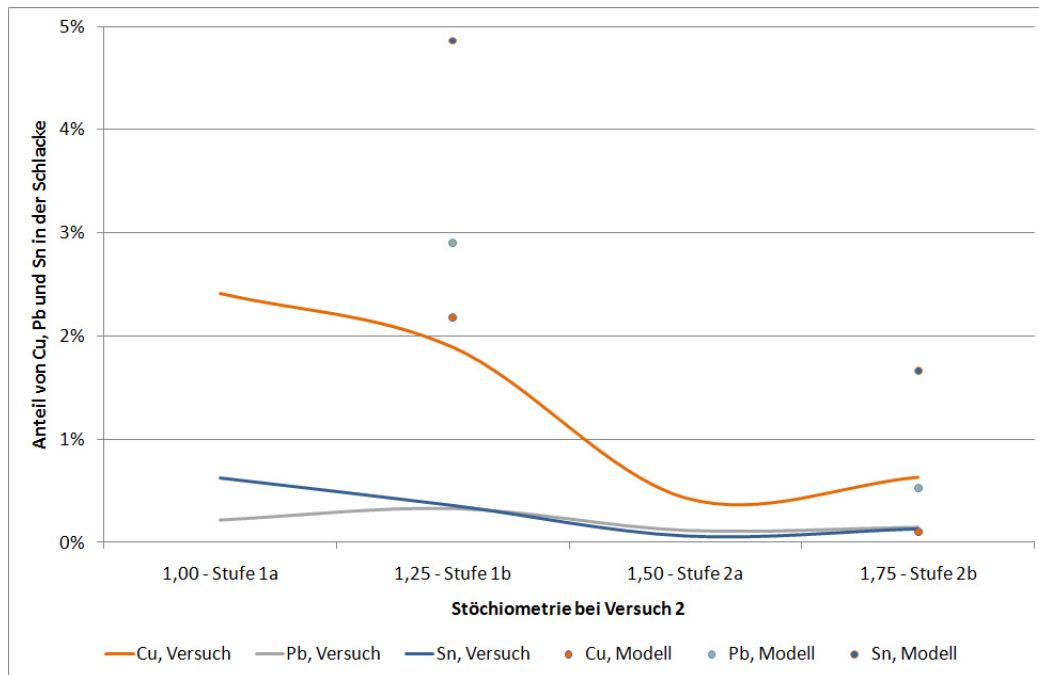


Abbildung 46: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Versuch 2 im Vergleich zu den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen

Grundsätzlich sind folgende Aussagen möglich:

- Entmischung: Nach Abstich des Schwarzkupfers und erneuter Zugabe von Reduktionsmittel sollte sich die nun entstehende Metallphase entmischen. Eine Pb-Sn-Cu- steht mit einer Fe-Sn-Cu-Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Diese Tatsache deckt sich mit den Beobachtungen während der Versuchsdurchführung, jedoch wurden nicht beide Metallphasen getrennt analysiert.
- Phasenmengen: Bei Versuch 1 entsprechen die Mengen der entstehenden Phasen in etwa jenen, welche das thermodynamische Modell errechnet. Im Gegensatz dazu ist die entstehende Metallmenge bei Versuch 2 und 3 deutlich höher als das Modell vorgibt. Eine mögliche und wahrscheinliche Erklärung ist die Beteiligung des Tiegelmaterials (Kohlenstoff) an der Reduktion, da es bei den Versuchstemperaturen ein höheres Reduktionspotenzial aufweist als Eisen.
- Kupfer: Während laut Modell nach der ersten Stufe eine Phase mit knapp 80 – 85 % Kupfer entstehen sollte, liegen die Gehalte in den Versuchen mit 55 – 60 % deutlich darunter. Die Berücksichtigung der absoluten Menge an entstehender Metallphase relativiert diesen Unterschied jedoch. In der Versuchsschlacke entsprechen die Werte in etwa den errechneten.
- Blei: Das Schwermetall zeigt eine sehr starke Abweichung vom idealen Verhalten. In den Versuchen wird in der ersten Stufe deutlich mehr Blei reduziert, als thermodynamisch im

Gleichgewicht stehen sollte. Diese Tatsache festigt die Annahme einer Beteiligung des Kohlenstoffs an den chemischen Reaktionen.

- Zinn: Dieses Element weist dieselbe Tendenz auf wie das Blei, jedoch in deutlich geringerem Ausmaß. Es findet sich geringfügig mehr Zinn im Schwarzkupfer als sich thermodynamisch reduzieren und lösen lassen sollte.
- Eisen: Bei Eisen ist die größte Abweichung zwischen realem und idealem Verhalten ersichtlich. Im thermodynamischen Gleichgewicht würde sich das Element quasi vollständig als  $\text{FeO}_x$  in der Schlacke sammeln. In den Versuchen zeigt sich allerdings ein sehr gutes Lösungsverhalten im Schwarzkupfer was wiederum oben angeführte Theorie festigt.
- Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis: Die Versuche wurden auf das Fe/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,6 geplant. Durch den hohen Eisengehalt im Schwarzkupfer fehlt dieses jedoch in der Schlacke und das Verhältnis ist bereits am Ende von Stufe 1 zu einem deutlich niedrigeren Wert ( $< 1,0$ ) verschoben. Die beobachtete, zähflüssige Schlacke bestätigt die Analysen sowie die Vermutung einer Beteiligung des Kohlenstoffs an der Reduktionsarbeit.

Auch bei den Experimenten im Maßstab 5 kg ist der Reduktionsgrad einen wichtiger Parameter zur Abschätzung des Versuchserfolgs. Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben, ist nur ein Vergleich nach Ende der letzten Versuchsstufe auf Basis der Schlackenmenge und -analyse möglich (siehe Tabelle 31)

Tabelle 31: Vergleich der Reduktionsgrade nach Ende der vierten Stufe

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
	Versuch	Modell	Versuch	Modell	Versuch	Modell
Cu	97,25%	99,66%	98,15%	99,58%	99,47%	99,75%
Pb	97,86%	93,59%	98,52%	92,49%	88,65%	93,08%
Sn	98,04%	83,24%	98,68%	78,47%	92,88%	66,02%

Trotz der Beteiligung des Kohlenstoffs aus dem Tiegelmateriale ist der Reduktionsgrad des Kupfers im Versuch niedriger als thermodynamisch im Gleichgewicht stehen sollte. Wie bereits oben angegeben, sind die absoluten Werte (Cu-Gehalt in der Schlacke) jedoch in einem Bereich, der sich großtechnisch in konventionellen Verfahren nicht erreichen lässt. Ein gewisser Teil des Kupfers liegt sicherlich metallisch in der Schlacke vor, was die Abweichung erklärt. Die in den Versuchen erreichten Reduktionsgrade von Blei und Zinn sind umgekehrt aufgrund der Beteiligung des Kohlenstoffs an der Reduktion deutlich besser.

### 3.6 Bewertung und Empfehlungen

In der vorliegenden Arbeit wird die Möglichkeit der Verwertung von Schredderrückständen in der Kupfersekundärmetallurgie untersucht. Dazu sind zwei Schritte notwendig. Einerseits eine Vorbehandlung des Materials zur Anreicherung der Wertmetalle im Reststoff bzw. Abtrennung von Problemstoffen, welche einen Einsatz in Kupfersmeltern verhindern, und andererseits die Bereitstellung von Schmelzkapazität für niederbewertete Rohstoffe. Der direkte Einsatz des Materials in das Schmelzaggregat ist nur dann möglich, wenn dadurch keine Gefahr von Filterbränden aufgrund der leichten organischen Verunreinigungen verursacht wird sowie eine ausreichende Kapazität der Abgasanlage zur Verfügung steht. Der Bedarf an primären Energieträgern könnte in diesem Fall leicht verringert werden, wenn nicht bereits durch den gewöhnlichen Rohstoffmix ausreichende Mengen an Organik (beispielsweise durch den Elektronikschrott) für eine selbstgängige Charge sorgen.

Eine Möglichkeit der Vorbehandlung bietet die Raffination durch eine thermische Behandlung bei mäßigen Temperaturen. Eine oxidierende Glühung bei 440 °C verringert organische Verunreinigungen um etwa 90 %. Durch die Verbrennung derselben ist abgesehen von dem (elektrischen) Bedarf für Rotation, Manipulation, etc. kein weiterer Energieeintrag notwendig. Da das Material bei stöchiometrischen Bedingungen eine adiabatische Verbrennungstemperatur von rund 1.500 °C aufweist (ohne Berücksichtigung erhöhter Verluste für Phasenumwandlungen und Wandverluste), ist die Temperatur durch eine erhöhte Luftmenge zu fixieren, um die Verflüchtigung von Schwermetallen zu vermeiden, welche den monetären Wert repräsentieren. Die Abwärme des Prozesses kann verstromt und/oder als Fernwärme genutzt werden. Eine Anreicherung dieser Metalle auf für eine wirtschaftliche Verwertung notwendiges Maß ist durch diesen Prozess allerdings nicht möglich. Grundsätzlich liegen die Problemstoffgehalte nach der thermischen Behandlung weit unter dem auf Reststoffdeponien einzuhaltenden Niveau, mit Ausnahme des Antimongehaltes. Das Absieben einer duktilen, metallischen Phase nach der Mahlung in einer Schwingmühle ermöglicht eine getrennte Verarbeitung dieser deutlich metallreicheren Fraktion und die Deponierung des thermisch behandelten Rests. Die Einhaltung der Problemstoffgehalte ist in diesem Fall erneut zu überprüfen und gegebenenfalls für verschiedene Chargen zu ermitteln. Bei kontinuierlicher Überschreitung des Grenzwertes ist ein zusätzlicher Schritt beispielsweise zur Verringerung des Antimongehalts anzudenken. Die Behandlung im Drehrohr erweist sich aufgrund der Beschränkung des TOC-Wertes bzw. des Glühverlustes als notwendig.

Die Hochtemperaturreduktion mit Kohlenstoff ist mit einem deutlich höheren Aufwand verbunden, sowohl was Investitionen als auch Energie betrifft. Vorteilhaft sind die Gewinnung von drei bzw. inklusive dem Brenngas vier getrennt verwertbaren Produkten. Die Oxidphase sollte bei entsprechender Chargenzusammensetzung gewinnbringend an die Zementindustrie zu verkaufen sein. Darüber hinaus stellt auch der Filterstaub einen vermarktbaren Prozessstoff dar. Die

Metallphase besteht zu einem Großteil aus Eisen und etwa 5 – 15 % Kupfer. Ab einem Wert von etwa 10 % ist das Material gewinnbringend in Kupferhütten einzusetzen. Der Eisenanteil wirkt in den Kupferschmelzaggagaten (oder im angedachten Reduktionsofen) als Reduktionsmittel für oxidische Rohstoffe und bildet so mit  $\text{SiO}_2$  eine fayalithische Schlacke. Die energetische Nutzung des Abgases ist zwar mit zusätzlichen Infrastrukturkosten verbunden, kann so allerdings den elektrischen Energiebedarf vermindern.

Um (vorbehandeltes) Schreddermaterial in Kupfersmelter einsetzen zu können, ohne damit die Gesamtkupferproduktion einer Hütte zu verringern, sind deren interne Kreislaufströme zu minimieren. Dies ist durch eine Verarbeitung von Konverterschlacken in einem getrennten Reduktionsofen möglich, wo (im untersuchten Verfahren) eine Endschlacke mit einem Kupfergehalt möglichst kleiner 1 % sowie zwei Metallphasen generiert werden. Je nach Metallgehalt der Schlacken (bis zu 30 %  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ist somit eine Entlastung des Smelters im Bereich von 10 % möglich (etwa 150 kg Konverterschlacke pro t Einsatzmaterial in einem konventionellem Schachtofen [39]). Des Weiteren wird die getrennte Gewinnung einer Blei-Zinn Legierung angestrebt. Die Selektivität der in diesem Fall zweistufigen Reduktion ist jedoch im aktuellen Entwicklungsstand noch nicht gegeben. Alternative Reduktionsmittel, unterschiedliche Schlackensysteme und/oder ein anderer Prozess sind in dieser Hinsicht zu überprüfen. So ist im Bedarfsfall zur Verringerung des Zinkgehalts (Ziel: 2 – 3 % in der Endschlacke) in einem dritten Schritt eine verstärkte Verflüchtigung durch Einblasen eines Kohlenstoff-Luft Gemisches anzudenken (Slag-fuming [49]).

Mit der beschriebenen Strategie liegt in Abhängigkeit von der Vorbehandlung theoretisch eine vollständige Verwertung von Schredderrückständen vor. Im Fall der Hochtemperaturreduktion ist die Anerkennung einer stofflichen Verwertung von Schwermetallen und Oxidfraktion sehr wahrscheinlich. Zu bedenken wird in diesem Zusammenhang jedoch die Wirkung von Eisen als Reduktionsmittel in der Kupfermetallurgie sein. Dieses verschlackt, bildet einen Teil der Schlacke und findet schlussendlich als Sandstrahlmittel Einsatz. Allenfalls vorhandene Organik wird bei der Vorbehandlung energetisch verwertet und verbessert somit die Energiebilanz des Prozesses. Deutlich schwieriger stellt sich die Argumentation im Fall der Bestimmung der Verwertungsquote bei der thermischen Raffination dar. Abgesehen von der Organik wird der gesamte Rückstand in das Kupferschmelzaggagat chargiert, was zu einer Vergrößerung der Schlackenmenge führt. Trotz der Verwendung als Sandstrahlmittel ist hier nur bedingt von einem stofflichen Recycling zu sprechen. Bei einer mechanischen Abtrennung einer wertmetallreichen Fraktion verbleibt ein zu deponierender Rückstand, welcher zwar inerten Charakter aufweist, sich allerdings negativ auf die notwendige Verwertungsquote von 95 % (2015) auswirkt.

Schlussendlich ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchungen nur in Richtung technische Durchführbarkeit und Maximierung der Verwertungsquote geführt wurden. Obwohl die energetische



Seite stets Berücksichtigung fand, lässt dies in keinster Weise auf die Wirtschaftlichkeit der vorgestellten Strategie schließen. Aufgrund des großen Aufwands und des geringen monetären Werts des Reststoffes ist ein Recycling unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sehr unwahrscheinlich. Da die treibende Kraft der gegenständlichen Entwicklungen jedoch nicht in Richtung einer gewinnbringenden Aufarbeitung liegt, sondern Lösungen zur Erfüllung der EU-Altautorichtlinie zu finden sind, tritt der wirtschaftliche Aspekt nicht in den Vordergrund. Vielmehr ist ein Kompromiss aus möglichst hoher Verwertungsquote und vertretbarem Aufwand zu finden. Strafzölle bei Verfehlung der notwendigen Mindestquote aber auch Deponiekosten sind in diesem Hinblick gleichfalls zu berücksichtigen wie der ökologische Nutzen einer vollständigen Aufarbeitung.

## **4. Verwertungsstrategien für Aluminiumkrätzerückstände**

In diesem Teil Arbeit wird versucht, eine optimale Strategie zur Verwertung von Krätzerückständen zu erarbeiten. Das in diesem Rahmen untersuchte Material stammt aus einer mehr als 20 Jahre alten Deponie, welche eine massive Beeinträchtigung auf die Schutzgüter Grundwasser und Bodenluft aufweist. Lange Zeit (und teilweise bis jetzt) wurden diese und ähnliche Problemstoffe auf Deponien gelagert, da eine weitere wirtschaftliche Aufarbeitung bzw. Verwertung des Anteils an metallischem Aluminium aufgrund dessen geringen Gehalt (Krätzerückstand 20 – 50 %, Staub 5 – 20 % [50]) praktisch nicht möglich ist.

Im Zuge der Untersuchungen in diesem Bereich der Arbeit wurde speziell auf eine ganzheitliche Betrachtung der einzelnen Szenarien Wert gelegt. Beginnend von den Problemen, welche bei der Deponierung dieser Materialien auftreten können, bis hin zur Überprüfung der Durchführbarkeit der als möglich erachteten Szenarien sollte das Thema hinreichend abgeklärt werden. Wesentlicher Punkt war die Erstellung von Material- und Energiebilanzen, basierend auf experimentellen Untersuchungen und thermodynamischen Datenbanken, um eine Ökobilanzierung der Verwertungsstrategien zu ermöglichen. Die Bilanzierung sowie die Überprüfung der möglichen Szenarien erforderte eine entsprechende Charakterisierung des Probematerials hinsichtlich Chemismus und Verhalten. Auf dieser Basis war eine Evaluierung aller zum derzeitigen Zeitpunkt und unter aktuellen Rahmenbedingungen als möglich erachteten Szenarien durchführbar. Dabei spielen die technische Realisierbarkeit sowie der ökologische Nutzen eine maßgebliche Rolle, während wirtschaftliche Aspekte nur von sekundärer Bedeutung sind.

### **4.1 Stand der Technik**

Nachfolgend sind die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Behandlung von Rückständen der Krätzeaufarbeitung beschrieben. Daneben wird kurz auf die Entstehung dieser Materialien eingegangen sowie die bekannten Möglichkeiten der Verwertung angegeben.

#### **4.1.1 Entstehung von Krätzerückständen**

Aluminiumkrätze besteht aus metallischem Aluminium, Aluminiumoxid und weiteren Oxiden, welche aus den Legierungselementen entstanden sind. Ebenso sind Carbide, Nitride und Halogenide enthalten [50], [51], [52]. Das Schema der Aufarbeitung von Aluminiumkrätze ist in Abbildung 47 dargestellt.

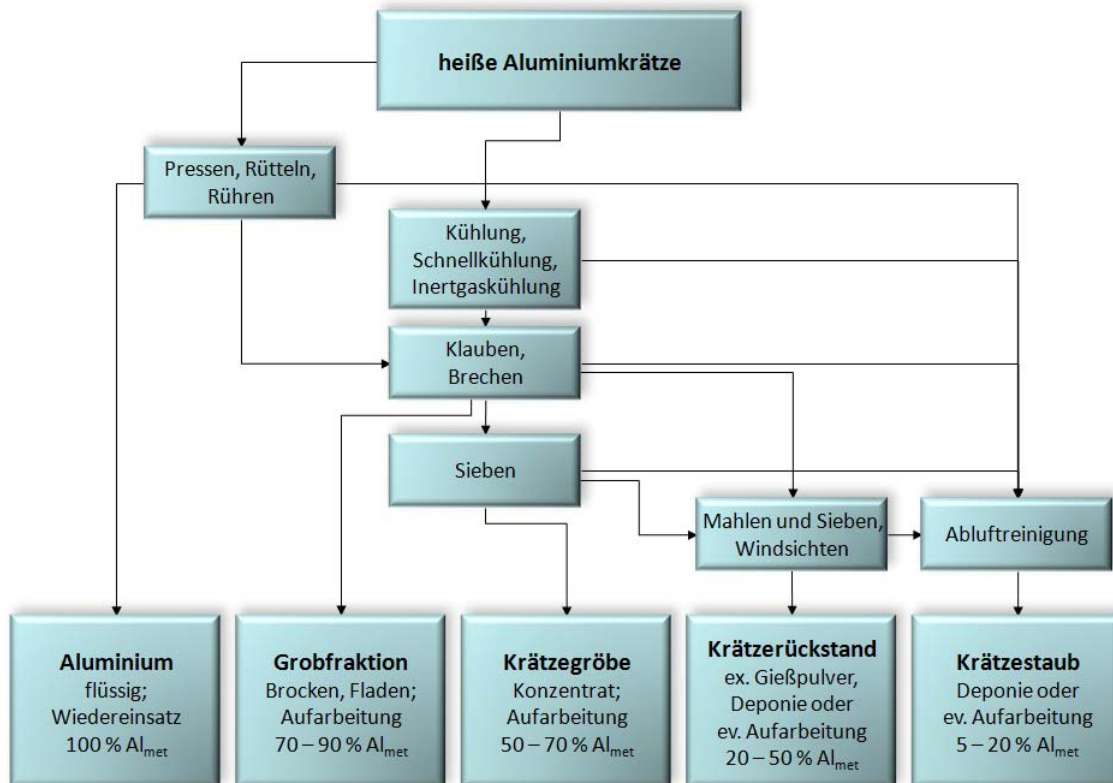


Abbildung 47: Flussbild der Aufarbeitung heißer Aluminiumkrätze [50]

Es ist zwischen den Krätzen aus Primär- und Sekundärhütten zu unterscheiden. In Primärhütten wird die Krätze 10 – 20 min unter Argonatmosphäre abgekühlt was das Aluminiarausbringen deutlich erhöht. Für salzhaltige Krätzen aus Umschmelzwerken ist ein kontrolliertes Abkühlen nicht zielführend, da der Salzanteil eine weitere Oxidation verhindert [53], [54], [55].

Das gängigste Verfahren der Aufarbeitung der metallreichen Fraktionen stellt ein konventioneller Drehtrommelofen mit Salzzugabe dar. Die entstehende Salzschlacke muss aufgearbeitet werden, da in Mitteleuropa keine Deponierung aufgrund der wasserlöslichen Salze erlaubt ist (abgesehen von Untertagedeponien) [50], [56].

Durch Mahlen der Krätze oder einzelner Fraktionen entstehen feinste Oxidpartikel und Plättchen an metallischem Aluminium. Die Korngröße der Metalle bleibt erhalten, was auf deren duktilen Verhalten zurückzuführen ist. Durch einfaches Absieben der groben Bestandteile kann ein Teil der metallischen Fraktion abgetrennt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Separierung vom Aluminium besteht in der Anwendung einer Windstromrohmühle. Die Aluminiumplättchen werden in einem Ofen zu Blöcken umgeschmolzen [57], [58], [59].

Der rückgewinnbare Anteil an Aluminium in der Krätze liegt bei 70 – 85 %. Zusätzlich erfolgt noch die Gewinnung von Feinfraktionen, welche beispielsweise als exotherme Gießpulver Einsatz finden, sofern der Gehalt an Verunreinigungen gering genug ist [53], [59], [60], [61]. Ein Teil des Krätzestaubes wird in der Salzschlackenaufarbeitung im Lösekristallisationsverfahren aufbereitet,

was jedoch nur bei hohen Salzfrachten sinnvoll ist, da der oxidische Anteil nur durchgeschleust wird. Es erfolgt zwar durchwegs eine Verwertung dieser Tonerdefraktion in der Zementindustrie, die Betriebe können jedoch nur begrenzte Mengen an Oxiden mitverarbeiten [51], [62].

Nach Peterson [63] ist bei allen gängigen Aufbereitungsverfahren mit einem nichtmetallischen Rückstand zu rechnen, der bis heute noch keine weitere Verwertung erfährt. Auch der Einsatz in anderen Industriesparten erscheint als nicht möglich [63].

Ein alternatives Verfahren stellt beispielsweise der Drosrite-Prozess dar, welcher das Aufarbeiten von Krätze ohne Salz ermöglichen soll. Nach dem Abstich der heißen Krätze wird diese wieder in einen Drehtrommelofen chargiert und unter Argonatmosphäre auf 800 – 900 °C aufgeheizt. Nach dem Abstich des flüssigen Aluminiummetalls erfolgt die kontrollierte Zufuhr von Sauerstoff, welcher mit dem verbleibenden metallischen Aluminium des Rückstands exotherm reagiert und somit nach erfolgter Reaktion für eine kontrollierte Abkühlung sorgt [64].

Beim Alcan-Verfahren dienen Plasmabrenner in einem Drehofen unter Inertgasatmosphäre für die Beheizung auf Spitzentemperaturen von bis zu 5.000 °C. Zwei wassergekühlte Elektroden führen die zum Schmelzen benötigte Energie zu. Die rotierende Ofenbewegung bewirkt ein Aufreißen der Oxidschicht und das metallische Aluminium kann ausfließen. Das Aluminiumausbringen wird um 3 – 5 % höher als beim Salztrommelofen angegeben bei jedoch signifikant höherem Energiebedarf. Nach dem Extrahieren des metallischen Aluminiums ist der Rückstand zu kühlen und kann in der Stahlmetallurgie als Flussmittel Einsatz finden [65], [66], [67], [68].

Das Alurec-Verfahren stellt einen fast vollständig automatisierten Drehofen-Prozess mit versiegelten Türen dar. Die Beheizung erfolgt über Sauerstoffbrenner, welche die Feuerfestauskleidung in kürzester Zeit auf 1.000 °C aufheizen. Die Wärme wird sowohl über die Wand durch die Rotationsbewegung des Ofens als auch direkt auf das Einsatzgut übertragen. Metall und Oxidphase sind getrennt abzustechen. Auch in diesem Prozess entsteht ein zu kühlender nichtmetallischer Rückstand [65], [66].

Bei einer weiteren Verfahrensentwicklung, dem DROSCAR-Prozess, sorgt ein Lichtbogen für die Energieübertragung. Das luftdicht verschlossene Aggregat benötigt weder Wasserkühlung noch Flussmittel oder Gase. Nach dem Beschicken des Ofens zündet der Lichtbogen. Anschließend wird das Material abgestochen und der heiße Rückstand mit dem kalten Feinanteil dem RESIMIX-Prozess zugeführt. Bei dem hierfür verwendeten Aggregat handelt es sich um einen rotierenden Mischer, in welchem ein rasches Vermischen der kalten und heißen Fraktion stattfindet. Dabei erstarrt das Metall sofort und kann anschließend leicht von der Oxidphase getrennt werden [65], [66], [69].

Beim Weston-Prozess finden zum Beheizen Gasbrenner Einsatz. Die Beschickung erfolgt manuell, nach dem Abstich des Metalls ist der Rückstand weiter aufzuarbeiten. Verbleibendes metallisches

Aluminium wird dabei ausgerührt. Nach einer anschließenden Zerkleinerung dieses Anteils sind Metallstücke durch Siebe abzutrennen [65], [70].

## 4.1.2 Hydrometallurgische Behandlung von Krätzerückständen

Abhängig vom Ausgangsmaterial bzw. von dessen Gehalt an metallischem Aluminium sind oft mechanische Schritte zur Zerkleinerung und/oder Abtrennung der Metallfraktion notwendig. Die Zerkleinerung erfolgt dabei beispielsweise mit Prall-, Hammer-, Walzen- und/oder Stabmühlen. Nach dem Klassieren wird der grobe/metallische Anteil direkt eingeschmolzen und die Feinfraktion der Laugung zugeführt. Bei dieser wird entsprechend der folgenden Verfahren Wasser, Natriumhydroxid und Schwefelsäure eingesetzt.

### 4.1.2.1 Laugung mit Wasser

Es besteht die Möglichkeit Krätzerückstände mit Wasser zu laugen, wobei unter bestimmten Bedingungen Aluminiumnitrid und -karbid zu Aluminiumoxidtrihydrat, Ammoniak und Methan umgesetzt werden. Die metallischen Verunreinigungen verbleiben dabei im Rückstand [71], [72].

Köbele et al. beschreiben in [73] ein entsprechendes Verfahren (siehe Abbildung 48).

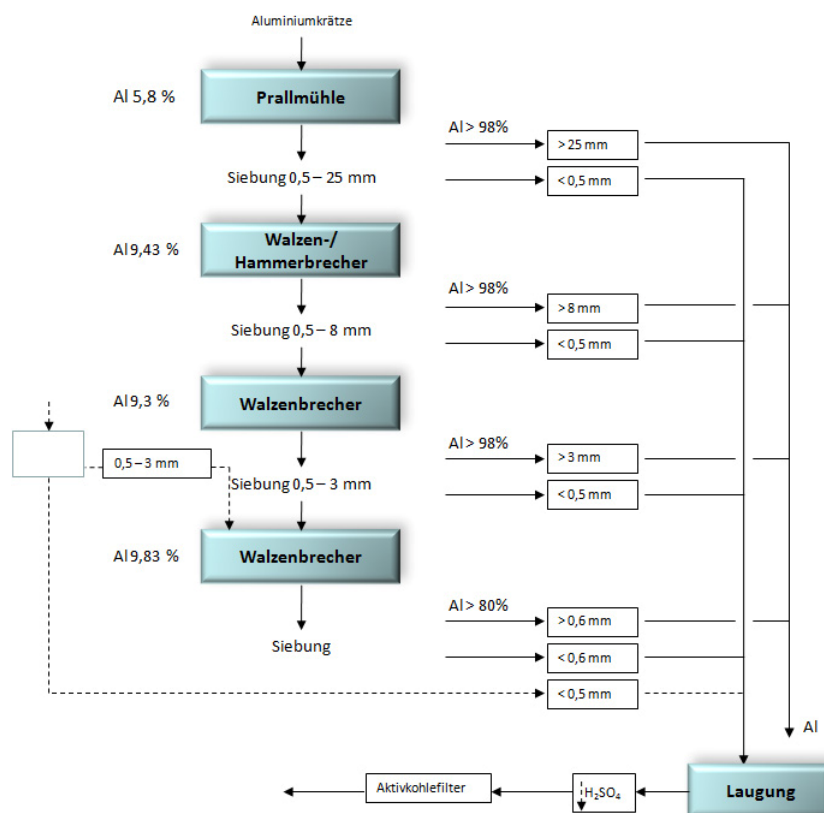


Abbildung 48: Prozessschema zur mehrstufigen Aufbereitung und nachfolgender Laugung mit Wasser [73]

Nach der Zerkleinerung des Materials und Abtrennung der Metallfraktion(en) wird die vorliegende Feinfraktion mit Wasser gelaugt. Die entstehenden toxischen Gase (Ammoniak und alkalische Dämpfe) sind mit Schwefelsäure zu waschen und über einen Aktivkohlefilter zu führen. Dieser dient zum Vermindern der emittierten Mengen an  $H_2S$  und  $PH_3$ . Durch die geringe Korngröße ist mit hohen Lösungsgeschwindigkeiten zu rechnen. Der aus diesem Prozess verbleibende Rückstand sollte nach Köbele et al. aufgrund der Entfernung der wasserlöslichen Komponenten ohne jegliche Bedenken zu deponieren sein [73].

#### 4.1.2.2 Laugung mit Natriumhydroxid

In Abbildung 49 ist der gesamte Prozessablauf nach Park et al. [74] dargestellt.

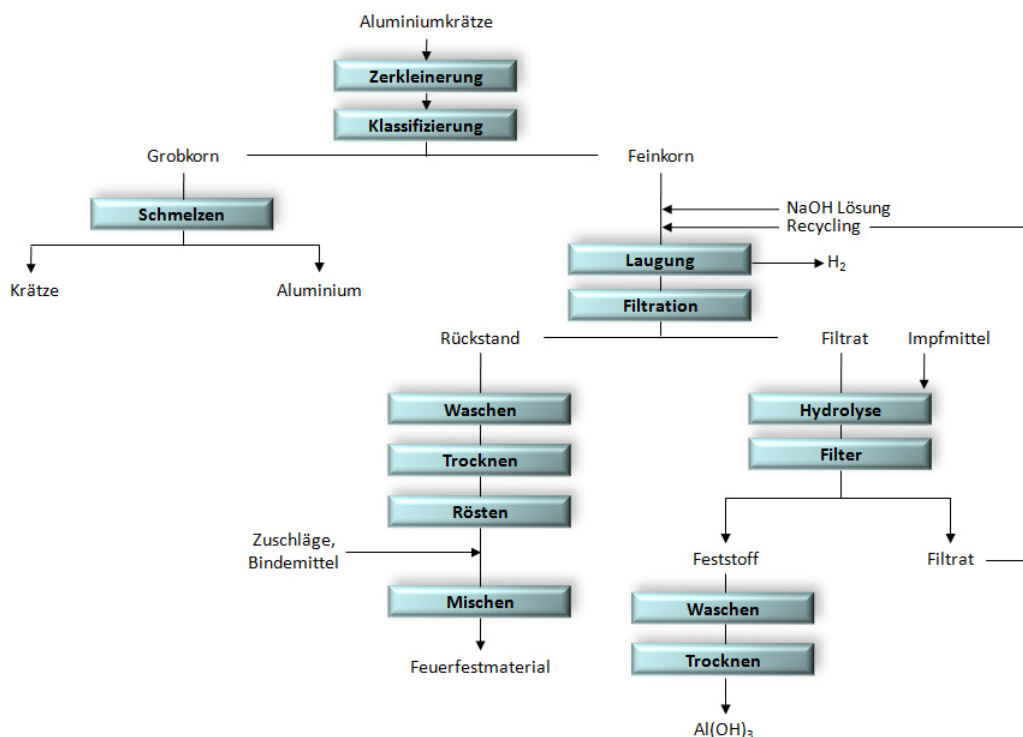
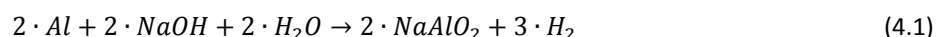


Abbildung 49: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Park et al. [74]

Das Aluminiumoxid liegt in der Krätze in seiner  $\alpha$ -Modifikation vor. Bei der Laugung entsteht ein Rückstand, welcher nach einem Wasch-, Trocken-, Röst- und Mischprozess zur Herstellung von schmelzgegossenen Feuerfesterzeugnissen herangezogen werden kann. Das metallische Aluminium wird zum größten Teil nach folgender Gleichung gelöst [74]:



In einem anschließenden Filtrationsprozess ist das  $NaAlO_2$  abzuscheiden und anschließend durch Rühren zu hydrolysieren. Die nächste Prozessstufe verläuft gemäß dem Bayer-Verfahren. Durch die Zugabe von feinem Aluminiumhydroxid (Impfmittel) erfolgt die Ausfällung von  $Al(OH)_3$  nach der Reaktion [74]:



sowie eine wärmeabgebende (exotherme) Lagerung. Dieselbe Behandlung erfahren die aus der verunreinigten Lösung abgetrennten Partikel. Für diesen Prozessstoff ist eine Verwendung als exotherme Gießpulver anzudenken. Die gereinigte Lauge wird im Anschluss durch eine Zentrifuge oder Kristallisationsprozesse von den Salzen gereinigt [75], [76].

#### 4.1.2.3 Laugung mit Schwefelsäure

Bei der Behandlung mit Schwefelsäure entsteht Aluminiumsulfat. Abhängig von der Zusammensetzung des Materials entstehen unterschiedliche Typen, beispielsweise das Aluminiumsulfat-Alaun ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) oder das Ammonium-Aluminiumsulfat-Alaun  $[(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$  [71], [77]. Das Ammonium entsteht bei stickstoffreichem Ausgangsmaterial [78].

Die Laugung des Krätzerückstands mit verdünnter Schwefelsäure nach Das et al. [79] ist in Abbildung 51 dargestellt und erfolgt nach folgenden Reaktionen [79]:

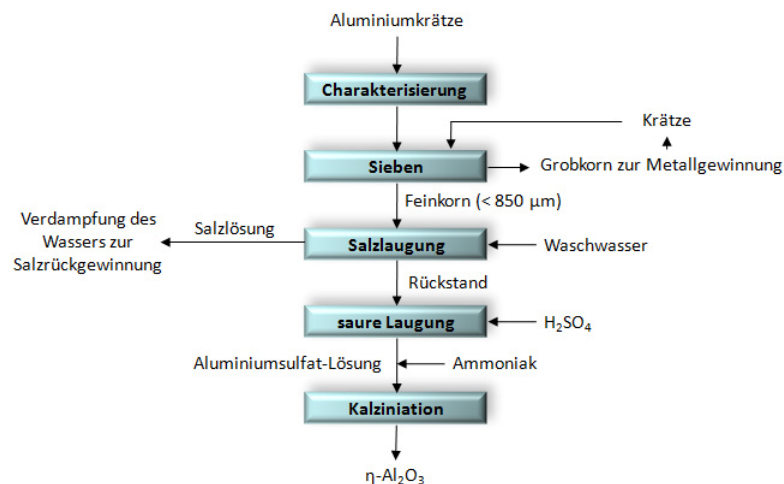
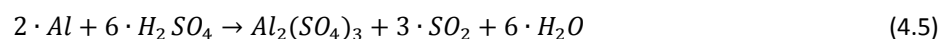
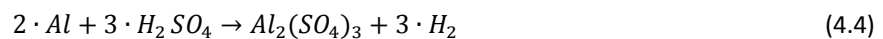
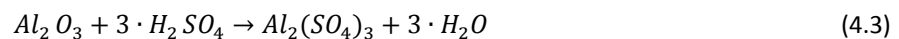


Abbildung 51: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Das et al. [79]

Insbesondere metallhaltige Stäube können mit diesem Prozess erfolgreich gelautet werden. Das gewonnene Eluat erlaubt die Herstellung von hochreinen Ammonium-Aluminiumsulfat-Salzen oder Aluminiumoxid. Der Rückstand enthält eine Vielzahl an Elementen (Cu, Zn, Mg, Si, etc.) und ist nach einer Agglomeration als Einsatz in Sekundärhütten gedacht [80], [81].

Das Ausbringen an Aluminium hängt von der Menge an Schwefelsäure sowie dessen Konzentration ab. Das Maximum von 88 % ist bei Verwendung einer 30 %igen Schwefelsäure sowie einer Menge von 30 ml je 100 g Ausgangsmaterial zu erzielen, was einem doppelt stöchiometrischen Angebot entspricht. Ein vorher durchgeführter Waschschrift verbessert das Ausbringen an Aluminium, da die

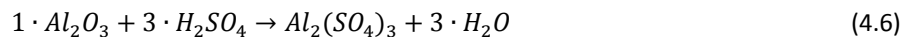


wasserlöslichen Salze bei der Aluminium-Rückgewinnung nicht mehr zu lösen sind. Das in der Lösung vorabgeschiedene NaCl und KCl wird durch Destillation gewonnen [79].

Die schwefelsaure Lauge enthält neben dem Aluminium auch einen beträchtlichen Eisenanteil. Durch das Einstellen des pH-Wertes auf 4,4 mittels Ammoniak wird das Eisen aus der Lösung ausgefällt. Die nachfolgende Erhöhung des pH-Wertes auf 7 führt zum Ausfällen von Aluminiumhydroxid. Durch das anschließende Kalzinieren bei 900 °C entsteht die  $\eta$ -Modifikation des Aluminiumoxids. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1.100 °C bewirkt die Umwandlung in die Hochtemperaturphase Korund ( $\alpha$ -Oxid). Durch die hohe Porosität eignet sich das  $\eta$ -Oxid für katalytische Anwendungen [79].

Mohamed et al. [78] beschreiben ein zweistufiges Verfahren zur Laugung mit konzentrierter Schwefelsäure bestehend aus der Entfernung der Begleitelemente mit Schwefelsäure sowie der Extraktion von Aluminium.

Die erste Laugungsstufe (mit verdünnter Schwefelsäure) bewirkt eine Umwandlung eines Großteils der Verunreinigungen (AlN, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, etc.) in lösliche Metallsulfate. Grundsätzlich lassen sich Stickstoff und Aluminium unter diesen Bedingungen erst als letztes laugen [71], [77], [78]. Das Aluminium löst sich in der zweiten Prozessstufe bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen nach [71], [78]:



Je höher der Säuregehalt ist, desto mehr Aluminium wird in Lösung gebracht. Ebenso beeinflussen Temperatur und Zeit den Laugungserfolg. Eine Erhöhung der Temperatur von 50 auf 100 °C verbessert die Aluminiumausbeute um den Faktor 2,5. Das Maximum liegt bei 200 °C, einer 96 %igen Schwefelsäure und einer Laugungsdauer von 40 – 60 min. Gleichfalls wichtig ist ein exaktes Verhältnis von fest zu flüssig. Das Optimum tritt hierbei bei 1,4 auf, oberhalb ist nur mehr eine geringfügige Verbesserung zu beobachten [71], [78].

Für die Turbulenz bei der Laugung sorgen Rührreinheiten. Anschließend erfolgt das Zuleiten von kaltem Wasser zur Förderung des Filtrationsprozesses und zum Stoppen der Reaktion. Der entstehende Schlamm und die Lösung werden getrennt gesammelt. Der Rückstand der Laugungsprozeduren findet in der Feuerfestindustrie Einsatz [78].

### 4.1.3 Thermische Behandlung von Krätzerückständen

In diesem Abschnitt wird die thermische Raffination bzw. Kalzination von Krätzerückständen beschrieben. Durch diesen Prozess sollen flüchtige Problemstoffe aus dem Material entfernt sowie der Anteil an metallischem Aluminium minimiert werden. Exotherme Reaktionen verbessern dabei die Wärmebilanz des Verfahrens. Als Aggregat ist in der Literatur durchwegs ein Drehrohrföfen beschrieben. Grundsätzlich sind in diesem Prozess verschiedenste aluminiumhaltige Rückstände einsetzbar, ausgenommen der Salzschlacke aus dem Drehtrommelöfen. Hier entstehen beim Erhitzen

große Mengen an chlor- und alkalihaltigen Dämpfen. Ein Laugen des Salzes mit Wasser wandelt das Aluminiumnitrid zum -hydroxid um, welches die später beschriebenen energetischen Vorteile eliminiert.

#### 4.1.3.1 Einsatz in der Feuerfestindustrie

Infolge der exothermen Reaktionen bei der thermischen Aufarbeitung von Krätzerückständen ist die Bildung von feuerfesten Phasen wie Spinell, Mullit und Kalziumaluminaten möglich. Der hohe Aluminiumoxidgehalt ermöglicht den Einsatz in der Glas- oder Zementindustrie sowie in der Petrochemie. Aufgrund der Feinheit des Krätzestaubes kann dieser auch für schmelzgegossene oder gepresste Feuerfestprodukte herangezogen werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist als Antioxidant für kohlenstoffhaltige Produkte. Nach dem Vermischen mit dem herkömmlichen Feuerfestmaterial erfolgt das Einfüllen in eine Metallform, in welcher der Brennvorgang durchgeführt wird [56].

Die starken Schwankungen hinsichtlich Zusammensetzung erschweren den Einsatz in der Feuerfestindustrie. Mehr als 5 % sind in keinster Weise beizumengen, des Weiteren ist das Material anschließend zu hinsichtlich seiner Eigenschaften zu charakterisieren. Hier ist mit starken Schwankungen im Eigenschaftsprofil zu rechnen [56].

In Abbildung 52 ist ein mögliches Schema der Verwertung dargestellt. Ziel des Prozesses ist es, die anorganischen Komponenten in einer keramischen Matrix abzubinden und somit bestimmte Eigenschaften zu erzeugen, um den Einsatz in bestimmten Anwendungsgebieten, wie beispielsweise als Fasern für die Auskleidung von Hochtemperaturöfen, zu gewährleisten [82].



Abbildung 52: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Yerushalmi et al. [82]

Als ersten Prozessschritt erfolgt das Zufügen von Wasser und alkalischen Medien, um eine Lösung zu erzeugen und die metallischen Komponenten zu oxidieren. Diese basischen Reagenzien sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kalziumhydroxid oder Soda. Die Behandlungszeit liegt bei 60 – 120 Minuten. Im Anschluss erfolgt mittels Säure (Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure) eine

Neutralisation, um einen pH-Wert von etwa 7 zu erreichen. Die Behandlungszeit beträgt wiederum 60 – 120 Minuten. Um die erwähnte keramische Matrix zu erhalten, sind in Abhängigkeit der gewünschten Eigenschaften des zu erzielenden Produktes entweder Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid beizumengen. Diese bilden die Grundmasse (Matrix), in welche die anorganischen Komponenten eingebunden werden. Beispielsweise sind durch die Zugabe von Aluminiumoxid extrem harte Abriebmittel herzustellen. Nach dem Mischen der Matrixkomponente und der nichtmetallischen Phase erfolgt das Brennen der homogenen Mischung bei 980 – 1.900 °C. Das schmelzflüssige Material kann entweder im Wasser abgeschreckt, direkt in Formen vergossen oder zu Fasern verarbeitet werden. Durch ein Quenchen mit nachfolgender Glühbehandlung (600 – 800 °C) wird ein amorpher Zustand erreicht, welcher für Abriebmittel notwendig ist [82]. Zur Herstellung von Schleifmitteln ist eine Ausgangszusammensetzung von zirka 40 – 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 – 20 % MgO und 2 – 15 %  $\text{SiO}_2$  notwendig [60].

#### **4.1.3.2 Anlagentechnik**

Es gibt grundsätzlich zwei Möglichkeiten das Ausgangsmaterial in das Drehrohr zu chargieren. Erfolgt die Zufuhr in stückiger bzw. agglomerierter Form, so kann auf eine Versiegelung des Ofens verzichtet werden. Eine Agglomeration erfolgt beispielsweise mittels einer Brikettierpresse. Feines Material (0,3 – 300  $\mu\text{m}$ ) verursacht bei der Verarbeitung eine starke Staubbelastung, somit ist der Prozess in luftdichter Form zu führen. Als zusätzlicher Vorteil ist die Sauerstoffzufuhr in dieser Betriebsweise besser kontrollierbar [83], [84].

Die Chargierung erfolgt über Vibrationsrinnen in den sich langsam drehenden Ofen (1/8 – 1 U/min). Durch einen Brenner wird das Einsatzmaterial auf Betriebstemperatur gebracht. Das in der Charge enthaltene metallische Aluminium, Aluminiumnitrid und -chlorid reagiert mit dem zugeführten Sauerstoff und Wasser exotherm und verbessert, wie bereits beschrieben, die Energiebilanz. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens soll möglichst niedrig sein, damit die feinen Partikel eine Schicht an der Wand des Drehrohrs bilden. Durch eine zu große Reaktionsfläche zwischen Partikeln und Sauerstoff steigt die Temperatur unkontrollierbar an [83], [84].

Die für den Prozess erforderliche Energiemenge kann alleine durch das kontinuierliche Einbringen kontrollierter Mengen von Sauerstoff oder einem Sauerstoff-Wassergemisch gewährleistet werden, eine externe Energiequelle (Brenner) ist lediglich für den Start notwendig. Das Wasser dient als Katalysator für die Reaktion mit dem reaktiven Einsatzmaterial. Die so zugeführte Energiemenge beträgt im Optimum weniger als 20 % der Gesamtenergie. Es ist darauf zu achten, dass der Gasstrom des Brenners das Feingut nicht ans andere Ende des Drehrohrs befördert. Die Temperatur kann über die Zugabe von reaktivem ( $> 3\%$  AlN) und nicht-reaktivem ( $< 1\%$  AlN, beispielsweise Filterstaub) Einsatzmaterialien gesteuert werden [83], [84].

Neben dem metallischen Aluminium erzeugt Aluminiumnitrid durch die Reaktion mit Sauerstoff deutliche Energiemengen, was den Prozess energetisch optimiert. Die Prozesskontrolle und das exakte Einstellen der Temperatur erweist sich dadurch allerdings als schwierig [83], [85]. Bei der Reaktion von 5 % AlN in der Mischung steigt die Temperatur innerhalb von 30 Sekunden um etwa 200 °C an [85]. Für möglichst energieeffiziente Prozesse soll der Gehalt an Aluminiumnitrid größer 7 % sein, bevorzugt jedoch im Bereich von 12 – 24 % [83]. Des Weiteren reagiert AlN nicht direkt mit anderen Verunreinigungen. Während des Aufheizens reagiert das Nitrid direkt zu Aluminiumoxid gemäß folgender Reaktion [85]:



Ist das Ausgangsmaterial feucht, so entsteht sowohl Aluminiumhydroxid als auch Ammoniak nach der Gleichung [85]:



Nach der Behandlung ist das Material zu kühlen. Anschließend werden Grob- und Feinanteil getrennt. Das den Ofen verlassende Abgas wird gefiltert und der Staub recycelt [85].

Um eine optimale Funktionsweise des Drehrohrs zu gewährleisten, müssen die Umdrehungsgeschwindigkeit, Menge des Einsatzmaterials, Sauerstoffzufuhr und der Brenner optimal aufeinander abgestimmt sein. Die Geschwindigkeit bestimmt die Reaktionszeit und die Menge an Material im Drehrohr. Es ist zumindest 20 % des Ofendurchmessers zu befüllen, gängige Werte liegen zwischen 30 und 60 %. Sauerstoff ist deutlich im Überfluss zuzugeben. Typische Durchflussraten in Abhängigkeit des der Menge an Einsatz sind in Tabelle 32 angegeben [83].

Tabelle 32: Chargiermengen und Sauerstoffdurchflussraten typischer Drehrohre [83]

Einsatzmenge [t/h]	Sauerstoffbedarf [Nm <sup>3</sup> /h]
1,5	13.600
2,0	18.000
3,0	27.200
4,0	36.500
5,0	45.300

Wird der kontinuierliche Zufluss des Einsatzmaterials unterbrochen, so ist die Rotationsgeschwindigkeit des Drehrohrs zu reduzieren und Sauerstoff durch Argon zu substituieren, um eine Interatmosphäre herzustellen. Zur Befuerung sind Sauerstoffbrenner notwendig. Die unterschiedlichen Temperaturzonen des Ofens müssen getrennt zu steuern sein [83].

Die wichtigsten Bedingungen für eine optimale Fahrweise sind wie folgt [83]:

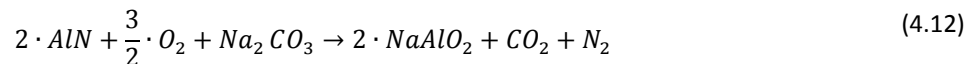
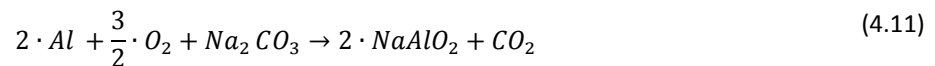
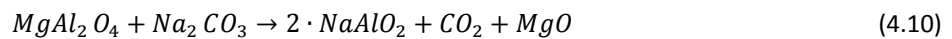
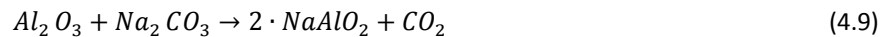
- die Chargierung muss kontinuierlich erfolgen; bei einer Unterbrechung ist die Umdrehungsgeschwindigkeit zu reduzieren und mit Argon zu spülen

- steigt die Temperatur auf zu hohe Werte, so kann dies durch Zusatz einer größeren Menge an nicht-reaktivem Einsatzmaterial ausgeglichen werden
- der Brenner darf nicht länger als 15 min auf das Einsatzmaterial gerichtet sein

#### 4.1.4 Kombiniertes Verfahren nach Parent

Dieses Verfahren besteht aus einer thermischen Behandlung (Kalzination) sowie einer anschließenden Laugung. Dabei werden 95 % des Kalzinates gelöst, wobei über 65 % des Aluminiums in Lösung gehen, während 95 % des Magnesiums, 94 % des Kalziums und über 40 % des Eisens im Rückstand bleiben [86].

Der trockene Krätzerückstand wird mit Soda vermengt und in oxidierender Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 800 – 1.300 °C (optimal 950 – 1.050 °C) für eine Dauer von 10 – 120 min (optimal 45 – 60 min) kalziniert. Folgende Reaktionen finden dabei statt [86]:



Wichtig ist der Zutritt von Luft sowie die Möglichkeit des Entweichens von Abgasen. Dies wird beispielsweise durch ein Drehrohr gewährleistet. Das entstehende Kalzinat lässt anschließend mit einer wässrigen Lauge in Lösung bringen [86].

Um die nachfolgende Laugungsbehandlung wesentlich zu beschleunigen, sollte das Kalzinat zerkleinert werden. Der Feststoff wird nun durch Wasser oder eine alkalische Lösung behandelt, was im Anschluss die Bildung von Natrium- und Aluminiumhydroxid ermöglicht. Erfolgt die Laugung mit Wasser bei 95 °C, wird dabei lediglich eine etwa 5 % geringere Ausbeute erzielt. Alternative Lösungsmittel sind Natriumaluminatlauge oder die im Bayerprozess eingesetzte Lösung, welche neben Natriumkarbonat, Natriumaluminat auch noch Humatmaterialien (Salze der Huminsäuren) enthält. Dadurch entsteht die Tendenz, dass sich Eisen, Silizium und Magnesium an den unlöslichen Komponenten anlagern und bei der Fest-Flüssig-Trennung abgeschieden werden. Die entstehende Lösung kann beispielsweise im Bayerprozess als Zusatz zur Natriumaluminatlauge Anwendung finden. Die Gehalte an Verunreinigungen ähneln jenen der Lauge des Bayerprozesses [86].

Wird der Rückstand der Krätzerückstand mit Soda vermengt und für 1 h bei 1.300 °C kalziniert, so sind in einer anschließenden Laugung mit Natriumhydroxid (100 g/l, 30 min, 143 °C) 80 % des Feststoffs zu laugen. Der unlösliche Anteil besteht dabei hauptsächlich aus Magnesiumoxid [86].

#### 4.1.5 Kombiniertes Verfahren nach Becker

Becker [51] beschreibt ein Verfahrensschema zur Aufarbeitung von Krätzestaub bzw. Oxidrückstand unter Verwendung eines Drehrohrs, Elektroofens und/oder einer Elektrolyse. Der Ablauf und Erfolg des Verfahrens ist abhängig von Reaktionsdauer, -temperatur und der Beschaffenheit des Einsatzmaterials und in Abbildung 53 dargestellt.

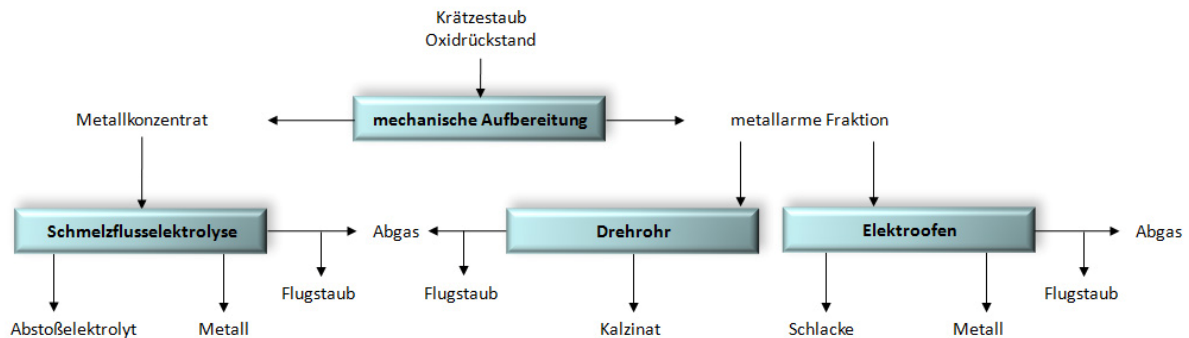
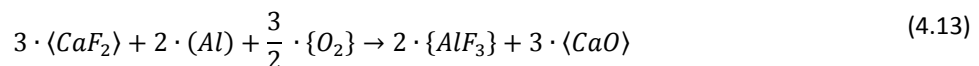


Abbildung 53: Prozessschema zur Aufbereitung von Krätzerückständen nach Becker [51]

Der Gehalt an metallischem Aluminium ist unabhängig von der Behandlungsart und aufgrund dessen Oxidschicht nicht unter 1,5 % absenkbar. Die Abtrennung von Chloriden ist bis zu unter 0,3 % möglich. Der Fluorgehalt lässt sich durch eine thermische Behandlung bei 1.000 °C mit Sauerstoff oder Stickstoff als Trägergas auf unter 0,2 % absenken. Da das Fluor in Form von Kalziumfluorid vorliegt und dieses erst bei 1.423 °C schmilzt, erfolgt die Fluorabtrennung über folgende Reaktion [51]:



Durch die Reaktion von festem  $\text{CaF}_2$  mit flüssigem Al bildet sich flüchtiges  $\text{AlF}_3$  und festes CaO. Wenn nicht mehr genügend flüssiges Aluminium vorhanden ist, kommt die Reaktion zum Erliegen.

Durch steigende Prozesstemperatur erfolgt eine Begünstigung der Kohlenstoffverflüchtigung in Form von Kohlendioxid. Die optimale Behandlungstemperatur bei einer Dauer von 30 min liegt bei 1.000 °C [51].

Das in einem Elektroofen erschmolzene Metall ist in einer Kupferhütte weiterzuverarbeiten. Elektrolytisch gewonnenes Aluminium verbleibt in der Aluminiummetallurgie. Die Schlacke aus dem Elektroofen bzw. das Kalzinat des Drehrohrs finden als Vorstoffe in Tonerde verarbeitenden Betrieben Einsatz (beispielsweise in der Zementindustrie). Dazu ist das Material jedoch aufzumahlen. Der Flugstaub der Schmelzflusselektrolyse enthält neben den Verdampfungsprodukten signifikante Mengen an Zink. Es erfolgt eine Rezirkulierung des Staubes und somit eine Anreicherung. Als geeignetes Aufbereitungsverfahren für den zinkreichen Staub würde sich der Wälzprozess anbieten. Der Flugstaub des Elektroofens ist aufgrund seiner Zusammensetzung unbrauchbar [51].

## 4.2 Untersuchte Möglichkeiten der Aufarbeitung/Verwertung

In diesem Abschnitt werden die Möglichkeiten einer weiteren Aufarbeitung von nichtmetallischen Rückständen der Aluminiumsekundärmetallurgie am Beispiel einer bestehenden Deponie im Raum Wiener Neustadt diskutiert. Auf Basis dieser Überlegungen erfolgten die weiterführenden Untersuchungen zur Charakterisierung und Verwertung dieser Materialien. Abbildung 54 zeigt einen Überblick der möglichen und im Rahmen des Gesamtprojekts überprüften Strategien zur Aufarbeitung der deponierten Rückstände.

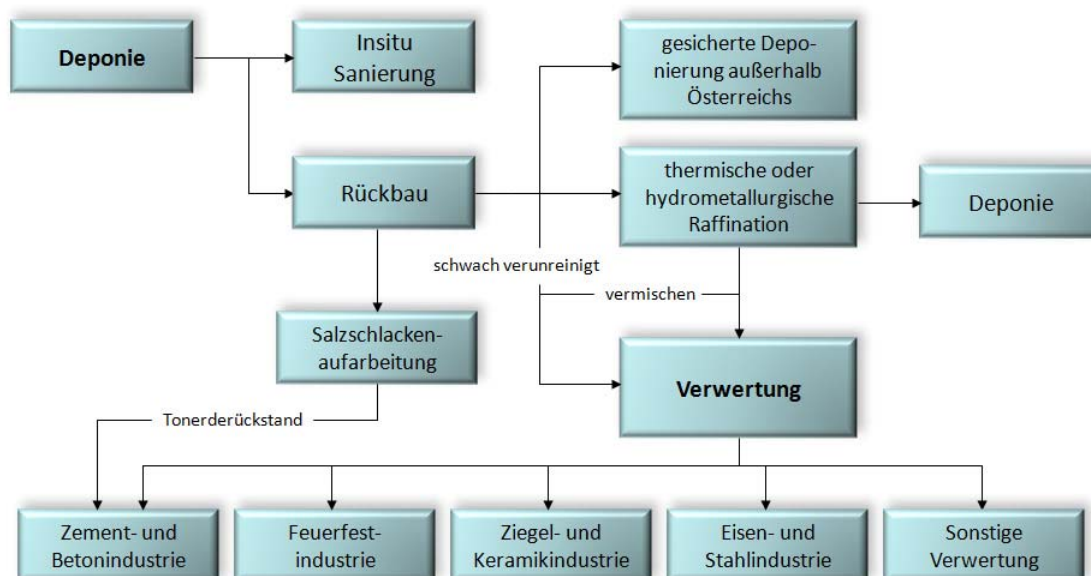


Abbildung 54: Überblick über die Verwertungsmöglichkeiten der Aluminiumkrätzerückstände

Eine Insitu-Sanierung wurde als mögliche Lösung zwar überprüft, ist allerdings nicht Teil dieser Arbeit. Diesbezügliche eigene Untersuchungen schließen diese allerdings aus hydrogeologischen Gründen aus. Vorerst ist somit ein Rückbau mit oder ohne anschließende Behandlung des Materials denkbar. Nachfolgend ist das Ergebnis der Überlegungen hinsichtlich der einzelnen Verwertungsverfahren dargestellt.

Die ökologisch nachhaltigere Variante eines Rückbaus des Materials mit oder ohne anschließender Behandlung und Verwertung des Krätzerstaubes verursacht kurzfristig einen hohen monetären Aufwand. Ein Behandlungsschritt könnte das Material jedoch soweit veredeln, dass nicht nur eine Ablagerung auf Reststoffdeponien ermöglicht wird, sondern auch eine stoffliche Verwertung beispielsweise in der Baustoff- oder Zementindustrie greifbar erscheint.

### 4.2.1 Verwertung ohne Behandlungsschritt

Aufgrund des Charakters der lagernden Stoffe ist eine Umschichtung in eine gesicherte Deponie in Österreich nicht möglich. Eine Verwertung in der Baustoffindustrie als Ersatzrohstoff scheidet an den

hohen Gehalten an Chlor und Schwermetallen. Die riesigen Ausmaße der Deponie verhindern ein Zumischen des Materials zu reinen Rohstoffen.

Eine Möglichkeit für eine Aufbereitung ohne vorhergehende Behandlung stellt die Salzschlackenaufarbeitung dar. In der Aluminiumsekundärmetallurgie fallen bei der Verarbeitung stark verunreinigter Schrotte sogenannte Salzschlacken mit sehr hohem Salzanteil (etwa 75 % NaCl, KCl u.a.) an. Diese sind entsprechend aufzuarbeiten, um als Hauptprodukt Schmelzsatz zurückzugewinnen. Aus den Abgasen des Prozesses kann als Nebenprodukt Ammoniumsulfat synthetisiert werden, welches in der Düngemittelindustrie Einsatz. Dies erweist sich jedoch aufgrund der großen Mengen an benötigter Schwefelsäure nur bei hohen Preisen für das Ammoniumsulfat als wirtschaftlich, was im Moment nicht gegeben ist. Normalerweise wird der Ammoniak zu einem Teil in der Abgasreinigung abgeschieden und entweicht zu einem Großteil stark verdünnt in die Umgebungsluft. Als Reststoff fällt Tonerderückstand an, welcher in der Zementindustrie als Ersatzrohstoff Einsatz findet. Obwohl Aluminiumkrätzestäube deutlich geringere Salzfrachten aufweisen, kann eine gewisse Menge in dieses Recyclingverfahren eingeschleust werden, wobei ein höherer Salzanteil von Vorteil ist. Da jedoch zum Großteil (niedrig bewerteter) Tonerderückstand anfällt und die entsprechenden Betriebe bereits jetzt mit steigendem Oxidanteil in den Schlacken zu kämpfen haben, ist eine Verwertung von den freien Kapazitäten abhängig und in größerem Maßstab unwahrscheinlich. Die Kapazitäten für Salzschlacken liegen in Europa im Bereich von 500.000 – 600.000 t pro Jahr. Wird von einer maximalen Einschleusung von 15 % Rückstand ausgegangen, könnten jährlich 75.000 – 90.000 t verarbeitet werden. Allerdings dürften sämtliche europäischen Betreiber nur Material der untersuchten Deponie einsetzen. Somit kann nur eine neue und auf niedrige Salzfrachten ausgelegte Anlage den vorliegenden Rückstand in einem absehbaren Zeitraum abarbeiten.

## **4.2.2 Verwertung mit Behandlungsschritt**

Um den Gehalt an Problemstoffen auf ein akzeptables Niveau zu senken, ist vor der Verwertung des Rückstands ein zusätzlicher Behandlungsschritt notwendig. Da bei diesen Verfahren ein Verunreinigungsgrad bis unter die Anforderungen erreicht werden muss, genügt möglicherweise eine Raffination der hoch verunreinigten Bereiche der Deponie. Eine Vermischung mit dem weniger stark kontaminierten Material könnte einen verwertbaren Ausgangsstoff unter verbesserter Wirtschaftlichkeit ergeben.

### **4.2.2.1 Behandlungsverfahren**

Für Aluminiumkrätzestäube versprechen zwei Verfahrenstypen eine weitgehende Verringerung des Problemstoffgehalts: die hydrometallurgische sowie die thermische Behandlung.



Unter einer hydrometallurgischen Behandlung wird ein Auslaugen der Verunreinigungen bei meist leicht erhöhter Temperatur verstanden. Im Falle der Krätzerstäube sollte eine Laugung unter neutralen oder basischen Bedingungen zu einer weitgehenden Entfernung der im Reststoff vorhandenen Salze, und somit des Chlors und Fluors führen. Die Schwermetalle sind unter diesen Bedingungen jedoch ebenso wenig löslich wie karbonatisch gebundener Kohlenstoff. Die entstehende, salzhaltige Lauge könnte in Abhängigkeit von der Konzentration in der Salzschlackenaufarbeitung eingeschleust werden. Hierbei ist allerdings eine Aufkonzentrierung der Lösung erforderlich. Alternativ ist die Möglichkeit einer Einbringung in einen entsprechend großen Vorfluter zu prüfen. Sind diese Entsorgungswege nicht möglich, muss eine Reinigung des Abwassers erfolgen.

Im Gegensatz zur hydrometallurgischen Raffination erlaubt eine thermische Behandlung unter oxidierenden Bedingungen neben der Reduktion der Salze auch eine Verringerung weiterer Problemstoffe. Während das metallische Aluminium mit dem Reaktionsgas zu inertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagiert, entweicht der karbonatisch gebundene Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$ . Die Schwermetalle Blei und Zink neigen bei diesen Bedingungen ebenso zur Verflüchtigung. Generell ist bei Temperaturen über  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer nahezu vollständigen Entfernung dieser unerwünschten Komponenten zu rechnen.

Sowohl bei der Laugung als auch bei den thermischen Raffinationsprozessen ist eine aufwändige Abgasreinigung notwendig. Bei der thermischen Seite ist zusätzlich mit hohen Staubfrachten zu rechnen. Somit wird ein neuer gefährlicher Reststoff generiert, welcher jedoch in weitaus geringerem Ausmaß anfällt und möglicherweise in den Prozess rückgeführt oder anderwärtig aufgearbeitet werden kann.

#### **4.2.2.2 Verwertungsmöglichkeiten**

Nach dem Behandlungsschritt sollte der Krätzerstaub soweit von Problemstoffen gereinigt sein, dass eine Verwertung in Prozessen möglich ist, welche tonerdehaltige Ausgangsmaterialien benötigen.

In der Zement- und Betonindustrie sind große Mengen als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger notwendig. Natürlicher Bauxit beinhaltet etwa 50 – 55 % Aluminiumoxid und wird auch durch unterschiedlichste sekundäre Rohstoffe substituiert. Da der Aluminiumgehalt im Krätzerstaub ähnlich hohe (und teilweise höhere) Werte zeigt, erscheint eine Verwertung in diesem Industriezweig möglich. Die Zementproduzenten selbst bestätigen die Möglichkeit der Substitution natürlicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger durch (behandelten) Krätzerstaub. Hier spielen jedoch vor allem die Gehalte an Chlor, Phosphor und Schwermetallen eine wichtige Rolle. Als Grenzwert für Chlor im Rohstoff ist weniger als 1 % festgelegt, sofern das Material in nur sehr geringen Mengen der Zementproduktion beigemischt wird. Sowohl die hydrometallurgische, als auch die thermische Raffination würden den Chlorgehalt auf dieses Niveau senken, unter Umständen ist auch eine Vermengung von behandeltem und nicht behandeltem

Material möglich, um diesen Wert im Mittel zu erreichen. Da eine Reduktion der Schwermetallkonzentration im Fall einer Laugung nicht erfolgt, dürfte das hydrometallurgisch raffinierte Material als Rohstoff in der Zement- und Betonindustrie nicht geeignet sein. Je Anlage können durchschnittlich etwa 50.000 t Krätzestaub pro Jahr verarbeitet werden. Mit der Annahme, drei Anlagen mit dieser Kapazität zu beliefern, ergeben sich rund fünf Jahre bis zur vollständigen Aufarbeitung des Materials.

Die Verwertung des gereinigten Krätzestaubes in der Feuerfestindustrie erscheint aufgrund der hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts vorteilhaft, erfordert jedoch eine fast vollständige Reduktion der Gehalte an Alkali- und Schwermetallen. Vor allem die im Krätzestaub vorhandenen Elemente Kupfer und Zink verursachen bereits in geringsten Mengen eine Verschlechterung der Eigenschaften des Feuerfestmaterials und verhindern einen Einsatz selbst in geringsten Mengen. Unter welchen Bedingungen eine bestmögliche Reduktion dieser Problemstoffe erreichbar ist, sollen die Versuchsreihen im Rahmen dieser Studie zeigen.

Ähnliche Probleme ergeben sich bei einer Verwertung in der Ziegel- und Keramikindustrie. Auch hier dürfen Verunreinigungen wie Chlor, Alkalien und die Schwermetalle die vorgeschriebenen Grenzwerte nicht erreichen.

Der im Krätzestaub vorhandene Gehalt an metallischem Aluminium könnte als exothermes Gießpulver in der Eisen- und Stahlmetallurgie genutzt werden, jedoch verlangen die Hersteller dieser Produkte Aluminiumgehalte im Bereich von 25 %. Als problematisch erweisen sich die weiteren metallischen Verunreinigungen, welche die Qualität des Stahls in dem späten Stadium des Einsatzes negativ beeinflussen. Vor allem Stahlgüten höherer Qualität erfordern Gieß- und Abdeckpulver mit sehr hoher Reinheit.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit wäre die Substitution natürlicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger bei der Herstellung von Sinterkorund. Aufgrund der zu kleinen Märkte und der nicht zu erwartenden Akzeptanz der Produzenten ist eine Verwertung in diesen Sektoren jedoch unwahrscheinlich.

Bei der Herstellung von Mineralwolle wird jetzt bereits der oxidische Rückstand aus der Salzschlackenaufarbeitung verarbeitet. Das dieser Markt als Alternative raffinierten Krätzestaub annimmt und die Gehalte an Verunreinigungen unter den gewünschten Grenzwerten liegen, ist unwahrscheinlich.

Kann in keiner Industriesparte mit einer Verwertung gerechnet werden, so ist zu überprüfen, ob das behandelte Material als nicht gefährlicher Reststoff ausstufbar wäre. In dem Fall stellt eine Deponierung auf Reststoffdeponien eine Alternative dar. Eine Immobilisierung mit Tonen ist anzudenken, wenn eine Deponierung des nicht gefährlichen Reststoffs aufgrund des Abdampfverhaltens unmöglich ist.

## 4.3 Charakterisierung

Um den Erfolg der Raffinationsschritte bestmöglich bewerten zu können, wurde sowohl die Analyse des Ausgangsmaterials als auch jene der behandelten Proben bei A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH einheitlich und soweit als möglich parallel durchgeführt. Zusätzlich dazu erfolgte an der Montanuniversität Leoben ein Element-Mapping mittels wellenlängendispersiver Röntgenstrahlanalyse (WDX), um Aussagen hinsichtlich einer Anreicherung von Elementen in einzelnen Phasen geben zu können sowie eine Siebanalyse zur Bestimmung der Korngrößenverteilung.

Da die Krätzestäube der Deponie in ihrer Zusammensetzung zwar variieren, die Problemstoffe aber in ähnlicher Größenordnung vorliegen, ist für die Abschätzung des Erfolgs einer hydrometallurgischen oder thermischen Raffination die Untersuchung nur einiger weniger, repräsentativer Proben erforderlich. Aus der Vielzahl vorhandener Proben fiel die Auswahl auf folgende, in Tabelle 33 aufgezählten Stäube.

Tabelle 33: Herkunft und Bezeichnung der fünf ausgewählten Krätzestaub-Proben

Probennummer	Bezeichnung in der Deponie	weitere Bezeichnung
1	E45/5/C 4 – 7 m	Cl hoch
2	E40/4/H 1 – 6 m	Cl niedrig
3	E50/5/I Oben	feucht
4	E51/5/J Oben	nicht weiter untersucht
5	E39/3/H 7 – 12 m	nicht weiter untersucht

Probe 1 und 2 decken den variierenden Chlorgehalt ab, während Probe 3 Probleme, welche mit feuchtem Material auftreten können, aufzeigen soll. Die letzten beiden Proben sind als „Kontrollproben“ analysiert worden, sie erfuhren jedoch keinerlei weitere Behandlung.

### 4.3.1 Zusammensetzung

Da bereits eine ausführliche Analyse der Reststoffe und die Eluat-Werte vorliegen, konnte auf die Bestimmung aller Elemente verzichtet werden. Jedoch war bei der Charakterisierung des Reststoffs nicht nur die rein elementare Zusammensetzung von Bedeutung, sondern auch Aspekte wie der Anteil an metallischem Aluminium zum Gesamtaluminiumgehalt. Die daher als wesentlich erachteten, analysierten Phasen und Elemente sind in Tabelle 34 angeführt.

Trotz der schwierigen Bestimmung der Bestandteile des Krätzestaubes aufgrund der Inhomogenität und der Vielzahl der vorhandenen Elemente in den unterschiedlichsten Phasen ergibt eine Aufsummierung, exklusive des Glühverlusts, Werte um 85 %. Eine karbonatische Bindung des Kohlenstoffs und der damit verbundenen ungefähren Vervierfachung des Massenanteils aufgrund des gebundenen Sauerstoffs würde den Fehlbetrag auf 100 % sowie den hohen Glühverlust erklären.

Tabelle 34: Zusammensetzung der fünf ausgewählten Krätzestaub-Proben

Element	Methode	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Mittelwert
Al <sub>met</sub>	AM_NL.16.06 Brom/Methanol	9,3	11,9	11,3	21,8	15,2	13,9
Al <sub>ges</sub>	DIN EN ISO 11885	26,2	26,8	27,0	36,6	28,5	29,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	berechnet	31,90	28,14	29,65	27,90	25,10	28,54
FeO	DIN EN ISO 11885	4,5	4,2	4,9	2,6	8,3	4,9
SiO <sub>2</sub>	AA_SL.05 (XRF)	17,5	18,5	18,5	18,5	17,5	18,1
K	DIN EN ISO 11885	2,2	1,2	0,8	2,7	3,2	2,0
Na	DIN EN ISO 11885	2,5	1,1	0,5	1,5	1,9	1,5
Pb	DIN EN ISO 11885	0,15	0,16	0,14	0,07	0,23	0,15
MgO	DIN EN ISO 11885	5,1	3,3	5,6	6,8	4,5	5,1
CaO	DIN EN ISO 11885	4,6	6,8	4,5	1,4	3,7	4,2
Cr	DIN EN ISO 11885	0,07	0,08	0,04	0,03	0,09	0,06
Cu	DIN EN ISO 11885	0,8	0,9	0,7	0,7	0,8	0,8
Ti	DIN EN ISO 11885	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zn	DIN EN ISO 11885	0,5	0,7	0,3	0,3	0,4	0,4
N <sub>ges</sub>		0,5	0,5	0,4	0,9	1,2	0,7
NH <sub>4</sub>	DIN 38406-E5_1/2	0,010	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010
Cl	AA_NL.15.02 (Argentometrie)	4,5	2,3	3,2	4,8	5,5	4,1
F		0,0220	0,0041	0,0062			0,0108
C	AA_SL.01 (IR)	2,90	3,50	2,40	1,50	2,04	2,47
P	DIN EN ISO 11885	0,03	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03
CV (850 °C)		11,5	15,6	11,3	6,5	9,7	10,9
<b>Summe</b>		<b>87,27</b>	<b>83,40</b>	<b>82,94</b>	<b>91,61</b>	<b>89,72</b>	<b>86,99</b>

### 4.3.2 Mikrosonden-Mapping

Ein Element-Mapping soll die Verteilung der Elemente in einzelnen Körnern des Krätzestaubes darstellen. Dadurch ist es möglich, die Zusammensetzung dieser Körner und die Anreicherung von Verunreinigungen in unterschiedlichen Phasen anzugeben. Durch die Intensitäten lässt sich bis zu einem gewissen Grad auf die Konzentration der Elemente in den Phasen schließen, eine genaue quantitative Auswertung ist mittels WDX jedoch nicht möglich. Die Analyse erfolgte für die ersten beiden Proben 1 und 2 (hoher und niedriger Chlorgehalt).

Neben den Hauptbestandteilen Aluminium, Silizium, Eisen, Magnesium und Sauerstoff wurden auch die vorhandenen salzbildenden Bestandteile Natrium, Kalium, Chlor und Fluor bestimmt. Im Gegensatz zur energiedispersiven Röntgenstrahlanalyse (EDX) konventioneller Rasterelektronenmikroskope ist die Mikrosonde aufgrund der wellenlängendispersiven Methode in der Lage, wesentlich niedrigere Konzentrationen zu detektieren. Somit war auch der Nachweis der nur in geringen Konzentrationen vorhandenen Elemente Kupfer, Blei, Titan, Mangan und Phosphor gegeben. Aufgrund der notwendigen Einbettmasse auf Basis Kohlenstoff ist es nicht möglich, die Auswertung dieses Elements mit der notwendigen Genauigkeit durchzuführen.

Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen eine Zusammenstellung der Untersuchung, die wichtigsten Einzel-Mappings sind dem Anhang (Abbildung 88 bis Abbildung 107) zu entnehmen. Nachfolgend

wird versucht, eine Übersicht hinsichtlich der Verteilung der Verunreinigungen und Problemstoffe in den Hauptbestandteilen der Krätzerstäbe zu geben.

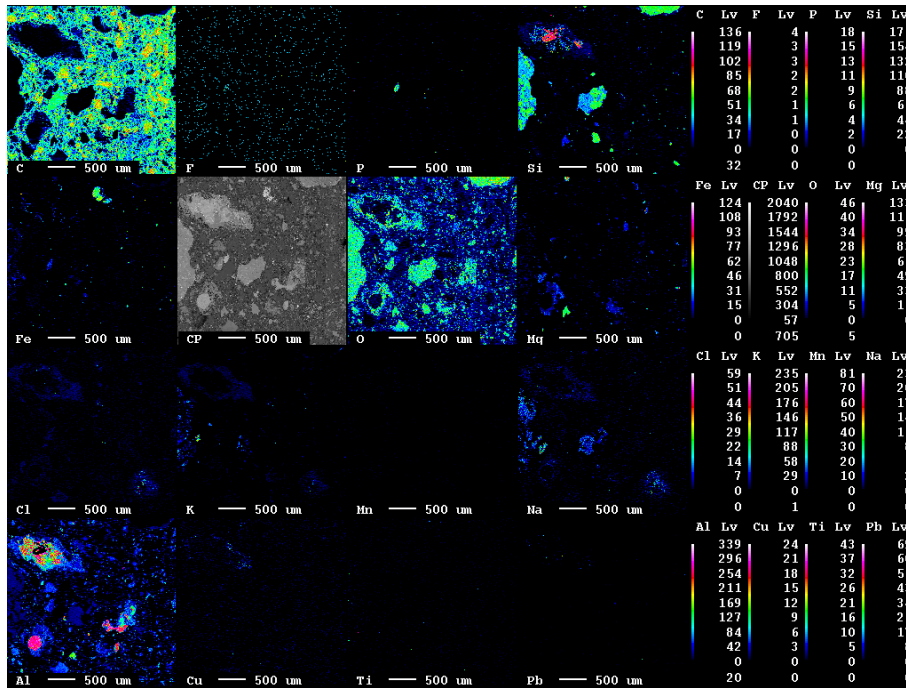


Abbildung 55: Zusammenstellung der Element-Mappings der Probe „Cl hoch“

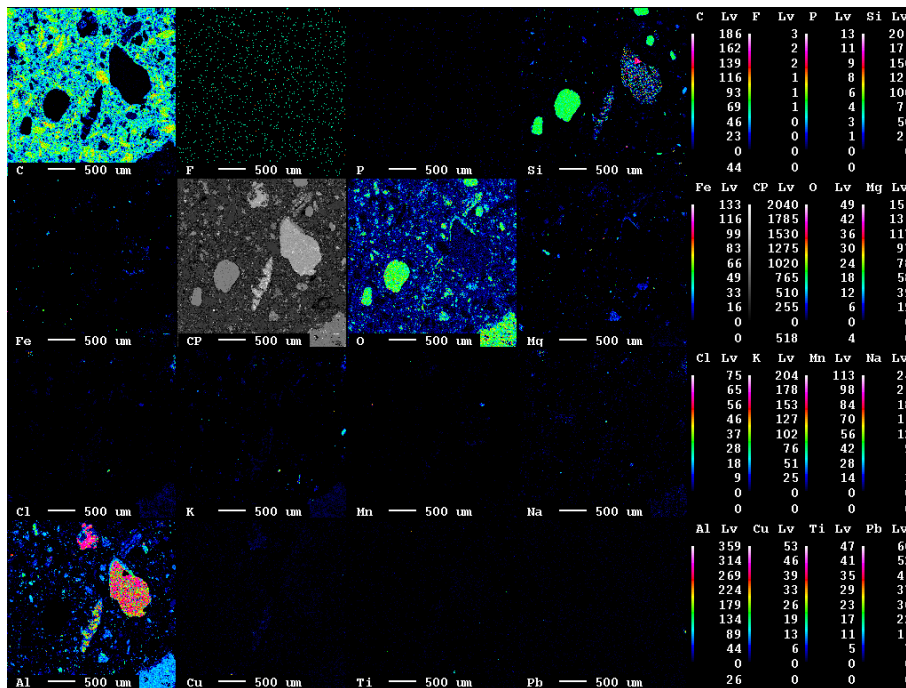


Abbildung 56: Zusammenstellung der Element-Mappings der Probe „Cl hoch“

Gemäß der chemischen Analyse ist Aluminium sowohl metallisch als auch oxidisch nachzuweisen. Der Sauerstoffgehalt im Metall ist gering, es ist teilweise mit Silizium und Eisen verunreinigt. In der oxidischen Phase sind neben dem  $Al_2O_3$  auch Siliziumdioxid, Eisenoxid sowie verschiedene hohe Anteile Magnesiumoxid vorhanden. Die Spuren von Kupfer, Blei und Titan liegen zum größten Teil in

diesem Oxid gelöst vor. Natrium und Kalium sind teilweise im Oxid enthalten, aber auch als Chloride und Fluoride im Reststoff zu finden. Neben der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Oxidphase treten Magnesium und Silizium auch als  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , sowie  $\text{SiO}_2$  in reiner Form auf. Geringe Mengen an Silizium sind zusätzlich in metallischer Form existent. Ein chlorierter Spinell aus Aluminium- und Magnesiumoxid beinhaltet einen wesentlichen Anteil der Metalle Natrium, Kalium und Mangan. Der restliche Teil des Mangans ist als Chlorid gebunden. Phosphor liegt in geringen Mengen von  $\text{SiO}_2$  umschlossen vor, es ist allerdings auch in Verbindung mit Fluor zu erkennen. Schlussendlich beinhaltet der Reststoff eine mit Eisen und Aluminium verunreinigte, kupferreiche Phase.

### 4.3.3 Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung wurde an den beiden trockenen Proben „Cl hoch“ und „Cl niedrig“ mittels Siebanalyse nach DIN ISO 3310-1 [44] durchgeführt. Das Material fällt in der letzten Siebstufe in der mechanischen Aufarbeitung von Aluminiumkrätze an, stammt zu einem Teil jedoch auch aus der Filteranlage des gesamten Aufarbeitungsprozesses. Somit sollten keinerlei grobe Bestandteile im Material vorhanden sein. Trotzdem liegen im Material viele bis zu 10 cm große Steine (Schotter) vor. Unabhängig davon erfolgte die Probenahme, das heißt, der Grobanteil ist im Ergebnis vorhanden. Somit fällt der Anteil der Grobfraction ( $> 4 \text{ mm}$ ) mit 4 bzw. 8 % sehr hoch aus. Im Allgemeinen zeigen die beiden Proben jedoch eine identische Korngrößenverteilung. Der Rückstand weist Korngrößen von  $< 45 \mu\text{m}$  bis in den Bereich mehrerer Millimeter auf, wobei der Modalwert zwischen 250 und 500  $\mu\text{m}$  liegt (siehe Abbildung 57).

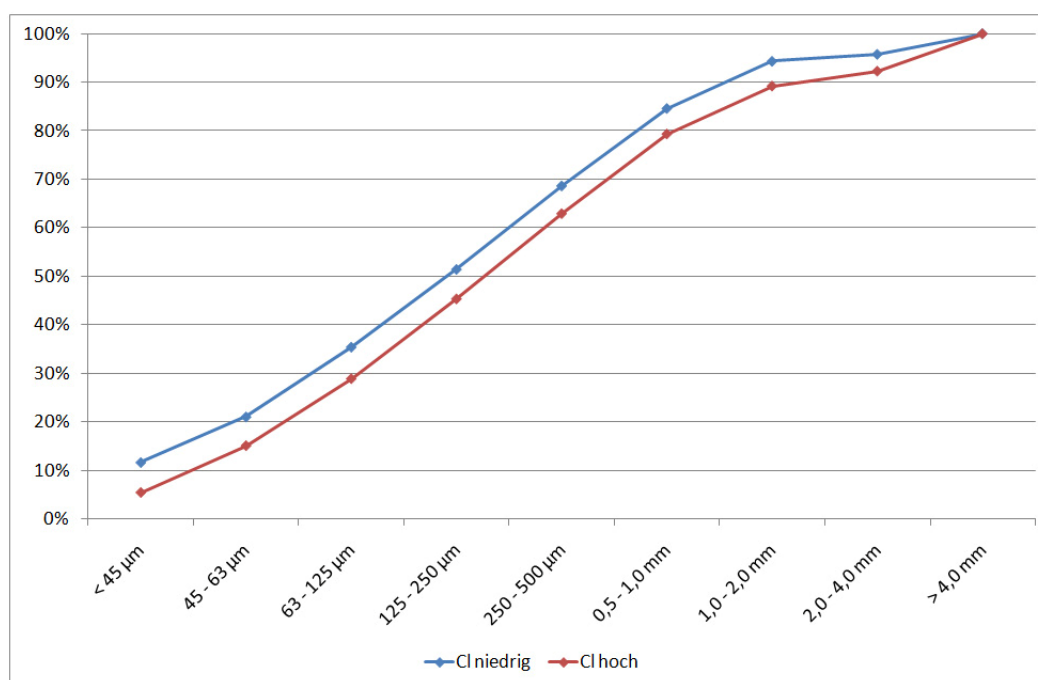


Abbildung 57: Siebanalyse der Proben „Cl niedrig“ und „Cl hoch“

### 4.3.4 Schüttdichte

Die Schütt- bzw. Füll-dichte ist für Metallpulver nach ISO 3923-1:1979 [87] genormt, für Krätze(Stäube) ist keine eigene Norm definiert. Der Staub wird durch einen genormten Trichter von definierter Höhe in ein 25 ml großes Gefäß geleert. Durch Differenzwägung kann die Schüttdichte bestimmt werden. Als problematisch erweisen sich zu große Körner, welche den Trichter nicht passieren können. Somit ist eine gewisse Ungenauigkeit unausweichlich. Der Krätzestaub weist eine (genormte) Schüttdichte von rund 1 g/cm<sup>3</sup> auf, in der Deponie ist das Material jedoch deutlich höher verdichtet (Tabelle 35).

Tabelle 35: Füll-dichte der beiden Proben „Cl hoch“ und „Feucht“

Behälter	Leergewicht	187,69 G
	Volumen	25,00 MI
Cl hoch	Messung 1	214,14 G
	Messung 2	213,84 G
	Messung 3	214,19 G
	Mittelwert	214,06 G
	Differenz	26,37 g
	<b>Schüttdichte</b>	<b>1,05 g/cm<sup>3</sup></b>
Feucht	Messung 1	210,82 g
	Messung 2	210,97 g
	Messung 3	208,96 g
	Mittelwert	210,25 g
	Differenz	22,56 g
	<b>Schüttdichte</b>	<b>0,90 g/cm<sup>3</sup></b>

### 4.3.5 TG/DSC-Analyse

Die Thermoanalyse soll Aufschluss über das Verhalten des Materials bei der Erhitzung geben. Bei genügend sorgfältiger Messung sowie einer stark begrenzten Anzahl an zu erwartenden Reaktionen ist eine Beurteilung der Kinetik des Prozesses möglich. Die Vielzahl an Komponenten und Phasen verhindert jedoch eine entsprechende Auswertung im Fall der thermischen Behandlung von Aluminiumkrätzestäuben. Trotzdem sind wertvolle Aussagen bezüglich Verflüchtigung und Phasenumwandlungen möglich.

#### 4.3.5.1 Lineare Erhitzung bei unterschiedlichen Heizraten

DSC-Messungen bei unterschiedlichen Heizraten erlauben eine kinetische Modellierung von Prozessen. Entsprechende Auswertungen sind jedoch extrem schwierig und nur bei einer geringen Anzahl an Reaktionen im System möglich. Selbst professionelle Softwareprogramme stoßen bei einem komplexen Reststoff an ihre Grenzen. Im Fall von Aluminiumkrätzestäuben ist jedoch

zumindest der Zeitpunkt des Ablaufs verschiedener Verflüchtigungsreaktionen abzuschätzen sowie eine Aussage bezüglich der Wärmetönung einer thermischen Behandlung möglich.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 58 (TG-Kurve) und Abbildung 59 (DSC-Kurve) dargestellt. Grundsätzlich ist die thermische Behandlung stark exotherm, einzelne Peaks in Richtung endotherme Wärmetönung sind durch Verdampfungsvorgänge verursacht. Die beiden untersuchten Materialien weisen ein ähnliches Verhalten auf, mit Ausnahme des stark exothermen Peaks der Oxidation des Aluminiums. Folgende Aussagen sind bezüglich der Temperaturzonen möglich:

- Bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C verliert der Aluminiumkrätzestaub (stufenweise) 15 – 20 % Masse. Ein Teil davon ist auf das Austreiben von Feuchtigkeit zurückzuführen (im Bereich 100 – 200 °C). Der Abbau von Kohlenstoff startet in diesem Bereich ebenso wie die Verflüchtigung des Chlors.
- Ab 800 °C bestimmt die exotherme Oxidation des Aluminiums den Kurvenverlauf. Die Sauerstoffaufnahme verursacht einen merkbaren Massezugewinn und der Energiegewinn aus der Reaktion überlagert alle weiteren Einflüsse. Der zackige Verlauf der DSC-Kurve deutet auf die stufenweise Oxidation einzelner Regionen bzw. Körner hin.
- Über 1.000 °C überwiegt wiederum die Verflüchtigung volatiler Bestandteile. Ein großer Teil des Aluminiums sollte hier ausreagiert sein. Vor allem der Abbau von Schwermetallen wie Blei (Siedepunkt PbO: 1.470 °C, PbCl<sub>2</sub>: 950 °C) und Zink (Siedepunkt Zn: 906 °C; ZnCl<sub>2</sub>: 732 °C) kann erst in diesem Temperaturbereich erfolgen.

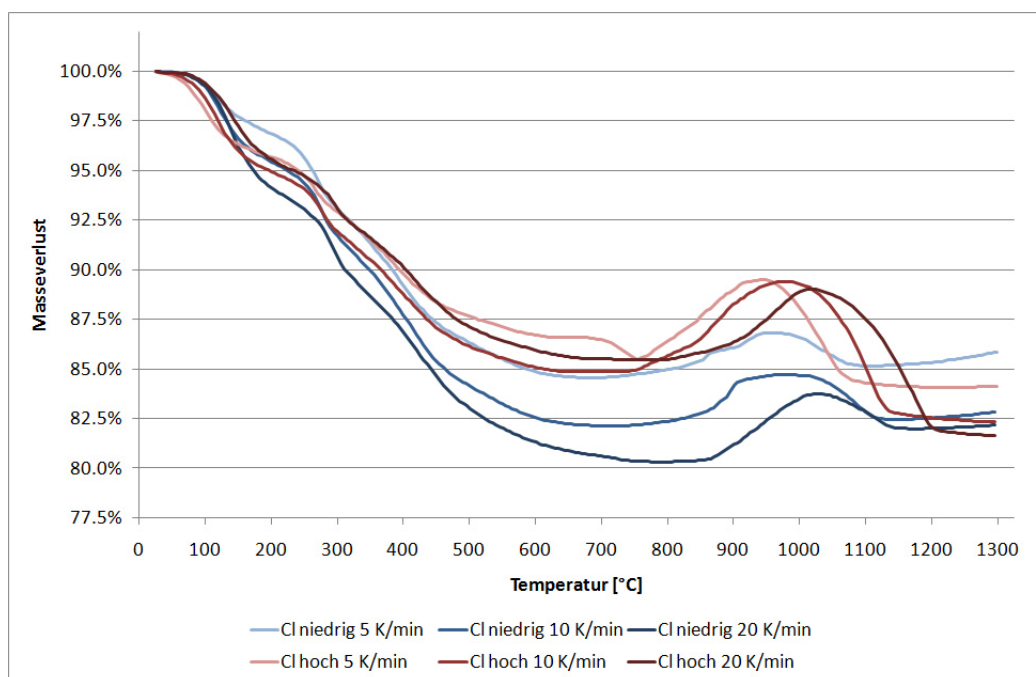


Abbildung 58: Masseverlust in der DSC bei verschiedenen Heizraten



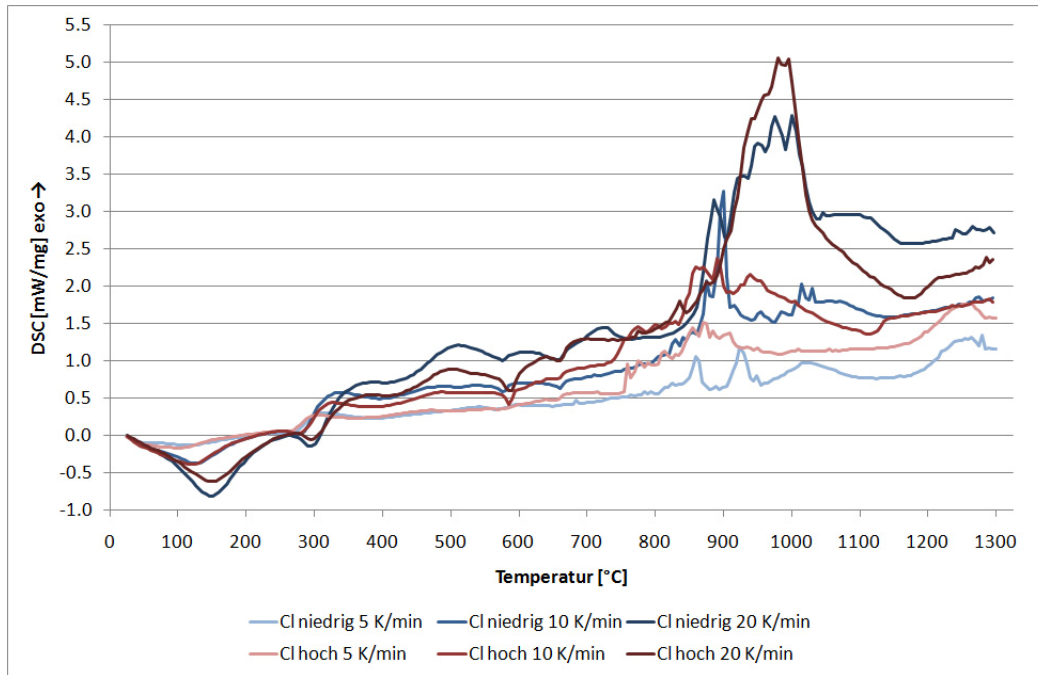


Abbildung 59: Wärmetönung in der DSC bei verschiedenen Heizraten

#### 4.3.5.2 Temperaturprofil einer technischen Behandlung

Um den Effekt der sprunghaften Temperaturzunahme in den im späteren Kapitel 4.5.2.2 beschriebenen Versuchen in der Wirbelschicht zu untersuchen, wurden zwei der dort eingestellten Temperaturprofile mittels TG/DSC nachgefahren. Diese sind in Abbildung 60 dargestellt und stimmen mit dem Verlauf in der Schüttung bei Behandlungstemperatur 800 sowie 1.000 °C überein.

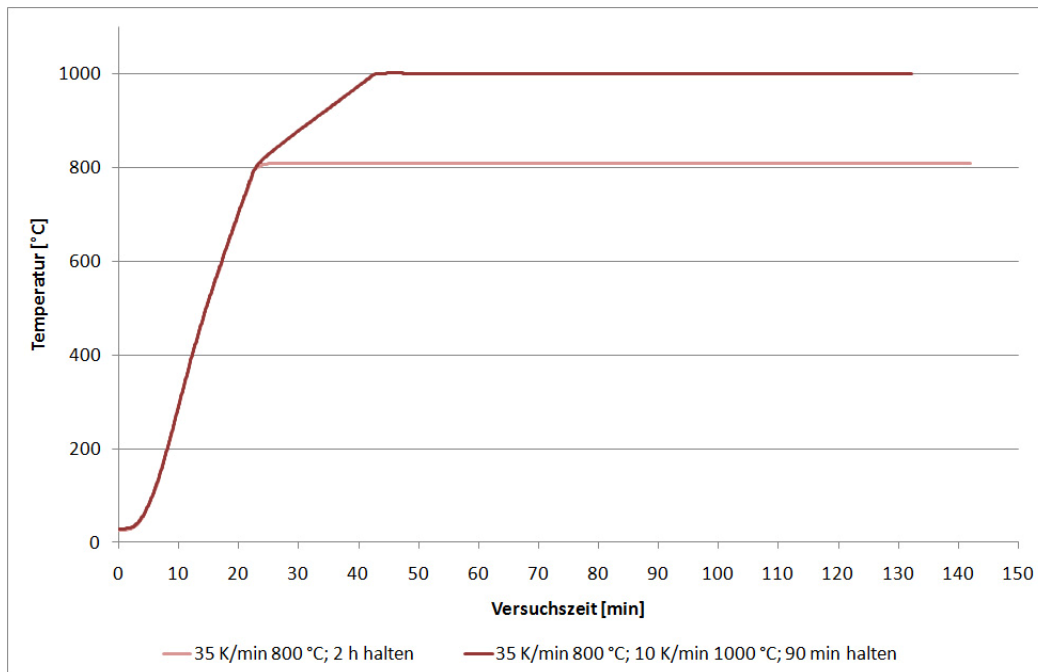


Abbildung 60: Temperaturkurven in der DSC bei den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C

Der in Abbildung 61 gezeigte Masseverlust entspricht den Werten im Falle einer linearen Erhitzung (Kapitel 4.3.5.1). Bis etwa 800 – 900 °C sinkt die Masse aufgrund der Verflüchtigung volatiler Bestandteile. Durch die Oxidation des Aluminiums wird die Probenmasse wieder entsprechend größer. Die stark exotherme Wärmetönung dieser Reaktion ist durch die DSC-Kurve in Abbildung 62 verdeutlicht. Bis 800 °C sollten sich die Kurven für die beiden Temperaturprofile decken. Trotzdem ist eine leichte Abweichung zu erkennen, was auf die Inhomogenität des Probenmaterials zurückzuführen ist. Die Position und relative Intensität der Peaks stimmt jedoch exakt überein. Bei weiterer Erhitzung auf 1.000 °C ist ein weiterer sehr deutlicher exothermer Ausschlag zu erkennen, welcher beim Halten der Temperatur auf 800 °C fehlt. Zusätzlich deutet der weitere Massenverlust um 2 % auf das Abdampfen eines Bestandteils (aller Wahrscheinlichkeit nach Zink, Verdampfungspunkt 906 °C) hin. Dieser (endotherme) Prozess überlagert den exothermen Peak in diesem Bereich. Zu erkennen ist des Weiteren der deutlich höhere Massenzuwachs aufgrund der Aluminiumoxidation, was auf eine wesentlich stärkere Reduktion des Gehalts an metallischem Aluminium schließen lässt. Das verzögerte Reagieren des Materials bei einer Behandlungstemperatur von 800 °C ist in der DSC nur als schwach exothermer Buckel bei 80 – 90 min Versuchszeit zu erkennen und steht in keinem Verhältnis zum Versuch. Grund dürfte die veränderte Reaktionskinetik sowie die nicht erfolgte Temperaturüberschreitung über die Behandlungstemperatur sein, welche eine Weiterreaktion erst ermöglicht (die DSC hält die Temperatur konstant und misst den Wärmefluss, während im Versuch keine Möglichkeit der Wärmeabfuhr besteht).

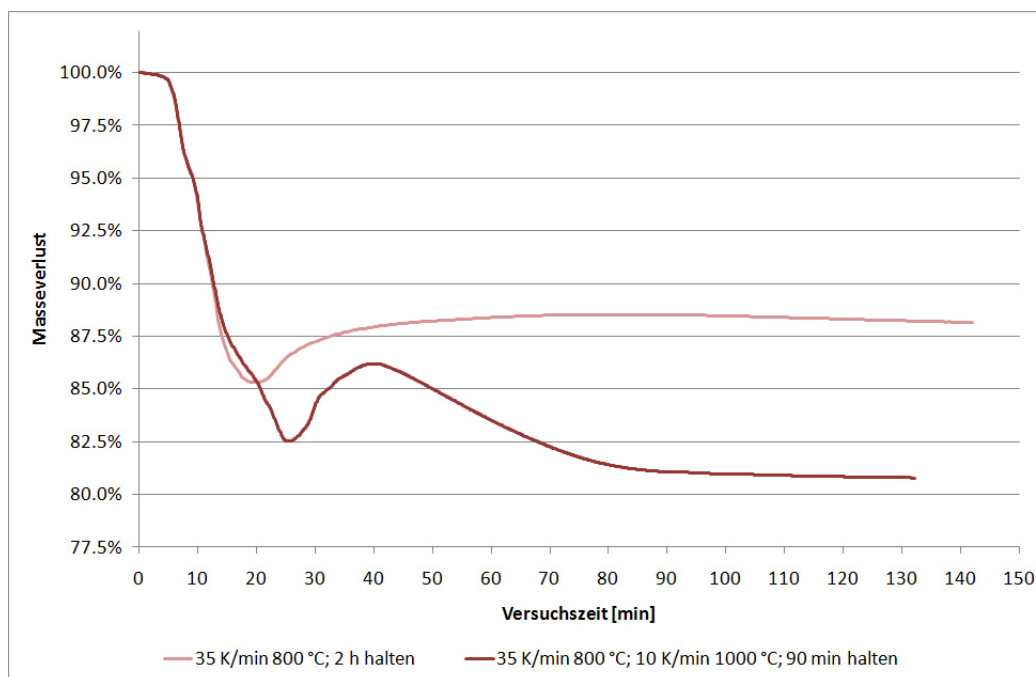


Abbildung 61: Masseverlust in der DSC den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C

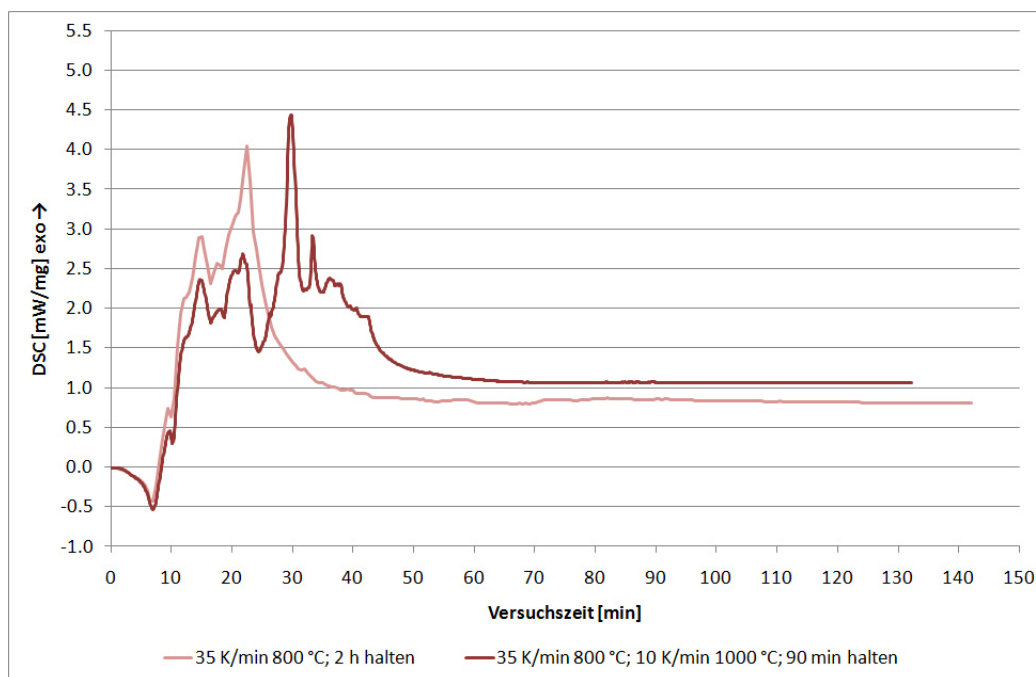


Abbildung 62: Wärmetönung in der DSC den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C

#### 4.4 Austrag der Problemstoffe und Gefahrenpotenzial

In diesem Abschnitt wird auf die möglichen Austragswege von Problemstoffen hingewiesen, um die Notwendigkeit einer Aufarbeitung zu unterstreichen. Des Weiteren sind Überlegungen hinsichtlich des Eintrags von Feuchtigkeit in den Aluminiumkrätzestaub notwendig. Wesentlicher Teil ist die Erarbeitung eines Modells, mit dem anhand der Konzentrationen im Material und der bisher gemessenen Austragsmengen die jährliche Belastung sowie ein Zeithorizont abgesteckt werden kann, in dem die Deponie einen Einfluss auf die Schutzgüter Mensch, Tier, Pflanze und Umwelt nimmt.

Zur Abschätzung der Zeit, in der von der Deponie ein Gefahrenpotenzial ausgeht, sind einerseits Fixpunkte notwendig und andererseits ist ein Modell auszuwählen, demgemäß ein Schadstoffabbau erfolgt. Fixpunkte sind durch aktuell zu messende Schadstofffrachten sowie Konzentrationen im Material gegeben. Die Auswahl eines Modells ist dem gegenüber schwierig und mit einer Unsicherheit behaftet. Ein linearer Austrag ist rechnerisch sehr einfach zu lösen und stellt das konservativste Modell (jenes mit dem schnellsten Schadstoffabbau) dar. Reaktionen, bei denen der Stofftransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, gehorchen meist einer Reaktionsordnung im Bereich von 1 (Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von der Konzentration nur eines Stoffes), also einer exponentiellen Veränderung der Konzentrationen. Dies kann im Fall des Austrags von Schadstoffen aus der Deponie durchaus der Fall sein, somit erscheint dieses Modell deutlich wahrscheinlicher als ein linearer Abbau. Zusätzlich wird der Schadstoffabbau mit einem

Modell gemäß einer Reaktion 2. Ordnung berechnet (Reaktionsgeschwindigkeit abhängig von den Konzentrationen zweier Stoffe).

Da die Deponie bereits seit mehr als 20 Jahren besteht und praktisch kein Unterschied der Schadstoffkonzentrationen zwischen Oberflächenschicht und tieferliegendem Material besteht, ist von einem langen Zeitraum der Beeinträchtigung der Schutzgüter auszugehen.

#### 4.4.1 Eintrag von Feuchtigkeit in die Deponie

Für die nachfolgend besprochenen Reaktionen, welche einen Schadstoffaustrag zur Folge haben, ist zum Teil Wasser als Reaktionspartner notwendig. Da kein dauerhafter Einstau des Aluminiumkrätzestaubes zu beobachten ist, der Schadstoffaustrag jedoch kontinuierlich erfolgt, sind Überlegungen hinsichtlich eines Feuchtigkeitsübertrags über die Gasphase notwendig.

Der Grundwasserstrom unter der Deponie steht im Gleichgewicht mit der darüber befindlichen Gasphase. Dieses Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zeichnet sich dadurch aus, dass die Stoffmenge, welche verdampft, gleich jener ist, die kondensiert und ist durch den Druck und die Temperatur eindeutig bestimmt. Das chemische Potenzial ist hier in beiden Phasen gleich. Der Druck, der sich im Gleichgewicht einstellt bzw. eingestellt wird, ist der Sättigungsdampfdruck. Über die Clausius-Clapeyron-Gleichung lässt sich eine Modellierung des Gleichgewichts darstellen [1], [88].

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Delta H_v}{\Delta V_v \cdot T} \quad (4.14)$$

Eine Ableitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung ist die Antoine-Gleichung, welche einen vereinfachten Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck im Fall reiner Flüssigkeiten beschreibt. Die heute gebräuchliche Form lautet [89]:

$$p = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (4.15)$$

Hierbei ist p der Sättigungsdampfdruck, T die Temperatur in °C und A, B, C sind stoffspezifische Parameter. Folgende Abbildung 63 zeigt den Dampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur. Für 4 °C ergibt sich nach der Antoine-Gleichung ein Sättigungsdampfdruck von etwa 0,008 bar.

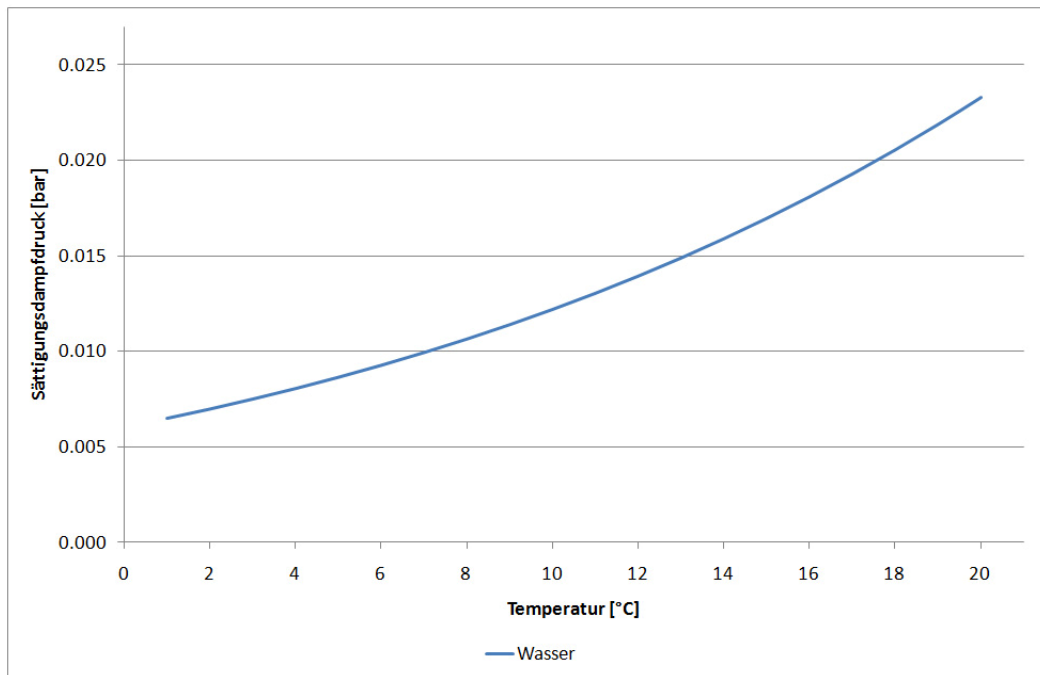


Abbildung 63: Sättigungsdampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [90]

Die an der Sohle gelagerten Sägespäne (und das Rejekt-Material) sollten als Abdichtung des darüber liegenden Aluminiumkrätzestaubes dienen. Diese Schicht wirkt jedoch entgegen der damaligen Intention vielmehr als Feuchtigkeitspuffer. Aufgrund der stark hygroskopischen Wirkung nehmen die Holzspäne die Feuchtigkeit der Luft auf und sorgen somit für eine ständige Abreicherung bzw. Trocknung. Aufgrund des oben beschriebenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts stellt sich in der Atmosphäre jedoch immer wieder der Sättigungsdampfdruck ein, da das Grundwasserreservoir einen praktisch unerschöpflichen Vorrat zur Nachlieferung von Feuchtigkeit in die Luft bis zum thermodynamischen Gleichgewicht hin darstellt. Dies bestätigen auch die Messungen der Bohrungen, wo in dieser Schicht große Mengen an Feuchtigkeit (30 – 40 %) sowie eine hohe Kontamination mit Ammoniak, Ammonium und Chlorid festgestellt wurde.

Für einen Übertrag von Feuchtigkeit vom Grundwasser in die Deponie ist somit nicht zwingend ein Einstau notwendig, die Nachlieferung erfolgt über die Gasphase und wird durch die hohe Porosität der Kiesschicht noch weiter begünstigt.

#### 4.4.2 Austrag von Problemstoffen in die Bodenluft

Die Analyse des Krätzestaubs zeigt eine große Menge an metallischem Aluminium, welches bei Anwesenheit von (Luft)Feuchtigkeit zu Wasserstoff und Aluminiumoxid reagiert. Stickstoff liegt im Material als Aluminiumnitrid vor und bildet mit Wasser Ammoniak. Die hohe Verdünnung mit der Umgebungsluft verhindert zwar die Gefahr der Knallgasexplosion, Ammoniak zählt jedoch zu den giftigen (T) und umweltgefährlichen (N) Substanzen. Der stechende Geruch des Gases tritt bereits bei

sehr geringen Konzentrationen auf und sollte bei entsprechender Witterung an der Deponie bemerkbar sein. Folgende Reaktionen beschreiben die Gasbildung [50]:



In der Aluminiummetallurgie verbindet sich auch ein Teil des metallischen Aluminiums mit vorhandenem Kohlenstoff (Organik, welche abgeschwelt wird oder gecrackte Kohlenwasserstoffe) und bildet das Carbid  $Al_4C_3$  [50]. Da die Analysenergebnisse des Krätzestaubes Kohlenstoffgehalte im Bereich von 2 – 3 % zeigen, ist die Voraussetzung für die Reaktion des Aluminiumcarbides mit Feuchtigkeit gegeben. Es setzt sich mit Feuchtigkeit gemäß folgender Gleichung 4.18 um und bildet Aluminiumhydroxid sowie Methan (hochentzündlich, F+), welches ein 20 – 30-mal höheres Treibhauspotenzial aufweist als  $CO_2$  [50]:



Der abgelagerte Krätzestaub kommt einerseits in den oberen Schichten aufgrund der technisch nicht einwandfreien Oberflächenabdichtung mit Feuchtigkeit in Kontakt und andererseits durch Feuchtigkeitsaufnahme an der Sohle bzw. über die Böschung der ehemaligen Kiesgrube. Das durch die abgelagerten Abfälle in der Deponie entstehende Gasgemisch ( $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ) emigriert je nach Untergrundverhältnissen in das Umfeld des Standortes. Ein Gasaustritt an der Deponie wäre somit theoretisch nur durch eine vollständige Abdichtung bzw. Abschottung vor äußeren Einflüssen (Niederschläge, Luftfeuchtigkeit, Bodenfeuchte, Grundwasser, etc.) zu erreichen.

Die Erstellung eines exponentiellen Modells scheitert hier am Fehlen aktueller Werte der Schadstoffaustragsmenge. Auf Basis eines linearen Abbaus des Materials über einen Zeitraum von 100 sowie 250 Jahren kann die jährliche Austragsmenge (bei der Annahme eines vollständigen Austrags in diesem Zeitraum) errechnet werden. Ein Teil des Stickstoffs wird auch über das Grundwasser ausgetragen. Es wird angenommen, dass ca. ein Fünftel des Ammoniaks über den Luft- bzw. Bodenluftpfad entweicht. Auf Basis der gemittelten Konzentrationen ergeben sich die in Tabelle 36 gezeigten Schadstoffmengen.

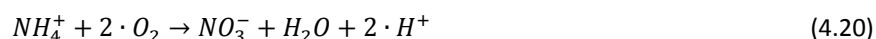
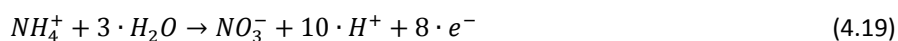
Tabelle 36: Schadstofffrachten in die Bodenluft bei linearem Abbau über 100 bzw. 250 Jahre

	Basis:		Bemerkung	
	100 a	250 a		
	Schadstoffpotenzial	jährl. Austrag	jährl. Austrag	
CH <sub>4</sub>	22.416 t	224,2 t	89,7 t	Gesamtpotenzial
H <sub>2</sub>	10.442 t	104,4 t	41,8 t	Gesamtpotenzial
NH <sub>3</sub>	1.224 t	12,2 t	4,9 t	20 % des Gesamtpotenzials

#### 4.4.3 Austrag von Problemstoffen in das Grundwasser

Die Oxidation von  $NH_4^+$  durch Bakterien („Nitrifikanten“) zu  $NO_3^-$  ist als Nitrifikation bekannt und in der Literatur eingehend beschrieben [91], [92], [93]. Dieser Prozess geschieht in Schritten von zwei

Stufen über die Bildung von Hydroxylamin  $\text{NH}_2\text{OH}$  und der hyposalpextrigen Säure  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  zum Nitrit (z.B. durch „Nitrosomas“) und anschließend zum Nitrat (z.B. durch „Nitrobacter“) [91]. Bakterien, welche das Ammonium direkt bis zum Nitrat oxidieren können, wurden bis jetzt noch nicht beobachtet [94]. Als Nebenprodukte können bis zu 10 %  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  entstehen. Die Voraussetzung für eine Nitrifikation ist die Anwesenheit von Aminen, Ammonium oder Nitrit sowie der geeigneten Bakterien. Ein gewisses Alter des Materials ist ebenso notwendig wie die Verfügbarkeit von ausreichend (organischem) Kohlenstoff und großen Mengen  $\text{O}_2$  als Elektronenakzeptor [94], [95]. Folgende Summenreaktionen sind in der Literatur angeführt [91], [92]:



Die wechselnd mit Wasser umspülte, poröse Schicht unter der Deponie sowie die organischen Materialien (Sägespäne und Rejekts) ermöglichen durchaus die Ausbildung von nitrit- und nitratbildenden Bakterien und stellen ideale Bedingungen für den Prozess dar (Biofilter). Ammoniak, welches sich aufgrund der Feuchtigkeit bildet, gelangt über den Gaspfad in die Organik bzw. in den Reaktionsbereich. Eine Verflüchtigung durch den wesentlich kompakteren Krätzestaub in die Atmosphäre ist unwahrscheinlich und würde nur in den oberen Schichten stattfinden. Im Vergleich zum Grundwasserzustrom liegt der Sauerstoffgehalt des Abstroms der Deponie signifikant niedriger. Diese Tatsache ist durch den Sauerstoffverbrauch der Bakterien ( $\text{O}_2$ -Zehrung) bei der Oxidation des Ammoniums zu erklären. Der stetig wechselnde Grundwasserpegel sorgt für eine regelmäßige Abfuhr der Reaktionsprodukte. Somit sind sämtliche Voraussetzungen der Nitrifikation gegeben.

Neben oxidischen und metallischen Anteilen beinhaltet der Krätzestaub auch lösliche Salze (hauptsächlich Natrium- und Kaliumchlorid bzw. -fluorid). Diese lassen sich bei Beaufschlagung mit Wasser sehr leicht aus dem Material auswaschen, wobei die Organik als Puffer für diese Salzlösung dient. Beim nächsten Einstau im Kiesbereich sowie aufgrund des hohen Feuchtigkeitsanteils gibt die Zwischenschicht die Lösung ab und kontaminiert das Grundwasser. Hierbei reichen bereits dünne Flüssigkeitsfilme aus, um einen Stofftransport zu realisieren. Der Transport der Chloride und Fluoride erfolgt ausschließlich über die Flüssigphase und gehorcht daher den Gesetzen der Diffusion (Fick'sches Gesetz).

Ähnlich wie die Salze lassen sich auch Schwermetalle aus dem Reststoff eluieren. Obwohl die Menge und Geschwindigkeit dieses Laugungsprozesses deutlich geringer ausfallen, ist bei einer Erhöhung des Grundwasserpegels mit einem deutlichen Austrag der Schwermetalle in das Grundwasser zu rechnen.

Für die Salzfrachten sowie Nitrit, Nitrat und Ammonium liegen Werte für den jährlichen Austrag aus der Deponie vor. Somit ist sowohl eine lineare Berechnung auf Basis des tatsächlichen Austrags, aber auch eine Modellierung gemäß höheren Reaktionsordnungen möglich.

Tabelle 37 zeigt das Ergebnis eines linearen Abbaus. Nach diesem Modell ist ein nahezu vollständiger Stickstoffabbau nach 100 Jahren zu erwarten. Die Salzfrachten sind nach diesem Zeitraum erst zu etwa 50 % reduziert worden. Bei Annahme des (deutlich wahrscheinlicherem) exponentiellen Schadstoffabbaus (Tabelle 38) sind auch nach 250 Jahren noch mehr als ein Viertel der Salzmenge im Material vorhanden, der Stickstoff ist zu mehr als 90 % abgebaut. Das Modell gemäß Reaktionsordnung 2 (Tabelle 39) zeigt einen noch langsameren Schadstoffabbau. Nach 100 Jahren sind erst ein Drittel der Salze und 50 % des Stickstoffs in die Umwelt bzw. das Grundwasser gelangt. Selbst nach 250 Jahren weist die Deponie noch etwa die Hälfte des Schadstoffpotenzials auf, bezogen auf den heutigen Zustand. Zur Verdeutlichung des Einflusses der Modellauswahl auf den Verlauf des Schadstoffabbaus ist dieser in Abbildung 64 am Beispiel des Chlors dargestellt.

Tabelle 37: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei linearem Abbau über 100/250 Jahre

	Basis:		100 a		250 a		Bemerkung
	Schadstoffpotenzial		ges. Austrag	Abbau auf	ges. Austrag	Abbau auf	
Na	6.249 t		3.700 t	41 %	6.249 t	0 %	Gesamtpotenzial
K	11.866 t		4.500 t	62 %	11.250 t	5 %	Gesamtpotenzial
Cl	21.039 t		10.700 t	49 %	21.039 t	0 %	Gesamtpotenzial
NO <sub>2</sub>	3.699 t*		81 t	2 %	83 t	0 %	80 % des Gesamtpotenzials
NO <sub>3</sub>	3.699 t*		2.962 t	2 %	3.029 t	0 %	80 % des Gesamtpotenzials
NH <sub>4</sub>	3.699 t*		1.616 t	2 %	1.652 t	0 %	80 % des Gesamtpotenzials

\* 80 % der Gesamtmenge an Stickstoff in der Deponie

Tabelle 38: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei exponentiellem Abbau über 100/250 Jahre

	Basis:		100 a		250 a		Bemerkung
	Schadstoffpotenzial		ges. Austrag	Abbau auf	ges. Austrag	Abbau auf	
Na	6.249 t		2.798 t	55 %	4.833 t	23 %	Gesamtpotenzial
K	11.866 t		3.751 t	68 %	7.276 t	39 %	Gesamtpotenzial
Cl	21.039 t		8.404 t	60 %	15.158 t	28 %	Gesamtpotenzial
NO <sub>2</sub>	3.699 t*		52 t	37 %	76 t	8 %	80 % des Gesamtpotenzials
NO <sub>3</sub>	3.699 t*		1.920 t	37 %	2.784 t	8 %	80 % des Gesamtpotenzials
NH <sub>4</sub>	3.699 t*		1.047 t	37 %	1.518 t	8 %	80 % des Gesamtpotenzials

\* 80 % der Gesamtmenge an Stickstoff in der Deponie

Tabelle 39: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei hyperbolischem Abbau über 100/250 Jahre

	Basis:		100 a		250 a		Bemerkung
	Schadstoffpotenzial		ges. Austrag	Abbau auf	ges. Austrag	Abbau auf	
Na	6.249 t		2.333 t	63 %	3.738 t	40 %	Gesamtpotenzial
K	11.866 t		3.272 t	72 %	5.786 t	51 %	Gesamtpotenzial
Cl	21.039 t		7.117 t	66 %	11.803 t	44 %	Gesamtpotenzial
NO <sub>2</sub>	3.699 t*		42 t	50 %	59 t	28 %	80 % des Gesamtpotenzials
NO <sub>3</sub>	3.699 t*		1.522 t	50 %	2.170 t	28 %	80 % des Gesamtpotenzials
NH <sub>4</sub>	3.699 t*		1.224 t	50 %	1.184 t	28 %	80 % des Gesamtpotenzials

\* 80 % der Gesamtmenge an Stickstoff in der Deponie



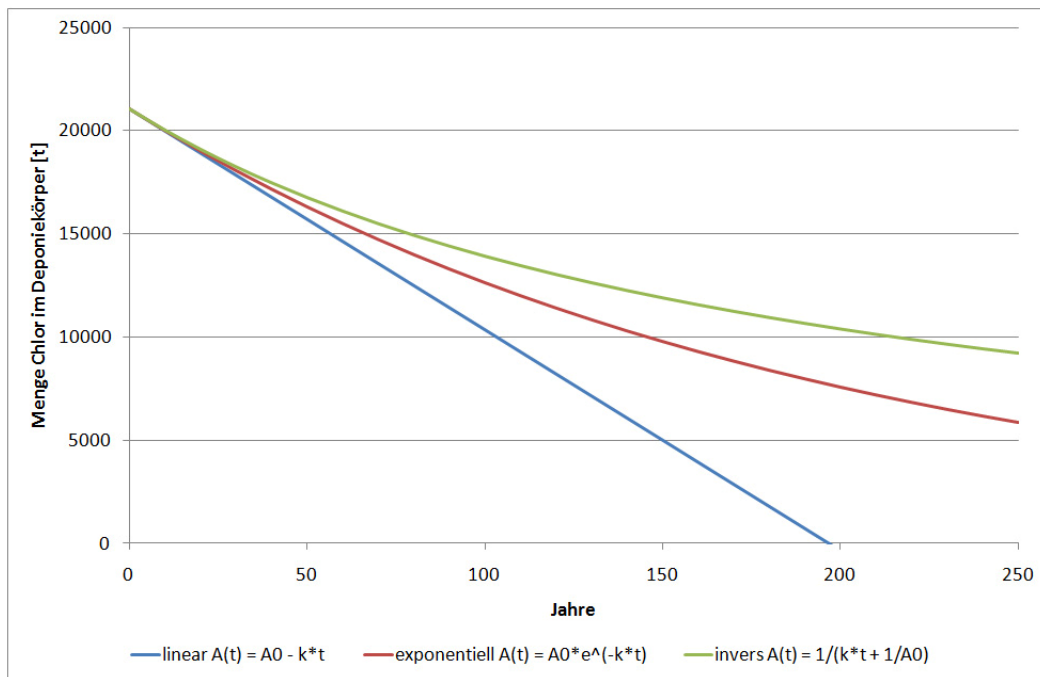


Abbildung 64: Vergleich der Modelle am Beispiel Chlormenge in der Deponie

#### 4.4.4 Zusammenfassung

An der Oberfläche verlassen (speziell bei feuchter Witterung) Methan, Ammoniak und Wasserstoff die Deponie. Eine Messung der tatsächlich entstehenden Gasmenge erweist sich als unmöglich, daher wird ein linearer Abbau über einen Zeitraum von 100 bzw. 250 Jahren angenommen. Im ersten Fall ist von einer jährlichen Belastungsmenge von 224 t  $\text{CH}_4$ , 12 t  $\text{NH}_3$  und 102 t  $\text{H}_2$  auszugehen.

Über den Grundwasserpfad verlassen Nitrit, Nitrat, Ammonium sowie Salze die Deponie. Da die jährliche, über das Grundwasser austretende Schadstoffmenge bekannt ist, kann die Dauer des Schadstoffaustrags auf Basis unterschiedlicher Modelle abgeschätzt werden. Auf dieser Grundlage ist eine Belastung des Grundwassers für einen Zeitraum von 100 Jahren gewiss (lineares Modell). Im Fall eines (weit wahrscheinlicheren) exponentiellen Schadstoffabbaus, erhöht sich der Behandlungszeitraum deutlich.

#### 4.5 Behandlungsverfahren

Ziel des Behandlungsschritts ist die Senkung der Problemstoffgehalte, um eine Verwertung der Stäube in der Zementindustrie zu ermöglichen oder das Material in eine deponierbare Form überzuführen. Somit ist eine Senkung der Halogengehalte (Cl und F) und des Anteils an metallischem Aluminium notwendig, sowie eine Inertisierung der Schwermetalle. Entscheidend ist auch die Verringerung von Aluminiumnitrid (Bildung von Ammoniak) und der Alkalien (Na und K) im Rückstand. Als vielversprechende Lösungsansätze wurden eine hydrometallurgische sowie eine

thermische Behandlung erachtet. Im industriellen Maßstab ist eventuell auch eine Kombination der beiden Verfahren anzudenken.

#### 4.5.1 Laugung

Durch eine Laugung unter neutralen oder basischen Bedingungen ist in erster Linie eine Entfernung der im Reststoff vorhandenen Salze möglich. Somit reduziert sich der Chlorgehalt (aber auch Fluor), welcher den Einsatz in der Zementindustrie aufgrund der dadurch verursachten Zementkorrosion verhindert. Auch die Auslaugung der Alkalien und Reduktion des Ammoniakgehalts ist für die angedachten Verwertungswege essentiell. Der Einfluss auf die Gehalte an Schwermetallen wie Kupfer, Blei, Chrom, Zink, etc. dürfte nur gering sein, was im Falle des Einsatzes in der Zementindustrie ein „Verdünnen“ mit hochwertigeren Rohstoffen notwendig macht. Ebenso wird keine Verringerung des Kohlenstoffs erwartet.

Die hydrometallurgische Raffination erfolgte in Bechergläsern auf temperaturgeregelten Heizplatten, wobei ein Rührknochen für eine ausreichende Homogenisierung des Lauge-Feststoffgemischs sorgte. Für jeweils 100 g Krätzestaub ermöglichen 500 ml destilliertes Wasser bzw. mit NaOH auf eine Basizität von 10,5 eingestellte Lauge ein ausreichendes Aufnahmevermögen der Verunreinigungen. Abbildung 65 zeigt den Versuchsaufbau im Labormaßstab.



Abbildung 65: Versuchsaufbau zur hydrometallurgischen Raffination des Aluminiumkrätzestaubes

30 bzw. 60 min Laugungszeit bei Versuchstemperatur (Raumtemperatur sowie 45, 60 und 75 °C) sollte eine wesentliche Verringerung des Salzgehaltes sicherstellen. Anschließend konnte der Feststoff mittels Vakuumfilter von der Lauge getrennt und 24 h lang bei 105 °C getrocknet werden. Die Behandlung von drei verschiedenen Proben bei zwei Laugungszeiten sowie einer Laugung unter neutralen und basischen Bedingungen resultiert in einer Gesamtzahl von zwölf Einzelversuchen. Tabelle 40 gibt eine Übersicht von den durchgeführten Laugungsversuche bzw. analysierten Proben.

Tabelle 40: Übersicht von den Proben der hydrometallurgischen Raffination

Probennummer	Bezeichnung	Parameter
L1	Feucht	60 °C, 30 min, neutral
L2	Feucht	60 °C, 90 min, neutral
L3	Feucht	60 °C, 30 min, pH 10,5
L4	Feucht	60 °C, 90 min, pH 10,5
L5	Cl niedrig	60 °C, 30 min, neutral
L6	Cl niedrig	60 °C, 90 min, neutral
L7	Cl niedrig	60 °C, 30 min, pH 10,5
L8	Cl niedrig	60 °C, 90 min, pH 10,5
L9	Cl hoch	60 °C, 90 min, neutral
L10	Cl hoch	60 °C, 90 min, neutral
L11	Cl hoch	60 °C, 30 min, pH 10,5
L12	Cl hoch	60 °C, 90 min, pH 10,5
L13	Cl hoch	25 °C, 60 min, pH 10,5
L14	Cl hoch	45 °C, 60 min, pH 10,5
L15	Cl hoch	60 °C, 60 min, pH 10,5
L16	Cl hoch	75 °C, 60 min, pH 10,5

#### 4.5.2 Thermische Behandlung

Eine thermische Behandlung unter oxidierender Atmosphäre hat das Ziel, flüchtige Bestandteile aus dem Reststoff zu entfernen und metallische Anteile zu oxidieren. Somit ist, abhängig von der Temperatur, eine mehr oder weniger starke Reduktion des Kohlenstoff-, Chlor-, Natrium-, Kalium-, Blei- und Zinkgehalts sowie eine (teilweise) Oxidation von metallischem Aluminium zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreichbar. Das entstehende Material sollte in seinen Problemstoffgehalten soweit reduziert sein, dass eine problemlose Verwertung in der Baustoffindustrie oder eine Deponierung möglich ist.

Als Behandlungsaggregat verspricht ein Drehrohr die notwendige Durchmischung des Krätzestaubes, verbunden mit einer einfachen Chargier- und Begasbarkeit. Alternativ dazu kann eine Wirbelschicht aufgrund der besseren Durchmischung des Krätzestaubes mit der Gasphase eine wesentlich geringere Behandlungszeit bewirken. An die Steuerung des Prozesses werden in diesem Fall jedoch deutlich höhere Anforderungen gestellt. Obwohl im Rahmen der Untersuchungen ein Hauptaugenmerk auf den Drehrohrofen gelegt wurde, erfolgten auch in der Wirbelschicht vier Versuche mit unterschiedlichen Temperaturen.

#### 4.5.2.1 Drehrohrofen

Auch für die hier durchgeführten Untersuchungen stand der bereits in Abschnitt 3.4.1.1 beschriebene Drehrohrofen mit fixierter Porzellandose zur Verfügung. Als Ausgangsmaterialien wurden wiederum die Proben „Feucht“, „Chlor niedrig“ und „Chlor hoch“ gewählt. Die Behandlungstemperaturen waren mit 540, 740, 1.000 und 1.200 °C festgelegt. Obwohl bei Temperaturen unter 1.000 °C nicht mit einer vollständigen Entfernung der Problemstoffe zu rechnen ist, könnte eine Behandlung von weniger verunreinigten Stäuben bei niedrigeren Temperaturen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens begünstigen. Die Versuchsdauer war mit 12 h festgelegt, wobei die Probenahme jeweils 90 Minuten nach Erreichen der Behandlungstemperatur sowie nach Ende und Abkühlung des Drehrohrohrs erfolgte. Die genauere Beprobung des Versuchs „Cl hoch, 1.000 °C“ sollte Aussagen hinsichtlich der Reaktionskinetik ermöglichen. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Untersuchungen im Drehrohrofen gibt Tabelle 41.

Tabelle 41: Übersicht von den Proben der thermischen Raffination im Drehrohrofen

Probennummer	Bezeichnung	Parameter
T1	Feucht	540 °C, 90 min
T2	Feucht	540 °C, 12 h
T3	Feucht	740 °C, 90 min
T4	Feucht	740 °C, 12 h
T5	Feucht	1.000 °C, 90 min
T6	Feucht	1.000 °C, 12 h
T7	Feucht	1.200 °C, 90 min
T8	Feucht	1.200 °C, 12 h
T9	Cl niedrig	540 °C, 90 min
T10	Cl niedrig	540 °C, 12 h
T11	Cl niedrig	740 °C, 90 min
T12	Cl niedrig	740 °C, 12 h
T13	Cl niedrig	1.000 °C, 90 min
T14	Cl niedrig	1.000 °C, 12 h
T15	Cl niedrig	1.200 °C, 90 min
T16	Cl niedrig	1.200 °C, 12 h
T17	Cl hoch	540 °C, 90 min
T18	Cl hoch	540 °C, 12 h
T19	Cl hoch	740 °C, 90 min
T20	Cl hoch	740 °C, 12 h
T21	Cl hoch	Erreichen von 800 °C
T22	Cl hoch	Erreichen von 1.000 °C
T23	Cl hoch	1.000 °C, 45 min
T24	Cl hoch	1.000 °C, 90 min
T25	Cl hoch	1.000 °C, 135 min
T26	Cl hoch	1.000 °C, 12 h
T27	Cl hoch	1.200 °C, 90 min
T28	Cl hoch	1.200 °C, 12 h

#### 4.5.2.2 Wirbelschichtreaktor

Als Alternative zum Drehrohrföfen wurden weitere vier Einzelversuche in einer stationären Wirbelschicht durchgeführt. Das Aggregat mit einem Innendurchmesser von 94 mm wird von einem Halbschalenofen beheizt und verarbeitet im chargenweisen Betrieb etwa 800 g je Durchlauf. Je nach Strömungsgeschwindigkeit liegt der Staubaustrag im unteren Prozentbereich. Für die Versuche wurde die Luftmenge auf 6 l/min fixiert (siehe Abbildung 66).



Abbildung 66: Stationäre Wirbelschicht für die thermische Behandlung des Krätzestaubes

Zur Bestimmung des Wirbelpunktes war vor dem eigentlichen Betrieb ein Versuch im Plexiglas-Modell bei Raumtemperatur notwendig. Bereits hier zeigte sich, dass sich aufgrund der inhomogenen Korngrößenverteilung des Materials keine stabile Wirbelschicht aufbaut. Stattdessen ist mit der Ausbildung von Kanälen zu rechnen, wodurch das Reaktionsgas durch die Chargierung strömt.

Die mittleren strömungsmechanischen Daten einer Wirbelschicht lassen sich aus den dimensionslosen Kennzahlen  $Re$  (Reynolds-Zahl = Trägheitskraft/innere Reibungskraft) und  $Fr$  (Froude-Zahl = Trägheitskraft/innere Reibungskraft) bestimmen. Aus der Kombination der Kennzahlen kann das Verhalten in Flüssigkeits/Feststoff-Systemen sowie drucklosen Gas/Feststoff-

Systemen bei fixierten Dichteverhältnissen (Fluid  $\rho_f$ , Feststoff  $\rho_s$ ) in einem einzelnen (Reh-)Diagramm dargestellt werden (siehe Abbildung 67;  $\varepsilon$ : Bettporosität, Verhältnis von Zwischenkornvolumen zu Gesamtvolumen). Für die praktische Auslegung einer Wirbelschicht stehen zwei weitere Kennzahlen zur Verfügung. Die Archimedes-Zahl ( $Ar$ ) beschreibt den dimensionslosen Partikeldurchmesser  $d$ , während  $\Omega$  die dimensionslose Leerrohrgeschwindigkeit  $u$  repräsentiert. Folgende beiden Gleichungen zeigen diese Zusammenhänge ( $\eta$ : dynamische Viskosität) [95]:

$$Ar \equiv \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot \rho_f \cdot d^3}{\eta^2} = \frac{Re^2}{Fr \cdot \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f}} \quad (4.21)$$

$$\Omega \equiv \frac{\rho_f^2 \cdot u^3}{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot \eta} = Re \cdot Fr \cdot \frac{\rho_f}{\rho_s - \rho_f} \quad (4.22)$$

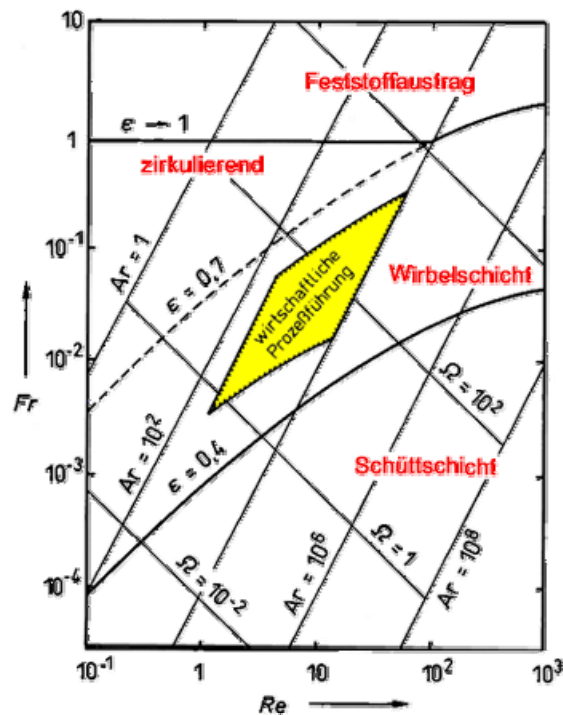


Abbildung 67: Zustandsdiagramm einer Wirbelschicht nach Reh [96]

Neben grundlegenden Verhalten auf Basis der dimensionslosen Kennzahlen lässt sich über die Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Fluid und dem mittleren Partikeldurchmesser zwischen vier verschiedenen Schüttguttypen unterscheiden. Gruppe C beschreibt die Ausbildung einzelner Kanäle im Feststoff durch die das Gas strömt, wie dies bei den Versuchen beobachtet wurde. Der Einsatz mechanischer Rührer führt in diesem Fall zu einer erzwungenen, mehr oder weniger schlechten Fluidisation [95].

Da sich die Prozessführung von Wirbelschichtreaktoren als wesentlich schwieriger als jene von Drehrohren erweist, wurde die Temperatur des Prozesses von 700 – 1.000 °C in Schritten von 100 °C variiert und an drei Punkten überwacht sowie aufgezeichnet. Wiederum sind die vier Einzelversuche in folgender Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Übersicht von den Proben der thermischen Raffination im Wirbelschichtreaktor

Probennummer	Bezeichnung	Parameter
W1	Cl hoch	700 °C, 75 min
W2	Cl hoch	800 °C, 60 min
W3	Cl hoch	900 °C, 60 min
W4	Cl hoch	1.000 °C, 60 min

Abbildung 68 und Abbildung 69 zeigen die Aufzeichnung der Versuche bei 800 und 1.000 °C. Die restlichen Diagramme sind dem Anhang (Abbildung 108 bis Abbildung 111) zu entnehmen. Bemerkenswert ist der sprungartige Temperaturanstieg direkt in der Schüttung bei allen Versuchen. Je nach Prozesstemperatur ist dieser nach unterschiedlichen Zeiten verschieden stark ausgeprägt. Während bei 1.000 °C praktisch sofort nach Erhitzung auf Solltemperatur ein Anstieg auf 1.270 °C erfolgt, erreicht die Schüttung bei der Behandlung bei niedrigeren Temperaturen ein Maximum von deutlich über 1.400 °C, allerdings erst nach einer gewissen Dauer. Eine genaue Bestimmung ist aufgrund des Ausfalls des Thermoelements bei 1.360 °C nicht möglich. Der starke Temperaturanstieg ist durch die exotherme Verbrennung des metallischen Aluminiums zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu erklären. Die Verzögerung der Reaktion könnte durch eine notwendige, temperatur- und zeitabhängige Modifikationsänderung der Passivschicht des Aluminiums zu erklären sein, welche bei niedrigeren Temperaturen zwar langsamer erfolgt, anschließend jedoch einen umso heftigeren Reaktionsablauf bewirkt. Der Effekt sollte zwar eine deutliche Verbesserung der Raffinationswirkung erzielen, verschlechtert jedoch auf jeden Fall die Standzeit des Wirbelschichtreaktors.

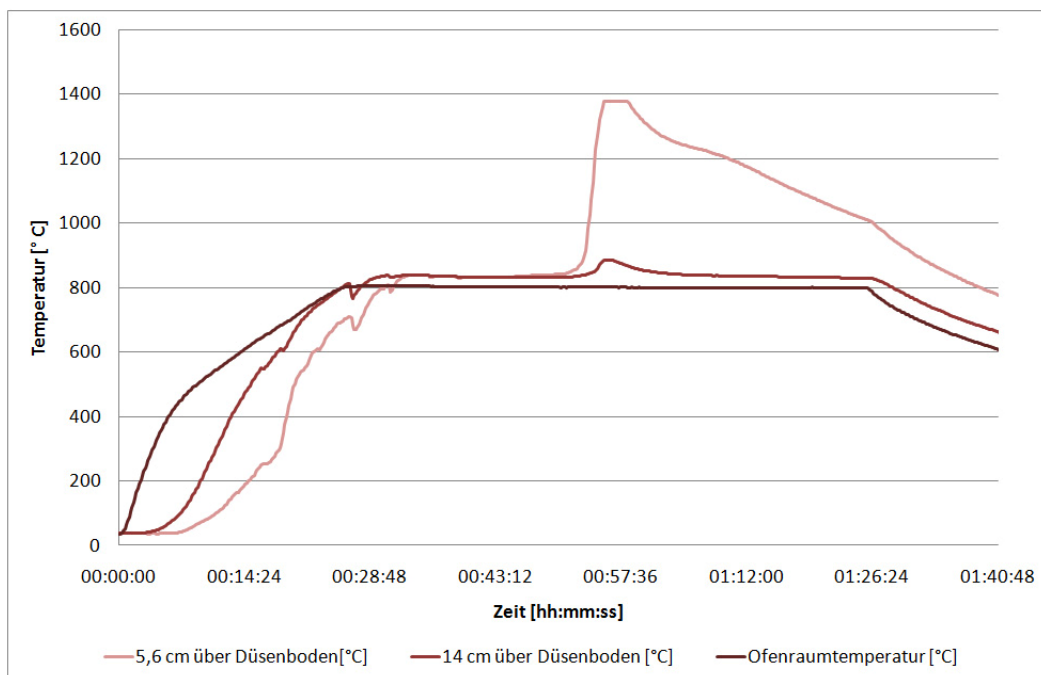


Abbildung 68: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 800 °C

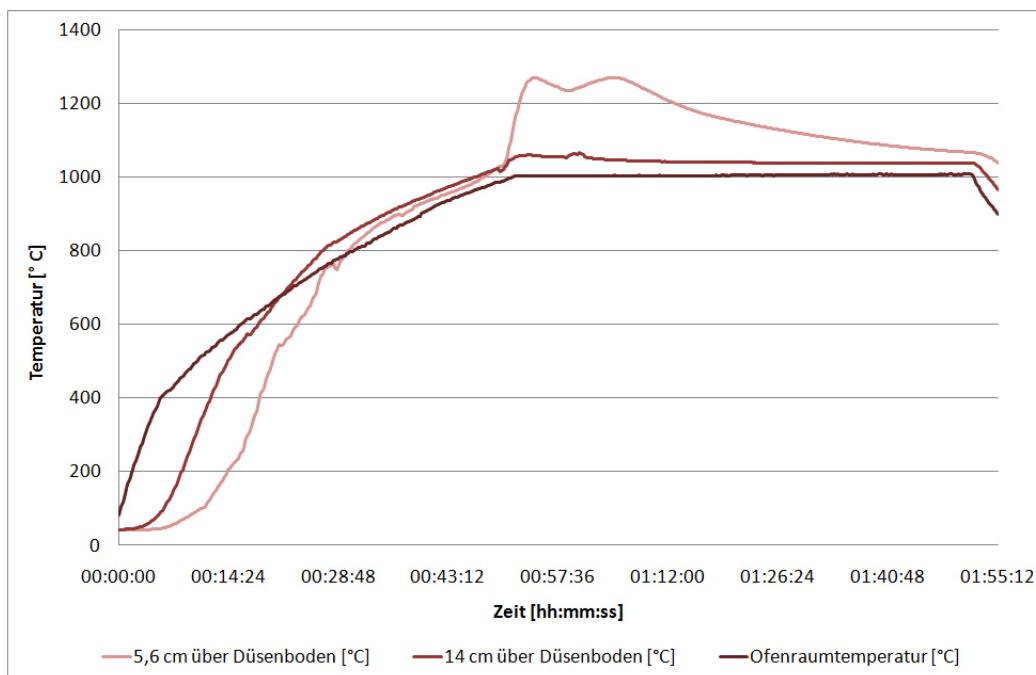


Abbildung 69: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 1.000 °C

### 4.5.3 Ergebnisse

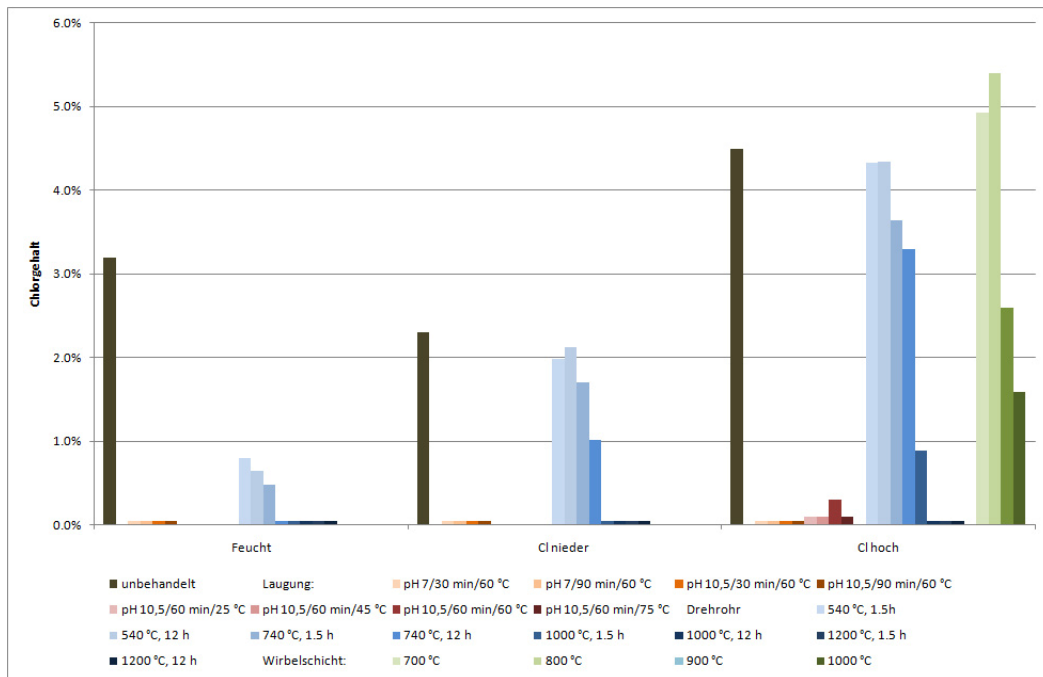
Nachfolgend sind die Ergebnisse der Behandlung des Aluminiumkrätzestaubes zusammengefasst, wobei vor allem auf die Problemstoffe in Hinblick auf die Weiterverwertung eingegangen wird. Eine komplette Zusammenstellung der Analyseergebnisse ist dem Anhang (Tabelle 65 bis Tabelle 71) zu entnehmen. Der letzte Abschnitt des Kapitels soll den Erfolg der Behandlungsverfahren bewerten, sowie eine Empfehlung hinsichtlich der (technisch) aussichtsreichsten Lösungsvariante geben.

#### 4.5.3.1 Auswertung der Behandlungsversuche

Aus den Analysen der durchgeführten Untersuchungen (hydrometallurgische und thermische Behandlung im Drehrohr sowie in der Wirbelschicht) lassen sich folgende Schlüsse hinsichtlich der Problemstoffe ziehen.

- Chlor (Abbildung 70): Sowohl durch eine hydrometallurgische als auch thermische Behandlung im Drehrohr lässt sich der Gehalt an Chlor unabhängig des Ausgangsmaterials bei ausreichender Behandlungsdauer (hydrometallurgisch: 30 min, thermisch: > 90 min) auf unter 0,1 % senken. Im zweiten Fall ist jedoch eine minimale Temperatur von 1.000 °C notwendig, um in realistischen Zeiten (90 min) eine entsprechende Verflüchtigung zu gewährleisten. In der Wirbelschicht reicht die Zeit nicht aus, um den Gehalt im Rückstand auf ähnliche Werte zu reduzieren. Die Chlorverflüchtigung ist ein zeitabhängiger Prozess, der durch die gute Gas-Feststoffdurchmischung der Wirbelschicht nur unwesentlich zu beeinflussen ist.

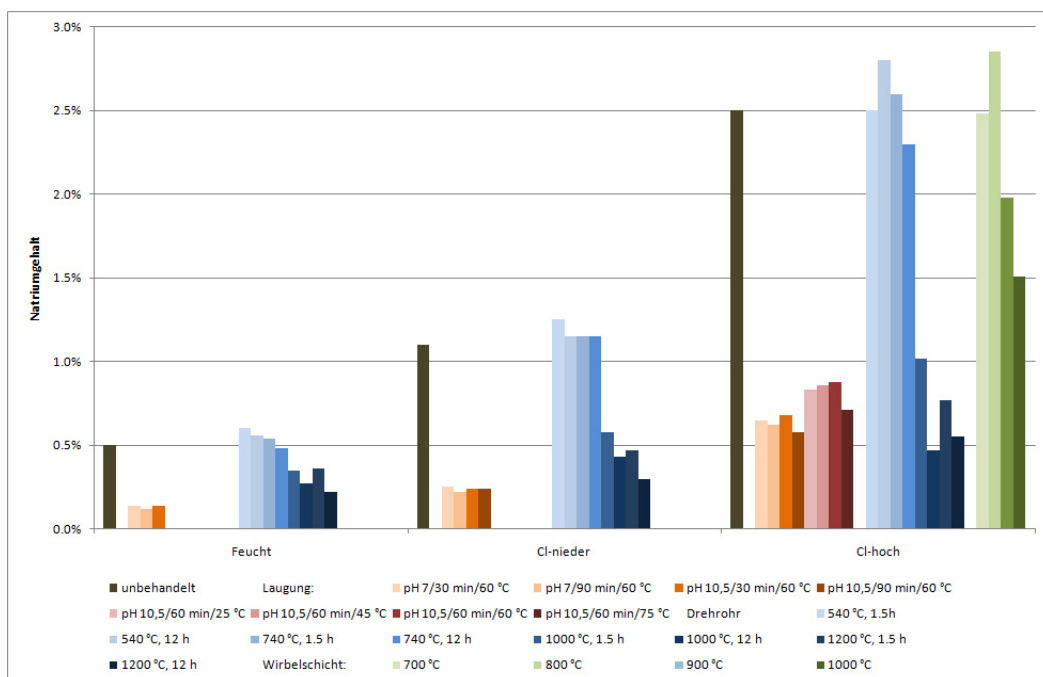




Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

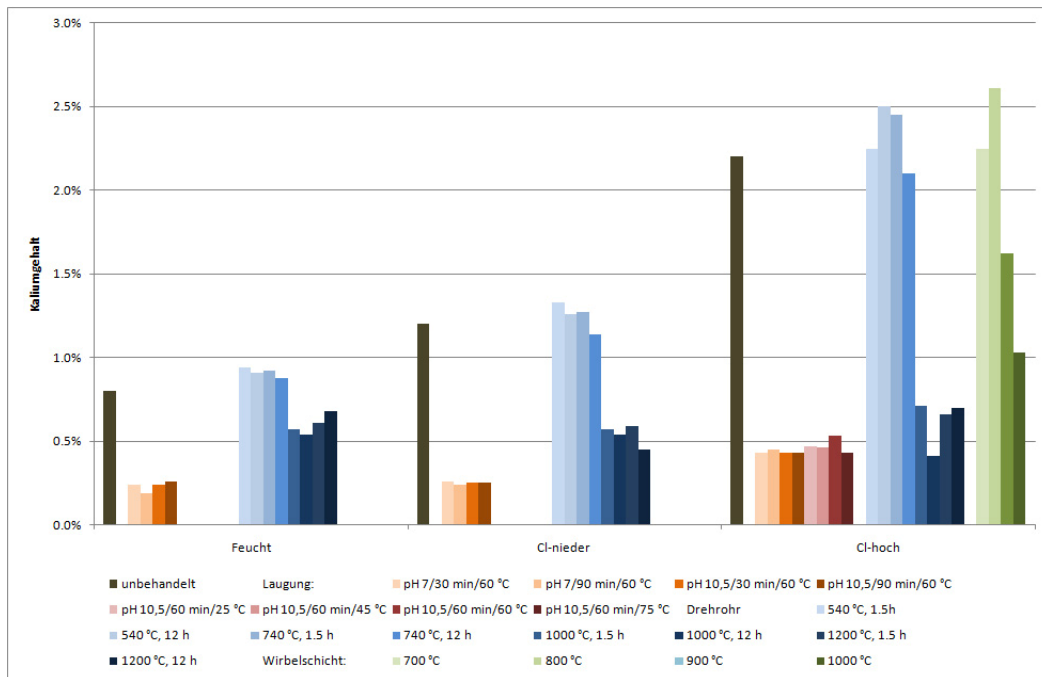
Abbildung 70: Zusammenfassung der Chlorgehalte im Krätzestaub

- Alkalimetalle (Abbildung 71 und Abbildung 72): Unabhängig von den Anfangsgehalten ist eine Entfernung der Alkalimetalle bis zu Werten von je knapp einem halben Prozentpunkt möglich, wobei tendenziell die Laugung zu einem besseren Ergebnis führt. Auch hier muss die thermische Behandlung bei mindestens 1.000 °C erfolgen, die Behandlung in der Wirbelschicht zeigt wiederum eine schwächere Verflüchtigung als jene im Drehrohr.



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

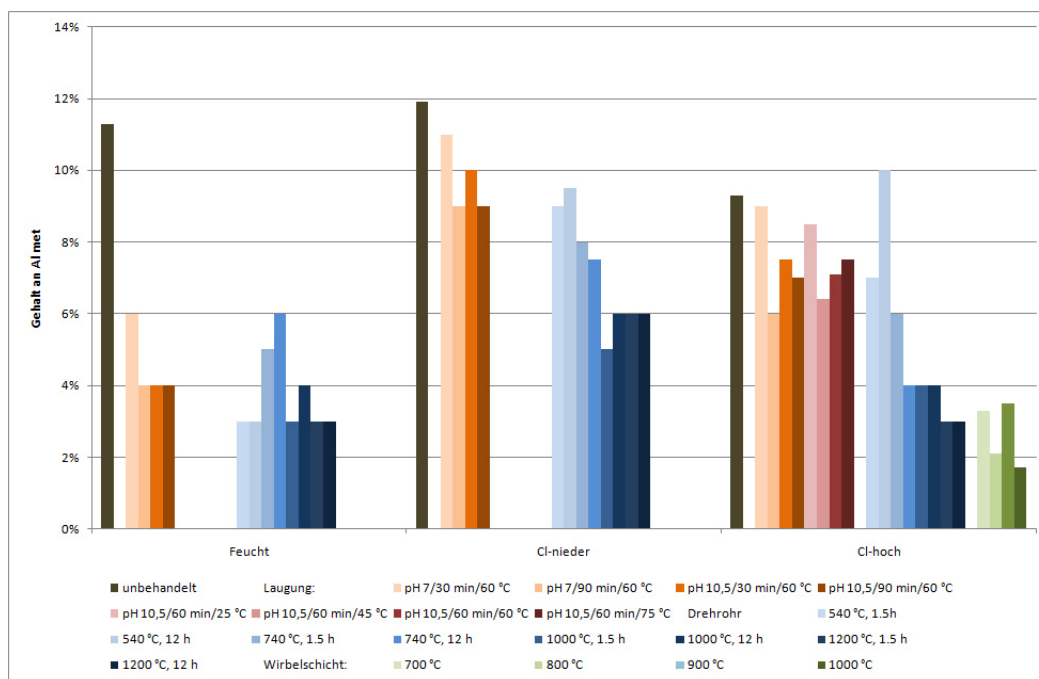
Abbildung 71: Zusammenfassung der Natriumgehalte im Krätzestaub



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

Abbildung 72: Zusammenfassung der Kaliumgehalte im Krätzestaub

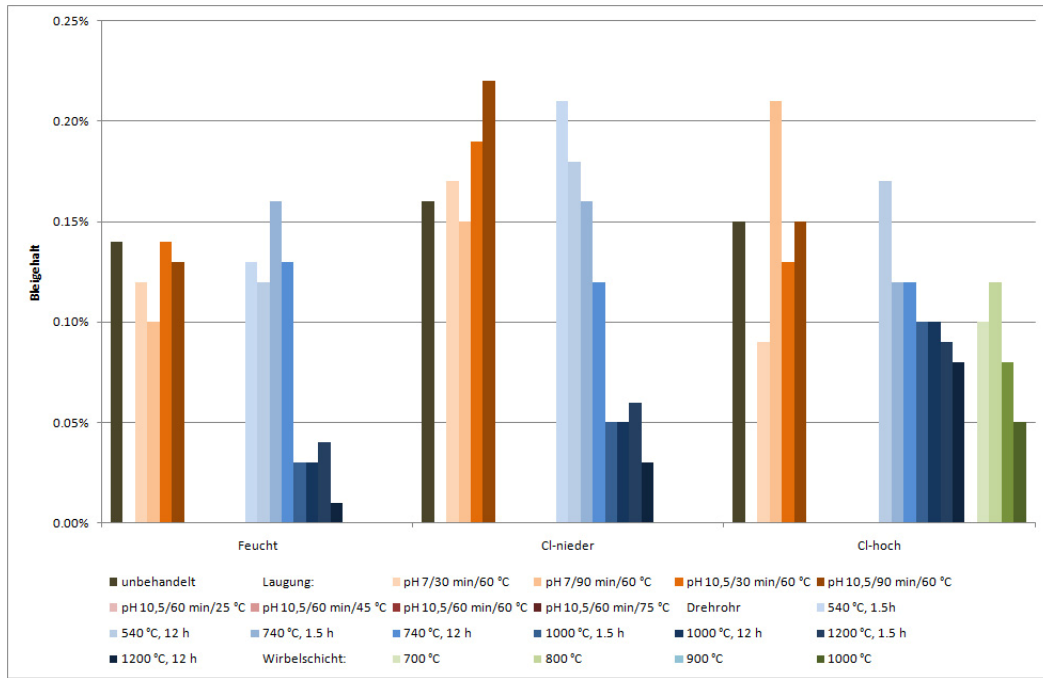
- Aluminium metallisch (Abbildung 73): Der Anteil an metallischem Aluminium kann auf etwa die Hälfte bis ein Drittel reduziert werden. Dies ist auf die relativ rasche Bildung dichter  $Al_2O_3$ -Schichten zurückzuführen, welche den Rest des metallischen Aluminiums umschließen. Unabhängig vom Verfahren und der Parameter lässt sich der feuchte Krätzestaub besser behandeln. Begründung hierfür wäre eine geringere Korngröße der metallischen Fraktion in diesem Reststoff. Zur Bestätigung müsste jedoch eine entsprechende Untersuchung erfolgen. Die erreichbaren Endgehalte liegen je nach Behandlungsbedingungen zwischen drei und zehn Prozent. Da die Oxidation zwischen dem Aluminium im Feststoff und dem Sauerstoff in der Gasphase erfolgt, begünstigt die Bildung einer Wirbelschicht diese Reaktion.



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

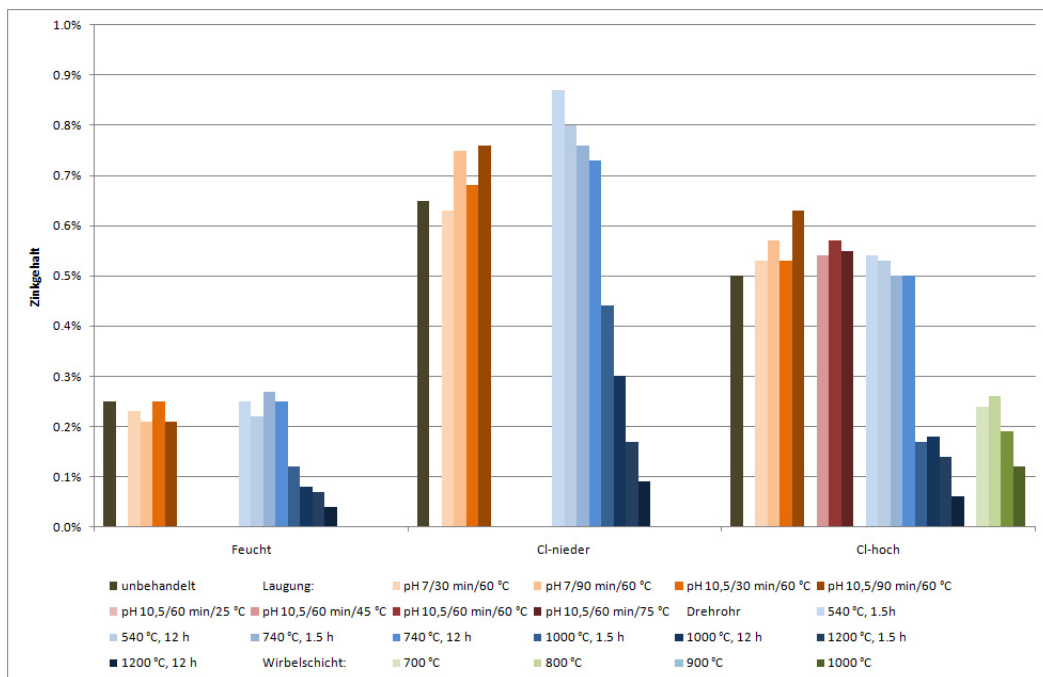
Abbildung 73: Zusammenfassung der Gehalt an metallischem Aluminium im Krätzestaub

- Schwermetalle (Abbildung 74 und Abbildung 75): Durch die thermische Behandlung lassen sich neben den bereits angesprochenen Problemstoffen auch die beiden Schwermetalle Blei und Zink verflüchtigen. Notwendig dazu ist auch hier eine Mindesttemperatur von 1000 °C. Somit ist eine Reduktion des Blei- und Zinkgehalts auf teilweise deutlich weniger als 0,05 % möglich. Da die erreichten Werte bis zu einem gewissen Grad vom Anfangsgehalt des Krätzestaubes abhängen, könnte eine Verlängerung der thermischen Behandlung eine weitere Reduktion der beiden Elemente bewirken. Eine Entfernung von Kupfer und Chrom ist aufgrund der niedrigen Dampfdrücke auch unter optimalen Bedingungen unmöglich. Durch eine hydrometallurgische Behandlung/Laugung ist bei den vorherrschenden Bedingungen (Lauge, pH-Wert, Temperatur, Druck) keine nennenswerte Verringerung der Gehalte an Schwermetallen gegeben.



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

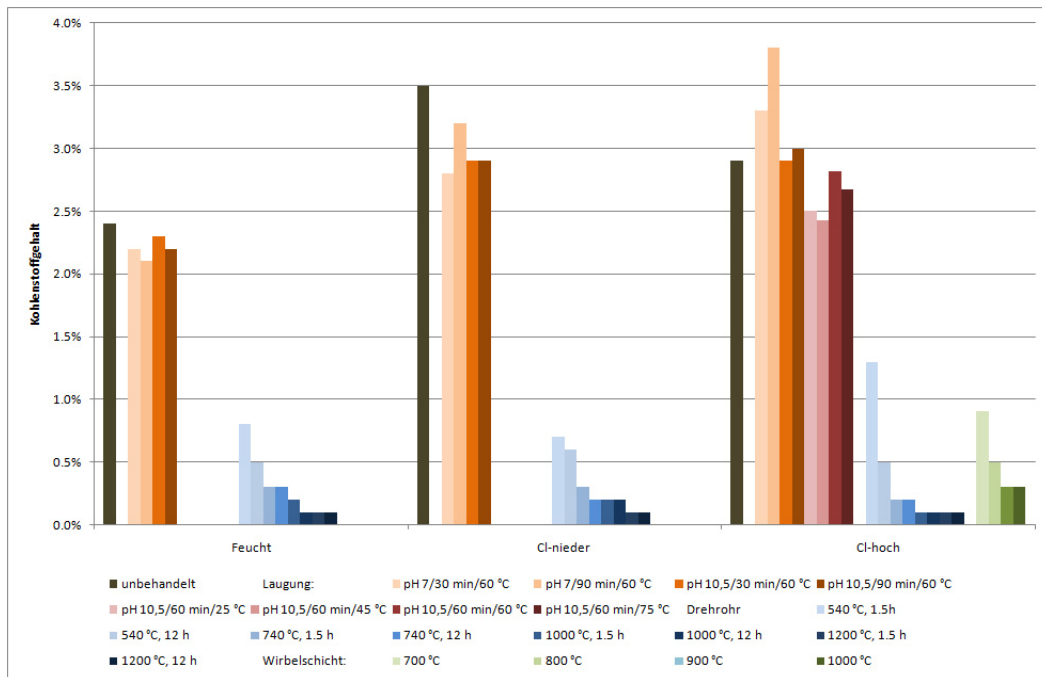
Abbildung 74: Zusammenfassung der Bleigehalte im Krätzestaub



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

Abbildung 75: Zusammenfassung der Zinkgehalte im Krätzestaub

- Kohlenstoff (Abbildung 76): Ähnlich ist die Situation des Kohlenstoffs zu bewerten. Die karbonatische Bindung wird bei den hohen Temperaturen relativ rasch zerstört, der Kohlenstoff entweicht als CO<sub>2</sub>. Die erreichbaren Gehalte schwanken je nach Temperatur zwischen 0,1 und 0,8 %, der Gehalt der behandelten Krätze spielt keine Rolle. Durch die hydrometallurgische Behandlung ist keine Reduktion des Kohlenstoffgehalts möglich.



Laugung: orange/rot, Drehrohr: blau, Wirbelschicht: grün

Abbildung 76: Zusammenfassung des Kohlenstoffgehalts im Krätzestaub

Nachfolgend wird versucht, den Einfluss der Parameter der Behandlungsverfahren an den Beispielen Chlorgehalt sowie Anteil an metallischem Aluminium zu bewerten.

- Hydrometallurgische Behandlung (Abbildung 77 und Abbildung 78): Der Einfluss des pH-Wertes bei der Laugung ist nicht gegeben. Sowohl unter neutralen als auch basischen Bedingungen ist mit dem gleichem Erfolg zu rechnen. Eine Verlängerung des Prozesses hat nur auf das Verhältnis metallisches zu oxidisches Aluminium Einfluss. Die Menge an Salzen im Reststoff erreicht bereits bei einer 30-minütigen Laugung einen stabilen Wert. Auch die Erhöhung der Temperatur bewirkt keine Veränderung des Ergebnisses.

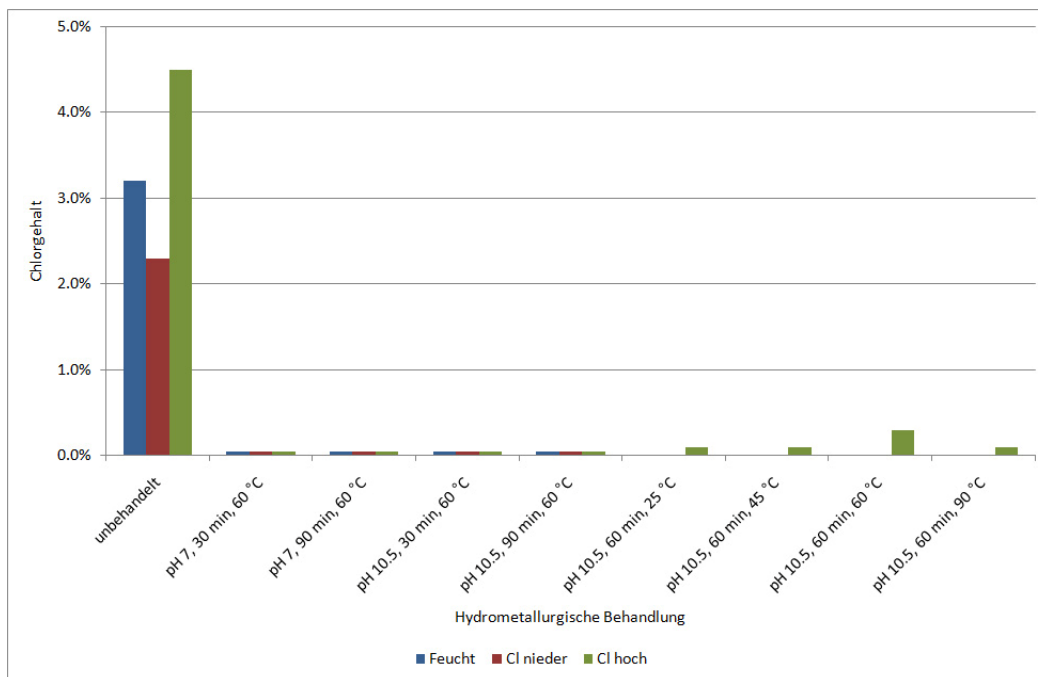


Abbildung 77: Einfluss von pH-Wert, Zeit und Temperatur auf den Chlorgehalt

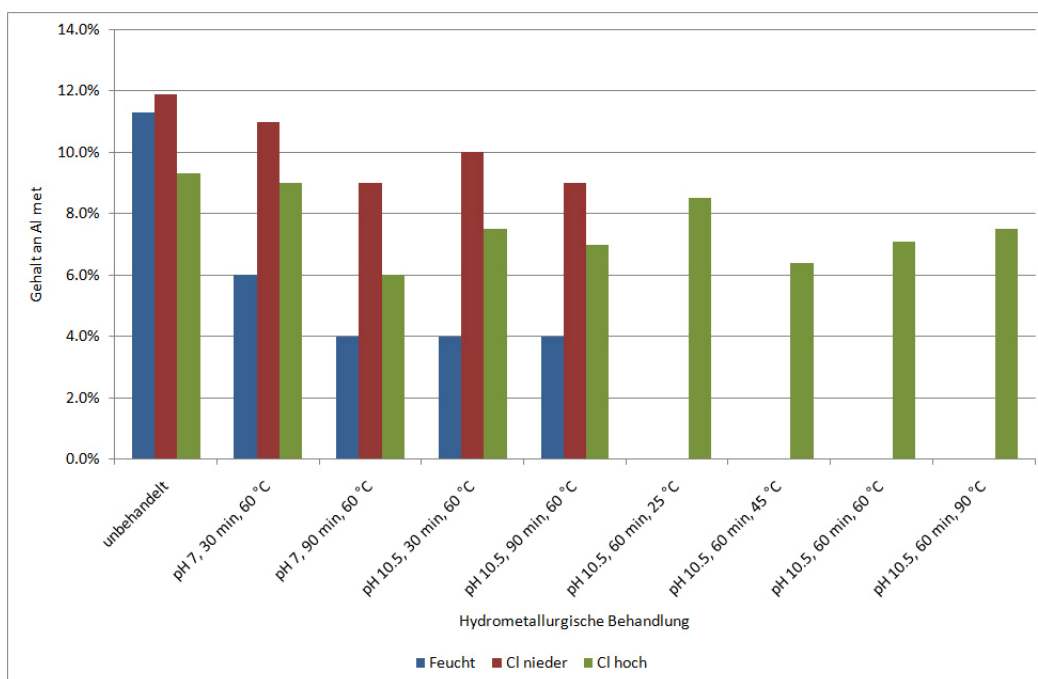


Abbildung 78: Einfluss von pH-Wert, Zeit und Temperatur auf den Gehalt von metallischem Aluminium

- Thermische Behandlung im Drehrohr (Abbildung 79 und Abbildung 80): Eine mäßige Reduktion des Chlor- und Kohlenstoffgehalts sowie des Anteils an metallischem Aluminium erfolgt zwar bereits bei tieferen Temperaturen, auf einen akzeptablen Endwert lassen sich diese aber erst bei 1.000 °C reduzieren. Bei dieser Temperatur verflüchtigt zusätzlich ein Großteil des Bleis, Zinks, sowie der Alkalimetalle Natrium und Kalium. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1.200 °C begünstigt zwar eine Entfernung der Schwermetalle, von einer

wesentlichen Verbesserung der Behandlungswirkung allgemein kann jedoch nicht gesprochen werden. Der Faktor Zeit spielt bei der Behandlung eine erhebliche Rolle. Nach einer Behandlungsdauer von 90 min sind bereits deutlich mehr als 90 % der nach 12 h erzielbaren Werte erreicht.

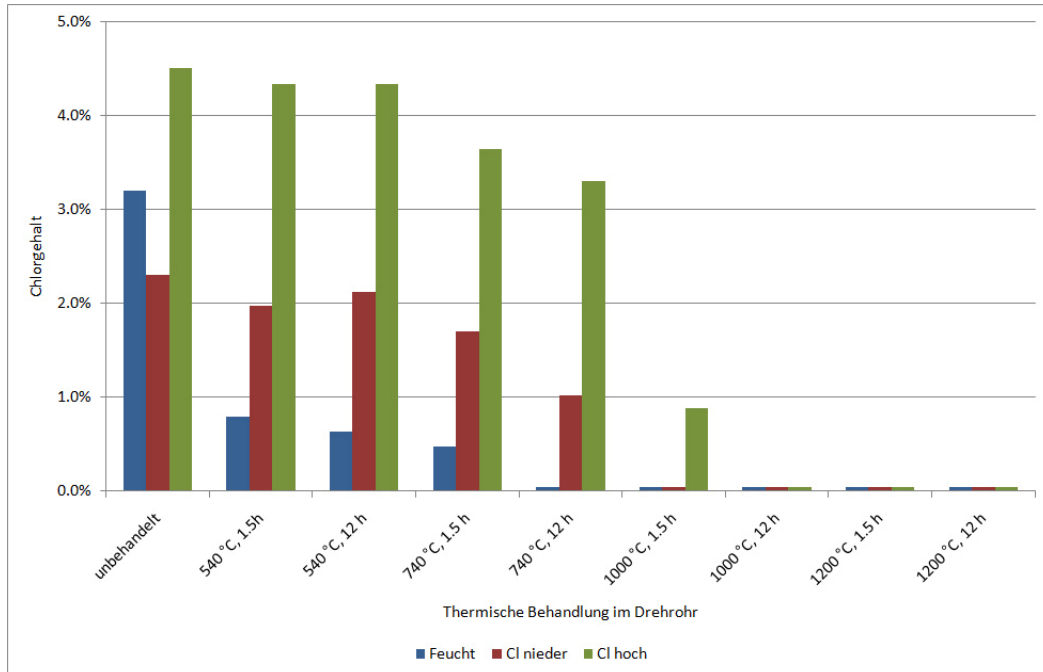


Abbildung 79: Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Chlorgehalt (Drehrohr)

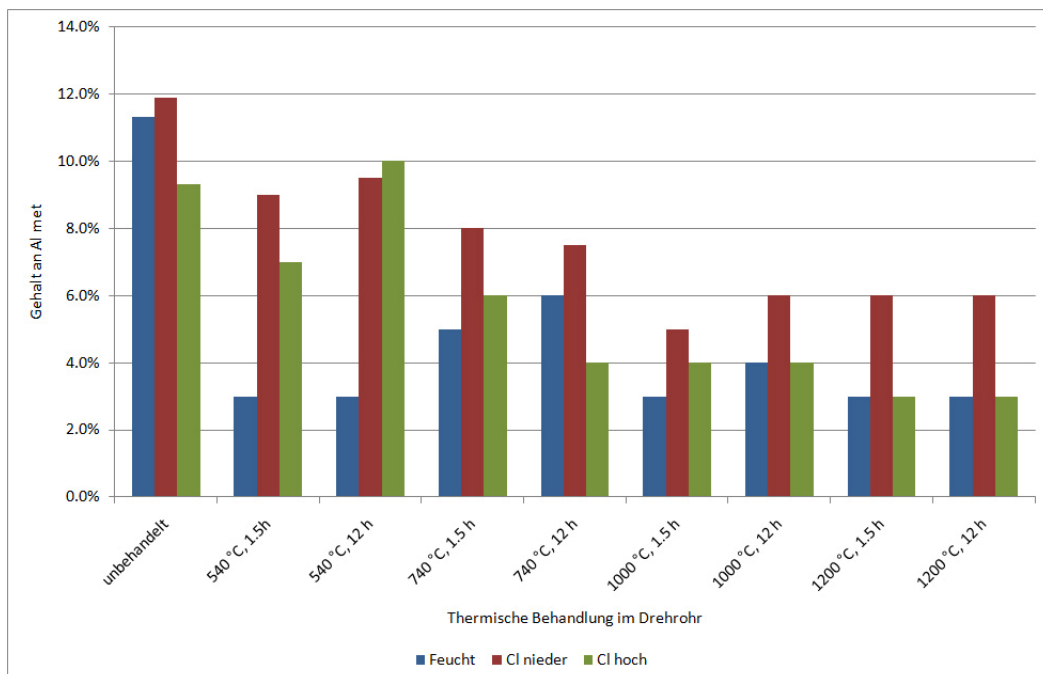


Abbildung 80: Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Gehalt von Al<sub>met</sub> (Drehrohr)

- Thermische Behandlung in der Wirbelschicht (Abbildung 81 und Abbildung 82): Im Zuge der Wirbelschichtversuche wurde nur die Temperatur variiert, da als primäres Ziel dieser

Untersuchungen die Möglichkeit der Substitution des Drehrohrs definiert war. Eine gewisse Reduktion des Chlorgehalts erfolgt erst bei Prozesstemperaturen von 900 °C, jedoch ergibt auch die Glühung bei 1.000 °C keinen für die Verwertung des Krätzestaubes erforderlichen Wert. Anders verhält sich der Gehalt an metallischem Aluminium; dieses oxidiert bis zu einem Endgehalt von 2 – 3 % unabhängig von der Behandlungstemperatur (vgl. Temperaturpeak in Kapitel 4.5.2.2).

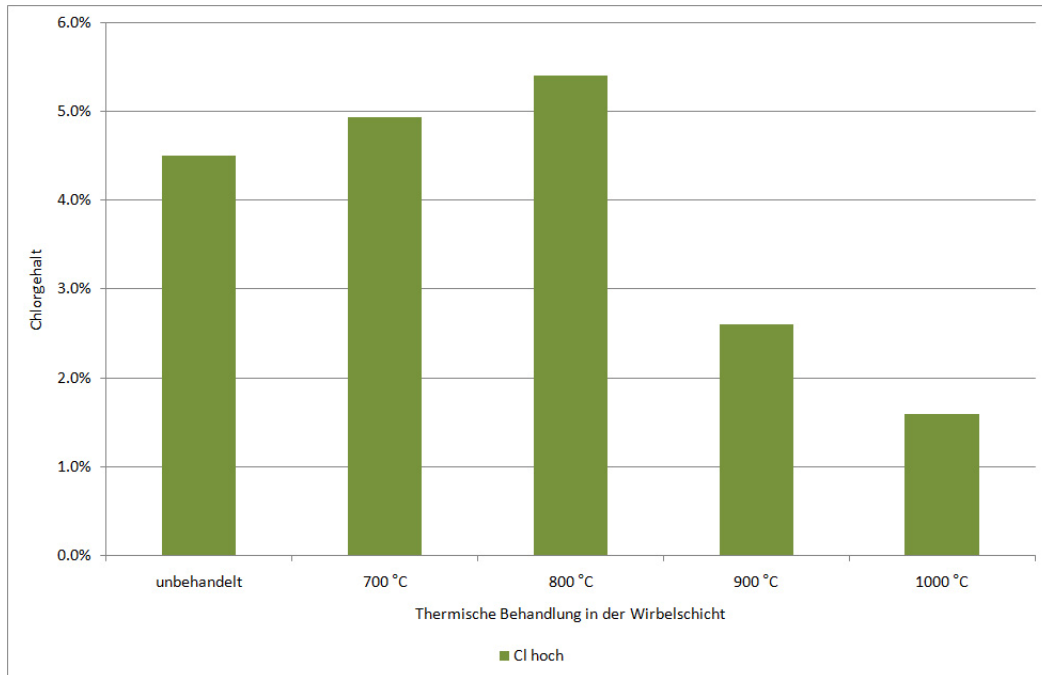


Abbildung 81: Einfluss der Temperatur auf den Chlorgehalt (Wirbelschicht)

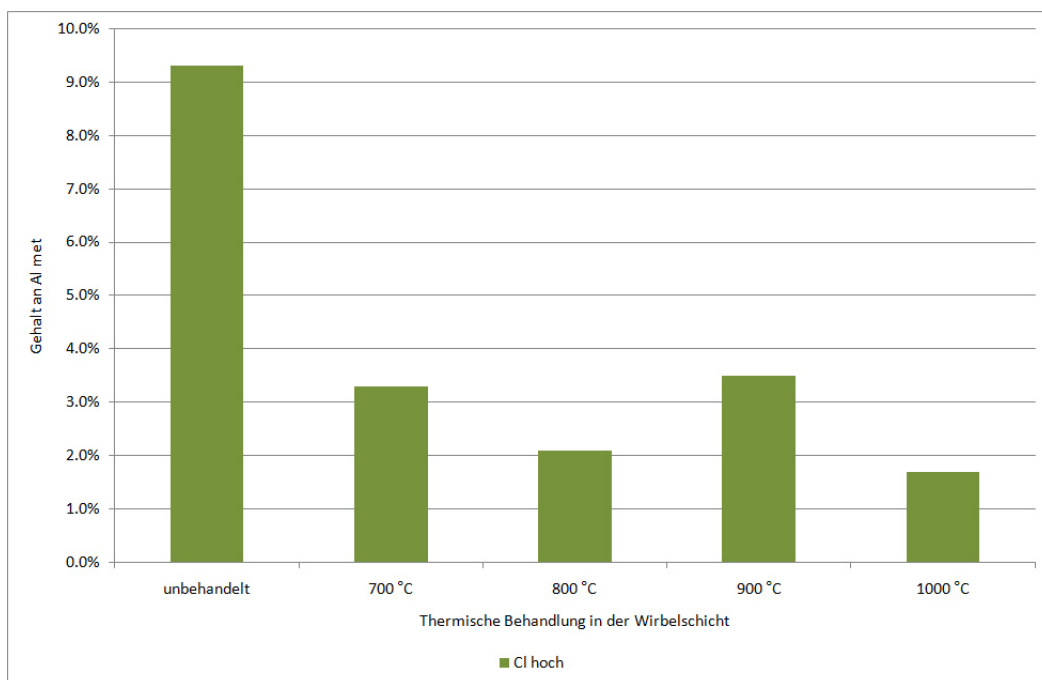


Abbildung 82: Einfluss der Temperatur auf den Gehalt von Al<sub>met</sub> (Wirbelschicht)



Da die Zeit einen entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der thermischen Behandlung hat, wurde der Versuch bei 1.000 °C im Drehrohr insgesamt sechsmal beprobt. In Abbildung 83 ist der Abbau der Problemstoffe über den Aufheiz- und Behandlungsverlauf dargestellt. Während der Kohlenstoff bereits bei Erreichen von 800 °C fast vollständig zu entfernen ist, zeigen die anderen Elemente bis 90 min Behandlungsdauer eine deutliche Gehaltsverringering. Eine Verlängerung der Glühung auf 24 h sollte zu keiner wesentlichen Verbesserung der Raffinationswirkung führen. Somit kann bei einer Temperatur von 1.000 °C nach 90 min eine entscheidende Verringerung der Problemstoffgehalte erreicht werden. Eine Oxidation des metallischen Aluminiums auf Endgehalte kleiner 3 – 4 % ist im Gegensatz dazu auch bei einer zwölfstündigen Glühung bei 1.200 °C nicht möglich.

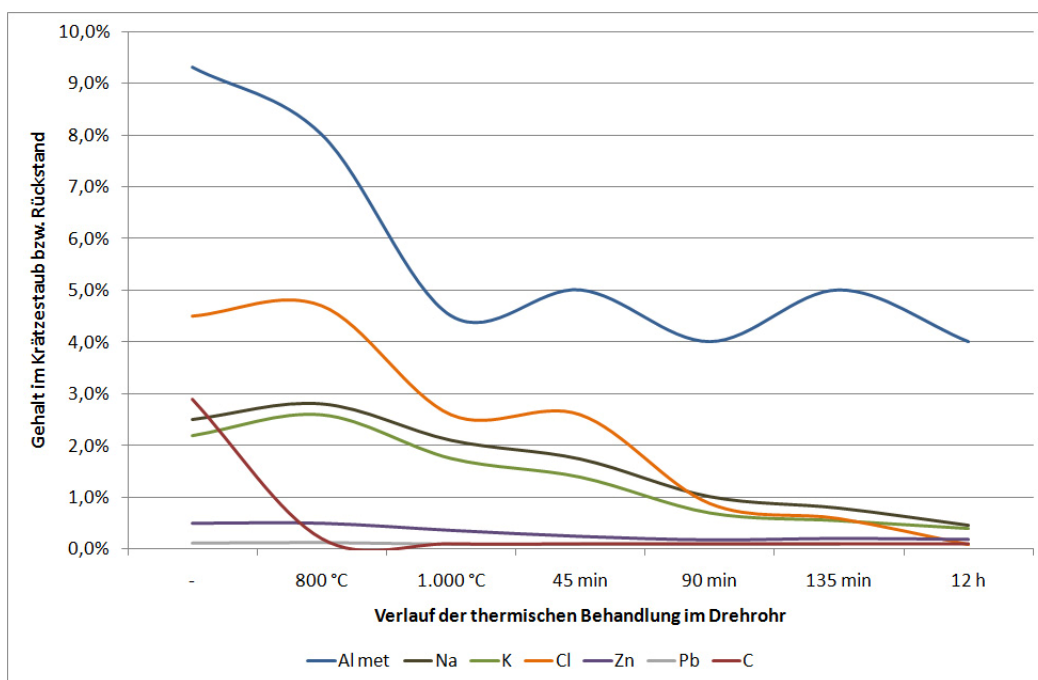


Abbildung 83: Einfluss der Behandlungsdauer auf die Problemstoffgehalte (Cl hoch, Drehrohr)

#### 4.5.3.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse lassen sich zu folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die hydrometallurgische Raffination erlaubt in kurzer Zeit eine nahezu vollständige Entfernung der Salze und somit der Bestandteile Natrium, Kalium und Chlor. Zusätzlich kann der Anteil an metallischem Aluminium auf etwa 6 % reduziert werden. Eine Verringerung der Schwermetalle sowie des Kohlenstoffgehalts ist unter den untersuchten Laugungsbedingungen nicht möglich.
- Durch eine Glühung unter oxidierenden Bedingungen bei 1.000 °C ist neben der Verringerung der Salzgehalte und des Anteils an metallischem Aluminium auf 3 – 6 % auch eine Verflüchtigung der Schwermetalle Zink und Blei auf Werte kleiner 0,05 % möglich. Zusätzlich

reduziert sich der Kohlenstoffgehalt auf bis zu 0,1 %. Der Erfolg dieser thermischen Behandlung hängt jedoch maßgeblich von dessen Bedingungen (Temperatur, Zeit, Aggregat, etc.) ab.

- Eine thermische Behandlung in der Wirbelschicht kann den Raffinationsprozess nicht maßgeblich beschleunigen. Grund ist unter anderem die Ausbildung von Kanälen anstelle einer stabilen Wirbelschicht, was bedingt durch den Einsatz eines mechanischen Rührers zu verbessern wäre. Die hohen Temperaturen infolge des beschriebenen sprunghaften Temperaturanstiegs würden jedoch zu einem enormen Verschleiß sowie Anbackungen an Aggregat und Rührer führen. Diese Punkte sprechen für den Einsatz eines Drehrohres zur thermischen Behandlung.

## **4.6 Massen und Energiebilanzierung**

Um den Energiebedarf der möglichen Verwertungsstrategien abschätzen zu können, wurde der Prozess auf Basis der experimentellen Untersuchungen, Daten aus ähnlichen Prozessen sowie einigen Annahmen bilanziert. Das Programm HSC 6.1 bzw. dessen Anwendung für die Software Microsoft Excel stellt die thermodynamischen Daten für die energetische Bilanzierung bereit. Verteilungszahlen bzw. Reaktionsumsätze basieren jedoch nicht auf thermodynamischen Berechnungen, sondern wurden aus der Analyse der Ausgangs- und Reststoffe ermittelt. Auf die Herkunft diverser Werte aus ähnlichen Prozessen wird an der entsprechenden Stelle hingewiesen. Nachfolgend ist nur die Zusammenfassung der Bilanzierung angegeben. Die detaillierten Berechnungsblätter sind dem Anhang (Tabelle 72 bis Tabelle 88) zu entnehmen.

### **4.6.1 Hydrometallurgische Behandlung**

Eine Energiebilanz auf Basis thermodynamischer Daten ist für hydrometallurgische Prozesse aufgrund unzureichender thermodynamischer Daten und der kinetischen Einflüsse nicht zweckmäßig und würde nur sehr ungenaue Ergebnisse liefern. Dementsprechend erfolgte für diesen Prozess lediglich eine Massenbilanzierung auf der Grundlage der experimentellen Untersuchungen. Ergänzt wird diese durch Erfahrungswerte eines ähnlichen Prozesses der Zinkindustrie. In diesem werden Salze aus dem Flugstaub des Wälzprozesses mittels einer basischen Lösung gelaugt. Die Gehalte an Natrium, Kalium und Chlor liegen im selben Bereich, jedoch ist kein metallisches Aluminium im Staub vorhanden. Trotzdem können der Energie- und Betriebsmittelbedarf zur Abschätzung der Laugung von Aluminiumkrätzestaub herangezogen werden. Tabelle 43 gibt die gesammelten Informationen in Form einer Massen- und Energiebilanz wieder. Für die Bilanzierung wurde ein Aufarbeitungszeitraum von 10 Jahren mit je 8.000 Betriebsstunden angenommen.

Tabelle 43: Bilanzierung der Laugungsbehandlung des Krätzestaubes

<b>MASSEN- UND ENERGIEBILANZ</b>				
	<b>Berechnungs- grundlage</b>	<b>pro t Krätzestaub</b>	<b>pro Jahr</b>	<b>pro Stunde</b>
Krätzestaub	1.000,00 g	1.000,00 kg	68.000 t	8,50 t
Rückstand (trocken)	915,11 g	915,11 kg	62.228 t	7,78 t
Salz	64,08 g	64,08 kg	4.357 t	0,54 t
Gas (NH <sub>3</sub> )	0,01 Nm <sup>3</sup>	5,54 Nm <sup>3</sup>	376.976 Nm <sup>3</sup>	47,12 Nm <sup>3</sup>
elektrische Energie	0,08 kWh	82,80 kWh	5.630 MWh	703,80 kWh
Erdgas	0,01 Nm <sup>3</sup>	13,34 Nm <sup>3</sup>	907.120 Nm <sup>3</sup>	113,39 Nm <sup>3</sup>
Frischwasser	0,70 l	700,00 l	47.600.000 l	5.950,00 l

Elektrische Energie wird sowohl für den Laugungs- als auch Kristallisationsschritt benötigt. Der Bedarf an Erdgas setzt sich aus jenem zur Trocknung und jenem zur Kristallisation zusammen. Frischwasser und Soda ergeben die Lösung zur Laugung der Salze aus dem Krätzestaub.

## 4.6.2 Thermische Behandlung

Die Bilanzierung der thermischen Behandlung basiert weitestgehend auf der Zusammensetzung und dem Energieinhalt von Edukten und Produkten der Behandlung des Materials bei 1.000 °C für 90 min im Drehrohröfen. Zusätzlich fließen Erfahrungswerte von ähnlichen Prozessen (Luftbedarf, Verluste, Abgasbehandlung) in die Berechnung mit ein.

### 4.6.2.1 Massenbilanz

Nachfolgende Tabelle 44 zeigt den Luftbedarf sowie die Menge an Rückstand und Abgas je t Aluminiumkrätzestaub, pro Jahr und pro Stunde (bei einer jährlichen Behandlungsmenge von 68.000 t und 8.000 Betriebsstunden).

Tabelle 44: Massenbilanz der thermischen Behandlung des Krätzestaubes

<b>MASSENBILANZ</b>				
	<b>Berechnungs- grundlage</b>	<b>pro t Krätzestaub</b>	<b>pro Jahr</b>	<b>pro Stunde</b>
Krätzestaub	1.000,00 g	1.000 kg	68.000 t	8,5 t
Luft	2.596,53 g	2.018 Nm <sup>3</sup>	137.199.713 Nm <sup>3</sup>	17.150,0 Nm <sup>3</sup>
Summe	3.596,53 g			
Rückstand	908,71 g	909 kg	61.792 t	7,7 t
Abgas	2.687,82 g	2.116 Nm <sup>3</sup>	143.885.379 Nm <sup>3</sup>	17.985,7 Nm <sup>3</sup>
Summe	3.596,53 g			
Abgasreinigung:				
Salze	63,05 g	63 kg	4.287 t	535,9 kg
Asche (< 20 g/Nm <sup>3</sup> )	42,32 g	42 kg	2.878 t	359,7 kg
Kalk (1 g/Nm <sup>3</sup> )	2,12 g	2 kg	144 t	18,0 kg
Wasserbedarf	1.060,00 g	1.060 kg	72.080 t	9.010,0 kg

Die Bilanz zeigt eine Rückstandsmenge von 909 kg je t Krätzestaub, was einer Verringerung der Reststoffmenge um knapp 10 % entspricht. Der Gewichtsverlust ist nicht nur auf die Verflüchtigung der Problemstoffe zurückzuführen, sondern zu einem wesentlichen Teil auch auf das Austreiben der Feuchtigkeit. Das Abgas wird im Abschnitt 4.6.2.3 näher betrachtet.

#### 4.6.2.2 Energiebilanz

In Tabelle 45 ist die Energiebilanz des Prozesses überblicksmäßig dargestellt. Wesentlich ist der Gesamtenergiebedarf, welcher sich aus der notwendigen Beheizung des Drehrohrs sowie dem Wandverlust und der Rotation des Drehrohres zusammensetzt. Als positiv auf die Bilanz wirkt sich die exotherme Reaktion des metallischen Aluminiums mit dem Sauerstoff der Luft aus. Diese liefert einen Großteil des Energiebedarfs der thermischen Behandlung.

Tabelle 45: Energiebilanz der thermischen Behandlung des Krätzestaubes

ENERGIEBILANZ				
	Berechnungs- grundlage	pro t Krätzestaub	pro Jahr	pro Stunde
Krätzestaub	-10.054,81 kJ	-10.054,81 MJ		
Luft	0,00 kJ	0,00 MJ		
Summe	-10.054,81 kJ	-10.054,81 MJ		
Rückstand	-11.510,71 kJ	-11.510,71 MJ		
Gas	1.233,06 kJ	1.233,06 MJ		
Summe	-10.277,66 kJ	-10.277,66 MJ		
Verluste	350,00 kJ	350,00 MJ		
Energie- bedarf	127,16 kJ 0,04 kWh	127,16 MJ 35,32 kWh	8.646,71 GJ 2.401,87 MWh	1.080,84 MJ 300,23 kWh
Abgasreinigung: El. Energie	0,01 kW	12,00 kW	816,00 MW	102,00 kW

In Summe kann von einem Energiebedarf im Bereich von 130 MJ oder 35 kWh je t Aluminiumkrätzestaub ausgegangen werden. Da, wie bereits angesprochen, ein großer Teil der Wärmemenge von der Oxidation des metallischen Aluminiums bereitgestellt wird, hängt die Gesamtbilanz sehr stark von dessen Gehalt im behandelten Material ab. Dieser schwankt jedoch bereits bei den fünf untersuchten Proben von 9 – 21 wt.%. In der Bilanz ist der Mittelwert aller untersuchten Proben berücksichtigt. Somit führt die Behandlung von Material mit einem höheren Anteil an  $Al_{met}$  durchaus zu einer positiven (Energiegewinn), bzw. eine Vermengung mit Material geringeren Gehalts zu einer ausgeglichenen Bilanz.

### 4.6.2.3 Abgas der thermischen Behandlung

Nachfolgend sind in Tabelle 46 Zusammensetzung, Menge, Temperatur und erwartete Staubmenge des Abgases der thermischen Behandlung angegeben. Diese Informationen sind zur Auslegung der Gasreinigungsanlage notwendig.

Tabelle 46: Abgaswerte bei der thermischen Behandlung des Krätzestaubes

<b>Krätzestaub</b> 8,5 t/h		<b>Zusammensetzung</b> vol.%
	K	0,60
<b>Rückstand</b> 7,7 t/h	Na	0,49
	Pb	0,00
	Zn	0,04
<b>Menge Abgas</b> ~ 18.000 Nm <sup>3</sup> /h	Cl	0,79
	NH <sub>3</sub>	0,06
	F	0,01
<b>Temperatur</b> 900 – 1.000 °C	CO <sub>2</sub>	1,21
	H <sub>2</sub> O	5,00
	O <sub>2</sub>	16,48
<b>Staubmenge</b> < 20 g/Nm <sup>3</sup>	N <sub>2</sub>	75,33
	Summe	100,00

Der aus der Abgasreinigung erwartete Rückstand ist auf jeden Fall als gefährlicher Reststoff einzustufen und entsprechend zu handhaben. Möglicherweise ist eine untertägige Deponierung dieses Materials unumgänglich.

### 4.6.3 Verwertung in der Zementindustrie

Das im Drehrohr behandelte Material kann, wenn von der Industrie akzeptiert, in Zementwerken als Ersatzrohstoff an Stelle von Bauxit als Tonerdeträger eingesetzt werden. Da ein Großteil des metallischen Aluminiums bereits zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidiert ist, fällt die mit dieser exothermen Reaktion gewonnene Energie bei der Bilanzierung fast vollständig weg. Das Material wird zur Zementmischung beigemischt und im Klinkerofen bei 1.200 °C gebrannt. Somit kann zur Bilanzierung des notwendigen Energie- und Materialbedarfs eine thermische Behandlung bei dieser Temperatur herangezogen werden. Die Bilanzen beziehen sich jedoch nicht auf die Verwertung einer definierten Menge an Rückstand, sondern auf jene des Reststoffs Krätzestaub (1.000 kg Krätzestaub entsprechen 909 kg Rückstand).

#### 4.6.3.1 Massenbilanz

Tabelle 47 zeigt die Massenbilanz bei der Verwertung des in der thermischen Behandlung generierten Rückstandes im Klinkerprozess bei der Zementherstellung.

Tabelle 47: Massenbilanz der Verwertung des Rückstandes in der Zementindustrie

<b>MASSENILANZ</b>				
	<b>Berechnungs- grundlage</b>	<b>pro t Krätzestaub</b>	<b>pro Jahr</b>	<b>pro Stunde</b>
Krätzestaub	1.000,00 g	1.000 kg	68.000 t	8,5 t
Rückstand thermisch	908,71 g	909 kg	61.792 t	7,7 t
Luft	1.441,91 g	1.120 Nm <sup>3</sup>	76.190.126 Nm <sup>3</sup>	9.523,8 Nm <sup>3</sup>
Summe	2.350,62 g			
Rückstand	922,50 g	922 kg	62.730 t	7,8 t
Abgas	1.428,12 g	1.110 Nm <sup>3</sup>	75.478.491 Nm <sup>3</sup>	9.434,8 Nm <sup>3</sup>
Summe	2.350,62 g			
Abgasreinigung:				
Salze	6,26 g	6 kg	426 t	53,2 kg
Asche (< 20 g/Nm <sup>3</sup> )	18,45 g	18 kg	1.255 t	156,8 kg

Da bereits der größte Teil der flüchtigen Bestandteile im vorhergehenden Schritt entfernt wurden, überwiegt hier der Massenzuwachs aufgrund der Oxidation eines Teils des verbliebenen metallischen Aluminiums. Somit entstehen aus 909 kg Rückstand der thermischen Behandlung 922 kg Klinkerbestandteil. Die flüchtigen Anteile verlassen hier allerdings nicht den Prozess, sondern werden im Kreislauf geführt und gehen somit schlussendlich in den Zement. Dies ist auch der Grund der starken Restriktion bei der Einbringung von unerwünschten Elementen in den Klinkerprozess.

#### 4.6.3.2 Energiebilanz

In Tabelle 48 ist die Energiebilanz der Verarbeitung des Rückstandes im Zuge der Zementherstellung zusammengefasst. Wiederum wird ein Teil der benötigten Energie durch die Oxidation des metallischen Aluminiums bereitgestellt, jedoch in weit geringerem Maßstab als dies bei der thermischen Behandlung der Fall ist. Somit ist auch der Gesamtenergiebedarf deutlich höher. Diese Energie ist allerdings in jedem Fall beim Klinkerprozess bereitzustellen, unabhängig davon, ob als Tonerdeträger Bauxit oder ein Substitut Einsatz findet.

Tabelle 48: Energiebilanz der Verwertung des Rückstandes in der Zementindustrie

<b>ENERGIEBILANZ</b>				
	<b>Berechnungs- grundlage</b>	<b>pro t Krätzestaub</b>	<b>pro Jahr</b>	<b>pro Stunde</b>
Rückstand thermisch	-12.515,09 kJ	-12.515,09 MJ		
Luft	0,00 kJ	0,00 MJ		
Summe	-12.515,09 kJ	-12.515,09 MJ		
Rückstand	-12.001,49 kJ	-12.001,49 MJ		
Gas	1.697,94 kJ	1.697,94 MJ		
Summe	-10.303,54 kJ	-10.303,54 MJ		
Verluste	318,05 kJ	318,05 MJ		
Energie- bedarf	2.529,59 kJ 0,70 kWh	2.529,59 MJ 702,66 kWh	172.012,37 GJ 47.781,21 MWh	21.501,55 MJ 5.972,65 kWh

Der errechnete Wert von etwas über 2.500 MJ je Tonne Krätzestaub bzw. umgerechnet 2.300 MJ je Tonne Einsatzmaterial für den Klinkerofen stimmt sehr gut mit den Erfahrungswerten der Zementwerke überein.

#### **4.6.3.3 Abgas des Klinkerprozesses**

Obwohl ein Großteil der flüchtigen Bestandteile bereits bei der thermischen Vorbehandlung entfernt wurde, ist auch im Klinkerprozess mit dem Anfall eines (gefährlichen) Rückstandes aus der Gasreinigung zu rechnen. Dieser wird jedoch, wie bereits angemerkt, im Kreislauf geführt und reichert sich in der Zementmischung an. Den Prozess verlassen somit nur die unverbrauchte Luft sowie Kohlendioxid.

#### **4.6.4 Salzschlackenaufarbeitung**

Die vierte mögliche Verwertungsschiene ist die Einschleusung des Krätzestaubes in die Salzschlackenaufarbeitung. In einem hydrometallurgischen Prozess werden hier die Salze aus dem Reststoff zurückgewonnen und der Sekundäraluminiumindustrie als Recyclingsalz verkauft. Der Prozess ist extrem energieintensiv und für Stoffe mit einem deutlich höheren Salzanteil konzipiert. Neben dem Hauptprodukt Recyclingsalz entsteht ein Tonerderückstand, welcher in der Zementindustrie, ähnlich dem Rückstand der thermischen Behandlung, Einsatz findet.

Ähnlich der hydrometallurgischen Behandlung fallen in diesem Prozess etwa 900 kg Rückstand je Tonne Krätzestaub an. Nur 64 kg Recyclingsalz können an die Aluminiumindustrie verkauft werden. In der Abgasreinigung und Nachverbrennung ist mit  $29 \text{ Nm}^3 \text{ CO}_2$  und  $130 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2\text{O}$  zu rechnen. Im Fall der Umsetzung des Ammoniaks mit (etwa 13 kg) Schwefelsäure entstehen knapp 18 kg Ammoniumsulfat. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 vermerkt, ist die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses nicht gegeben. Darüber hinaus verlassen rund sechs  $\text{Nm}^3 \text{ NH}_3$  das Verfahren und gehen in die Umgebungsluft.

### **4.7 Daten für die Erstellung einer Ökobilanz**

Eine Ökobilanz dient zur systematischen Beurteilung von Umweltwirkungen und somit zum Vergleich und als Entscheidungshilfe. Dabei sind nicht nur die eigentlichen Produkte oder Verfahren zu betrachten, sondern alle vor- und nachgeschalteten Prozesse wie Energieherstellung, Verwertung von Nebenprodukten und ähnliches. Eine ganzheitliche Betrachtung bezieht nicht nur den Umwelteinfluss, sondern auch wirtschaftliche, technische und/oder soziale Aspekte mit ein. Dabei spielt sowohl das Ausmaß eines einzelnen Parameters eine Rolle, als auch dessen Gewichtung, welche bis zu einem gewissen Grad subjektiv geprägt ist. Einschränkend ist zu sagen, dass eine

Ökobilanz, welche für einen bestimmten Zweck und somit auch mit einem gewissen Fokus erstellt wurde, kaum auf eine andere Fragestellung zu übertragen ist.

Im Fall der Verwertungsszenarien für den Krätzestaub der untersuchten Deponie sind neben der Wirkung der Schadstoffe in Grundwasser, Krätzestaub, Rückstand und Atmosphäre auch Parameter wie Ressourcenschonung, Treibhauseffekt, Flächenverbrauch etc. zu berücksichtigen. Die Massen- und Energiebilanzierung der betrachteten Verwertungsstrategien stellt eine Basis der zu erstellenden Ökobilanz dar. Folgende Daten aus den Versuchsserien und Bilanzen sind dazu notwendig:

- Menge und Zusammensetzung des deponierten Krätzestaubes
- Notwendige Betriebsmittel wie Luft, Wasser, Kalk etc.
- Energiebedarf für die Verwertungsstrategien
- Menge und Zusammensetzung der Produkte (Rückstände, Abgas, etc.)

Basierend auf diesen Daten sowie in Diskussionen erarbeiteten Gewichtungen der einzelnen Ziele konnte die Gesamtwirksamkeit der einzelnen Verwertungsszenarien bestimmt werden. Eine thermische Behandlung mit anschließender Verwertung des Rückstands in der Zementindustrie zeigt die deutlich beste (ökologische) Wirksamkeit hinsichtlich der betrachteten Parameter. Zur Beurteilung der Auswirkungen einzelner Annahmen war zusätzlich eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen. In Analogie zu einer Nutzwertanalyse inkludiert eine Kosten-Wirksamkeitsanalyse auch die angenommenen Kosten der Strategien. Obwohl die ökologisch wirksamste Strategie einen hohen monetären Aufwand verursacht, ist diese auch bei Betrachtung der Kosten-Wirksamkeit an erster Stelle. Schlussendlich erfordert eine ganzheitliche Betrachtung auch die Einbeziehung möglicher Risiken (Verfahrensrisiko, Auslegungsgrößen, Genehmigungsrisiko, Kostenrisiko, etc.). Aus dem Produkt aus Eintrittswahrscheinlichkeit und Ausmaß der Auswirkung lassen sich die betrachteten Szenarien hinsichtlich ihres Risikopotenzials reihen. Das am sichersten bewertete Verfahren ist die thermische Behandlung mit anschließender Deponierung des Rückstandes. Die Verwertung in der Salzschlackenaufbereitung sowie jene in der Zementindustrie stehen aufgrund des Verfahrensrisikos an zweiter und dritter Stelle.

Somit wird eine Verwertung in der Zementindustrie nach einer thermischen Behandlung als (kosten-) wirksamste Lösung erachtet. Ein Recycling im Zuge der Salzschlackenaufarbeitung ist aufgrund des hohen Energiebedarfs eher am Ende der untersuchten Strategien gereiht. Die Deponierung von behandeltem Material ist zwar mit dem geringsten Risikopotenzial verbunden, jedoch wird keine signifikante Verringerung von Deponievolumen erreicht. Eine Zusammenstellung der bereitgestellten Daten für die Ökobilanz ist dem Anhang (Tabelle 89 bis Tabelle 93) zu entnehmen. Die Ökobilanz selbst wurde von der Firma Denkstatt GmbH durchgeführt.



## 4.8 Bewertung und Empfehlungen

Grundsätzlich sind zwei Verwertungs- und zwei Entsorgungsszenarien für den Aluminiumkrätzestaub der betrachteten Deponie anzudenken. Das Material kann nach einer thermischen (oder hydrometallurgischen) Behandlung soweit von Schadstoffen befreit sein, um als Ersatzrohstoff für Bauxit in der Zementindustrie verwertet zu werden. Alternativ ist eine Einschleusung in die Salzschlackenaufarbeitung möglich, wo die enthaltenen Salze als Recyclingsalz gewonnen und an die Aluminiumsekundärmetallurgie verkauft werden. Der Tonerderückstand könnte wiederum Einsatz in der Zementindustrie finden. Nach der thermischen Behandlung ist auch eine Deponierung des nun ausgestuften Materials auf einer Reststoffdeponie anzudenken. Die Immobilisierung mittels Tonen stellt eine weitere Möglichkeit der Entsorgung dar.

Als beste Lösung unter technischen und ökologischen Gesichtspunkten wird die Verwertung in der Zementindustrie nach einer thermischen Raffination bewertet. Diese Glühung bei einer Temperatur von etwa 1.000 °C für eine Dauer von mindestens 90 min erlaubt eine Reduktion der Problemstoffe wie metallisches Aluminium, Salze, Aluminiumnitrid und -carbid aber auch der Schwermetalle. Als nachteilig sind jedoch der wesentlich höhere energetische Aufwand sowie die Problematik einer aufwändigen Reinigung des beim Prozess entstehenden Abgases zu sehen. Positiven Einfluss nimmt der hohe Gehalt an metallischem Aluminium, der durch dessen exotherme Oxidation zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einen Großteil der für die Behandlung notwendigen Energie bereitstellt. Da der Chlorgehalt bei einer entsprechenden Behandlung Werte kleiner 0,1 erreicht und dieser einiges unter den Anforderungen beispielsweise der Zementindustrie liegt, reicht möglicherweise eine Behandlung der stark mit Salzen verunreinigten Bereichen der Deponie aus. Stäube mit niedrigerem Verunreinigungsgehalt können somit dem raffinierten Material beigemischt werden, um im Mittel für die Industrie vertretbare Werte zu garantieren. Alternativ ist für diese Stoffe eine Behandlung bei niedrigeren Temperaturen, beispielsweise über eine Nutzung der Abgaswärme, möglich, um die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu verbessern. Eine hydrometallurgische Raffination erlaubt zwar eine fast vollständige Entfernung der chloridischen Salze, Schwermetalle und Fluor verbleiben jedoch vollständig im Rückstand. Daher eignet sich dieser Lösungsweg nur bedingt, da somit die möglichen Zugabemengen in der Zementindustrie deutlich verringert werden.

Die Behandlung des Krätzestaubes in der Salzschlackenaufarbeitung ist zwar prinzipiell möglich, erfordert jedoch entweder eine Abänderung des Prozesses, um die hohen Tonerdegehalte und geringen Salzfrachten handhaben zu können, oder erlaubt die Beimengung nur sehr geringer Mengen an Krätzestaub. Des Weiteren sind die zurzeit verfügbaren Kapazitäten der bestehenden Salzschlackenaufarbeiter in Europa zu gering, um die Deponie in einer absehbaren Zeit aufzuarbeiten. Am vielversprechensten für diese Verwertungsstrategie erscheint der Bau einer neuen Anlage, welche für die Verarbeitung von Aluminiumkrätzestaub abgestimmt wird.

Eine Deponierung des (ausgestuften) Materials nach einer thermischen Behandlung oder Immobilisierung kann die deutlich kostengünstigste Variante darstellen, eine Verringerung von Deponievolumen wird dabei jedoch nicht erreicht. Der Erfolg einer Immobilisierung ist über einen langen Zeitraum nur schwer abzuschätzen, da die Problemstoffe zwar in einer Matrix eingeschlossen sind, deren Schadstoffpotenzial jedoch vorhanden bleibt. Da hier keine Erfahrungen, Ergebnisse von Versuchen, Bilanzen oder ähnliches vorliegen, kann keinerlei Aussage über das Verhalten der Problemstoffe oder einen möglichen Austrag getroffen werden. Auch die Abschätzung des Reaktionsverhaltens (Tone können Feuchtigkeit in den Krätzestaub nachliefern) ist ohne eine entsprechende Untersuchung nicht möglich.

Prinzipiell ist auch eine Kombination von Verfahrenswegen anzudenken. Die aufwändige Beprobung des Materials erlaubt einen gezielten Abbau unterschiedlich verunreinigter Bereiche. Material mit hohen Salzfrachten könnte in der Salzschlackenaufarbeitung Einsatz finden oder einer thermischen Raffination zugeführt werden. Für Bereiche mit geringerer Kontamination ist die Vermengung mit bereits raffiniertem Material oder eine Immobilisierung mit Tonen und anschließender gesicherter Deponierung möglich.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt mögliche Verwertungsszenarien für gefährliche nichteisenmetallhaltige Reststoffe an Hand zweier aktueller Beispiele. Kern der Betrachtungsweise ist eine möglichst hohe stoffliche Verwertungsquote, welche jedoch aus teils unterschiedlichen Gründen anzustreben ist. Im Fall von Schredderrückständen stellt die Einhaltung der EU-Altautorichtlinie einen maßgeblichen Treiber für die Bemühungen eines möglichst vollständigen stofflichen Recyclings dar. Bei Aluminiumkrätzestäuben, welche bei der Aufarbeitung von Krätzen der Aluminiummetallurgie anfallen, stehen der Schutz von Boden, Luft sowie Grundwasser und somit ökologische Aspekte klar im Vordergrund. Bei der Entwicklung der Strategien wurde besonders darauf Wert gelegt Gesamtkonzepte zu zeigen, möglichst auf Basis einfacher und hinreichend bekannter Prozessschritte, welche für den untersuchten Reststoff zu validieren und/oder modifizieren waren.

Hier sei angemerkt, dass die Untersuchungen stets in Richtung der technischen Machbarkeit erfolgten. Zwar wurden Energie- und Materialbilanzen durchgeführt, die Wirtschaftlichkeit der vorgestellten Verfahrensstrategien lässt sich dadurch allerdings bestenfalls abschätzen. Aufgrund der zusätzlichen Prozessschritte, welche teils nur mit großem Aufwand zu betreiben sind, ist ein wirtschaftliches Recycling dieser Reststoffe sehr unwahrscheinlich.

### 5.1 Schredderrückstände

Primäres Ziel bei der Aufarbeitung von Schredderrückständen ist ein möglichst hohes Maß an stofflichem Recycling und Minimierung der zu deponierenden Stoffmenge, um eine gesamte Verwertungsquote für Altfahrzeuge von 95 % (davon 85 % stofflich) zu erreichen. Als vielversprechendster Ansatz steht die Gewinnung von Schwermetallen im Rahmen der Kupfermetallurgie im Vordergrund. Zwei Punkte verhindern jedoch den Einsatz dieser Reststoffe in Kupfersekundärhütten. Ein wirtschaftliches Recycling wird nicht nur durch den geringen Gehalt an Wertmetallen (es wären deutlich mehr als 10 % notwendig), sondern auch durch die Bildung enormer Schlackenmenge aufgrund der Einbringung inerter Bestandteile unmöglich gemacht. Ein zweiter Punkt sind die großen Mengen an organischen Bestandteilen, welche beispielsweise bei Schachtöfen zu Filterbränden in der Abgasreinigung führen. In den meisten Fällen wären Erweiterungen bei Abgasanlagen nötig, da große Gasmengen durch diese Materialien entstehen.

Das Problem leichter organischer Verunreinigungen lässt sich durch eine thermische Behandlung im Drehrohr bei mäßigen Temperaturen (im Bereich von 400 – 500 °C) lösen, ohne dabei Wertmetalle zu verflüchtigen. Die Energiebilanz zeigt, dass durch die Verbrennung der Organik nicht nur der (thermische) Energiebedarf für die Behandlung gedeckt ist, sondern auch nutzbare Abwärme

entsteht. Hier ist jedoch auf die Gefahr der Bildung von Dioxinen zu achten. Eine Anreicherung der Wertmetalle auf einen Bereich größer 10 % ist mit diesem Verfahren allerdings nicht möglich. Somit entstehen bei einem Einsatz in das Schmelzaggregat große Mengen an Schlacke, welche die Wertmetallverluste der Kupferhütte verschlechtern. Abhilfe würde das Absieben einer duktilen, metallreichen Fraktion im Anschluss an eine mäßige Zerkleinerung schaffen. Obwohl dieser Anteil mengenmäßig eher gering anfällt, wäre er wirtschaftlich zu verwerten. Der metallärmere Rest ist nach einer thermischen Behandlung auf Reststoffdeponien zu entsorgen.

Alternativ dazu lassen sich bei einem stark reduzierendem Schmelzprozess in einem Temperaturbereich von 1.600 °C drei (inklusive dem thermisch verwertbaren Abgas vier) verwertbare Fraktionen herstellen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass bei diesem Prozess eine für die Zementindustrie wertvolle Schlackenphase sowie eine in der Kupfersekundärmetallurgie verwertbare Metallphase mit ausreichend hohem Kupfergehalt entsteht. Daneben liegt ein vermarktbarer Flugstaub mit einem Großteil der Elemente Zink und Blei vor. Voraussetzung für diesen Prozess ist eine genaue Kenntnis des Einsatzmaterials, um die Schlackenzusammensetzung mit Zuschlägen optimal einstellen zu können. Die Untersuchungen ergaben bei optimaler Betriebsweise (sowie Nutzung der Abgaswärme) einen elektrischen Energiebedarf von 500 kWh je t Schredderrückstand.

Die vorbehandelten Schreddermaterialien weisen nun deutlich höhere Kupfergehalte auf und können in bestehende sekundäre Kupferhütten eingesetzt werden. Als eine Variante zur Bereitstellung von Schmelzkapazität für (vorbehandelte) Schredderrückstände wurde die Minimierung interner Kreislaufströme durch die Reduktion von Konverterschlacken in einem getrennten Aggregat untersucht. Mittels niedrig bewerteten Eisen-Kupfer-Schrotten können Wertmetalle wie Kupfer, Nickel, Blei, Zinn und Zink aus der Schlacke ausreduziert werden, wobei eine Endschlacke mit weniger als 1 % Kupfer entsteht. Bei entsprechender Prozessführung ist auch die Gewinnung einer vermarktbaren Blei-Zinn-Legierung sowie eines zinkreichen Sekundärstaubs möglich. Die Untersuchungen ergaben ein Potenzial von etwa 10 % der Chargengröße eines Schachtofens, welches durch diese Maßnahme bereitgestellt wird.

Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Verwertungsszenario ist in Abhängigkeit der Vorbehandlung ein vollständiges Recycling von Schredderrückständen möglich. Während der organische Anteil als Brenngas energetisch verwertet wird, ist nahezu der komplette anorganische Anteil in den Rohstoffkreislauf zurückzuführen. Im Fall der Chargierung der Schredderrückstände in den Kupferhütten nach einer thermischen Behandlung findet sich ein Großteil des Materials in der Schlacke wieder, welche als Sandstrahlmittel einzusetzen ist. Hier kann jedoch nicht mehr von einer stofflichen Verwertung gesprochen werden.

## 5.2 Aluminiumkrätzestaub

Der zweite Teil der Arbeit zeigt und bewertet Verwertungsmöglichkeiten für deponierte Aluminiumkrätzestäube, einem Reststoff der Aluminiummetallurgie. Hauptsächliches Augenmerk wird auf eine stoffliche Verwertung gelegt, eine Sanierung der Deponie oder Umschichtung des Materials ist wegen der Vollständigkeit angeführt, allerdings aufgrund der geologischen Gegebenheiten und der rechtlichen Rahmenbedingungen innerhalb Österreichs ausgeschlossen. Die Zement- und Betonindustrie steht aufgrund der niedrigsten Anforderungen hinsichtlich des Einsatzmaterials im Zentrum des Interesses. Als weitere Einsatzmöglichkeiten werden die Feuerfest-, die Ziegel-, Keramik-, Eisen- und Stahlindustrie sowie eine Verarbeitung in der Salzschlackenaufarbeitung betrachtet. Die Basis für die Bewertung der Verwertungswege stellt eine genaue Charakterisierung der verunreinigten Krätzestäube dar. Als Problemstoffe in der Deponie werden in erster Linie die Gehalte an metallischem Aluminium, der Alkali- und Schwermetallanteil sowie der Chlor-, Fluor-, Aluminiumnitrid- und Ammoniakgehalt definiert.

Den wesentlichen Kern einer stofflichen Verwertung stellt eine Verringerung dieser Problemstoffgehalte in Form einer hydrometallurgischen oder thermischen Behandlung dar. Während durch eine Laugung das Chlor fast vollständig und die Alkalimetalle zum großen Teil aus dem Material zu entfernen sind, können bei einer thermischen Behandlung auch die Schwermetalle Blei und Zink sowie der karbonatisch gebundene Kohlenstoff verflüchtigt werden. Ein Teil des in den Stäuben vorhandenen metallischen Aluminiums wird bei beiden Verfahren zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxidiert. Die Nitride werden zum größten Teil bei der hydrometallurgischen und vollständig bei der thermischen Behandlung entfernt. Um den Erfolg einer thermischen Behandlung sicherzustellen, ist eine Temperatur von mindestens  $1.000\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Verweilzeit von 90 min notwendig.

Auf Basis der experimentellen Ergebnisse und thermodynamischen Berechnungen, Werten aus der Literatur aber auch einigen Annahmen wurden für die einzelnen Szenarien Material- und Energiebilanzen erstellt. Diese geben Auskunft über Mengen und Zusammensetzung von generierten Feststoffen und Gasen sowie eine Abschätzung des Energiebedarfs, welcher für eine Behandlung des Krätzestaubes nach den betrachteten Verwertungswegen notwendig sind. Diese Bilanzen sind unter anderem die Grundlage für eine (extern erstellte und nicht in dieser Arbeit dokumentierte) Ökobilanz. Somit ist eine Bewertung und Reihung der Szenarien aus ökologischer Sicht unter Berücksichtigung der Gewichtung einzelner Einflüsse sowie Risikofaktoren möglich. Der Beeinträchtigung der Schutzgüter Mensch und Umwelt wird dabei die größte Bedeutung gegeben, aber auch Parameter wie die Qualität einer nachhaltigen Verwertung oder die Nachsorgefreiheit sind berücksichtigt.

Auf Basis der Material- und Energiebilanz und somit auch den Ergebnissen der (experimentellen) Untersuchungen stellt eine Einschleusung des Materials in die Zementindustrie die technisch und

ökologisch sinnvollste Lösung dar. Eine Behandlung der am stärksten verunreinigten Bereiche mit unbehandeltem, saubererem Material, um im Mittel die gewünschten Grenzwerte zu erreichen, würde die Wirtschaftlichkeit der gesamten Sanierung verbessern. Aufgrund der einhergehenden Reduktion der Schwermetalle und Nitride ist der thermischen Behandlung gegenüber der Laugung der Vorzug zu geben. Auch die Einschleusung von stark mit Salzen kontaminierten Bereichen in die Salzschlackenaufarbeitung wird als möglich erachtet, ist aufgrund der sehr begrenzten Kapazitäten europäischer Betriebe jedoch unwahrscheinlich und nur für die hoch Cl-haltigen Anteile anzustreben. Neben diesen Verwertungsstrategien ist auch eine Deponierung nach einer thermischen Behandlung oder Immobilisierung mit Tonen grundsätzlich möglich allerdings aufgrund der geringen Kenntnis möglicher Reaktionen zum jetzigen Zeitpunkt nicht sinnvoll.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Atkins, P. W.: Physikalische Chemie. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1996.
- [2] SGTE: Scientific Group Thermodata Europe. [Online] 2010. [Zitat vom: 28. 02. 2010] <http://www.sgte.org/>.
- [3] CRCT ThermFact Inc.: General Information - FactSage - The Integrated Thermodynamic Databank System. [Online] 2010. [Zitat vom: 28. 02. 2010] [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_general.php](http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_general.php).
- [4] GTT-Technologies: The theoretical background of FactSage. 2005.
- [5] Outotec Research Oy: HSC Chemistry. [Online] 2009. [Zitat vom: 28. 02. 2010] <http://www.outotec.com/pages/Page.aspx?id=21783&epslanguage=EN>.
- [6] Reinhardt, T. und Richers, U.: Entsorgung von Schredderrückständen – ein aktueller Überblick. Karlsruhe: s.n., 2004.
- [7] Scherhauser, S. und Beigl, P.: Aktuelle Trends der Aufbereitung der Shredderleichtfraktion von Altfahrzeugen. Depotech. (2008), 201 – 206.
- [8] Harder, M. K. und Forton, O. T.: A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 79. (2007), 387 – 394.
- [9] SiCon GmbH: VW-SiCon Process. [Online] [Zitat vom: 26. 06. 2008] <http://en.sicon-technology.com/index.asp?id=30>.
- [10] Republik Österreich: Bundesgesetzblatt: 407. Verordnung: Altfahrzeugeverordnung. Ausgegeben am 05. 11. 2002.
- [11] Republik Österreich: Bundesgesetzblatt: 39. Verordnung: Deponieverordnung 2008. Ausgegeben am 28. 01. 2008.
- [12] Nourreddine, M.: Recycling of auto shredder residue. Journal of Hazardous Materials A139. (2007), 481 – 490.
- [13] Roy, C. und Chaala, A.: Vacuum pyrolysis of automobile shredder residue. Resources, Conservation and Recycling 32. (2001), 1 – 27.
- [14] Day, M., Cooney, J. D. und Shen, Z.: Pyrolysis of automobile shredder residue: An analysis of the products of a commercial screw kiln process. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 37. (1996), 49 – 67.
- [15] Christen, D.: Verwertung der Shredderleichtfraktion in der Schweiz – Die Suche nach der besten Lösung, Erfahrungen und Erkenntnisse. Linz, Österreich: VDI-Wissensforum, 2008.
- [16] Spuziak-Salzenberg, D.: Integriertes Behandlungskonzept für Schredderleichtfraktion in Bremen – PPP-Modell der anderen Art. Linz: VDI-Wissensforum, 2008.

- 
- [17] Kolb, T.: Abfallwirtschaft in Baden-Württemberg – Studie zur Bewertung der Abfallströme Klärschlamm, Elektronikschrott, Kunststoffe und der Behandlung von Siedlungsabfall durch mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen. s.l.: Forschungszentrum Karlsruhe, 2005.
- [18] Vigano, F. et al.: Material and energy recovery from Automotive Shredded Residues (ASR) via sequential gasification and combustion. *Waste Management* 30, Issue 1. (2010), 145 – 153.
- [19] European Commission: Annex 3: Post-shredder technologies – Review of the technologies and costs. *Environment/Waste*. [Online] [Zitat vom: 20. 11. 2009] <http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/study/annex3.pdf>.
- [20] Boughton, B.: Evaluation of shredder residue as cement manufacturing feedstock. *Resources, Conservation and Recycling* 51. (2007), 621 – 642.
- [21] Quabeck, T., Jung, O. und Schmiemann, A.: Recyclingkonzepte für mit Betafoam<sup>TM</sup> ausgeschäumte Stahlhohlprofile. [Online] <https://www.ostfalia.de/cms/de/ifr/download>.
- [22] Krinke, S., Boßdorf-Zimmer, B. und Goldmann, D.: The Volkswagen-SiCon Process: Eco-efficient solution for future end-of-life vehicle treatment. 13th CIRP International conference on Life Cycle Engineering . (2006), 359 – 364.
- [23] Goldmann, D.: Rohstoffeffiziente Verwertung von Altfahrzeugen – Entwicklung und Umsetzung des Volkswagen-SiCon-Verfahrens. *Ressourcenmanagement - das zentrale Element für unternehmerisches und kommunales Handeln. Abfalltage Baden-Württemberg*. 2006.
- [24] Erzeugung verwertbarer Stoffströme mit dem Volkswagen-SiCon-Verfahren. *Produktverantwortung: Verpackungsabfälle, Elektro- und Elektronikaltgeräte*. Neuruppin: TK Verlag, 2007.
- [25] Guschall, H. und Goldmann, D.: Verfahren und Anlage zur Aufbereitung von Kunststoffabfällen. DE 10 2008 026 416 A1 15. 10 2009.
- [26] Bürgler, T. und Perchtold, G.: Die Bedeutung der Post-Shredder-Technologie für die ökologische und ökonomische Verwertung von Altfahrzeugen. *Konferenzbericht der 7. DepoTech-Fachtagung*. (2004), 505 – 510.
- [27] Volkswagen Group: Perspektiven für alte Teile – Das Volkswagen-SiCon-Verfahren. [Online] 2009. [Zitat vom: 23. 11 2009.] <http://www.viavision.org/ftp/108.pdf>.
- [28] Krinke, S.: Lebenszyklus orientierte Produkt- und Technologieentwicklung aus der Sicht eines Automobilherstellers. [Online] [Zitat vom: 23. 11. 2009] [http://www.fona.de/pdf/forum/2006/doku/061023\\_12\\_nlz\\_Krinke.pdf](http://www.fona.de/pdf/forum/2006/doku/061023_12_nlz_Krinke.pdf).
- [29] Guschall, H.: Verfahren und Anlage zur Aufbereitung von Mischkunststoffen. DE 196 29 470 C2 13. 12 2001.
- [30] Mäurer, A., Schlummer, M. und Arends., D.: Hochwertige Recyclate. *Recycling Magazin* 21. (2009), 30 – 31.



- 
- [31] Bernegger GmbH: Spatenstichfeier per Monitor. [Online] 2005. [Zitat vom: 30. 11. 2009] [http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/Sekundaer-Rohstoffe\\_%207-8\\_2005.pdf](http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/Sekundaer-Rohstoffe_%207-8_2005.pdf).
- [32] Bürgler, T. et al.: Stoffströme aus der Shredderrückstandsaufbereitung für die rohstoffliche und werkstoffliche Verwertung – Erfahrungen aus dem industriellen Betrieb. Recycling und Rohstoffe 2. Band. Neuruppin: TK Verlag, 2009.
- [33] News Aktuell Presseportal: Spatenstich - Shredder Rückstands-Aufbereitungs-Anlage (SRA) Enns. [Online] [Zitat vom: 24. 11. 2009] [www.presseportal.de/pdf.htx?nr=692539](http://www.presseportal.de/pdf.htx?nr=692539).
- [34] TBS Technische Behandlungssysteme GmbH: Abfall ist Rohstoff – Rohstoffrückgewinnung in der SRA-Anlage Enns. [Online] 2007. [Zitat vom: 24. 11. 2009] [http://www.oewav.at/upload/medialibrary/Mappe\\_Ph\\_nix\\_07.pdf](http://www.oewav.at/upload/medialibrary/Mappe_Ph_nix_07.pdf).
- [35] Bernegger GmbH: Neue Recyclingaufgaben übernommen. [Online] 2005. [Zitat vom: 30. 11. 2009] [http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/BR\\_5\\_2005.pdf](http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/BR_5_2005.pdf).
- [36] Bernegger GmbH: Bernegger-Konzern veredelt in Enns Autos & Co zu Rohstoffen. [Online] 2008. [Zitat vom: 30. 11. 2009] [http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/OOe\\_Nachrichten\\_11.10.2008.pdf](http://www.bernegger.at/tbs/docs/presse/OOe_Nachrichten_11.10.2008.pdf).
- [37] Mitterbauer, H.: Konzeption und Betrieb der Shredderrückstandsaufbereitungsanlage der Technischen Behandlungssystem GmbH. Linz: VDI-Wissensforum, 2008.
- [38] Kaun, B.: Mineralisierung von Schredderleichtabfällen – Das Mikrofermverfahren. Linz: VDI-Wissensforum, 2008.
- [39] Messner, T.: Prozessoptimierung und Modellierung der Pyrometallurgie bei der Herstellung von Sekundärkupfer. Dissertation MU Leoben. 2006.
- [40] Dierckx, L. und Beerse & Feron, D.: Copper Refining Process. 3,682,623 1972.
- [41] Tarasov, A. V. und Klushin, S. D.: Removal of copper from slag with the aid of reducing and sulfiding gas mixtures. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, USA. (2000), 493 – 501.
- [42] An, X., Li, N. und Grimsey, E. J.: Recovery of copper and cobalt from industrial slag by top-submerged injection of gaseous reductants. EPD Congress. (1998), 717 – 732.
- [43] Malone, J. G. et al.: The mechanisms of reduction of liquid slag by carbon. 24th Annual Conference of Metallurgists, Symposium on Quality Control in Non-Ferrous Pyrometallurgical Processes, Vancouver, Kanada. (1985), 216 – 273.
- [44] DIN ISO 3310-1:1992-02. Analysensiebe - Technische Anforderungen und Prüfung - Teil 1: Analysensiebe mit Metalldrahtgewebe.
- [45] DIN EN 15935. Boden, Schlamm und behandelter Bioabfall - Bestimmung des Glühverlusts; Deutsche Fassung.

- [46] McKay, G.: Dioxin characterisation, forming and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*. (2002), Vol. 86, 343 – 368.
- [47] Schmidt, I.: Internationaler Vergleich von PCDD/F-Grenzwerten und Dioxinminderungstechniken. Diplomarbeit MU Leoben. 2002.
- [48] Zahoransky, R. A.: *Energietechnik*, 3. Auflage. s.l.: Vieweg Verlag, 2007.
- [49] Richards, G. G., Brimacombe, J. K. und Toop, G. W.: Kinetics of the Zinc Slag-Fuming Process: Part I. Industrial Measurements. *Metallurgical Transactions B*, Vol. 16B. (1985), 513 – 527.
- [50] Krone, K.: *Aluminiumrecycling - Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung*. Düsseldorf : Vereinigung deutscher Schmelzhütten, 2000.
- [51] Becker, E.: *Reststoffe des Aluminiumrecyclings - Chancen der Aufarbeitung und Weiterverarbeitung*. Dissertation RWTH Aachen. 1993.
- [52] Schrik, P. G.: Complete aluminum dross processing technology. *Light Metals, TMS Annual Meeting*. (1997), 1163 – 1166.
- [53] Alfaro, I.: Technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte bei der Entstehung und der Verarbeitung von Aluminiumkrätze. *Aluminium* 62. (1986), 259 – 264.
- [54] Spoel, H.: Safty aspects of the design and operation of rotary aluminium dross coolers. *Light Metals, TMS Annual Meeting*. (1986), 777 – 784.
- [55] Innus, A. B.: The use of inert gas for dross cooling. *Light Metals, TMS Annual Meeting*. (1986), 777 – 784.
- [56] Yoshimura, H. N. et al.: Evaluation of aluminium dross waste as raw material for refractories. *Ceramics International* 34. (2008), 581 – 591.
- [57] Bruckard, W. J., Walat, P. und Woodcock, J. T.: The recovery of aluminium metal from primary and secondary aluminium drosses by wet grinding and screening. *Light Metals, TMS Annual Meeting*. (2005), 1203 – 1208.
- [58] Petavratzi, E. und Wilson, S.: Residues from aluminium dross recycling in cement. *Case Study*. 2007.
- [59] Schmitz, C.: *Handbook of Aluminium Recycling – Fundamentals, Mechanical Preparation, Metallurgical Processing and Plant Design*. Essen: Vulkan-Verlag GmbH., 2006, 63.
- [60] Shinzato, M. C. und Hypolito, R.: Solid waste from aluminium recycling process: Characterization and reuse of its economically valuable constituents. *Waste Management* 25. (2005), 37 – 46.
- [61] Roman, M. et al.: Some results of researches to develop the proper recycling methods of technological residues from secondary aluminium industry. *Metallurgy and Materials Science* Nr. 2. (2007), 57 – 62.

- [62] Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg: Handbuch zum richtigen Umgang mit dem Europäischen Abfallverzeichnis 2001/118/EG. [Online] [Zitat vom: 14. 01. 2010] <http://www.um.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/3105>.
- [63] Peterson, R. D.: Review of aluminium dross processing. Light Metals, TMS Annual Meeting. (2002), 1029 – 1038.
- [64] Drouet, M. G.: Drosrite extensive on-site hot dross treatment tests. Light Metals, TMS Annual Meeting. (2004), 931 – 936.
- [65] Garbis, S.: Comparison of rotary salt and non salt dross processing technologies. 7th Australian Asian Pacific Conference, TMS. (2009), 115 – 122.
- [66] Ünlü, N. und Drouet, M. G.: Comparison of salt-free aluminium dross treatment processes. Resources, Conservation and Recycling 36. (2002), 61 – 72.
- [67] Breault, R. et al.: Market opportunities for the Alcan plasma dross residue. Light Metals, TMS Annual Meeting. (1995), 823 – 827.
- [68] Lavoie, S. und Lachance, J.: Five years experience with the plasma dross treatment process. 3rd International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials. (1995), 791 – 801.
- [69] Meunier, J. B., Laflamme C. und Biscargo, A.: DROSCAR - RESIMIX: An efficient and environmentally sound process to recover aluminium from dross. Global Symposium on Recycling, Waste treatment and Clean technology II (REWAS). (2002), 985 – 994.
- [70] Weston Aluminium: Saltless Process. [Online] [Zitat vom: 05. 02. 2010] <http://www.weston.com.au/technology.html>.
- [71] Amer, A. M.: Extracting Aluminium from Dross Tailings. Journal of Metals. (2008), 72 – 75.
- [72] Durward, A. und Arthur, D. S.: Aluminium Sulfat Manufacture from Aluminium Dross Tailings. US 4.320.098 1982.
- [73] Köbele, K. et al.: Process of treating aluminium containing fused slag. US 4.732.606 1988.
- [74] Park, H. K., Lee, H. I. und Yoon, E. P.: Process for recycling waste aluminium dross. US 6.296.817 2001.
- [75] Yerushalmi, D. et al.: Process for the recovery of values from secondary aluminium dross. US 5.198.200 1993.
- [76] Yerushalmi, D.: Aluminium dross recovery process. US 5.102.453 1992.
- [77] Mukhopadhyay, J., Ramana, Y. V. und Singh, U.: Extraction of Value Added Products from Aluminium Dross Material to Achieve Zero Wast. Light Metals, TMS Annual Meeting. (2005), 1209 - 1212.
- [78] Mohamed, M. A., Kassim, M. E. und El-katatny, E. A.: Optimization of the extraction of aluminum sulfate and ammonium aluminum sulfate alums from aluminum dross tailings. Journal of Materials Research 13 Nr. 4. (1998), 1075 – 1083.

- [79] Das, B. R. et al.: Production of  $\eta$ -alumina from waste aluminium dross. Minerals Engineering 20. (2007), 252 – 258.
- [80] Zauner, J.: Konzept zur Verringerung des Aluminiumgehaltes der Krätze und zur Verwertung bzw. Entsorgung des verbleibenden Rückstandes, Diplomarbeit. 2000.
- [81] Manfredi, O. A.: Beitrag zur Charakterisierung von Aluminiumkrätzen, Dissertation TU Berlin. 1997.
- [82] Yerushalmi, D. und Sarko, L.: Method of recycling aluminium dross. US 5.424.260 1995.
- [83] Lindsay, R. D.: Kiln System for treatment of reactive fines. US 5.783.142 1998.
- [84] Gower, I. W., Cherry, C. J. und Yang, D. S.: Aluminium dross reclamation. US 4.523.949 1985.
- [85] Brisson, C. et al.: Process for using dross residues to produce refractory products. US 5.132.246 1992.
- [86] Parent, L., S. P. Tremblay.: Process for converting waste aluminum dross residue into useful products. WO 94/12434 1994.
- [87] ISO 3923-1:1979. Metallic powders - Determination of apparent density - Part 1: Funnel Method.
- [88] Froberg, M. G.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen. 2. Auflage. Leipzig : Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1994.
- [89] Dean, J. A.: Lange's Handbook of Chemistry: McGraw-Hill Professional, 1998.
- [90] Dortmund Data Bank Software & Separation Technology: Saturated Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation. [Online] [Zitat vom: 05. 05. 2009] <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>.
- [91] Wiberg, N.: Hollemann Wiberg - Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter Verlag, 2007.
- [92] Bliefert, C.: Umweltchemie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [93] Gerhartz, W: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5. Auflage. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1985.
- [94] Institut für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen: Wasserwissen: Nitrifikation. [Online] [Zitat vom: 20. 02. 2009] <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/n/nitrifikation.htm>.
- [95] Dittmeyer, R., et al.: Winnacker Küchler - Chemische Technik; Prozesse und Produkte. 5. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
- [96] Gmehling, J. und Brehm, A.: Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 2, Grundoperationen. Stuttgart: Thieme Georg Verlag, 2001.

## 7. Abkürzungsverzeichnis

a	Aktivität
Ar	Archimedes-Zahl
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EOX	Extrahierbare organisch gebundene Halogenverbindungen
$\epsilon$	Bettporosität
d	Partikeldurchmesser
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
$\eta$	Dynamische Viskosität
Fr	Froude-Zahl
G	Freie Enthalpie
$\Delta_R G$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G^0$	Freie Standardreaktionsenthalpie
$\Delta H_u$	Molare Verdampfungsenthalpie
K	Gleichgewichtskonstante
$\mu$	Chemisches Potenzial, molare Freie Enthalpie
$\mu^0$	Chemisches Potenzial unter Standarddruck
MBAS	anionenaktive Tenside
MLV	Methan zu Luft Verhältnis
MVA	Müllverbrennungsanlage
NV	Nachverbrennung
p	Druck
$p^0$	Standarddruck; 101,325 kPa
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
R	Ideale Gaskonstante; 8,314472 J/(K·mol)
Re	Reynolds-Zahl
$\rho_f$	Dichte des Fluids
$\rho_s$	Dichte des Feststoffs
S	Entropie
SLF	Schredderleichtfraktion
SSF	Schredderschwerfraktion

T	Temperatur
TBRC	Tob Blown Rotary Converter
TG	Thermogravimetrie
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
$\Omega$	Kennzahl der dimensionslosen Leerrohrgeschwindigkeit
V	Volumen
$\Delta V_v$	Differenz der Molvolumina von Gas und Flüssigkeit
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
$\xi$	Reaktionslaufzahl
XRD	Röntgenbeugung
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

## 8. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse der XRF-Analyse .....	32
Tabelle 2: Auswertung der XRD-Kurven .....	33
Tabelle 3: Auswertung Magnetsortierung .....	33
Tabelle 4: Bestimmung der wahrscheinlichen Phasenanalyse aus XRF- und XRD-Untersuchungen ....	38
Tabelle 5: Massen- und Energiebilanz der thermischen Behandlung von Schredderrückständen.....	41
Tabelle 6: Zusammensetzung der Schredderrückstände (alle Angaben in [wt.%]) .....	43
Tabelle 7: Analysen der in den Schmelzreduktionsversuchen generierten Phasen .....	44
Tabelle 8: Bilanzierung der Behandlung des Rückstandes 1 im InduCarb-Reaktor .....	46
Tabelle 9: Bilanzierung der Behandlung der Mischung aus Rückstand 2 und 3 im InduCarb-Reaktor .	46
Tabelle 10: Vergleich Modell – Versuch bei der Behandlung von Rückstand 1 .....	47
Tabelle 11: Vergleich Modell – Versuch bei der Behandlung von Rückstand 2 und 3 .....	47
Tabelle 12: Bilanzierung der NV des Abgases der Behandlung des Rückstandes 1 .....	48
Tabelle 13: Bilanzierung der NV des Abgases der Behandlung der Mischung aus Rückstand 2 und 3.	48
Tabelle 14: Zusammensetzung der Einsatzmaterialien.....	50
Tabelle 15: Planung der Kleinversuche im Kammerofen .....	58
Tabelle 16: Entstandene Phasenmengen der Versuche im Kammerofen.....	60
Tabelle 17: Elementarzusammensetzung der Konverterschlacke mit Zusatz an Bleioxid .....	66
Tabelle 18: Planung der Versuche im Induktionsofen .....	67
Tabelle 19: Grobe Materialbilanz der Versuche im Induktionsofen .....	69
Tabelle 20: Zusammensetzungen der in den Versuchen generierten Metallphasen .....	69
Tabelle 21: Zusammensetzungen der Schlackenphasen während des Versuchs .....	70
Tabelle 22: Massenbilanz Kupfer bei den Versuchen im Induktionsofen .....	72
Tabelle 23: Massenbilanz Blei bei den Versuchen im Induktionsofen .....	72
Tabelle 24: Massenbilanz Zinn bei den Versuchen im Induktionsofen.....	72
Tabelle 25: Reduktionsgrad des Kupfers nach der 2. Stufe.....	73
Tabelle 26: Reduktionsgrad des Bleis nach der 2. Stufe .....	73
Tabelle 27: Reduktionsgrad des Zinns nach der 2. Stufe .....	73
Tabelle 28: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 1.	75
Tabelle 29: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 2.	76
Tabelle 30: Vergleich der errechneten und analysierten Metall- und Schlackenphase bei Versuch 3.	76
Tabelle 31: Vergleich der Reduktionsgrade nach Ende der vierten Stufe.....	78
Tabelle 32: Chargiermengen und Sauerstoffdurchflussraten typischer Drehrohre [83] .....	92
Tabelle 33: Herkunft und Bezeichnung der fünf ausgewählten Krätzestaub-Proben.....	99
Tabelle 34: Zusammensetzung der fünf ausgewählten Krätzestaub-Proben .....	100
Tabelle 35: Fülldichte der beiden Proben „Cl hoch“ und „Feucht“ .....	103
Tabelle 36: Schadstofffrachten in die Bodenluft bei linearem Abbau über 100 bzw. 250 Jahre .....	110
Tabelle 37: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei linearem Abbau über 100/250 Jahre .....	112
Tabelle 38: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei exponentiellem Abbau über 100/250 Jahre....	112
Tabelle 39: Schadstofffrachten ins Grundwasser bei hyperbolischem Abbau über 100/250 Jahre ...	112
Tabelle 40: Übersicht von den Proben der hydrometallurgischen Raffination.....	115
Tabelle 41: Übersicht von den Proben der thermischen Raffination im Drehrohrofen .....	116
Tabelle 42: Übersicht von den Proben der thermischen Raffination im Wirbelschichtreaktor.....	119
Tabelle 43: Bilanzierung der Laugungsbehandlung des Krätzestaubes .....	131
Tabelle 44: Massenbilanz der thermischen Behandlung des Krätzestaubes .....	131
Tabelle 45: Energiebilanz der thermischen Behandlung des Krätzestaubes .....	132
Tabelle 46: Abgaswerte bei der thermischen Behandlung des Krätzestaubes .....	133
Tabelle 47: Massenbilanz der Verwertung des Rückstandes in der Zementindustrie.....	134
Tabelle 48: Energiebilanz der Verwertung des Rückstandes in der Zementindustrie .....	134

Tabelle 49: Grenzwerte für Gehalte im Feststoff für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien [11] .....	I
Tabelle 50: Grenzwerte für Gehalte im Eluat für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien [11] .....	I
Tabelle 51: Zusammensetzung und Mengenanteile der einzelnen Kornfraktionen des Schredderrückstandes.....	VI
Tabelle 52: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Prozessparameter.....	VII
Tabelle 53: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Massenbilanz Input.....	VIII
Tabelle 54: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Output und Nachverbrennung .....	IX
Tabelle 55: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Prozessparameter.....	X
Tabelle 56: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Massenbilanz Input .....	XI
Tabelle 57: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Output und Nachverbrennung .....	XII
Tabelle 58: Tabellenblatt „Input“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XIII
Tabelle 59: Tabellenblatt „Output“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XIV
Tabelle 60: Tabellenblatt „Model“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XV
Tabelle 61: Tabellenblatt „Input“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XVI
Tabelle 62: Tabellenblatt „Output“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XVII
Tabelle 63: Tabellenblatt „Model“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“ .....	XVIII
Tabelle 64: Notwendige Mengen an Einsatzstoffen für die Versuche im Kammerofen .....	XIX
Tabelle 65: Analyse der mit Wasser gelaugten Proben .....	XXXII
Tabelle 66: Analyse der mit NaOH gelaugten Proben.....	XXXII
Tabelle 67: Analyse der bei 540 °C im Drehrohr behandelten Proben .....	XXXIII
Tabelle 68: Analyse der bei 740 °C im Drehrohr behandelten Proben .....	XXXIII
Tabelle 69: Analyse der bei 1.000 °C im Drehrohr behandelten Proben .....	XXXIV
Tabelle 70: Analyse der bei 1.200 °C im Drehrohr behandelten Proben .....	XXXIV
Tabelle 71: Analyse der in der Wirbelschicht behandelten Proben.....	XXXV
Tabelle 72: Hydrometallurgische Behandlung – Experimentelle Daten .....	XXXVI
Tabelle 73: Hydrometallurgische Behandlung – Massenbilanz .....	XXXVII
Tabelle 74: Hydrometallurgische Behandlung – Zusammenfassung .....	XXXVIII
Tabelle 75: Thermische Behandlung – Experimentelle Daten .....	XXXVIII
Tabelle 76: Thermische Behandlung – Massenbilanz Teil 1.....	XXXIX
Tabelle 77: Thermische Behandlung – Massenbilanz Teil 2.....	XL
Tabelle 78: Thermische Behandlung – Massenbilanz Zusammenfassung .....	XL
Tabelle 79: Thermische Behandlung – Energiebilanz Teil 1 .....	XLI
Tabelle 80: Thermische Behandlung – Energiebilanz Teil 2 .....	XLII
Tabelle 81: Thermische Behandlung – Energiebilanz Zusammenfassung.....	XLII
Tabelle 82: Verwertung in der Zementindustrie – Experimentelle Daten .....	XLIII
Tabelle 83: Verwertung in der Zementindustrie – Massenbilanz Teil 1.....	XLIV
Tabelle 84: Verwertung in der Zementindustrie – Massenbilanz Teil 2.....	XLV
Tabelle 85: Verwertung in der Zementindustrie – Massenbilanz Zusammenfassung .....	XLV
Tabelle 86: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Teil 1 .....	XLVI
Tabelle 87: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Teil 2.....	XLVII
Tabelle 88: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Zusammenfassung .....	XLVII
Tabelle 89: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung – Ausgangswerte .....	XLVIII
Tabelle 90: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der hydrometallurgischen Behandlung .....	XLIX
Tabelle 91: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der thermischen Behandlung.....	L
Tabelle 92: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der Verwertung in der Zementindustrie .....	LI
Tabelle 93: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der Salzschlackenaufarbeitung.....	LII



Abbildung 1: VW-SiCon-Verfahren im Recyclingprozess [9] .....	9
Abbildung 2: Stoffströme in Recyclingbetrieben [6] .....	10
Abbildung 3: Vergleich unterschiedlicher thermischer Behandlungsverfahren [6] .....	12
Abbildung 4: Ausbringen des TwinRec-Verfahrens [6] .....	13
Abbildung 5: Verfahrensablauf des RESHMENT-Verfahrens [6] .....	13
Abbildung 6: Verfahrensschema des SVZ Schwarze Pumpe [6] .....	14
Abbildung 7: Flussschema des R21-Mitsui-Prozesses [8] .....	15
Abbildung 8: Überblick und Massenbilanz des Citron-Verfahrens [19] .....	16
Abbildung 9: Verfahrensschema des Thermobad-Verfahrens [12] .....	16
Abbildung 10: Prozessablauf des VW-SiCon-Verfahrens [19] .....	18
Abbildung 11: Flussschema des TBS-Verfahrens [32] .....	20
Abbildung 12: Flussbild des SRTL-Verfahrens [7] .....	21
Abbildung 13: Stoffströme beim Sult-Verfahren [19] .....	22
Abbildung 14: Schema der Kupfersekundärmetallurgie bei Einschleusung von Schreddermaterial... 28	
Abbildung 15: Siebanalyse der Proben Sand und Staub nach DIN ISO 3310/1 .....	34
Abbildung 16: Kupfer- und Chlorgehalt in Abhängigkeit der Korngröße .....	35
Abbildung 17: Porzellandose mit Außendurchmesser 85 mm und Länge 220 mm .....	36
Abbildung 18: Fixiervorrichtung aus Edelstahl .....	37
Abbildung 19: Drehrohr zur thermischen Behandlung von Rückständen .....	37
Abbildung 20: Elementkonzentration nach der thermischen Behandlung .....	39
Abbildung 21: Glühverlust in Abhängigkeit des Behandlungsverfahrens .....	40
Abbildung 22: Schematische Darstellung eines InduCarb-Reaktors .....	43
Abbildung 23: Schema des zweistufigen Reduktionsverfahrens .....	51
Abbildung 24: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Stöchiometrie .....	52
Abbildung 25: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Temperatur .....	52
Abbildung 26: Abhängigkeit des Reduktionsgrades von der Schlackenbasizität .....	53
Abbildung 27: Auswirkung der Quarzzugabe auf Schlackenbasizität und Fe/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis .....	53
Abbildung 28: Abhängigkeit der Schwarzkupferzusammensetzung von der Stöchiometrie .....	54
Abbildung 29: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schwarzkupfers von der Temperatur .....	54
Abbildung 30: Abhängigkeit der Zusammensetzung des Schwarzkupfers von der Quarzzugabe .....	55
Abbildung 31: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Stöchiometrie .....	55
Abbildung 32: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Temperatur .....	56
Abbildung 33: Zusammensetzung der Schlacke in Abhängigkeit von der Quarzzugabe .....	56
Abbildung 34: Regulimassen bei den Versuchen im Kammerofen .....	61
Abbildung 35: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei normaler Chargenzusammensetzung .....	62
Abbildung 36: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei Verwendung einer Kupfervorlage .....	62
Abbildung 37: Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn bei Zugabe von Blei- und Zinnoxid .....	63
Abbildung 38: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei normaler Chargenzusammensetzung .....	64
Abbildung 39: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Verwendung einer Kupfervorlage .....	64
Abbildung 40: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Zugabe von Blei- und Zinnoxid zur Schlacke .....	65
Abbildung 41: Zusammensetzung der in den Versuchen generierten Metallphasen .....	70
Abbildung 42: Zusammensetzungen der Schlacke während des Versuchs .....	71
Abbildung 43: Cu, Pb und Sn in der Schlacke während der einzelnen Versuche .....	71
Abbildung 44: Vergleich des Reduktionsgrad von Cu, Pb und Sn zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit der Stöchiometrie .....	74
Abbildung 45: Vergleich des Reduktionsgrades von Cu, Pb und Sn zwischen Modell und Experiment in Abhängigkeit von der Temperatur .....	75
Abbildung 46: Cu, Pb und Sn in der Schlacke bei Versuch 2 im Vergleich zu den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnungen .....	77
Abbildung 47: Flussbild der Aufarbeitung heißer Aluminiumkrätze [50] .....	83
Abbildung 48: Prozessschema zur mehrstufigen Aufbereitung und nachfolgender Laugung mit Wasser [73] .....	85
Abbildung 49: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Park et al. [74] .....	86

Abbildung 50: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Yerushalmi et al. [75] ...	87
Abbildung 51: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Das et al. [79] .....	88
Abbildung 52: Prozessschema zur Aufbereitung von Aluminiumkrätze nach Yerushalmi et al. [82] ...	90
Abbildung 53: Prozessschema zur Aufbereitung von Krätzerückständen nach Becker [51] .....	94
Abbildung 54: Überblick über die Verwertungsmöglichkeiten der Aluminiumkrätzestäube .....	95
Abbildung 55: Zusammenstellung der Element-Mappings der Probe „Cl hoch“ .....	101
Abbildung 56: Zusammenstellung der Element-Mappings der Probe „Cl hoch“ .....	101
Abbildung 57: Siebanalyse der Proben „Cl niedrig“ und „Cl hoch“ .....	102
Abbildung 58: Masseverlust in der DSC bei verschiedenen Heizraten .....	104
Abbildung 59: Wärmetönung in der DSC bei verschiedenen Heizraten .....	105
Abbildung 60: Temperaturkurven in der DSC bei den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C	105
Abbildung 61: Masseverlust in der DSC den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C .....	106
Abbildung 62: Wärmetönung in der DSC den Behandlungstemperaturen 800 und 1.000 °C .....	107
Abbildung 63: Sättigungsdampfdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [90] .....	109
Abbildung 64: Vergleich der Modelle am Beispiel Chlormenge in der Deponie .....	113
Abbildung 65: Versuchsaufbau zur hydrometallurgischen Raffination des Aluminiumkrätzestaubes	114
Abbildung 66: Stationäre Wirbelschicht für die thermische Behandlung des Krätzestaubes .....	117
Abbildung 67: Zustandsdiagramm einer Wirbelschicht nach Reh [96] .....	118
Abbildung 68: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 800 °C .....	119
Abbildung 69: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 1.000 °C .....	120
Abbildung 70: Zusammenfassung der Chlorgehalte im Krätzestaub .....	121
Abbildung 71: Zusammenfassung der Natriumgehalte im Krätzestaub .....	121
Abbildung 72: Zusammenfassung der Kaliumgehalte im Krätzestaub .....	122
Abbildung 73: Zusammenfassung der Gehalt an metallischem Aluminium im Krätzestaub .....	123
Abbildung 74: Zusammenfassung der Bleigehalte im Krätzestaub .....	124
Abbildung 75: Zusammenfassung der Zinkgehalte im Krätzestaub .....	124
Abbildung 76: Zusammenfassung des Kohlenstoffgehalts im Krätzestaub .....	125
Abbildung 77: Einfluss von pH-Wert, Zeit und Temperatur auf den Chlorgehalt .....	126
Abbildung 78: Einfluss von pH-Wert, Zeit und Temperatur auf den Gehalt von metallischem Aluminium .....	126
Abbildung 79: Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Chlorgehalt (Drehrohr) .....	127
Abbildung 80: Einfluss von Temperatur und Zeit auf den Gehalt von Al <sub>met</sub> (Drehrohr) .....	127
Abbildung 81: Einfluss der Temperatur auf den Chlorgehalt (Wirbelschicht) .....	128
Abbildung 82: Einfluss der Temperatur auf den Gehalt von Al <sub>met</sub> (Wirbelschicht) .....	128
Abbildung 83: Einfluss der Behandlungsdauer auf die Problemstoffgehalte (Cl hoch, Drehrohr) ....	129
Abbildung 84: XRD-Auswertung des Reststoffes „Sand“ .....	II
Abbildung 85: XRD-Auswertung des Reststoffes „Staub“ .....	III
Abbildung 86: Korngrößenverteilung des Reststoffes „Sand“ mittels Lasergranulometrie .....	IV
Abbildung 87: Korngrößenverteilung des Reststoffes „Staub“ mittels Lasergranulometrie .....	V
Abbildung 88: Backscatterbild der Probe „Cl hoch“ .....	XX
Abbildung 89: Aluminiumverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XX
Abbildung 90: Bleiverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXI
Abbildung 91: Chlorverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXI
Abbildung 92: Eisenverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXII
Abbildung 93: Fluorverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXII
Abbildung 94: Kaliumverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXIII
Abbildung 95: Natriumverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXIII
Abbildung 96: Phosphorverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXIV
Abbildung 97: Sauerstoffverteilung in der Probe „Cl hoch“ .....	XXIV
Abbildung 98: Backscatterbild der Probe „Cl niedrig“ .....	XXV
Abbildung 99: Aluminiumverteilung in der Probe „Cl niedrig“ .....	XXV
Abbildung 100: Bleiverteilung in der Probe „Cl niedrig“ .....	XXVI
Abbildung 101: Chlorverteilung in der Probe „Cl niedrig“ .....	XXVI

Abbildung 102: Eisenverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXVII  
 Abbildung 103: Fluorverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXVII  
 Abbildung 104: Kaliumverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXVIII  
 Abbildung 105: Natriumverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXVIII  
 Abbildung 106: Phosphorverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXIX  
 Abbildung 107: Sauerstoffverteilung in der Probe „Cl niedrig“ ..... XXIX  
 Abbildung 108: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 700 °C..... XXX  
 Abbildung 109: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 800 °C..... XXX  
 Abbildung 110: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 900 °C..... XXXI  
 Abbildung 111: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 1.000 °C..... XXXI

## 9. Anhang

Tabelle 49: Grenzwerte für Gehalte im Feststoff für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien [11]

Parameter	Grenzwert (mg/kg TM)
<b>Anorganische Stoffe</b>	
Arsen (als As)	5 000
Cadmium (als Cd)	5 000
Quecksilber (als Hg)	20 <sup>1)</sup>
<b>Organische Summenparameter</b>	
TOC (als C)	50 000 <sup>2)</sup> <sup>3)</sup>
Kohlenwasserstoff-Index	5 000
PAK (16 Verbindungen)	300 <sup>4)</sup>
BTEX	6

<sup>1)</sup> Wenn Quecksilber in Form schwerlöslicher sulfidischer Verbindungen vorliegt, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 100 mg/kg TM zulässig. Liegt Quecksilber in Form schwerlöslicher sulfidischer Verbindungen vor und wurde der Abfall stabilisiert oder immobilisiert, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 3 000 mg/kg TM zulässig.

<sup>2)</sup> Bei einem Glühverlust von nicht größer als 8 Masseprozent gilt der TOC-Grenzwert als eingehalten.

<sup>3)</sup> Dieser Grenzwert gilt nicht für Abfälle gemäß § 7 Z 7 lit. a bis c.

<sup>4)</sup> Für Abfälle, deren Eluatwert (zentrifugiert, nicht gefiltert) weniger als 1,5 mg/kg TM beträgt, ist ein Grenzwert von 500 mg/kg TM zulässig.

Tabelle 50: Grenzwerte für Gehalte im Eluat für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien [11]

Parameter	Grenzwert (mg/kg TM, ausgenommen pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit)
<b>pH-Wert und lösliche Anteile</b>	
pH-Wert	6 bis 12 <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>
elektrische Leitfähigkeit	(*) <sup>3)</sup>
Abdampfdruckstand	60 000
<b>Anorganische Stoffe <sup>2)</sup></b>	
Aluminium (als Al)	100 <sup>4)</sup>
Antimon (als Sb)	0,7
Arsen (als As)	2
Barium (als Ba)	100
Blei (als Pb)	10
Cadmium (als Cd)	1
Chrom gesamt (als Cr)	10
Cobalt (als Co)	5
Eisen (als Fe)	20 <sup>4)</sup>
Kupfer (als Cu)	50
Molybdän (als Mo)	10
Nickel (als Ni)	10
Quecksilber (als Hg)	0,1
Selen (als Se)	0,5
Silber (als Ag)	1
Zink (als Zn)	50
Zinn (als Sn)	20
Ammonium (als N)	300
Cyanide, leicht freisetzbar (als CN)	1
Fluorid, (als F)	150
Nitrit (als N)	15
Phosphat (als P)	50
<b>Organische Summenparameter</b>	
TOC (als C)	500
Kohlenwasserstoff-Index	100
EOX (als Cl)	30 <sup>5)</sup>
anionenaktive Tenside (als MBAS)	20

<sup>1)</sup> Für mit hydraulischen Bindemitteln verfestigte oder stabilisierte Abfälle ist ein pH-Wert bis 13 zulässig.

<sup>2)</sup> Für stark alkalische Rückstände aus thermischen Prozessen gelten die Bestimmungen des § 9.

<sup>3)</sup> Der Wert ist zu bestimmen (in mS/m) und in die Beurteilung mit einzubeziehen.

<sup>4)</sup> Nur gültig für mit hydraulischen Bindemitteln stabilisierte Abfälle, ausgenommen stabilisierte Schlacken und Aschen aus (Mit-)Verbrennungsanlagen im Sinne der Abfallverbrennungsverordnung, BGBl. II Nr. 389/2002, in der Fassung der Verordnung BGBl. II Nr. 296/2007, sofern die Anforderungen des Anhangs 5 Kapitel 3.2.3 a) eingehalten werden.

<sup>5)</sup> Gilt auch als eingehalten, wenn der Parameter AOX nicht mehr als 30 mg/kg TM beträgt.

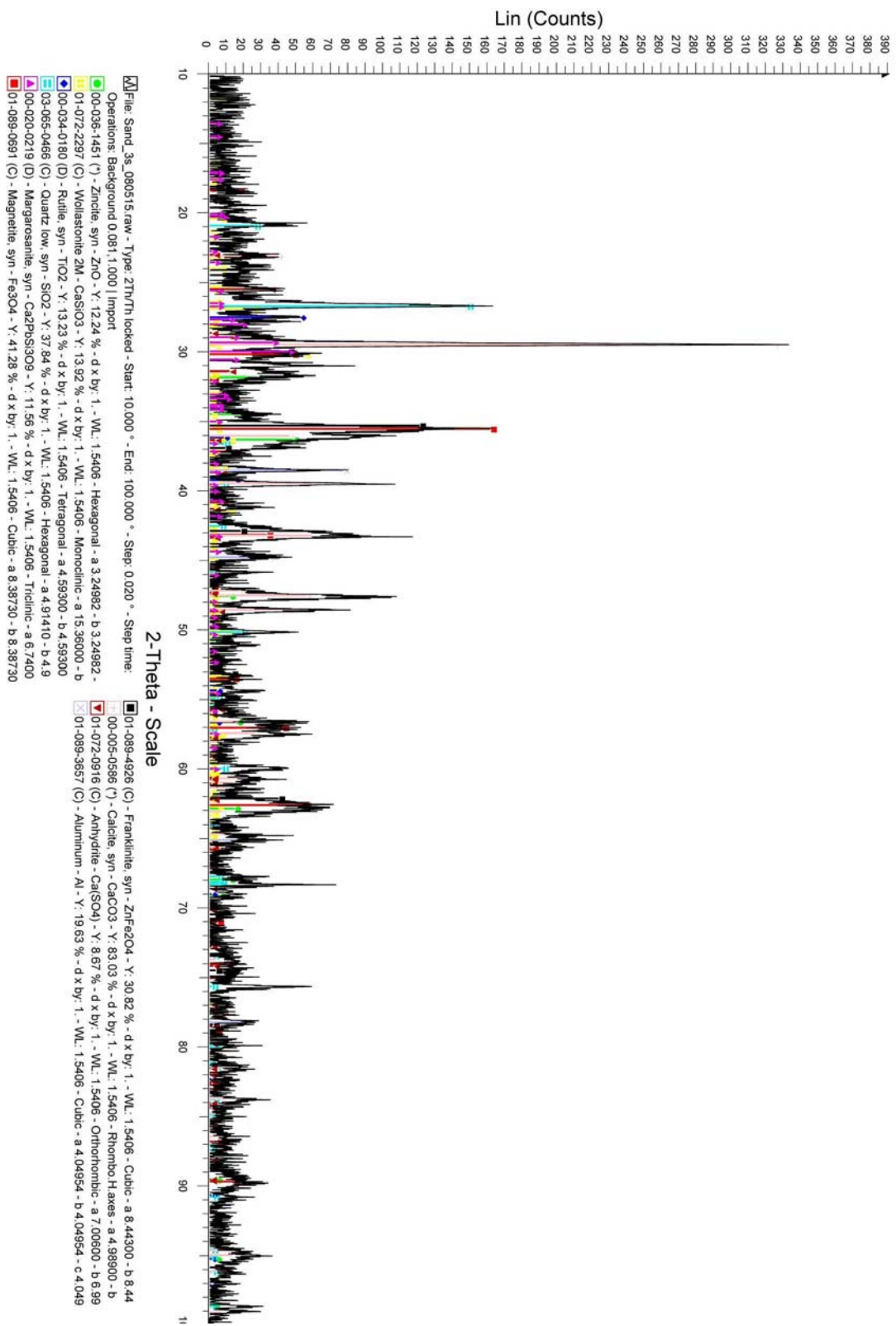


Abbildung 84: XRD-Auswertung des Reststoffes „Sand“

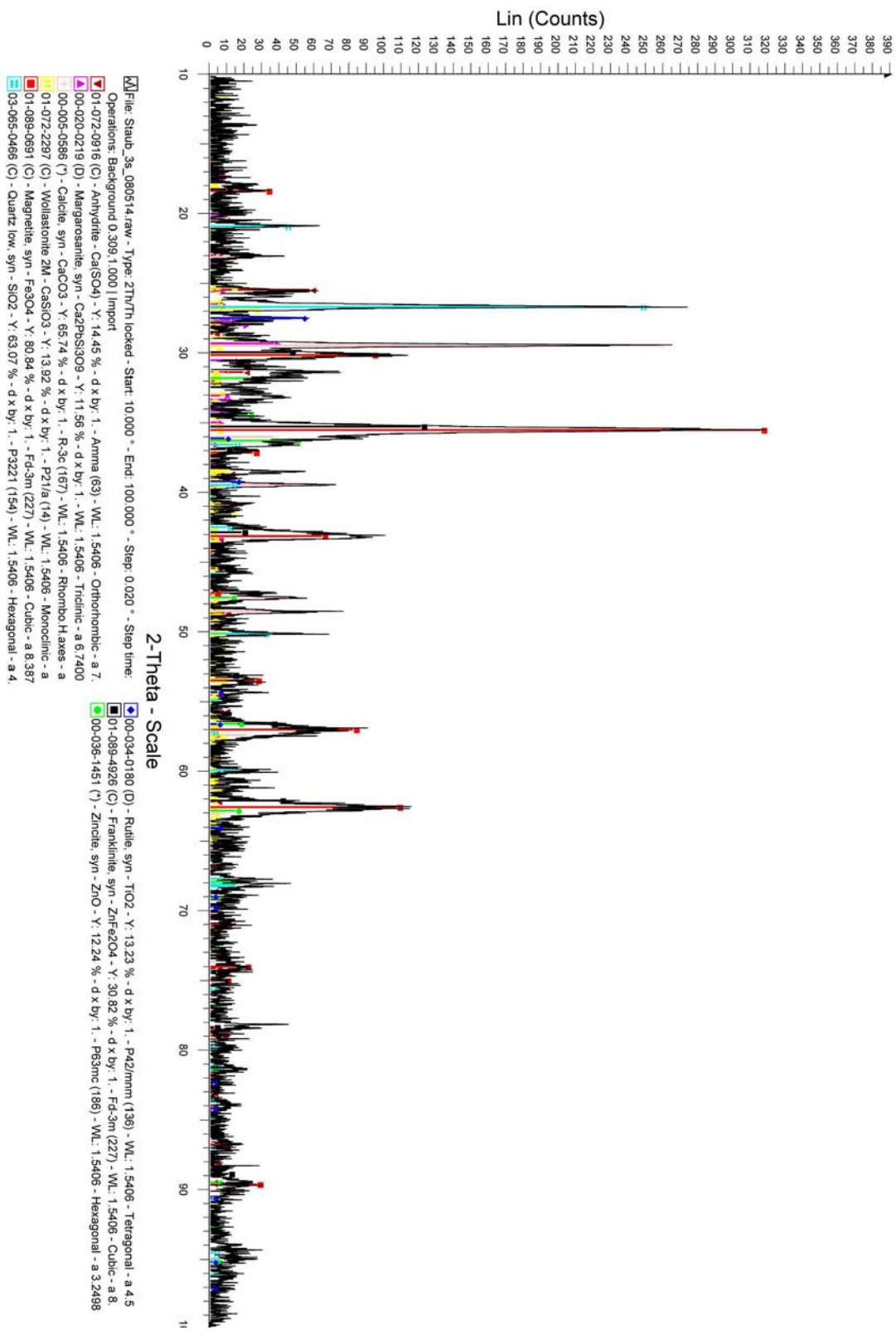
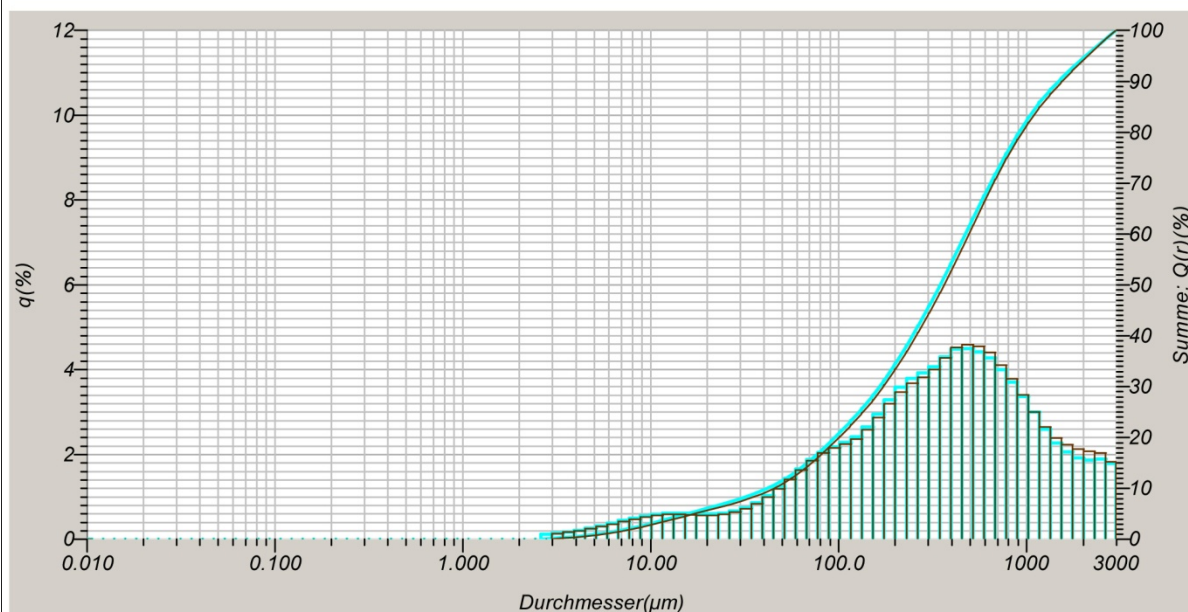


Abbildung 85: XRD-Auswertung des Reststoffes „Staub“

Retsch Technology - Messergebnisse Montanuniversität Leoben  
**HORIBA LA-950**

## Sand ohne Ultraschall

Messdauer : Montag, 9. Juni 2008 08:05:01  
 Zirkulationsgeschwindigkeit : 12  
 Rührgeschwindigkeit : 8  
 Art der Verteilung : Volumen  
 Brechungsindex (R) : Fraunhofer Kernel[Fraunhofer Diffraction Sample( 0.000 - 0.000i),Fraunhofer  
 Brechungsindex (B) : Fraunhofer Kernel[Fraunhofer Diffraction Sample( 0.000 - 0.000i),Fraunhofer  
 Datenaufnahme Probe (LD) : 5000  
 Datenaufnahme Probe (LED) : 5000



Datenbezeichnung	Darstellung	Median	Diameter on Cumulative %(2)	Diameter on Cumulative %(9)
Sand_ohneUS_4		347.36514(µm)	(2)10.00 (%) - 42.1597(µm)	(9)90.00 (%) - 1483.8220(µm)
Sand_ohneUS_3		364.40619(µm)	(2)10.00 (%) - 45.6648(µm)	(9)90.00 (%) - 1553.6823(µm)

Abbildung 86: Korngrößenverteilung des Reststoffes „Sand“ mittels Lasergranulometrie

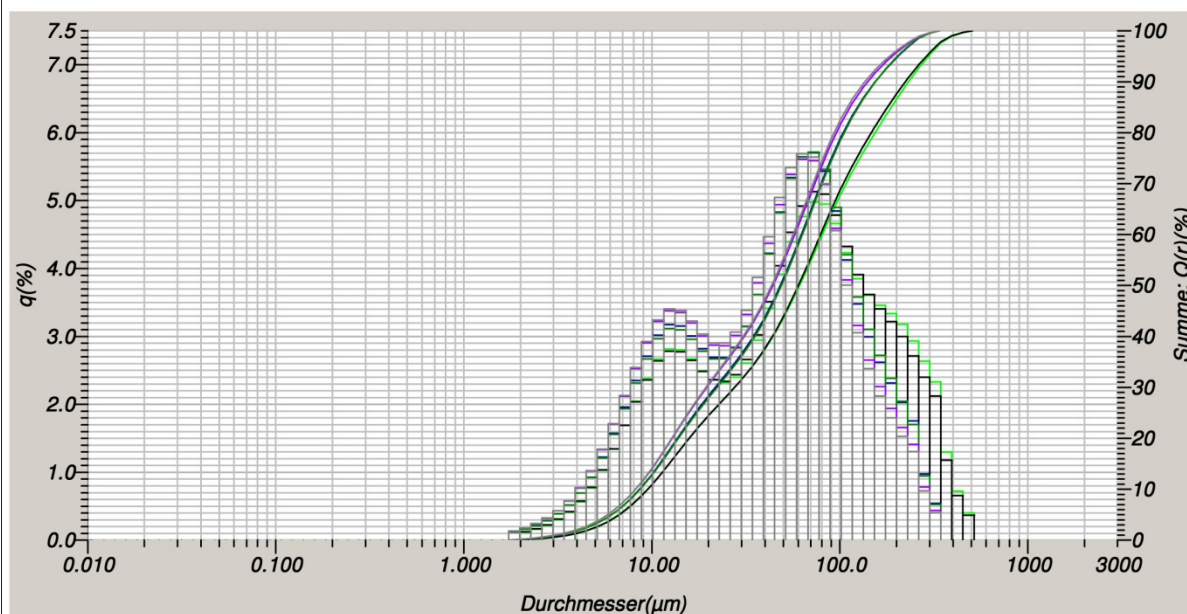


# Retsch Technology - Messergebnisse Montanuniversität Leoben

## HORIBA LA-950

### Staub ohne, 1 min und 2 min Ultraschall

Messdauer : 09 June 2008 07:48:14  
 Zirkulationsgeschwindigkeit : 12  
 Rührgeschwindigkeit : 8  
 Art der Verteilung : Volumen  
 Brechungsindex (R) : Fraunhofer Kernel[Fraunhofer Diffraction Sample( 0.000 - 0.000i),Fraunhofer  
 Brechungsindex (B) : Fraunhofer Kernel[Fraunhofer Diffraction Sample( 0.000 - 0.000i),Fraunhofer  
 Datenaufnahme Probe (LD) : 5000  
 Datenaufnahme Probe (LED) : 5000



Datenbezeichnung	Darstellung	Median	Diameter on Cumulative %(2)	Diameter on Cumulative %(9)
Staub_ohneUS_2		61.14212(µm)	(2)10.00 (%) - 9.5496(µm)	(9)90.00 (%) - 232.2581(µm)
Staub_ohneUS_3		60.25487(µm)	(2)10.00 (%) - 9.5184(µm)	(9)90.00 (%) - 223.1095(µm)
Staub_1minUS_2		48.32042(µm)	(2)10.00 (%) - 8.6287(µm)	(9)90.00 (%) - 154.1772(µm)
Staub_1minUS_3		48.94209(µm)	(2)10.00 (%) - 8.6724(µm)	(9)90.00 (%) - 154.8162(µm)
Staub_2minUS_1		44.14718(µm)	(2)10.00 (%) - 8.2115(µm)	(9)90.00 (%) - 140.9443(µm)
Staub_2minUS_3		43.39003(µm)	(2)10.00 (%) - 8.1856(µm)	(9)90.00 (%) - 135.9168(µm)

Abbildung 87: Korngrößenverteilung des Reststoffes „Staub“ mittels Lasergranulometrie

Tabelle 51: Zusammensetzung und Mengenanteile der einzelnen Kornfraktionen des Schredderrückstandes

Siebklasse	[mm]	> 4	2 – 4	1 – 2	0,5 – 1	0,25 – 0,5	0,125 – 0,25	0,063 – 0,125	0,045 – 0,063	< 0,045	duktil	Gesamt
Masse	[g]	2,30	16,01	40,23	39,05	33,91	29,75	40,44	14,30	12,35	6,01	234,35
Anteil	[%]	0,98	6,83	17,17	16,66	14,47	12,69	17,26	6,10	5,27	2,56	100,00
Fe	[wt.%]		21,28	21,05	20,39	21,65	22,55	22,64	20,21	21,25	29,24	21,47
Si	[wt.%]		10,53	11,55	12,30	12,92	12,32	10,71	12,72	11,94	6,39	11,60
Ca	[wt.%]		9,32	11,32	10,47	9,57	9,59	10,95	10,98	10,52	5,76	10,19
Al	[wt.%]		7,47	4,30	3,79	3,69	4,17	4,45	5,03	5,27	3,31	4,38
Zn	[wt.%]		3,02	3,61	4,27	4,11	3,79	4,23	3,10	3,33	4,40	3,82
Mg	[wt.%]		2,07	2,36	2,29	2,22	2,31	2,18	2,70	2,72	1,02	2,25
Cl	[wt.%]		2,70	2,41	1,57	1,00	0,87	1,19	0,80	0,66	1,81	1,45
Cu	[wt.%]		1,45	1,55	1,61	0,84	0,44	0,42	0,37	0,43	9,58	1,17
Na	[wt.%]		1,23	1,40	1,45	1,51	1,33	1,04	1,31	1,26	0,41	1,29
Ti	[wt.%]		0,71	0,94	1,13	1,18	1,09	1,19	0,89	0,74	0,71	1,02
S	[wt.%]		0,698	0,718	0,666	0,658	0,687	0,873	0,795	0,914	0,428	0,723
K	[wt.%]		0,563	0,627	0,696	0,739	0,761	0,854	0,812	0,784	0,407	0,714
Pb	[wt.%]		0,382	0,496	0,638	0,640	0,673	0,744	0,621	0,715	0,383	0,609
P	[wt.%]		0,163	0,150	0,179	0,203	0,240	0,346	0,301	0,312	0,085	0,223
Ba	[wt.%]		0,432	0,597	0,610	0,569	0,492	0,557	0,456	0,514	0,284	0,537
Ni	[wt.%]		0,433	0,353	0,409	0,368	0,414	0,111	0,086	0,088	1,260	0,325
Mn	[wt.%]		0,239	0,220	0,219	0,232	0,278	0,343	0,324	0,319	0,315	0,263
Cr	[wt.%]		0,321	0,295	0,275	0,241	0,245	0,172	0,158	0,153	1,590	0,273
W	[wt.%]		0,040	0,072	0,101	0,201	0,220	0,096	0,077	0,080	0,383	0,124
Sn	[wt.%]		0,2990	0,1440	0,0919	0,0777	0,0720	0,0880	0,0830	0,0928	0,0972	0,1085
Zr	[wt.%]		0,0259	0,0690	0,0808	0,0784	0,0781	0,0940	0,0583	0,0506	0,0318	0,0716
Br	[wt.%]		0,5210	0,1390	0,0761	0,0566	0,0616	0,1230	0,0610	0,0360	0,0808	0,1171
Sb	[wt.%]		0,1540	0,0868	0,0606	0,0405	0,0363	0,0386	0,0256	0,0255	0,0295	0,0563
Sr	[wt.%]		0,0830	0,0729	0,0796	0,0709	0,0731	0,0862	0,0696	0,0592	0,0654	0,0749
Mo	[wt.%]		0,0337	0,0559	0,0419	0,0254	0,0372	0,0365	0,0259	0,0295	0,2670	0,0436
Co	[wt.%]		0,0217	0,0220	0,0205	0,0253	0,0253	0,0265	0,0220	0,0246	0,0231	0,0234
V	[wt.%]		0,0140	0,0113			0,0120	0,0121	0,0160	0,0122	0,0169	0,0086
Bi	[wt.%]										0,0291	0,0007

Tabelle 52: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Prozessparameter

Schredderrückstand		Branntkalk		Braunkohlestaub	
Komponente	Konzentration	Komponente	Konzentration	Komponente	Konzentration
Al als Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,68%	CaO	100,00%	C	58,80%
Ba als BaO	0,18%			H	4,30%
Ca als CaO	2,19%			N	0,70%
Cr als Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05%			S	0,35%
Cu metallisch	1,29%			CaO	15,50%
Fe metallisch	2,10%			MgO	7,30%
Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,10%			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00%
K als K <sub>2</sub> O	0,76%			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,05%
Mg als MgO	0,27%			SiO <sub>2</sub>	3,00%
Mn als MnO	0,05%			Na <sub>2</sub> O	2,00%
Na als Na <sub>2</sub> O	1,74%				
Ni als NiO	0,01%				
P als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06%				
Pb metallisch	0,24%				
S als SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,18%				
Si als SiO <sub>2</sub>	28,25%				
Ti als TiO <sub>2</sub>	0,27%				
Zn als ZnO	1,07%				
Summe	43,49%		100,00%		100,00%

Prozessvariablen		
Menge SR + Branntkalk	1.900,00	kg
Menge BKS	95,00	kg
Branntkalk	0,00	%
Luft	80,00	Nm <sup>3</sup>
Temperatur Schredderrückstand	25	°C
Temperatur BKS und Branntkalk	25	°C
Temperatur Metall und Schlacke	1.600	°C
Temperatur Abgas	1.600	°C
Wärmeverlust Ofen	5,00	%
Wirkungsgrad der Umwandlung	70,00	%

Tabelle 53: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Massenbilanz Input

Element		Oxid		Schredderrückstand			
Molmasse		Molmasse		Analyse	auf Input normiert		
Al	26,98154 g/mol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96128 g/mol	96,25 kg	117,93 kg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Ba	137,33 g/mol	BaO	153,3294 g/mol	3,82 kg	4,68 kg	BaO	
Ca	40,08 g/mol	CaO	56,0794 g/mol	58,25 kg	71,37 kg	CaO	
Cr	51,996 g/mol	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,9902 g/mol	1,40 kg	1,71 kg	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cu	63,546 g/mol	Cu <sub>2</sub> O	143,0914 g/mol	24,59 kg	30,12 kg	Cu <sub>2</sub> O	
Fe	55,847 g/mol	FeO	71,8464 g/mol	39,92 kg	48,91 kg	FeO	
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,6922 g/mol	57,07 kg	69,93 kg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
K	39,0983 g/mol	K <sub>2</sub> O	94,196 g/mol	17,39 kg	21,30 kg	K <sub>2</sub> O	
Mg	24,305 g/mol	MgO	40,3044 g/mol	8,35 kg	10,23 kg	MgO	
Mn	54,938 g/mol	MnO	70,9374 g/mol	1,14 kg	1,39 kg	MnO	
Na	22,98977 g/mol	Na <sub>2</sub> O	61,97894 g/mol	44,56 kg	54,60 kg	Na <sub>2</sub> O	
Ni	58,7 g/mol	NiO	74,6994 g/mol	0,33 kg	0,40 kg	NiO	
P	30,97376 g/mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,94452 g/mol	2,48 kg	3,04 kg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Pb	207,2 g/mol	PbO	223,1994 g/mol	4,62 kg	5,65 kg	PbO	
S	32,06 g/mol	SO <sub>3</sub>	80,0582 g/mol	8,51 kg	10,42 kg	SO <sub>3</sub>	
Si	28,0855 g/mol	SiO <sub>2</sub>	60,0843 g/mol	1.148,29 kg	1.406,92 kg	SiO <sub>2</sub>	
Ti	47,9 g/mol	TiO <sub>2</sub>	79,8988 g/mol	8,50 kg	10,42 kg	TiO <sub>2</sub>	
Zn	65,38 g/mol	ZnO	81,3794 g/mol	25,28 kg	30,98 kg	ZnO	
C	12,011 g/mol	CO	28,0104 g/mol	1.550,73 kg	1.900,00 kg	Σ	
		CO <sub>2</sub>	44,0098 g/mol				

Braunkohlestaub	Branntkalk	Luft
55,86 kg C	0,00 kg CaO	16,80 Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>
4,09 kg H		63,20 Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>
0,67 kg N		
0,33 kg S		
14,73 kg CaO		
6,94 kg MgO		
1,90 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
5,75 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
2,85 kg SiO <sub>2</sub>		
1,90 kg Na <sub>2</sub> O		
95,00 kg Σ	0,00 kg Σ	80,00 Nm <sup>3</sup> Σ

Tabelle 54: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 1 – Output und Nachverbrennung

Metall	Schlacke	Prozessgas
141,57 kg	1.702,9 kg	1.572,8 Nm <sup>3</sup>
70,33 % Fe	3,21 % Na <sub>2</sub> O	45,72 % CO
0,00 % Al	1,25 % K <sub>2</sub> O	28,14 % N <sub>2</sub>
0,24 % C	7,04 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,93 % H <sub>2</sub>
0,00 % Ca	81,30 % SiO <sub>2</sub>	3,75 % Zn
0,82 % Cr	5,06 % CaO	0,90 % SiS
20,57 % Cu	0,16 % FeO	0,56 % Na
0,00 % H	1,01 % MgO	0,39 % SiO
0,04 % Mn	0,00 % PbO	0,24 % Pb
0,01 % N	0,00 % ZnO	0,13 % Cu
0,21 % Ni	0,00 % NiO	0,07 % H <sub>2</sub> S
0,00 % O	0,07 % MnO	0,04 % H <sub>2</sub> O
0,94 % P	0,02 % Cu <sub>2</sub> O	0,03 % H
0,01 % Pb	0,00 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03 % PbS
0,87 % S	0,61 % TiO <sub>2</sub>	0,02 % CO <sub>2</sub>
5,81 % Si	0,28 % BaO	0,01 % NaCN
0,06 % Ti		0,01 % HCN
0,00 % Mg		0,01 % HS
0,00 % Ba		0,01 % COS
0,01 % Na		0,02 % Rest
0,00 % K		
0,07 % Zn	0,06 Bas.	

Luft	Staub	Abgas
	50,15 kg	1716,8 Nm <sup>3</sup>
84,00 Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	49,27 % Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	71,64 % N <sub>2</sub>
316,00 Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	22,38 % ZnO	19,54 % CO <sub>2</sub>
	13,91 % PbZnSiO <sub>4</sub>	8,57 % H <sub>2</sub> O
	8,13 % Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,25 % SO <sub>2</sub>
	3,91 % PbS	0,00 % Rest
	2,15 % Cu <sub>2</sub> S	
	0,11 % ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	0,06 % K <sub>3</sub> Na	
	0,03 % Ba <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	0,02 % Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
	0,02 % Na <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	
	0,01 % FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
400,00 Nm <sup>3</sup> Σ	0,00 % Rest	

Tabelle 55: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Prozessparameter

Schredderrückstand		Branntkalk		Braunkohlestaub	
Komponente	Konzentration	Komponente	Konzentration	Komponente	Konzentration
Al als Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,69%	CaO	100,00%	C	58,80%
Ba als BaO	0,57%			H	4,30%
Ca als CaO	8,11%			N	0,70%
Cr als Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09%			S	0,35%
Cu metallisch	1,76%			CaO	15,50%
Fe metallisch	10,30%			MgO	7,30%
Fe als Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,29%			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00%
K als K <sub>2</sub> O	0,29%			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,05%
Mg als MgO	1,38%			SiO <sub>2</sub>	3,00%
Mn als MnO	0,27%			Na <sub>2</sub> O	2,00%
Na als Na <sub>2</sub> O	1,18%				
Ni als NiO	0,09%				
P als P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16%				
Pb metallisch	0,28%				
S als SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00%				
Si als SiO <sub>2</sub>	6,87%				
Ti als TiO <sub>2</sub>	0,99%				
Zn als ZnO	3,02%				
Summe	58,33%		100,00%		100,00%

Prozessvariablen		
Menge SR + Branntkalk	1.900,00	kg
Menge BKS	285,00	kg
Branntkalk	7,00	%
Luft	140,00	Nm <sup>3</sup>
Temperatur Schredderrückstand	25	°C
Temperatur BKS und Branntkalk	25	°C
Temperatur Metall und Schlacke	1.600	°C
Temperatur Abgas	1.600	°C
Wärmeverlust Ofen	5,00	%
Wirkungsgrad der Umwandlung	70,00	%

Tabelle 56: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Massenbilanz Input

Element		Oxid		Schredderrückstand	
Molmasse		Molmasse		Analyse	auf Input normiert
Al	26,98154 g/mol	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96128 g/mol	392,16 kg	441,09 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba	137,33 g/mol	BaO	153,3294 g/mol	11,38 kg	12,80 kg BaO
Ca	40,08 g/mol	CaO	56,0794 g/mol	201,59 kg	226,74 kg CaO
Cr	51,996 g/mol	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	151,9902 g/mol	2,39 kg	2,68 kg Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu	63,546 g/mol	Cu <sub>2</sub> O	143,0914 g/mol	31,23 kg	35,13 kg Cu <sub>2</sub> O
Fe	55,847 g/mol	FeO	71,8464 g/mol	182,86 kg	205,67 kg FeO
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159,6922 g/mol	261,33 kg	293,94 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K	39,0983 g/mol	K <sub>2</sub> O	94,196 g/mol	6,10 kg	6,86 kg K <sub>2</sub> O
Mg	24,305 g/mol	MgO	40,3044 g/mol	40,52 kg	45,58 kg MgO
Mn	54,938 g/mol	MnO	70,9374 g/mol	6,12 kg	6,88 kg MnO
Na	22,98977 g/mol	Na <sub>2</sub> O	61,97894 g/mol	28,14 kg	31,66 kg Na <sub>2</sub> O
Ni	58,7 g/mol	NiO	74,6994 g/mol	1,95 kg	2,19 kg NiO
P	30,97376 g/mol	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,94452 g/mol	6,41 kg	7,21 kg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Pb	207,2 g/mol	PbO	223,1994 g/mol	5,02 kg	5,65 kg PbO
S	32,06 g/mol	SO <sub>3</sub>	80,0582 g/mol	44,30 kg	49,83 kg SO <sub>3</sub>
Si	28,0855 g/mol	SiO <sub>2</sub>	60,0843 g/mol	261,03 kg	293,60 kg SiO <sub>2</sub>
Ti	47,9 g/mol	TiO <sub>2</sub>	79,8988 g/mol	29,39 kg	33,06 kg TiO <sub>2</sub>
Zn	65,38 g/mol	ZnO	81,3794 g/mol	66,80 kg	75,13 kg ZnO
C	12,011 g/mol	CO	28,0104 g/mol	1578,72 kg	1775,70 kg Σ
		CO <sub>2</sub>	44,0098 g/mol		

Braunkohlestaub	Branntkalk	Luft
167,58 kg C	124,30 kg CaO	29,40 Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>
12,26 kg H		110,60 Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>
2,00 kg N		
1,00 kg S		
44,18 kg CaO		
20,81 kg MgO		
5,70 kg Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
17,24 kg Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
8,55 kg SiO <sub>2</sub>		
5,70 kg Na <sub>2</sub> O		
285,00 kg Σ	124,30 kg Σ	140,00 Nm <sup>3</sup> Σ

Tabelle 57: Hochtemperaturreduktion von Rückstand 2 und 3 – Output und Nachverbrennung

Metall	Schlacke	Prozessgas
518,34 kg	1.238,1 kg	4.049,1 Nm <sup>3</sup>
81,52 % Fe	0,94 % Na <sub>2</sub> O	50,00 % CO
0,01 % Al	0,09 % K <sub>2</sub> O	23,21 % H <sub>2</sub>
2,09 % C	36,06 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,12 % N <sub>2</sub>
0,00 % Ca	23,60 % SiO <sub>2</sub>	3,52 % Zn
0,35 % Cr	31,90 % CaO	3,02 % Na
6,57 % Cu	0,03 % FeO	0,44 % K
0,00 % H	5,33 % MgO	0,13 % NaCN
0,66 % Mn	0,00 % PbO	0,11 % SiS
0,07 % N	0,00 % ZnO	0,11 % H <sub>2</sub> S
0,35 % Ni	0,00 % NiO	0,05 % Cu
0,00 % O	0,17 % MnO	0,05 % Pb
1,39 % P	0,01 % Cu <sub>2</sub> O	0,04 % Mg
0,00 % Pb	0,00 % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03 % H
3,60 % S	0,87 % TiO <sub>2</sub>	0,02 % HCN
0,70 % Si	1,00 % BaO	0,02 % KCN
2,57 % Ti		0,02 % H <sub>2</sub> O
0,00 % Mg		0,01 % Mn
0,00 % Ba		0,01 % HS
0,04 % Na		0,08 % Rest
0,01 % K		
0,07 % Zn	1,35 Bas.	

Luft	Staub	Abgas
	135,65 kg	4.852,7 Nm <sup>3</sup>
252,00 Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub>	54,91 % ZnO	70,74 % N <sub>2</sub>
948,00 Nm <sup>3</sup> N <sub>2</sub>	29,27 % Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18,96 % CO <sub>2</sub>
	4,60 % K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,09 % H <sub>2</sub> O
	4,15 % K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,20 % O <sub>2</sub>
	2,55 % PbO	0,00 % Rest
	2,39 % Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	0,85 % CuO	
	0,52 % Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
	0,33 % BaCO <sub>3</sub>	
	0,23 % Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	0,15 % ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	0,04 % Na <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )	
1.200,00 Nm <sup>3</sup> Σ	0,01 % Rest	



Tabelle 58: Tabellenblatt „Input“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	INPUT Variables	Units	Total		Konv.schlacke	FeCu 1	Silika 1	Erdgas 1	Luft 1
				Sum					
T	Temperature	°C			1.200,00	25,00	25,00	25,00	25,00
P1	Schlackenphase	kg	20.000,00	20.000,00					
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	3.200,00	3.200,00					
	NiO(l)	kg	600,00	600,00					
	PbO(l)	kg	1.800,00	1.800,00					
	SnO(l)	kg	0,00	0,00					
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	1.200,00	1.200,00					
	ZnO(l)	kg	400,00	400,00					
	FeO(l)	kg	0,00	0,00					
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	7.200,00	7.200,00					
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	4.000,00	4.000,00					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00					
	CaO(l)	kg	400,00	400,00					
	MgO(l)	kg	200,00	200,00					
P2	Metallphase	kg	0,00	0,00					
	Cu(l)	kg	0,00	0,00					
	Ni(l)	kg	0,00	0,00					
	Pb(l)	kg	0,00	0,00					
	Sn(l)	kg	0,00	0,00					
	Zn(l)	kg	0,00	0,00					
	Fe(l)	kg	0,00	0,00					
	Si(l)	kg	0,00	0,00					
	Al(l)	kg	0,00	0,00					
	Ca(l)	kg	0,00	0,00					
	Mg(l)	kg	0,00	0,00					
P3	Reduktionsmittel	kg	3.727,13	3.727,13					
	Fe	kg	2.981,70	2.981,70					
	Cu	kg	745,43	745,43					
P4	Silika	kg	1.010,38	1.010,38			1.010,38		
	SiO <sub>2</sub>	kg	1.010,38	1.010,38			1.010,38		
P5	Gasphase	Nm <sup>3</sup>	1.006,39	1.006,39			149,89	856,50	
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	149,89	149,89			149,89		
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	179,86	179,86				179,86	
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	676,63	676,63				676,63	
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00					
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00					
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00					
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00					
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00					
L	Variablen								
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1				
	Anteil Fe in FeCu					0,8			
	Anteil Reduktionsgas						0,2		
	Überschuss Reduktion					0			
	Luftüberschuss NV							0,2	
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft								0,21
	Fe/SiO <sub>2</sub>						1,6		
H	Gesamtenthalpie	MJ	-127.488,19	-127.488,19					
H1	H Schlackenphase	MJ	-111.672,29	-111.672,29					
H2	H Metallphase	MJ	0,00	0,00					
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,00	0,00		0,00			
H4	H Silika	MJ	-15.317,03	-15.317,03			-15.317,03		
H5	H Gasphase	MJ	-498,88	-498,88				-498,88	0,00

Tabelle 59: Tabellenblatt „Output“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	OUTPUT Variables	Units	Total			
			Sum	Schlacke	Metall 1	Rohabgas 1
<b>T</b>	<b>Temperature</b>	<b>°C</b>		<b>1.200,00</b>	<b>1.200,00</b>	<b>1.200,00</b>
<b>P1</b>	<b>Schlackenphase</b>	<b>kg</b>	<b>20.774,74</b>	<b>20.774,74</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	518,22	518,22	0,00	0,00
	NiO(l)	kg	339,00	339,00	0,00	0,00
	PbO(l)	kg	1.659,61	1.659,61	0,00	0,00
	SnO(l)	kg	750,79	750,79	0,00	0,00
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	0,03	0,03	0,00	0,00
	ZnO(l)	kg	398,20	398,20	0,00	0,00
	FeO(l)	kg	8.649,51	8.649,51	0,00	0,00
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.849,00	1.849,00	0,00	0,00
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	5.010,37	5.010,37	0,00	0,00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00	0,00	0,00
	CaO(l)	kg	400,00	400,00	0,00	0,00
	MgO(l)	kg	200,00	200,00	0,00	0,00
<b>P2</b>	<b>Metallphase</b>	<b>kg</b>	<b>3.747,88</b>	<b>0,00</b>	<b>3.747,88</b>	<b>0,00</b>
	Cu(l)	kg	3.127,36	0,00	3.127,36	0,00
	Ni(l)	kg	205,10	0,00	205,10	0,00
	Pb(l)	kg	130,33	0,00	130,33	0,00
	Sn(l)	kg	283,55	0,00	283,55	0,00
	Zn(l)	kg	0,55	0,00	0,55	0,00
	Fe(l)	kg	1,00	0,00	1,00	0,00
	Si(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ca(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mg(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P3</b>	<b>Reduktionsmittel</b>	<b>kg</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>-0,01</b>	<b>0,00</b>
	Fe	kg	0,01	0,00	0,01	0,00
	Cu	kg	-0,02	0,00	-0,02	0,00
<b>P4</b>	<b>Silika</b>	<b>kg</b>	<b>0,02</b>	<b>0,02</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
	SiO <sub>2</sub>	kg	0,02	0,02	0,00	0,00
<b>P5</b>	<b>Gasphase</b>	<b>Nm<sup>3</sup></b>	<b>1.156,58</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>1.156,58</b>
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	29,98	0,00	0,00	29,98
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	676,63	0,00	0,00	676,63
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	149,89	0,00	0,00	149,89
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	299,77	0,00	0,00	299,77
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,31	0,00	0,00	0,31
<b>L</b>	<b>Variablen</b>					
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	Anteil Fe in FeCu					
	Anteil Reduktionsgas					
	Überschuss Reduktion					
	Luftüberschuss NV					
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft					
	Fe/SiO <sub>2</sub>					
<b>H</b>	<b>Gesamtenthalpie</b>	<b>MJ</b>	<b>-122.436,87</b>			
H1	H Schlackenphase	MJ	-121.394,06	-121.394,06		
H2	H Metallphase	MJ	2.605,56		2.605,56	
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,01		0,01	
H4	H Silika	MJ	-0,24	-0,24		
H5	H Gasphase	MJ	-3.648,14			-3.648,14

Tabelle 60: Tabellenblatt „Model“ der Stufe 1 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	VARIABLES: Phases/Species	Units	INPUT Total	OUTPUT Total	BALANCE Total
T	Temperature	°C	0,00	0,00	
P1	<b>Schlackenphase</b>	kg	<b>20.000,00</b>	<b>20.000,00</b>	
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	3.200,00	518,22	-2.681,78
	NiO(l)	kg	600,00	339,00	-261,00
	PbO(l)	kg	1.800,00	1.659,61	-140,39
	SnO(l)	kg	0,00	750,79	750,79
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	1.200,00	0,03	-1.199,97
	ZnO(l)	kg	400,00	398,20	-1,80
	FeO(l)	kg	0,00	8.649,51	8.649,51
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	7.200,00	1.849,00	-5.351,00
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	4.000,00	5.010,37	1.010,37
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00	
	CaO(l)	kg	400,00	400,00	
	MgO(l)	kg	200,00	200,00	
P2	<b>Metallphase</b>	kg	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	
	Cu(l)	kg	0,00	3.127,36	3.127,36
	Ni(l)	kg	0,00	205,10	205,10
	Pb(l)	kg	0,00	130,33	130,33
	Sn(l)	kg	0,00	283,55	283,55
	Zn(l)	kg	0,00	0,55	0,55
	Fe(l)	kg	0,00	1,00	1,00
	Si(l)	kg	0,00	0,00	
	Al(l)	kg	0,00	0,00	
	Ca(l)	kg	0,00	0,00	
	Mg(l)	kg	0,00	0,00	
P3	<b>Reduktionsmittel</b>	kg	<b>3.727,13</b>	<b>3.727,13</b>	
	Fe	kg	2.981,70	0,01	-2.981,69
	Cu	kg	745,43	-0,02	-745,44
P4	<b>Silika</b>	kg	<b>1.010,38</b>	<b>1.010,38</b>	
	SiO <sub>2</sub>	kg	1.010,38	0,02	-1.010,37
P5	<b>Gasphase</b>	Nm <sup>3</sup>	<b>1.006,39</b>	<b>1.006,39</b>	
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	149,89	0,00	-149,89
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	179,86	29,98	-149,89
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	676,63	676,63	
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	149,89	149,89
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	299,77	299,77
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,31	0,31
L	<b>Variablen</b>		<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,00	0,00	
	Anteil Fe in FeCu		0,00	0,00	
	Anteil Reduktionsgas		0,00	0,00	
	Überschuss Reduktion		0,00	0,00	
	Luftüberschuss NV		0,00	0,00	
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft		0,00	0,00	
	Fe/SiO <sub>2</sub>		0,00	0,00	
H	<b>Gesamtenthalpie</b>	MJ	<b>-127.488,19</b>	<b>-122.436,87</b>	<b>5.051,32</b>
H1	H Schlackenphase	MJ	-111.672,29	-121.394,06	-9.721,77
H2	H Metallphase	MJ	0,00	2.605,56	2.605,56
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,00	0,01	0,01
H4	H Silika	MJ	-15.317,03	-0,24	15.316,79
H5	H Gasphase	MJ	-498,88	-3.648,14	-3.149,26

Tabelle 61: Tabellenblatt „Input“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	INPUT		Total					
	Variables	Units		Sum	Schlacke	FeCu 2	Silika 2	Erdgas 2
T	Temperature	°C		1.200,00	25,00	25,00	25,00	25,00
P1	Schlackenphase	kg	20.774,74	20.774,74				
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	518,22	518,22				
	NiO(l)	kg	339,00	339,00				
	PbO(l)	kg	1.659,61	1.659,61				
	SnO(l)	kg	750,79	750,79				
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	0,03	0,03				
	ZnO(l)	kg	398,20	398,20				
	FeO(l)	kg	8.649,51	8.649,51				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.849,00	1.849,00				
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	5.010,37	5.010,37				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00				
	CaO(l)	kg	400,00	400,00				
	MgO(l)	kg	200,00	200,00				
P2	Metallphase	kg	0,00	0,00				
	Cu(l)	kg	0,00	0,00				
	Ni(l)	kg	0,00	0,00				
	Pb(l)	kg	0,00	0,00				
	Sn(l)	kg	0,00	0,00				
	Zn(l)	kg	0,00	0,00				
	Fe(l)	kg	0,00	0,00				
	Si(l)	kg	0,00	0,00				
	Al(l)	kg	0,00	0,00				
	Ca(l)	kg	0,00	0,00				
	Mg(l)	kg	0,00	0,00				
P3	Reduktionsmittel	kg	762,07	0,00	762,07			
	Fe	kg	762,07	0,00	762,07			
	Cu	kg	0,00	0,00	0,00			
P4	Silika	kg	396,78	0,02		396,77		
	SiO <sub>2</sub>	kg	396,78	0,02		396,77		
P5	Gasphase	Nm <sup>3</sup>	220,82	0,00			38,32	182,50
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	38,32	0,00			38,32	
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	38,32	0,00				38,32
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	144,17	0,00				144,17
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00				
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00				
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00				
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00				
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00				
L	Variablen							
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
	Anteil Fe in FeCu				1			
	Anteil Reduktionsgas						0,2	
	Überschuss Reduktion				0,2			
	Luftüberschuss NV							0,2
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft							0,21
	Fe/SiO <sub>2</sub>					1,6		
H	Gesamthalpie	MJ	-127.536,71					
H1	H Schlackenphase	MJ	-121.394,06	-121.394,06				
H2	H Metallphase	MJ	0,00					
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,00		0,00			
H4	H Silika	MJ	-6.015,09	-0,24		-6.014,85		
H5	H Gasphase	MJ	-127,56				-127,56	0,00

Tabelle 62: Tabellenblatt „Output“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	OUTPUT Variables	Units	Total			
			Sum	Endschlacke	Metall 2	Rohabgas 2
<b>T</b>	<b>Temperature</b>	<b>°C</b>		<b>1.200,00</b>	<b>1.200,00</b>	<b>1.200,00</b>
<b>P1</b>	<b>Schlackenphase</b>	<b>kg</b>	<b>0,00</b>			
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	83,92	83,92	0,00	0,00
	NiO(l)	kg	191,53	191,53	0,00	0,00
	PbO(l)	kg	1.530,17	1.530,17	0,00	0,00
	SnO(l)	kg	750,81	750,81	0,00	0,00
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	ZnO(l)	kg	396,41	396,41	0,00	0,00
	FeO(l)	kg	10.702,66	10.702,66	0,00	0,00
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	474,83	474,83	0,00	0,00
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	5.407,14	5.407,14	0,00	0,00
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00	0,00	0,00
	CaO(l)	kg	400,00	400,00	0,00	0,00
	MgO(l)	kg	200,00	200,00	0,00	0,00
<b>P2</b>	<b>Metallphase</b>	<b>kg</b>	<b>0,00</b>			
	Cu(l)	kg	385,74	0,00	385,74	0,00
	Ni(l)	kg	115,88	0,00	115,88	0,00
	Pb(l)	kg	120,16	0,00	120,16	0,00
	Sn(l)	kg	0,01	0,00	0,01	0,00
	Zn(l)	kg	0,54	0,00	0,54	0,00
	Fe(l)	kg	127,27	0,00	127,27	0,00
	Si(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Al(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Ca(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Mg(l)	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P3</b>	<b>Reduktionsmittel</b>	<b>kg</b>	<b>0,00</b>			
	Fe	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
	Cu	kg	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>P4</b>	<b>Silika</b>	<b>kg</b>	<b>0,00</b>			
	SiO <sub>2</sub>	kg	0,01	0,01	0,00	0,00
<b>P5</b>	<b>Gasphase</b>	<b>Nm<sup>3</sup></b>	<b>0,00</b>			
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	4,26	0,00	0,00	4,26
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	2,13	0,00	0,00	2,13
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	144,17	0,00	0,00	144,17
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00			
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00			
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	34,07	0,00	0,00	34,07
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	68,13	0,00	0,00	68,13
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,31	0,00	0,00	0,31
<b>L</b>	<b>Variablen</b>					
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
	Anteil Fe in FeCu					
	Anteil Reduktionsgas					
	Überschuss Reduktion					
	Luftüberschuss NV					
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft					
	Fe/SiO <sub>2</sub>					
<b>H</b>	<b>Gesamtenthalpie</b>	<b>MJ</b>	<b>-126.206,89</b>			
H1	H Schlackenphase	MJ	-125.899,74	-125.899,74		
H2	H Metallphase	MJ	544,19		544,19	
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,00		0,00	
H4	H Silika	MJ	-0,09	-0,09		
H5	H Gasphase	MJ	-851,25			-851,25

Tabelle 63: Tabellenblatt „Model“ der Stufe 2 des Modells „Reduktion Konverterschlacke“

Type	VARIABLES: Phases/Species	Units	INPUT Total	OUTPUT Total	BALANCE Total
T	Temperature	°C	0,00	0,00	
P1	<b>Schlackenphase</b>	kg	<b>20.774,74</b>	<b>20.774,74</b>	
	Cu <sub>2</sub> O(l)	kg	518,22	83,92	-434,30
	NiO(l)	kg	339,00	191,53	-147,47
	PbO(l)	kg	1.659,61	1.530,17	-129,44
	SnO(l)	kg	750,79	750,81	0,02
	SnO <sub>2</sub> (l)	kg	0,03	0,00	-0,03
	ZnO(l)	kg	398,20	396,41	-1,79
	FeO(l)	kg	8.649,51	10.702,66	2.053,15
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.849,00	474,83	-1.374,17
	SiO <sub>2</sub> (l)	kg	5.010,37	5.407,14	396,78
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	kg	1.000,00	1.000,00	
	CaO(l)	kg	400,00	400,00	
	MgO(l)	kg	200,00	200,00	
P2	<b>Metallphase</b>	kg	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	
	Cu(l)	kg	0,00	385,74	385,74
	Ni(l)	kg	0,00	115,88	115,88
	Pb(l)	kg	0,00	120,16	120,16
	Sn(l)	kg	0,00	0,01	0,01
	Zn(l)	kg	0,00	0,54	0,54
	Fe(l)	kg	0,00	127,27	127,27
	Si(l)	kg	0,00	0,00	
	Al(l)	kg	0,00	0,00	
	Ca(l)	kg	0,00	0,00	
	Mg(l)	kg	0,00	0,00	
P3	<b>Reduktionsmittel</b>	kg	<b>762,07</b>	<b>762,07</b>	
	Fe	kg	762,07	0,00	-762,07
	Cu	kg	0,00	0,00	0,00
P4	<b>Silika</b>	kg	<b>396,78</b>	<b>396,78</b>	
	SiO <sub>2</sub>	kg	396,78	0,01	-396,78
P5	<b>Gasphase</b>	Nm <sup>3</sup>	<b>220,82</b>	<b>220,82</b>	
	CH <sub>4</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	38,32	4,26	-34,07
	O <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	38,32	2,13	-36,20
	N <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	144,17	144,17	
	CO(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	
	H <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,00	
	CO <sub>2</sub> (g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	34,07	34,07
	H <sub>2</sub> O(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	68,13	68,13
	Zn(g)	Nm <sup>3</sup>	0,00	0,31	0,31
L	<b>Variablen</b>		<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	
	Anteil Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,00	0,00	
	Anteil Fe in FeCu		0,00	0,00	
	Anteil Reduktionsgas		0,00	0,00	
	Überschuss Reduktion		0,00	0,00	
	Luftüberschuss NV		0,00	0,00	
	Anteil O <sub>2</sub> in Luft		0,00	0,00	
	Fe/SiO <sub>2</sub>		0,00	0,00	
H	<b>Gesamtenthalpie</b>	MJ	<b>-127.536,71</b>	<b>-126.206,89</b>	<b>1.329,81</b>
H1	H Schlackenphase	MJ	-121.394,06	-125.899,74	-4.505,68
H2	H Metallphase	MJ	0,00	544,19	544,19
H3	H Reduktionsmittel	MJ	0,00	0,00	0,00
H4	H Silika	MJ	-6.015,09	-0,09	6.014,99
H5	H Gasphase	MJ	-127,56	-851,25	-723,69

Tabelle 64: Notwendige Mengen an Einsatzstoffen für die Versuche im Kammerofen

<b>STÖCHIOMETRIE 1,00</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
Normal	17,35	10,55
Cu Sammelmetall	17,35	10,55
Pb/Sn leicht	18,24	10,96
Pb/Sn mittel	19,13	11,37
Pb/Sn stark	20,02	11,78

<b>STÖCHIOMETRIE 0,75</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
Normal	13,01	7,29
Cu Sammelmetall	13,01	7,29
Pb/Sn leicht	13,68	7,60
Pb/Sn mittel	14,35	7,90
Pb/Sn stark	15,02	8,21

<b>STÖCHIOMETRIE 1,25</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
Normal	21,69	13,81
Cu Sammelmetall	21,69	13,81
Pb/Sn leicht	22,80	14,32
Pb/Sn mittel	23,91	14,83
Pb/Sn stark	25,03	15,34

<b>STÖCHIOMETRIE 1,50</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
Normal	26,03	17,07
Cu Sammelmetall	26,03	17,07
Pb/Sn leicht	27,36	17,68
Pb/Sn mittel	28,70	18,30
Pb/Sn stark	30,03	18,91

<b>SÄTTIGUNG</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
Normal	26,03	17,07
Cu Sammelmetall	26,03	17,07
Pb/Sn leicht	27,36	17,68
Pb/Sn mittel	28,70	18,30
Pb/Sn stark	30,03	18,91

<b>FactSage</b>	Reduktionsmittel [g]	Quarz [g]
1.200 Normal 0,50	8,54	8,66
1.200 Normal 0,75	12,81	11,09
1.200 Normal 1,00	17,08	13,51
1.200 Normal 1,25	21,34	15,89
1.200 Normal 1,50	24,59	17,40

Normal	50 g Schlacke
Cu Sammelmetall	+ 15 g Cu
Pb/Sn leicht	+ 5 g PbO/SnO <sub>2</sub>
Pb/Sn mittel	+ 10 g PbO/SnO <sub>2</sub>
Pb/Sn stark	+ 15 g PbO/SnO <sub>2</sub>

<b>Gesamtbedarf je Temperatur [g]</b>			
zus. PbO	zus. SnO <sub>2</sub>	Konvertierschlacke	
75,00	75,00	1.250,00	
zus. Cu	Reduktionsmittel	Quarz	
75,00	552,57	343,67	

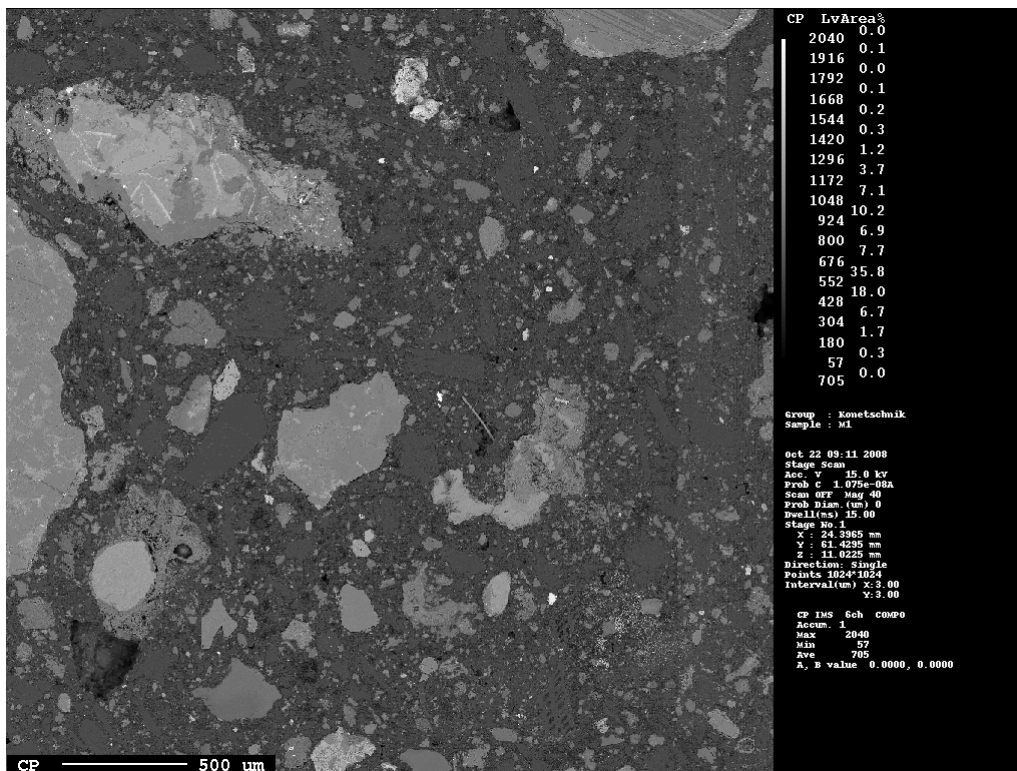


Abbildung 88: Backscatterbild der Probe „Cl hoch“

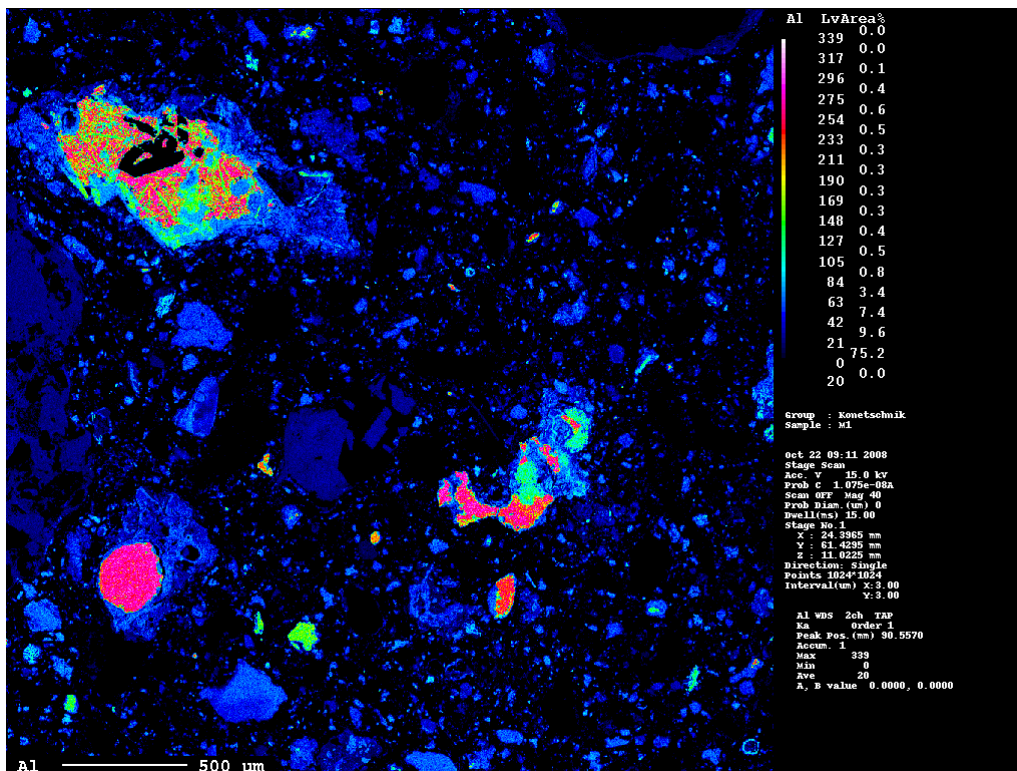


Abbildung 89: Aluminiumverteilung in der Probe „Cl hoch“



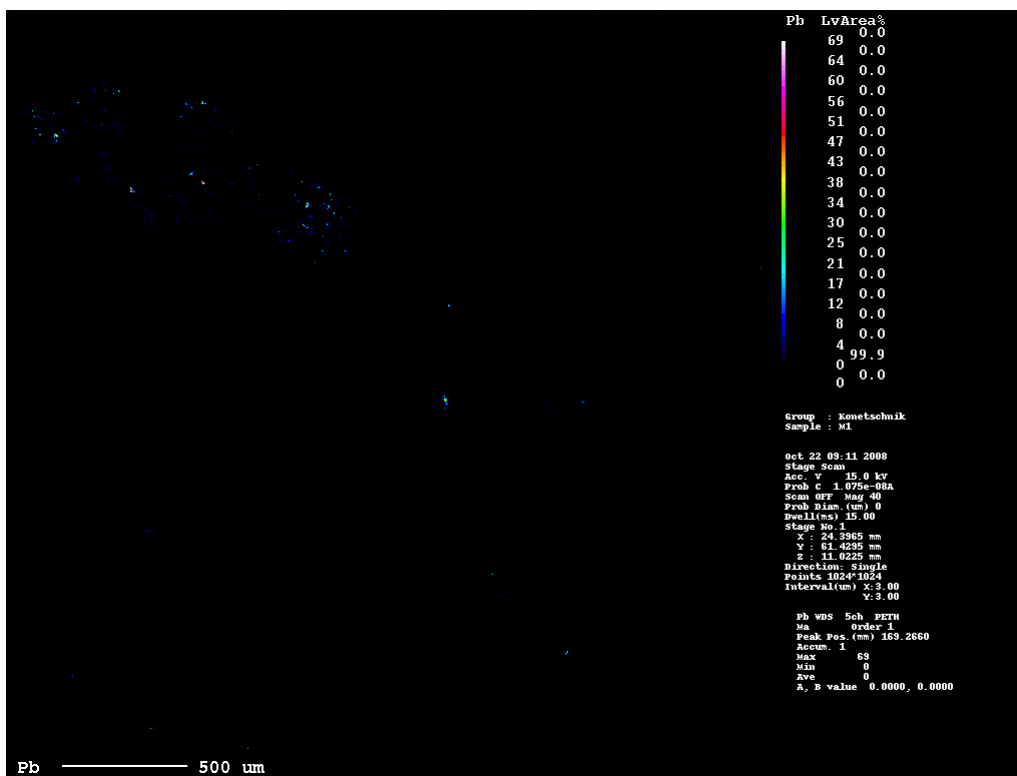


Abbildung 90: Bleiverteilung in der Probe „Cl hoch“

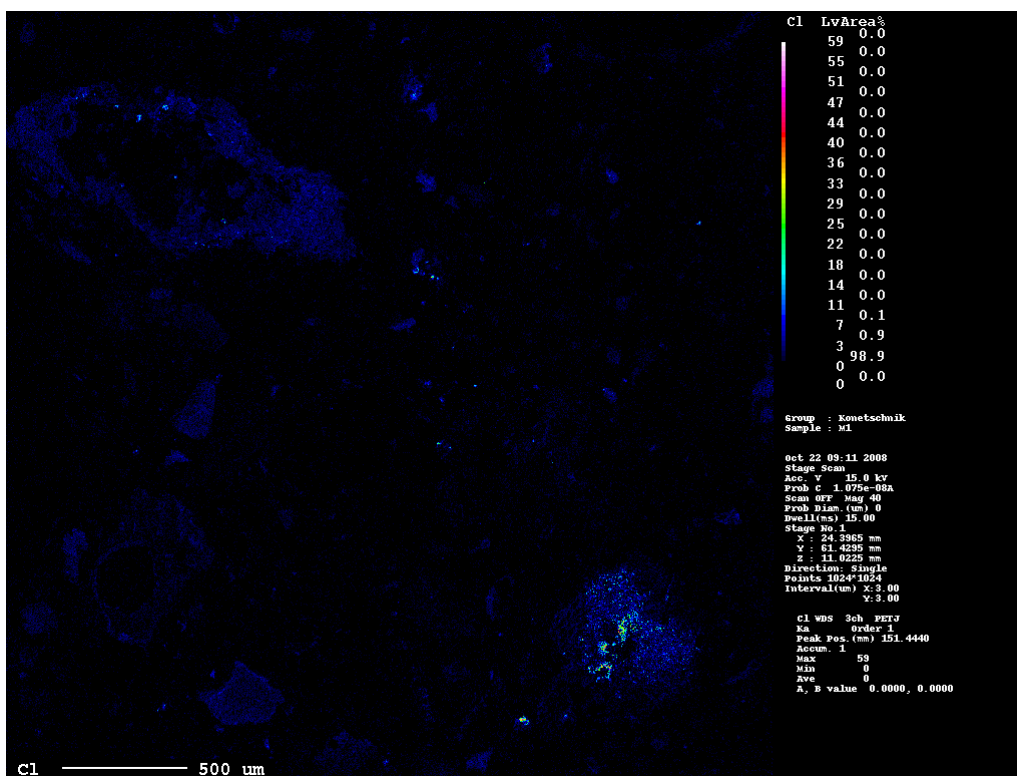


Abbildung 91: Chlorverteilung in der Probe „Cl hoch“

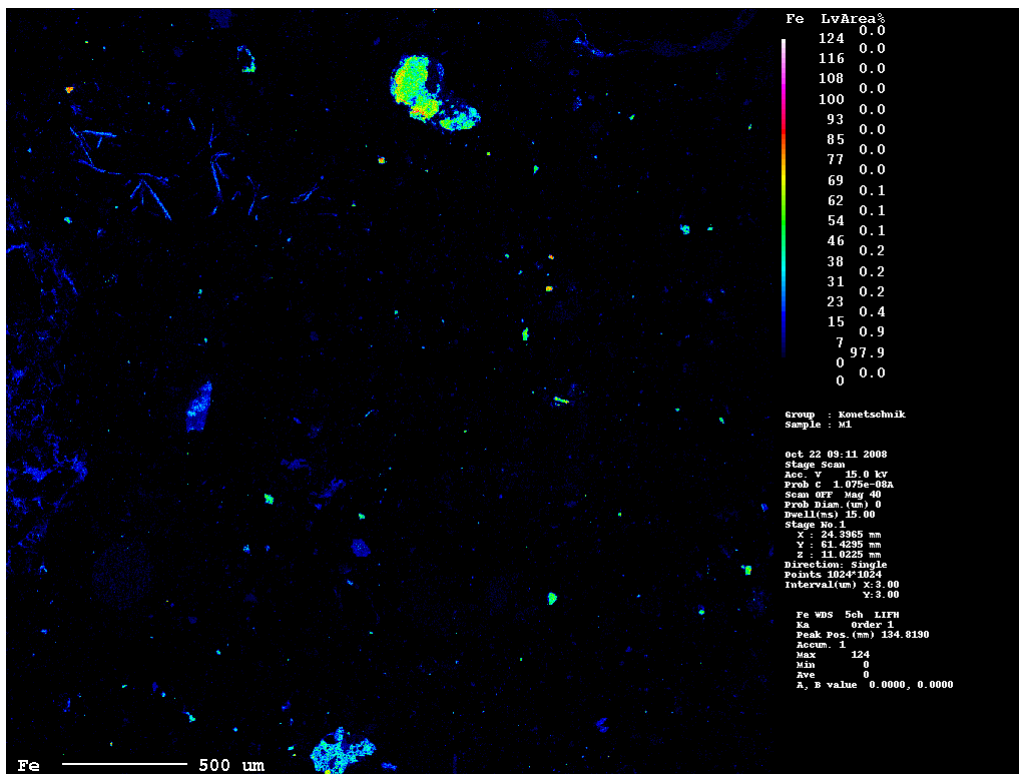


Abbildung 92: Eisenverteilung in der Probe „Cl hoch“

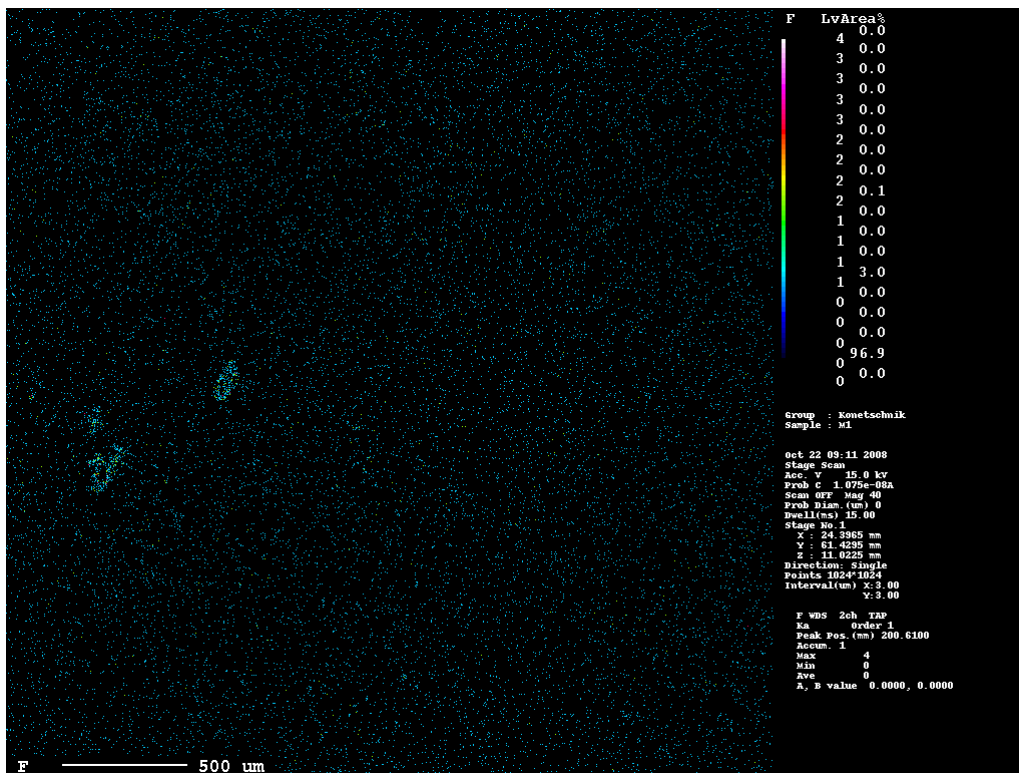


Abbildung 93: Fluorverteilung in der Probe „Cl hoch“

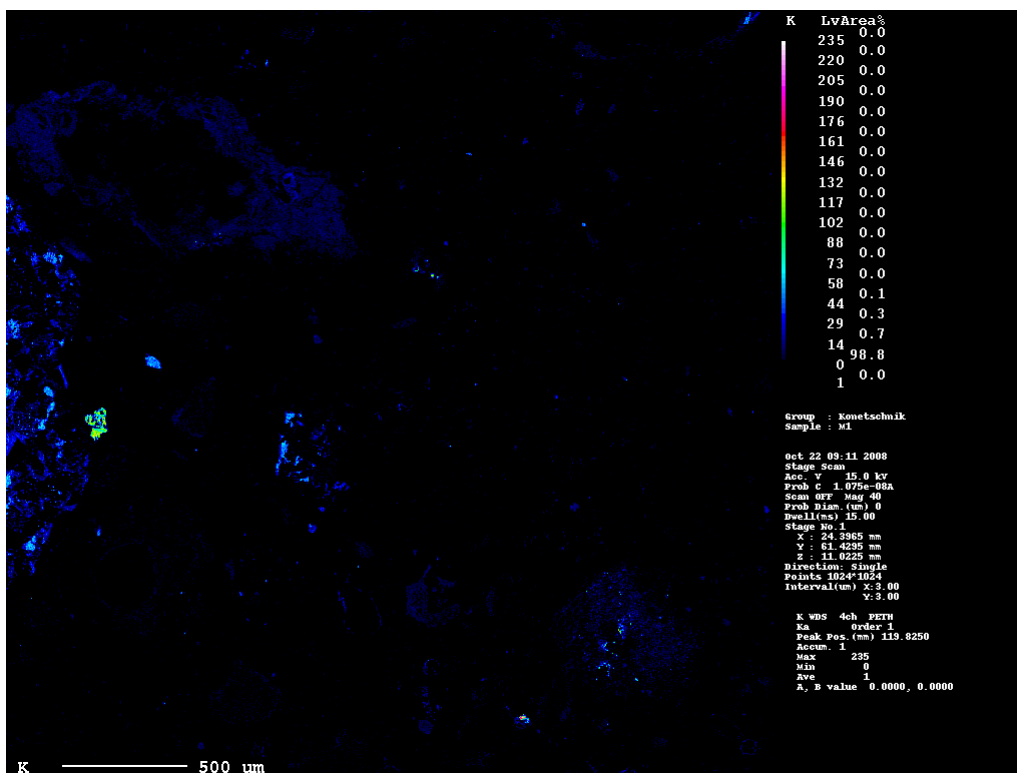


Abbildung 94: Kaliumverteilung in der Probe „Cl hoch“

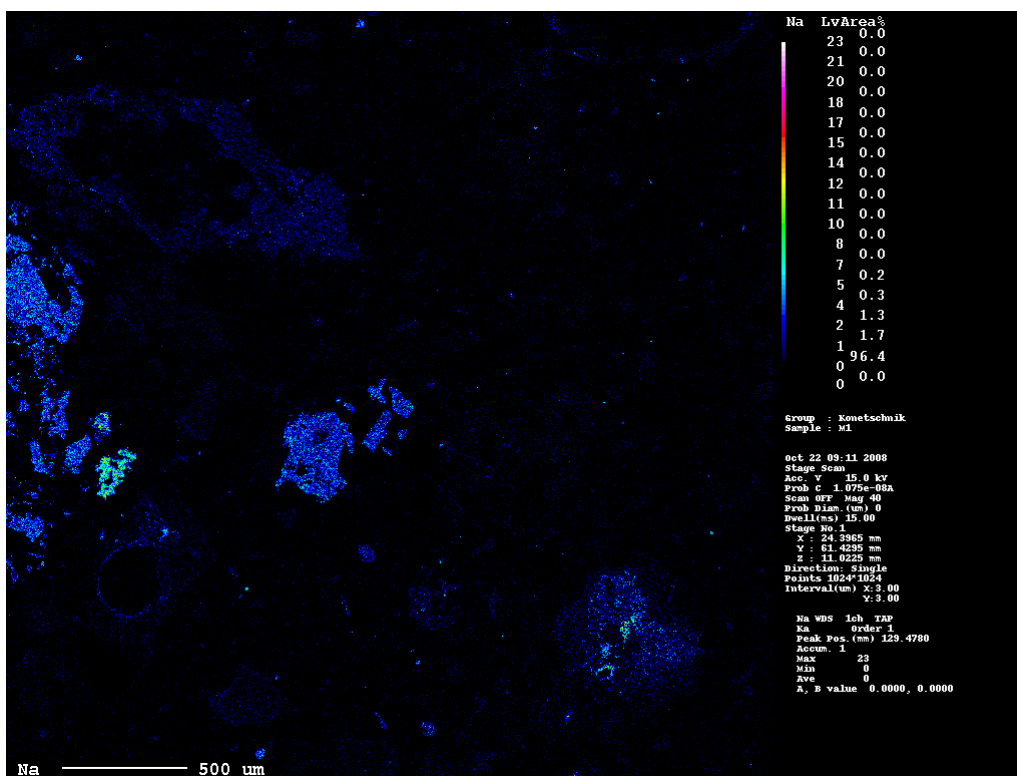


Abbildung 95: Natriumverteilung in der Probe „Cl hoch“

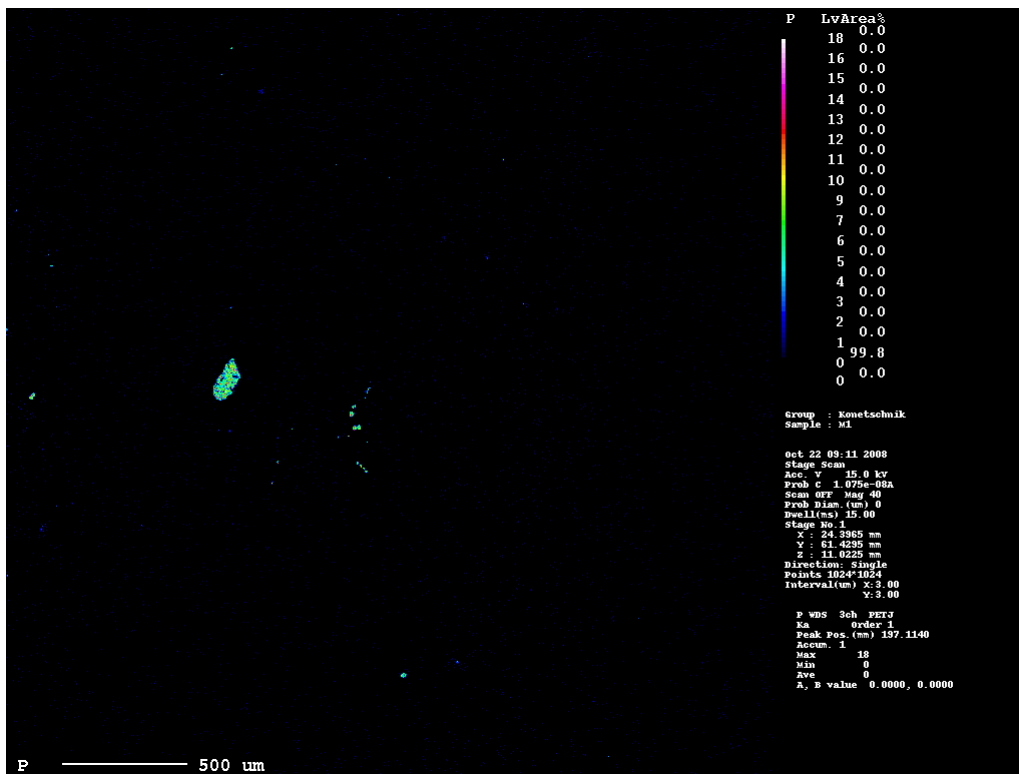


Abbildung 96: Phosphorverteilung in der Probe „Cl hoch“

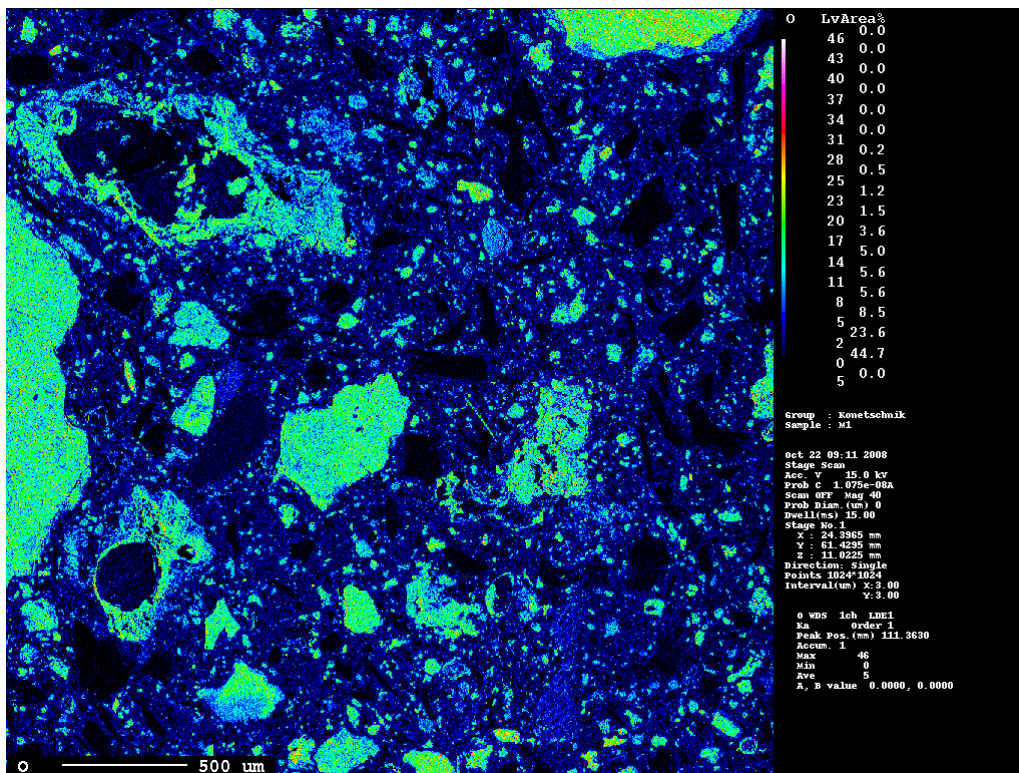


Abbildung 97: Sauerstoffverteilung in der Probe „Cl hoch“

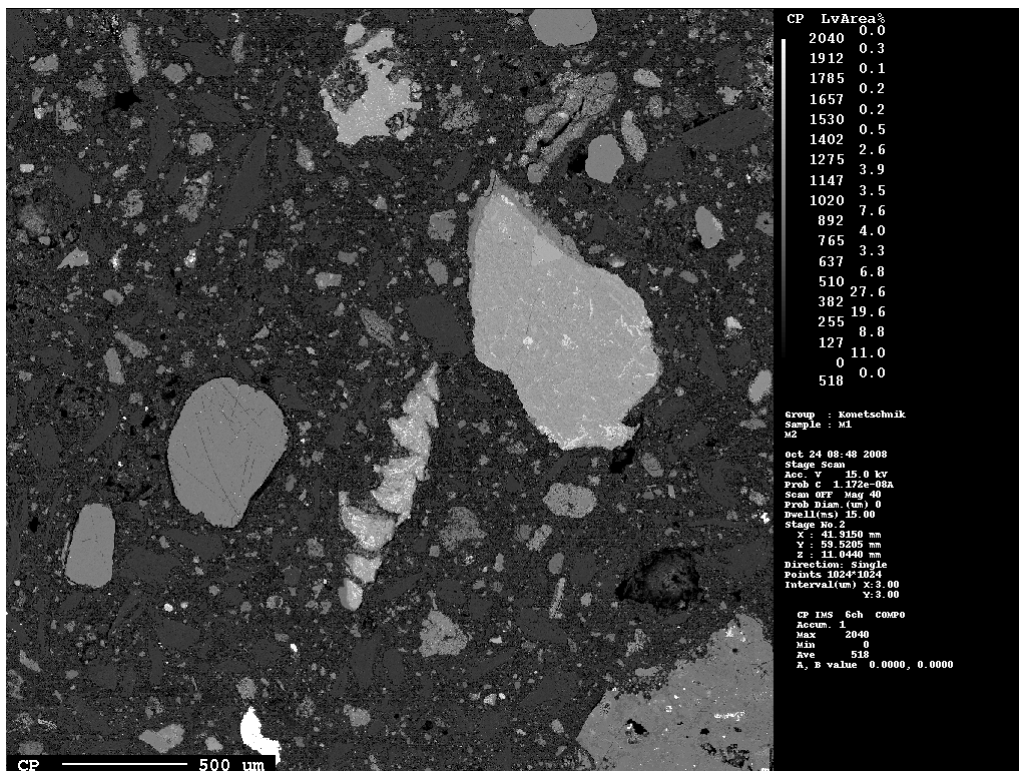


Abbildung 98: Backscatterbild der Probe „Cl niedrig“

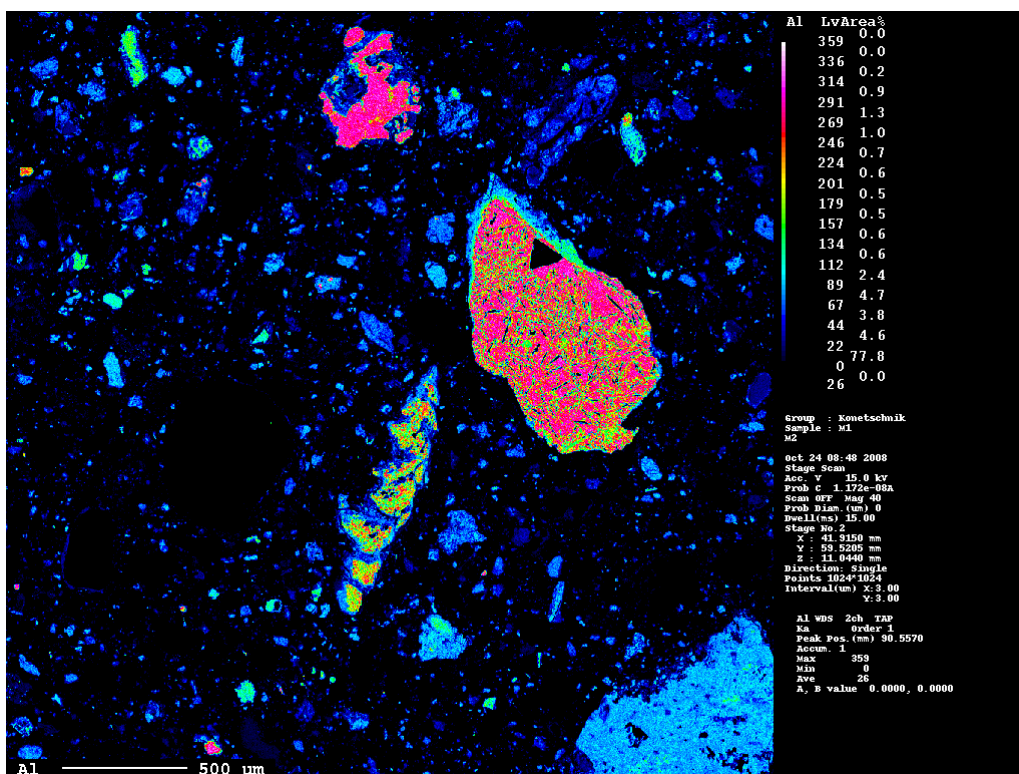


Abbildung 99: Aluminiumverteilung in der Probe „Cl niedrig“

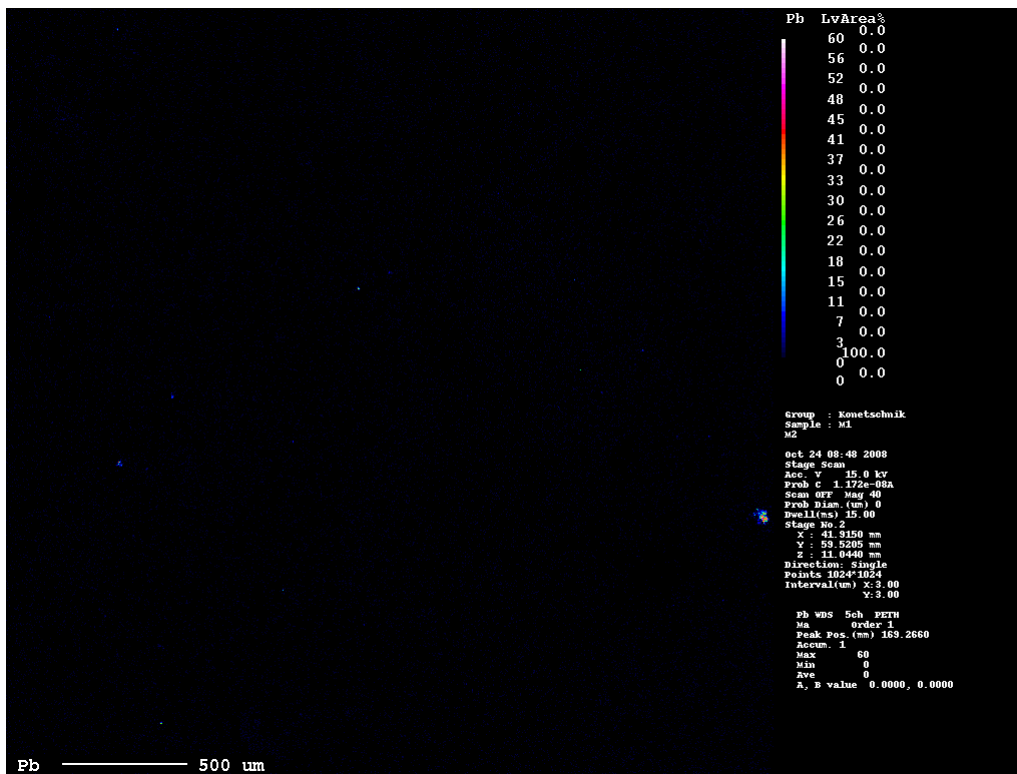


Abbildung 100: Bleiverteilung in der Probe „Cl niedrig“

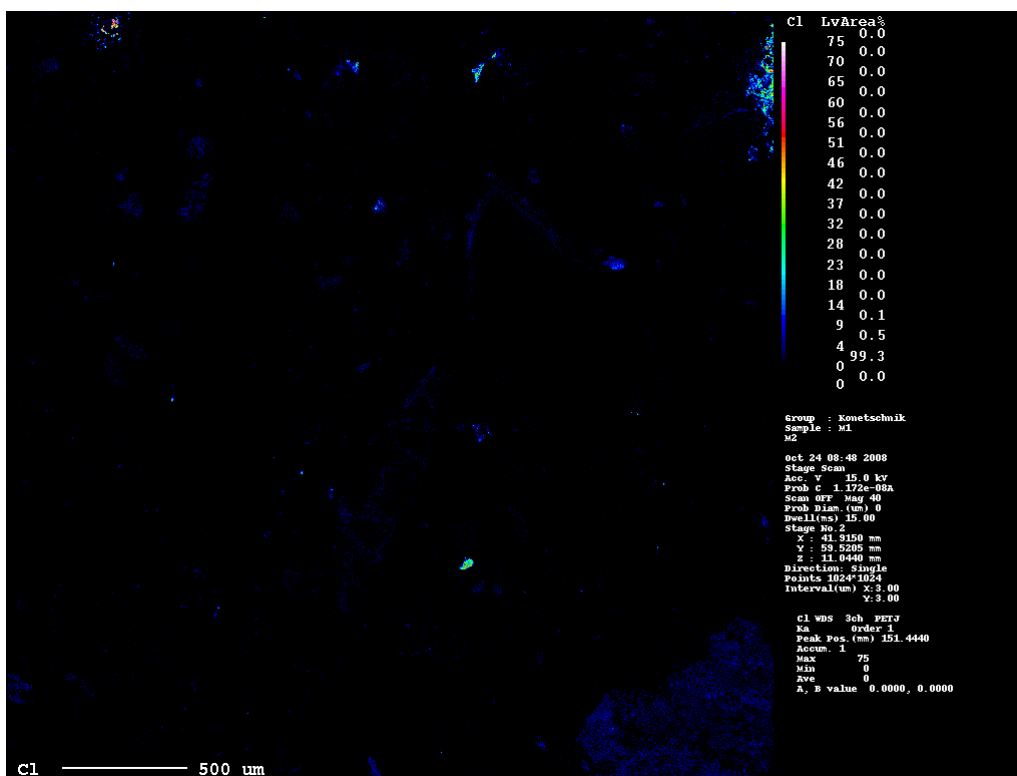


Abbildung 101: Chlorverteilung in der Probe „Cl niedrig“

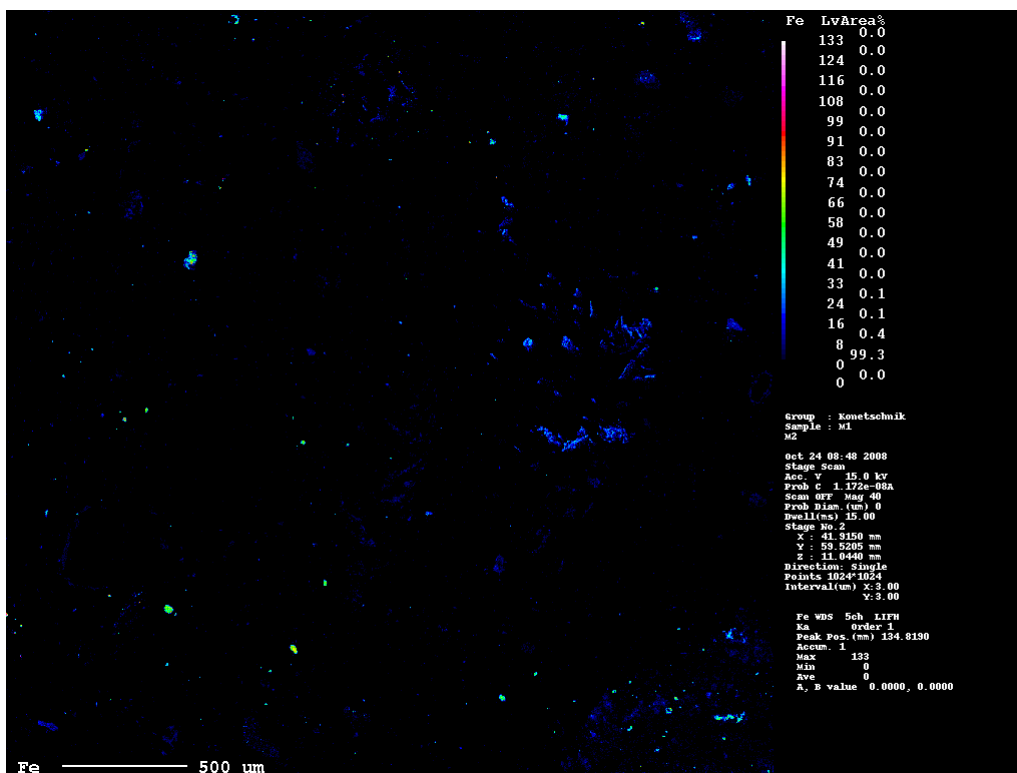


Abbildung 102: Eisenverteilung in der Probe „Cl niedrig“

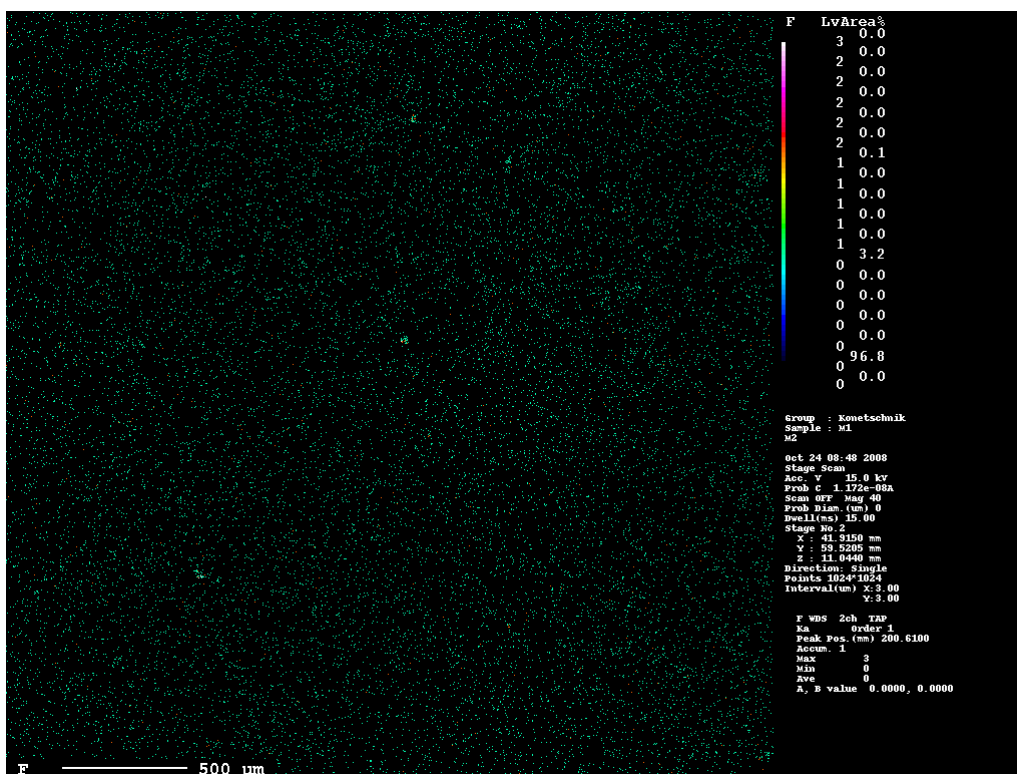


Abbildung 103: Fluorverteilung in der Probe „Cl niedrig“

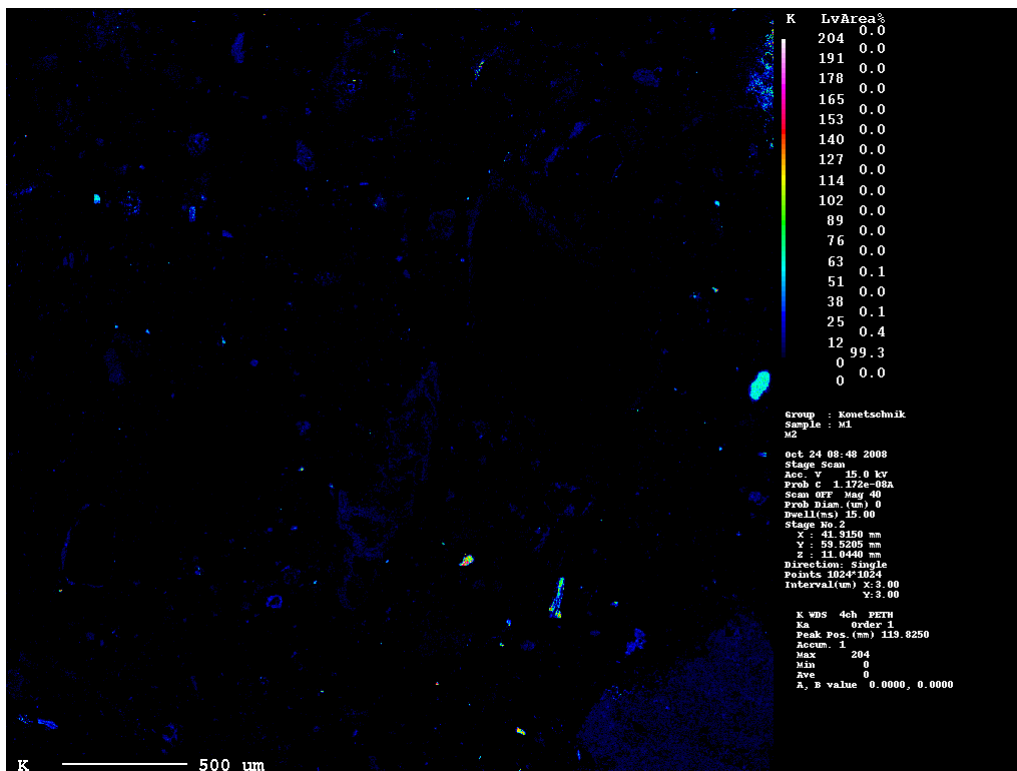


Abbildung 104: Kaliumverteilung in der Probe „Cl niedrig“

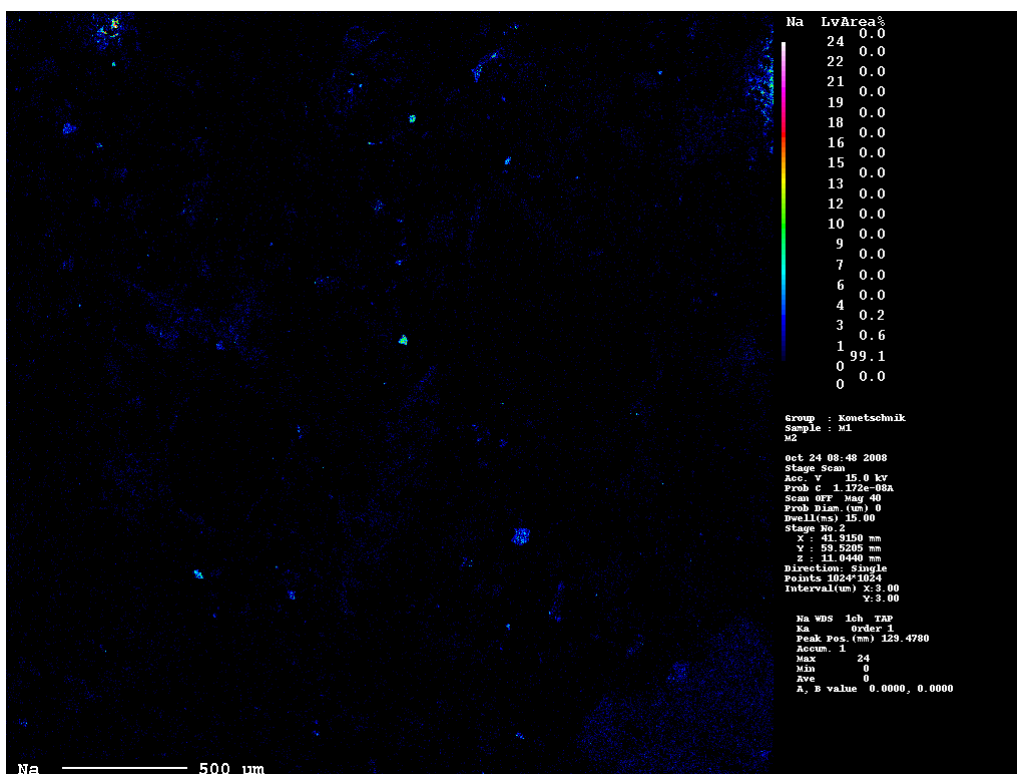


Abbildung 105: Natriumverteilung in der Probe „Cl niedrig“



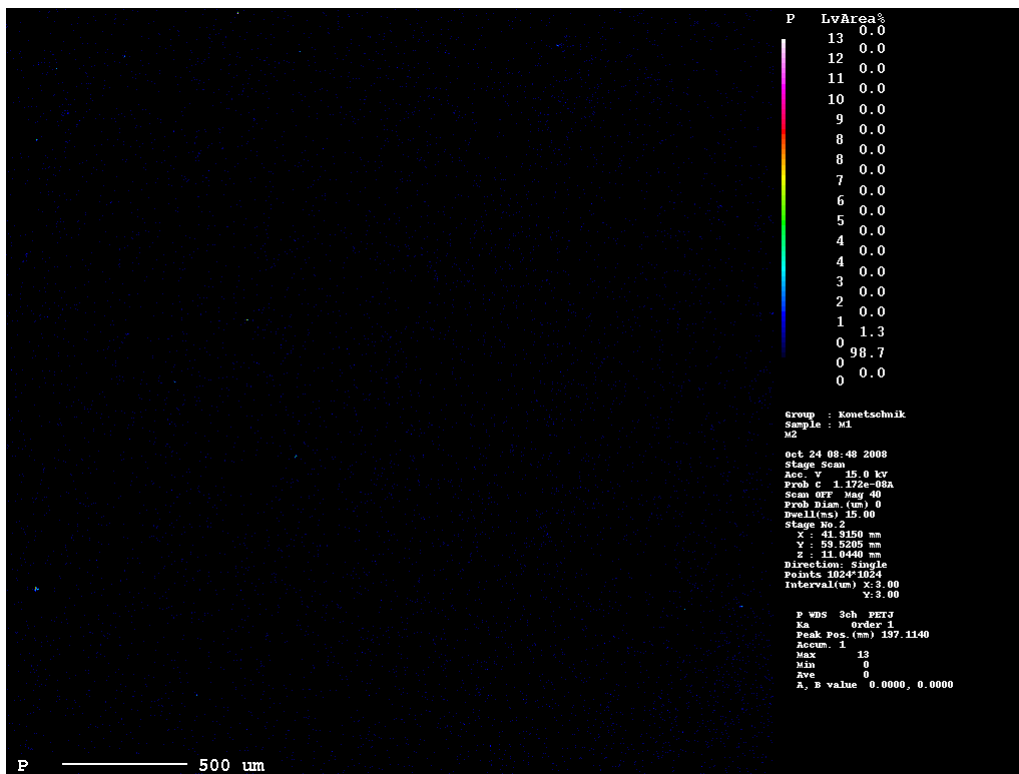


Abbildung 106: Phosphorverteilung in der Probe „Cl niedrig“

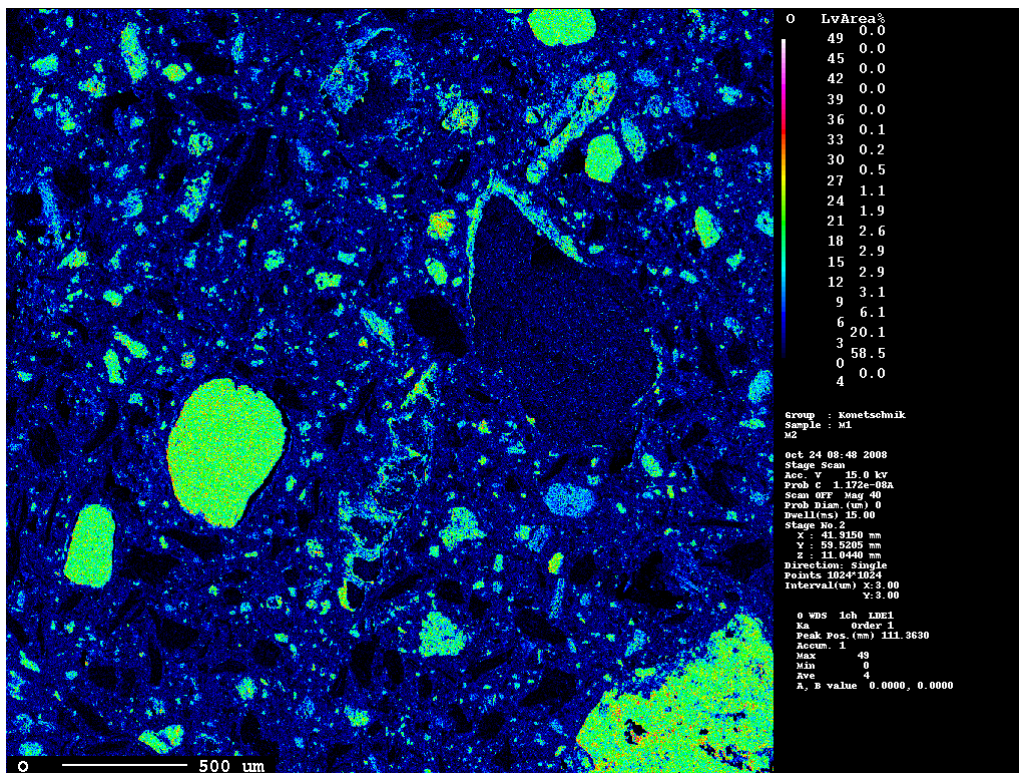


Abbildung 107: Sauerstoffverteilung in der Probe „Cl niedrig“

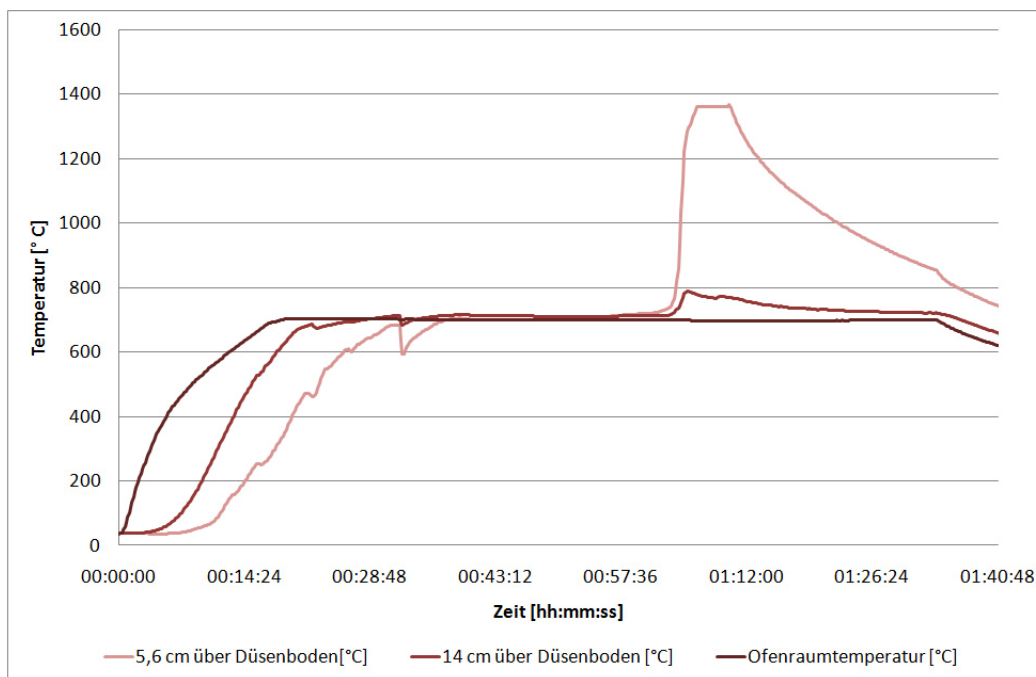


Abbildung 108: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 700 °C

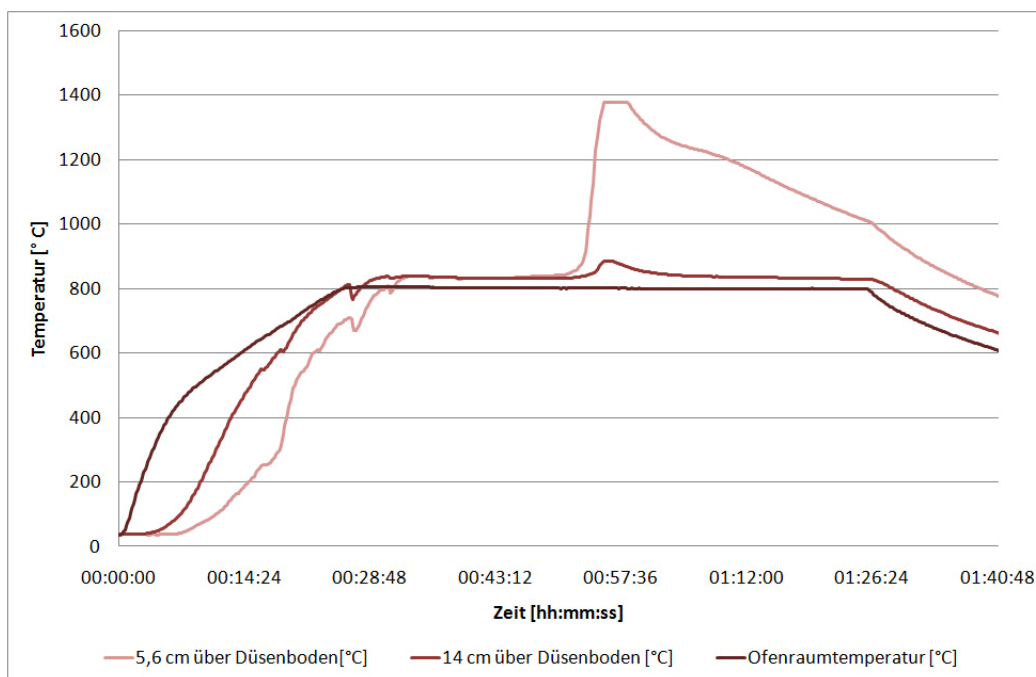


Abbildung 109: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 800 °C

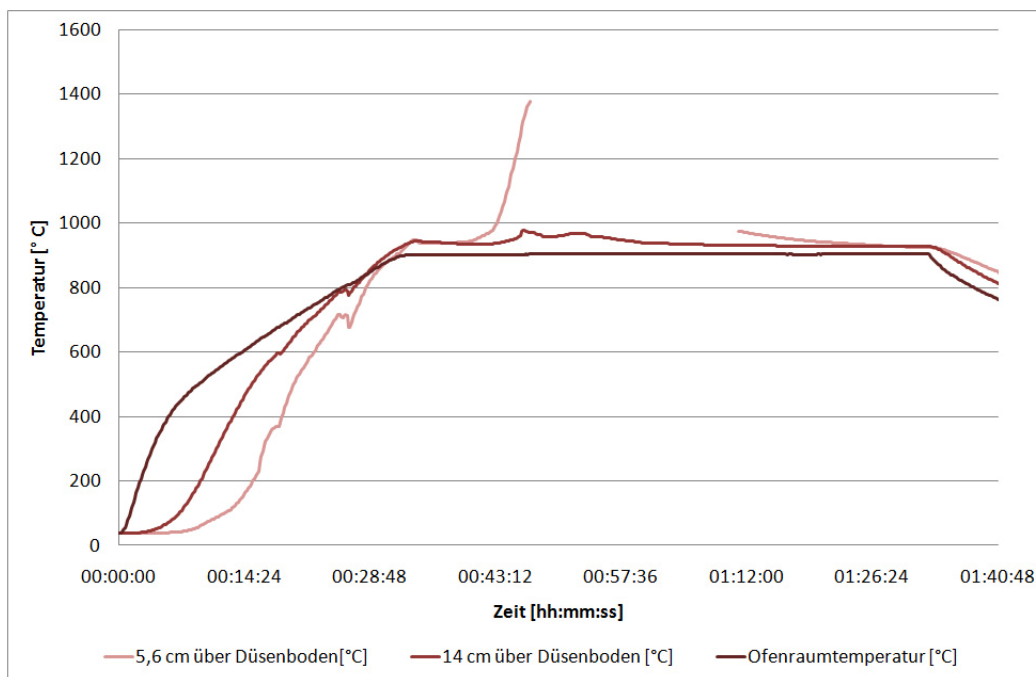


Abbildung 110: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 900 °C

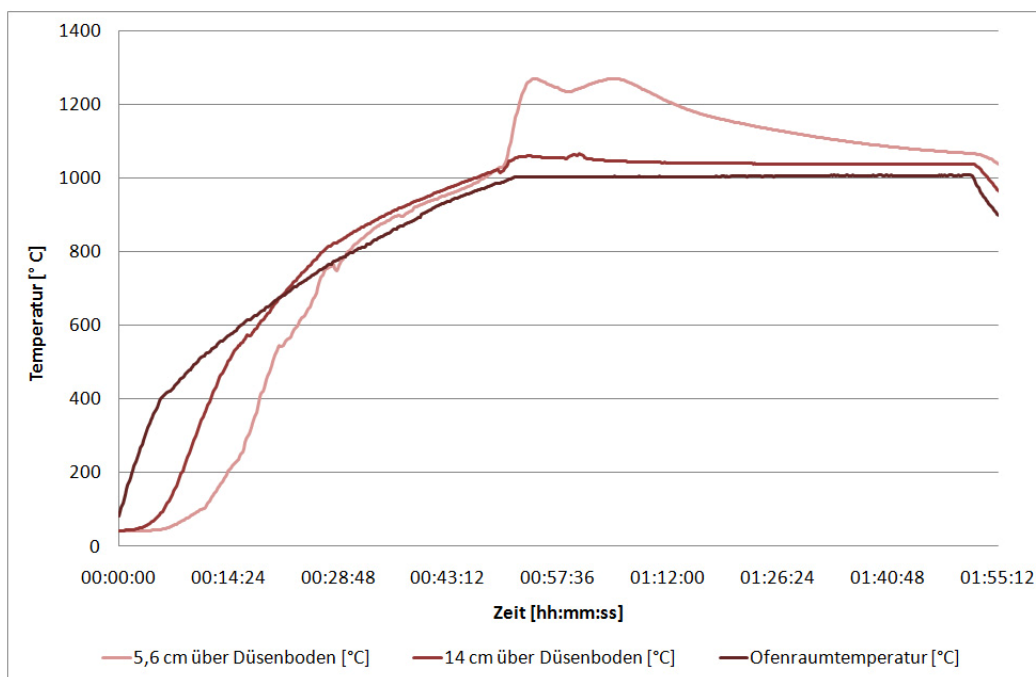


Abbildung 111: Temperaturverlauf bei der Behandlung in der Wirbelschicht bei 1.000 °C

Tabelle 65: Analyse der mit Wasser gelaugten Proben

Laugung mit Wasser									
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch		
Bezeichnung	Pr. 3	L1	L2	Pr. 2	L5	L6	Pr. 1	L9	L10
Beh.dauer	-	30 min	90 min	-	30 min	90 min	-	30 min	90 min
Temperatur	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C
Al met	11,3	6	4	11,9	11	9	9,3	9	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	54,8	54,8	28,14	37,8	45,3	31,9	47,2	51
FeO	4,9	3,7	3,9	4,2	4,3	3,9	4,5	2,4	2,2
SiO <sub>2</sub>	18,5	10,1	13	18,5	21,4	18,2	17,5	15,8	14,3
K	0,8	0,24	0,19	1,2	0,26	0,24	2,2	0,43	0,45
Na	0,5	0,14	0,12	1,1	0,25	0,22	2,5	0,65	0,62
Pb	0,14	0,12	0,1	0,16	0,17	0,15	0,15	0,09	0,21
MgO	5,6	5,8	5,6	3,3	3,5	3,6	5,1	5,6	5,8
CaO	4,5	3,5	3,4	6,8	3,9	4,2	4,6	4,9	4,8
Cr	0,04	0,06	0,05	0,08	0,05	0,05	0,07	0,05	0,06
Cu	0,68	0,78	0,81	0,9	1	0,91	0,8	0,78	0,85
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Zn	0,25	0,23	0,21	0,65	0,63	0,75	0,5	0,53	0,57
Cl	3,2	< 0,1	< 0,1	2,3	< 0,1	< 0,1	4,5	< 0,1	< 0,1
C	2,4	2,2	2,1	3,5	2,8	3,2	2,9	3,3	3,8
P	0,02	0,02	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03
F	0,0062		0,0107	0,0041		0,0073	0,0220		0,0254

Tabelle 66: Analyse der mit NaOH gelaugten Proben

Laugung mit NaOH (pH 10,5)														
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch							
Bezeichnung	Pr. 3	L3	L4	Pr. 2	L7	L8	Pr. 1	L11	L12	L13	L14	L15	L16	
Beh.dauer	-	30 min	90 min	-	30 min	90 min	-	30 min	90 min	60 min	60 min	60 min	60 min	
Temperatur	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	60 °C	25 °C	45 °C	60 °C	75 °C
Al met	11,3	4	4	11,9	10	9	9,3	7,5	7	8,5	6,4	7,1	7,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	54,8	55,2	28,14	42,5	45,3	31,9	48,2	49,1	40,7	43,1	45,2	44,6	
FeO	4,9	3,7	3,7	4,2	4,1	4,7	4,5	2,9	2,6	3,08	3,24	3,11	3,68	
SiO <sub>2</sub>	18,5	11,8	10,7	18,5	19,7	19,9	17,5	17,1	16,7	21,5	21,4	18,1	17,9	
K	0,8	0,24	0,26	1,2	0,25	0,25	2,2	0,43	0,43	0,47	0,46	0,53	0,43	
Na	0,5	0,14	1,8	1,1	0,24	0,24	2,5	0,68	0,58	0,83	0,86	0,88	0,71	
Pb	0,14	0,14	0,13	0,16	0,19	0,22	0,15	0,13	0,15	0,03	0,27	0,03	0,19	
MgO	5,6	6,1	6,1	3,3	3,6	3,6	5,1	4,8	5,1	4,51	4,34	4,54	4,31	
CaO	4,5	2,9	3,1	6,8	3,9	3,2	4,6	4,2	4,1	2,54	2,71	2,07	2,43	
Cr	0,04	0,05	0,05	0,08	0,04	0,04	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0,07	0,06	
Cu	0,68	0,79	0,76	0,9	0,98	1,07	0,8	0,85	1,04	0,8	0,78	0,78	0,79	
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,16	0,15	0,18	0,12	
Zn	0,25	0,25	0,21	0,65	0,68	0,76	0,5	0,53	0,63	0,85	0,54	0,57	0,55	
Cl	3,2	< 0,1	< 0,1	2,3	< 0,1	< 0,1	4,5	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	
C	2,4	2,3	2,2	3,5	2,9	2,9	2,9	2,9	3	2,5	2,43	2,82	2,67	
P	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	
F	0,0062		0,0113	0,0041		0,0072	0,0220		0,0237	0,0210	0,0150	0,0210	0,0170	

Tabelle 67: Analyse der bei 540 °C im Drehrohr behandelten Proben

Behandlung im Drehrohr bei 540 °C									
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch		
Bezeichnung	Pr. 3	T1	T2	Pr. 2	T9	T10	Pr. 1	T17	T18
Beh.dauer	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h
Al met	11,3	3	3	11,9	9	9,5	9,3	7	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	62,3	63,3	28,14	51	50,1	31,9	43,4	47,2
FeO	4,9	4,3	4,7	4,2	3,7	3,6	4,5	3,4	3,2
SiO <sub>2</sub>	18,5	10,7	12,8	18,5	18,8	20,1	17,5	17,1	17,1
K	0,8	0,94	0,91	1,2	1,33	1,26	2,2	2,25	2,5
Na	0,5	0,6	0,56	1,1	1,25	1,15	2,5	2,5	2,8
Pb	0,14	0,13	0,12	0,16	0,21	0,18	0,15		0,17
MgO	5,6	6,5	6,6	3,3	4,1	4	5,1	4,6	4,8
CaO	4,5	2,8	3,1	6,8	4,1	4,3	4,6	4,9	3,4
Cr	0,04	0,06	0,1	0,08	0,04	0,04	0,07	0,04	0,04
Cu	0,68	0,9	0,85	0,9	1,07	1,06	0,8	0,91	0,81
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Zn	0,25	0,25	0,22	0,65	0,87	0,8	0,5	0,54	0,53
Cl	3,2	0,8	0,64	2,3	1,98	2,12	4,5	4,33	4,34
C	2,4	0,8	0,5	3,5	0,7	0,6	2,9	1,3	0,5
P	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
F	0,0062			0,0041			0,0220	0,0036	

Tabelle 68: Analyse der bei 740 °C im Drehrohr behandelten Proben

Behandlung im Drehrohr bei 740 °C									
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch		
Bezeichnung	Pr. 3	T3	T4	Pr. 2	T11	T12	Pr. 1	T19	T20
Beh.dauer	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h
Al met	11,3	5	6	11,9	8	7,5	9,3	6	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	62,3	64,2	28,14	51	54,8	31,9	51	55,7
FeO	4,9	4,3	4,3	4,2	4,6	4	4,5	3,8	3,2
SiO <sub>2</sub>	18,5	12,8	11,3	18,5	20,3	19,3	17,5	19,3	18,2
K	0,8	0,92	0,88	1,2	1,27	1,14	2,2	2,45	2,1
Na	0,5	0,54	0,48	1,1	1,15	1,15	2,5	2,6	2,3
Pb	0,14	0,16	0,13	0,16	0,16	0,12	0,15	0,12	0,12
MgO	5,6	7	7	3,3	3,6	3,8	5,1	4,1	4,5
CaO	4,5	2,9	3,1	6,8	3,4	4,3	4,6	3,4	3,4
Cr	0,04	0,09	0,06	0,08	0,04	0,04	0,07	0,04	0,05
Cu	0,68	0,89	0,82	0,9	1,06	0,95	0,8	0,81	0,85
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Zn	0,25	0,27	0,25	0,65	0,76	0,73	0,5	0,5	0,5
Cl	3,2	0,48	< 0,1	2,3	1,7	1,02	4,5	3,64	3,3
C	2,4	0,3	0,3	3,5	0,3	0,2	2,9	0,2	0,2
P	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03
F	0,0062			0,0041			0,0220	0,0022	

Tabelle 69: Analyse der bei 1.000 °C im Drehrohr behandelten Proben

Behandlung im Drehrohr bei 1.000 °C													
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch						
Bezeichnung	Pr. 3	T5	T6	Pr. 2	T13	T14	Pr. 1	T21	T22	T23	T24	T25	T26
Beh.dauer	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h	-	800 °C	1.000 °C	45 min	90 min	135 min	12 h
Al met	11,3	3	4	11,9	5	6	9,3	8	4,5	5	4	5	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	67,1	68	28,14	59,5	58,6	31,9	51	57,6	56,7	60,4	57,6	59,5
FeO	4,9	4,3	3,9	4,2	4	4,2	4,5	3	3,7	3,4	3,2	3,2	3,2
SiO <sub>2</sub>	18,5	11,3	10,7	18,5	20,3	19,3	17,5	15,8	17,1	17,1	17,1	18,2	18,2
K	0,8	0,57	0,54	1,2	0,57	0,54	2,2	2,6	1,76	1,4	0,71	0,56	0,41
Na	0,5	0,35	0,27	1,1	0,58	0,43	2,5	2,8	2,1	1,74	1,02	0,8	0,47
Pb	0,14	0,03	0,03	0,16	0,05	0,05	0,15	0,12	0,13	0,1	0,1	0,1	0,1
MgO	5,6	7,1	7,3	3,3	3,6	3,6	5,1	5,1	4,8	5,3	5,5	6	6
CaO	4,5	2,8	3,1	6,8	3,4	4,3	4,6	3,8	3,4	4,8	5	6	6,2
Cr	0,04	0,11	0,06	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,05	0,06	0,06	0,08
Cu	0,68	0,64	0,57	0,9	0,85	0,83	0,8	0,77	0,93	0,78	0,82	0,78	0,75
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zn	0,25	0,12	0,08	0,65	0,44	0,3	0,5	0,5	0,36	0,24	0,17	0,2	0,18
Cl	3,2	< 0,1	< 0,1	2,3	< 0,1	< 0,1	4,5	4,7	2,6	2,6	0,89	0,6	0,1
C	2,4	0,2	0,1	3,5	0,2	0,2	2,9	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
P	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
F	0,0062			0,0041			0,0220				0,0083		

Tabelle 70: Analyse der bei 1.200 °C im Drehrohr behandelten Proben

Behandlung im Drehrohr bei 1.200 °C									
Material	Feucht			Cl niedrig			Cl hoch		
Bezeichnung	Pr. 3	T7	T8	Pr. 2	T15	T16	Pr. 1	T27	T28
Beh.dauer	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h	-	90 min	12 h
Al met	11,3	3	3	11,9	6	6	9,3	3	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,65	69,9	66,1	28,14	57,6	54,8	31,9	60,4	61,4
FeO	4,9	3,9	4,3	4,2	5	4,7	4,5	2,8	3,1
SiO <sub>2</sub>	18,5	10,7	12,8	18,5	19,7	22,5	17,5	19,3	18,2
K	0,8	0,61	0,68	1,2	0,59	0,45	2,2	0,66	0,7
Na	0,5	0,36	0,22	1,1	0,47	0,3	2,5	0,77	0,55
Pb	0,14	0,04	0,01	0,16	0,06	0,03	0,15	0,09	0,08
MgO	5,6	7,3	7	3,3	4	3,6	5,1	5,8	5,8
CaO	4,5	3,5	3,6	6,8	3,9	5	4,6	5,6	5,9
Cr	0,04	0,07	0,12	0,08	0,06	0,17	0,07	0,07	0,09
Cu	0,68	0,43	0,41	0,9	0,83	0,71	0,8	0,74	0,71
Ti	0,1	0,1	0,1	0,11	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Zn	0,25	0,07	0,04	0,65	0,17	0,09	0,5	0,14	0,06
Cl	3,2	< 0,1	< 0,1	2,3	< 0,1	< 0,1	4,5	< 0,1	< 0,1
C	2,4	0,1	0,1	3,5	0,1	0,1	2,9	0,1	0,1
P	0,02	0,03	0,02	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03
F	0,0062			0,0041			0,0220		

Tabelle 71: Analyse der in der Wirbelschicht behandelten Proben

Behandlung in der Wirbelschicht					
Material	Cl hoch				
Bezeichnung	Pr. 1	W1	W2	W3	W4
Temperatur	-	700 °C	800 °C	900 °C	1.000 °C
Al met	9,3	3,3	2,1	3,5	1,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,9	40,9	45,3	40,4	43,6
FeO	4,5	3,81	5,5	7,5	6,1
SiO <sub>2</sub>	17,5	21	19,4	26,7	25
K	2,2	2,25	2,61	1,62	1,03
Na	2,5	2,48	2,85	1,98	1,51
Pb	0,15	0,1	0,12	0,08	0,05
MgO	5,1	5,5	5,1	4,6	5,8
CaO	4,6	6,9	5,5	5,1	8,1
Cr	0,07	0,2	0,28	0,7	0,8
Cu	0,8	0,62	0,67	0,6	0,56
Ti	0,2	0,2	0,1	0,5	0,2
Zn	0,5	0,24	0,26	0,19	0,12
Cl	4,5	4,93	5,4	2,6	1,59
C	2,9	0,91	0,5	0,3	0,3
P	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
F	0,0220				

Tabelle 72: Hydrometallurgische Behandlung – Experimentelle Daten

	<b>Input wt.%</b>	<b>Rückstand wt.%</b>	<b>Abbau %</b>	<b>Abbau korr. %</b>	<b>Input norm. wt.%</b>
Al	13,90	6,67	52,01	52	13,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,54	49,87	-74,74	-	28,54
FeO	3,27	3,67	-12,23	0	3,27
SiO <sub>2</sub>	27,68	15,77	43,03	0	27,68
K	2,82	0,31	89,01	90	2,82
Na	1,72	0,87	49,42	50	1,72
Pb	0,11	0,17	-54,55	0	0,11
MgO	5,10	4,93	3,33	0	5,10
CaO	2,52	3,47	-37,70	0	2,52
Cr	0,03	0,05	-66,67	0	0,03
Cu	0,61	0,96	-57,38	0	0,61
Ti	0,04	0,10	-150,00	0	0,04
Zn	0,48	0,53	-10,42	0	0,48
Cl	3,00	0,10	96,67	97	3,00
F	0,10	0,00	100,00	100	0,10
NH <sub>4</sub>	0,01	0,00	100,00	100	0,01
C	1,54	2,70	-75,32	0	1,54
P	0,03	0,03	0,00	0	0,03
H <sub>2</sub> O	8,50	0,00	100,00	100	8,50
<b>Summe</b>	<b>100,00</b>	<b>90,20</b>			<b>100,00</b>

**Mengen**

Krätzestaub Grundlage	1.000 g
Jährlicher Durchsatz	68.000 t
Betriebsstunden Jahr	8.000 h

**Temperaturen**

Krätzestaub	25 °C
Wasser/Lauge	25 °C
Rückstand	60 °C
Abgas	60 °C

**Betriebsmittel je t Kr.Staub**

elektrische Energie	82,80 kWh
Erdgas	13,34 Nm <sup>3</sup>
Frischwasser	700,00 l
NaOH (1 N)	35,00 l





Tabelle 74: Hydrometallurgische Behandlung – Zusammenfassung

<b>MASSEN- UND ENERGIEBILANZ</b>				
	<b>Ber.grundlage</b>	<b>pro t Kr.staub</b>	<b>pro Jahr</b>	<b>pro Stunde</b>
Krätzestaub	1.000,00 g	1.000,00 kg	68.000 t	8,50 t
Rückstand (trocken)	915,11 g	915,11 kg	62.228 t	7,78 t
Salz	64,08 g	64,08 kg	4.357 t	0,54 t
Gas (NH <sub>3</sub> )	0,01 Nm <sup>3</sup>	5,54 Nm <sup>3</sup>	376.976 Nm <sup>3</sup>	47,12 Nm <sup>3</sup>
elektrische Energie	0,08 kWh	82,80 kWh	5.630 MWh	703,80 kWh
Erdgas	0,01 Nm <sup>3</sup>	13,34 Nm <sup>3</sup>	907.120 Nm <sup>3</sup>	113,39 Nm <sup>3</sup>
Frischwasser	0,70 l	700,00 l	47.600.000 l	5.950,00 l

Tabelle 75: Thermische Behandlung – Experimentelle Daten

	<b>Input wt.%</b>	<b>Rückstand wt.%</b>	<b>Abbau %</b>	<b>Abbau korr. %</b>	<b>Input norm. wt.%</b>
Al	13,90	4,00	71,22	57	13,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,54	62,33	-118,40	-	28,54
FeO	3,27	3,83	-17,13	0	3,27
SiO <sub>2</sub>	27,68	16,23	41,37	0	27,68
K	2,82	0,62	78,01	78	2,82
Na	1,72	0,65	62,21	62	1,72
Pb	0,11	0,06	45,45	45	0,11
MgO	5,10	5,40	-5,88	0	5,10
CaO	2,52	3,73	-48,02	0	2,52
Cr	0,03	0,08	-166,67	0	0,03
Cu	0,61	0,77	-26,23	0	0,61
Ti	0,04	0,10	-150,00	0	0,04
Zn	0,48	0,24	50,00	50	0,48
Cl	3,00	0,36	88,00	88	3,00
F	0,10	0,00	100,00	100	0,10
NH <sub>4</sub>	0,01	0,00	100,00	100	0,01
C	1,54	0,17	88,96	89	1,54
P	0,03	0,03	0,00	0	0,03
H <sub>2</sub> O	8,50	0,00	100,00	100	8,50
<b>Summe</b>	<b>100,00</b>	<b>98,60</b>			<b>100,00</b>

**Mengen**

Krätzestaub Grundlage	1.000 g
Jährlicher Durchsatz	68.000 t
Betriebsstunden Jahr	8.000 h
Luftzufuhr je kg Kr.staub	90 mol

**Temperaturen**

Krätzestaub	25 °C
Luft	25 °C
Rückstand	1.000 °C
Abgas	900 °C

**Verluste**

Wandverluste	300 kJ/kg
Energiebedarf Rotation	50 kJ/kg

Tabelle 76: Thermische Behandlung – Massenbilanz Teil 1

Bestandteile		Abbau	25 °C		Krätzestaub
	g/mol		%	g	
Al	26,98154	57,00	139,00	5,152	13,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96128		285,40	2,799	28,54
FeO	71,8464	0,00	32,70	0,455	3,27
SiO <sub>2</sub>	60,0843	0,00	276,80	4,607	27,68
K	39,0983	78,00	28,20	0,721	2,82
Na	22,98977	62,00	17,20	0,748	1,72
Pb	207,2	45,00	1,10	0,005	0,11
MgO	40,3044	0,00	51,00	1,265	5,10
CaO	56,0794	0,00	25,20	0,449	2,52
Cr	51,996	0,00	0,30	0,006	0,03
Cu	63,546	0,00	6,10	0,096	0,61
Ti	47,9	0,00	0,40	0,008	0,04
Zn	65,38	50,00	4,80	0,073	0,48
Cl	35,453	88,00	30,00	0,846	3,00
F	18,998403	100,00	1,00	0,053	0,10
NH <sub>4</sub>	18,0383	100,00	0,10	0,006	0,01
NH <sub>3</sub>	17,0304				
C	12,011	89,00	15,40	1,282	1,54
CO <sub>2</sub>	44,0098				0,00
P	30,97376	0,00	0,30	0,010	0,03
H <sub>2</sub> O	18,0152	100,00	85,00	4,718	8,50
O <sub>2</sub>	31,9988				
N <sub>2</sub>	28,0134				
<b>Summe</b>			<b>1.000,00</b>		<b>100,00</b>

	25 °C		Luft
	g	mol	Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub> für Al-Oxidation		2,20	0,049
O <sub>2</sub> für C-Oxidation		1,14	0,026
O <sub>2</sub> für NH <sub>4</sub> zu NH <sub>3</sub>		0,00	0,000
Luftzufuhr		90,00	2,018
Luftüberschuss		465%	0,104
O <sub>2</sub> Bedarf		3,34	0,075
O <sub>2</sub> Zuführung	604,78	18,90	0,424
N <sub>2</sub> Fracht	1.991,75	71,10	1,594

Tabelle 77: Thermische Behandlung – Massenbilanz Teil 2

1.000 °C			900 °C				
		Rückstand					Abgas
g	mol	wt.%	mol	g	Nm <sup>3</sup>	l	vol.%
59,77	2,215	6,58					
435,10	4,267	47,88					
32,70	0,455	3,60	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
276,80	4,607	30,46	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
6,20	0,159	0,68	0,563	22,00	0,0126	54,17	0,60
6,54	0,284	0,72	0,464	10,66	0,0104	44,66	0,49
0,61	0,003	0,07	0,002	0,50	0,0001	0,23	0,00
51,00	1,265	5,61	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
25,20	0,449	2,77	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
0,30	0,006	0,03	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
6,10	0,096	0,67	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
0,40	0,008	0,04	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
2,40	0,037	0,26	0,037	2,40	0,0008	3,53	0,04
3,60	0,102	0,40	0,745	26,40	0,0167	71,70	0,79
0,00	0,000	0,00	0,053	1,00	0,0012	5,07	0,06
0,00	0,000	0,00					
			0,006	0,09	0,0001	0,53	0,01
1,69	0,141	0,19					
			1,141	50,22	0,0256	109,87	1,21
0,30	0,010	0,03	0,000	0,00	0,0000	0,00	0,00
0,00	0,000	0,00	4,721	85,05	0,1058	454,56	5,00
			15,555	497,75	0,3487	1.497,71	16,48
			71,100	1.991,75	1,5939	6.845,79	75,33
<b>908,71</b>		<b>100,00</b>		<b>2.687,82</b>	<b>2,1160</b>	<b>9.087,83</b>	<b>100,00</b>

Tabelle 78: Thermische Behandlung – Massenbilanz Zusammenfassung

MASSENBILANZ				
	Ber.grundlage	pro t Kr.staub	pro Jahr	pro Stunde
Krätzestaub	1.000,00 g	1.000 kg	68.000 t	8,5 t
Luft	2.596,53 g	2.018 Nm <sup>3</sup>	137.199.713 Nm <sup>3</sup>	17.150,0 Nm <sup>3</sup>
Summe	3.596,53 g			
Rückstand	908,71 g	909 kg	61.792 t	7,7 t
Abgas	2.687,82 g	2.116 Nm <sup>3</sup>	143.885.379 Nm <sup>3</sup>	17.985,7 Nm <sup>3</sup>
Summe	3.596,53 g			
Abgasreinigung:				
Salze	63,05 g	63 kg	4.287 t	535,9 kg
Asche (< 20 g/Nm <sup>3</sup> )	42,32 g	42 kg	2.878 t	359,7 kg
Kalk (1 g/Nm <sup>3</sup> )	2,12 g	2 kg	144 t	18,0 kg
Wasserbedarf	1.060,00 g	1.060 kg	72.080 t	9.010,0 kg

Tabelle 79: Thermische Behandlung – Energiebilanz Teil 1

Krätzestaub	Enthalpie			
	25 °C	mol	kJ/mol	kJ
Al		5,15	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2,80	-1.675,69	-4.690,43
FeO		0,46	-267,27	-121,64
SiO <sub>2</sub>		4,61	-910,86	-4.196,19
K		0,72	0,00	0,00
Na		0,75	0,00	0,00
Pb		0,01	0,00	0,00
MgO		1,27	-601,60	-761,25
CaO		0,45	-634,92	-285,31
Cr		0,01	0,00	0,00
Cu		0,10	0,00	0,00
Ti		0,01	0,00	0,00
Zn		0,07	0,00	0,00
Cl		0,85	0,00	0,00
F		0,05	0,00	0,00
NH <sub>4</sub>		0,01	0,00	0,00
C		1,28	0,00	0,00
P		0,01	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O(l)		4,72	-285,83	-1.348,61
<b>Summe</b>				<b>-10.054,81</b>

Luft	Enthalpie			
	25 °C	mol	kJ/mol	kJ
O <sub>2</sub> (g)		18,90	0,00	0,00
N <sub>2</sub> (g)		71,10	0,00	0,00
<b>Summe</b>				<b>0,00</b>

Rückstand	Enthalpie			
	1.000 °C	mol	kJ/mol	kJ
Al		2,22	39,64	87,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,27	-1.562,89	-6.669,36
FeO		0,46	-211,97	-96,48
SiO <sub>2</sub>		4,61	-844,15	-3.888,87
K		0,16	32,48	5,15
Na		0,28	31,48	8,95
Pb		0,00	33,27	0,10
MgO		1,27	-554,58	-701,75
CaO		0,45	-586,21	-263,42
Cr		0,01	28,64	0,17
Cu		0,10	26,92	2,58
Ti		0,01	33,66	0,28
Zn		0,04	36,39	1,34
Cl		0,10	0,00	0,00
F		0,00	0,00	0,00
NH <sub>4</sub>		0,00	0,00	0,00
C		0,14	17,92	2,53
P		0,01	26,28	0,25
H <sub>2</sub> O(l)		0,00	-181,56	0,00
<b>Summe</b>				<b>-11.510,71</b>

Tabelle 80: Thermische Behandlung – Energiebilanz Teil 2

Abgas	Enthalpie			
	900 °C	mol	kJ/mol	kJ
Fe(g)		0,00	436,07	0,00
Si(g)		0,00	468,54	0,00
K(g)		0,56	107,19	60,30
Na(g)		0,46	125,69	58,30
Pb(g)		0,00	213,41	0,51
Mg(g)		0,00	165,29	0,00
Ca(g)		0,00	195,99	0,00
Cr(g)		0,00	415,36	0,00
Cu(g)		0,00	356,20	0,00
Ti(g)		0,00	492,91	0,00
Zn(g)		0,04	148,60	5,45
Cl(g)		0,74	140,93	104,95
F(g)		0,05	98,37	5,18
NH <sub>3</sub> (g)		0,01	-3,21	-0,02
CO <sub>2</sub> (g)		1,14	-350,52	-399,98
P(g)		0,00	334,57	0,00
H <sub>2</sub> O(g)		4,72	-208,42	-983,98
O <sub>2</sub> (g)		15,56	28,81	448,16
N <sub>2</sub> (g)		71,10	27,20	1.934,19
<b>Summe</b>				<b>1.233,06</b>

Tabelle 81: Thermische Behandlung – Energiebilanz Zusammenfassung

ENERGIEBILANZ				
	Grundlage	pro t Kr.staub	pro Jahr	pro Stunde
Krätzestaub	-10.054,81 kJ	-10.054,81 MJ		
Luft	0,00 kJ	0,00 MJ		
Summe	-10.054,81 kJ	-10.054,81 MJ		
Rückstand	-11.510,71 kJ	-11.510,71 MJ		
Gas	1.233,06 kJ	1.233,06 MJ		
Summe	-10.277,66 kJ	-10.277,66 MJ		
Verluste	350,00 kJ	350,00 MJ		
Energie- bedarf	127,16 kJ 0,04 kWh	127,16 MJ 35,32 kWh	8.646,71 GJ 2.401,87 MWh	1.080,84 MJ 300,23 kWh
Abgasreinigung El. Energie	0,01 kW	12,00 kW	816,00 MW	102,00 kW

Tabelle 82: Verwertung in der Zementindustrie – Experimentelle Daten

	<b>Input wt.%</b>	<b>Rückstand wt.%</b>	<b>Abbau %</b>	<b>Abbau korr. %</b>	<b>Input norm. wt.%</b>
Al	6,58	4,00	39,19	39	6,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,88	62,63	-30,80	-	47,88
FeO	3,60	3,90	-8,38	0	3,60
SiO <sub>2</sub>	30,46	16,56	45,63	0	30,46
K	0,68	0,62	9,19	9	0,68
Na	0,72	0,53	26,31	26	0,72
Pb	0,07	0,06	9,88	10	0,07
MgO	5,61	5,70	-1,56	0	5,61
CaO	2,77	4,33	-56,14	0	2,77
Cr	0,03	0,07	-112,03	0	0,03
Cu	0,67	0,67	0,19	0	0,67
Ti	0,04	0,10	-127,18	0	0,04
Zn	0,26	0,13	50,78	51	0,26
Cl	0,40	0,10	74,76	75	0,40
F	0,00	0,00	0,00	0	0,00
NH <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,00	0	0,00
C	0,19	0,10	46,36	46	0,19
P	0,03	0,03	9,13	0	0,03
H <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0	0,00
<b>Summe</b>	<b>100,00</b>	<b>99,53</b>			<b>100,00</b>

**Mengen**

Krätzestaub Grundlage	909 g
Jährlicher Durchsatz	68.000 t
Betriebsstunden Jahr	8.000 h
Luftzufuhr je kg Rohmat.	55 mol

**Temperaturen**

Krätzestaub	25 °C
Luft	25 °C
Rückstand	1.200 °C
Abgas	1.100 °C

**Verluste**

Wandverluste	300 kJ/kg
Energiebedarf Rotation	50 kJ/kg

Tabelle 83: Verwertung in der Zementindustrie – Massenbilanz Teil 1

Bestandteile		Abbau	25 °C		Krätzestaub
	g/mol		%	g	
Al	26,98154	39,19	59,77	2,215	6,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96128		435,10	4,267	47,88
FeO	71,8464	0,00	32,70	0,455	3,60
SiO <sub>2</sub>	60,0843	0,00	276,80	4,607	30,46
K	39,0983	9,19	6,20	0,159	0,68
Na	22,98977	26,31	6,54	0,284	0,72
Pb	207,2	9,88	0,60	0,003	0,07
MgO	40,3044	0,00	51,00	1,265	5,61
CaO	56,0794	0,00	25,20	0,449	2,77
Cr	51,996	0,00	0,30	0,006	0,03
Cu	63,546	0,00	6,10	0,096	0,67
Ti	47,9	0,00	0,40	0,008	0,04
Zn	65,38	50,78	2,40	0,037	0,26
Cl	35,453	74,76	3,60	0,102	0,40
F	18,998403	0,00	0,00	0,000	0,00
NH <sub>4</sub>	18,0383	0,00	0,00	0,000	0,00
NH <sub>3</sub>	17,0304				
C	12,011	46,36	1,69	0,141	0,19
CO <sub>2</sub>	44,0098				0,00
P	30,97376	0,00	0,30	0,010	0,03
H <sub>2</sub> O	18,0152	0,00	0,00	0,000	0,00
O <sub>2</sub>	31,9988				
N <sub>2</sub>	28,0134				
<b>Summe</b>			<b>908,71</b>		<b>100,00</b>

	25 °C		Luft
	g	mol	Nm <sup>3</sup>
O <sub>2</sub> für Al-Oxidation		0,65	0,015
O <sub>2</sub> für C-Oxidation		0,07	0,001
O <sub>2</sub> für NH <sub>4</sub> zu NH <sub>3</sub>		0,00	0,000
Luftzufuhr		49,98	1,120
Luftüberschuss		1365%	0,306
O <sub>2</sub> Bedarf		0,72	0,016
O <sub>2</sub> Zuführung	335,85	10,50	0,235
N <sub>2</sub> Fracht	1.106,07	39,48	0,885





Tabelle 86: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Teil 1

Krätzestaub	Enthalpie			
	25 °C	mol	kJ/mol	kJ
Al		2,22	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,27	-1.675,69	-7.150,71
FeO		0,46	-267,27	-121,64
SiO <sub>2</sub>		4,61	-910,86	-4.196,18
K		0,16	0,00	0,00
Na		0,28	0,00	0,00
Pb		0,00	0,00	0,00
MgO		1,27	-601,60	-761,25
CaO		0,45	-634,92	-285,31
Cr		0,01	0,00	0,00
Cu		0,10	0,00	0,00
Ti		0,01	0,00	0,00
Zn		0,04	0,00	0,00
Cl		0,10	0,00	0,00
F		0,00	0,00	0,00
NH <sub>4</sub>		0,00	0,00	0,00
C		0,14	0,00	0,00
P		0,01	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O(l)		0,00	-285,83	0,00
<b>Summe</b>				<b>-12.515,09</b>

Luft	Enthalpie			
	25 °C	mol	kJ/mol	kJ
O <sub>2</sub> (g)		10,50	0,00	0,00
N <sub>2</sub> (g)		39,48	0,00	0,00
<b>Summe</b>				<b>0,00</b>

Rückstand	Enthalpie			
	1.200 °C	mol	kJ/mol	kJ
Al		1,35	45,99	61,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,70	-1.536,76	-7.224,84
FeO		0,46	-199,47	-90,78
SiO <sub>2</sub>		4,61	-829,68	-3.822,21
K		0,14	39,64	5,71
Na		0,21	37,61	7,88
Pb		0,00	39,00	0,10
MgO		1,27	-544,02	-688,38
CaO		0,45	-575,73	-258,71
Cr		0,01	36,30	0,21
Cu		0,10	46,53	4,47
Ti		0,01	39,86	0,33
Zn		0,02	42,67	0,77
Cl		0,03	0,00	0,00
F		0,00	0,00	0,00
NH <sub>4</sub>		0,00	0,00	0,00
C		0,08	22,61	1,71
P		0,01	31,55	0,31
H <sub>2</sub> O(l)		0,00	-158,08	0,00
<b>Summe</b>				<b>-12.001,49</b>

Tabelle 87: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Teil 2

Abgas	Enthalpie			
	1.100 °C	mol	kJ/mol	kJ
Fe(g)		0,00	440,49	0,00
Si(g)		0,00	472,76	0,00
K(g)		0,01	111,34	1,62
Na(g)		0,07	129,84	9,71
Pb(g)		0,00	217,63	0,06
Mg(g)		0,00	169,45	0,00
Ca(g)		0,00	200,14	0,00
Cr(g)		0,00	419,58	0,00
Cu(g)		0,00	360,36	0,00
Ti(g)		0,00	497,24	0,00
Zn(g)		0,02	152,76	2,85
Cl(g)		0,08	145,31	11,03
F(g)		0,00	102,59	0,00
NH <sub>3</sub> (g)		0,00	9,41	0,00
CO <sub>2</sub> (g)		0,07	-339,13	-22,17
P(g)		0,00	338,73	0,00
H <sub>2</sub> O(g)		0,00	-199,45	0,00
O <sub>2</sub> (g)		9,78	35,99	351,99
N <sub>2</sub> (g)		39,48	34,01	1.342,85
<b>Summe</b>				<b>1.697,94</b>

Tabelle 88: Verwertung in der Zementindustrie – Energiebilanz Zusammenfassung

ENERGIEBILANZ				
	Ber.grundlage	pro t Kr.staub	pro Jahr	pro Stunde
R.st. Therm.	-12.515,09 kJ	-12.515,09 MJ		
Luft	0,00 kJ	0,00 MJ		
Summe	-12.515,09 kJ	-12.515,09 MJ		
Rückstand	-12.001,49 kJ	-12.001,49 MJ		
Gas	1.697,94 kJ	1.697,94 MJ		
Summe	-10.303,54 kJ	-10.303,54 MJ		
Verluste	318,05 kJ	318,05 MJ		
Energie- bedarf	2.529,59 kJ 0,70 kWh	2.529,59 MJ 702,66 kWh	172.012,37 GJ 47.781,21 MWh	21.501,55 MJ 5.972,65 kWh

Tabelle 89: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung – Ausgangswerte

<b>Ausgangswerte</b>		durchschn. Zusammensetzung	
Gesamtbestand Krätzestaub	680.000 t	Bestandteil	wt.%
Geplanter Behandlungsmenge pro Jahr	68.000 t	Al	13,90
Betriebsstunden pro Jahr	8.000 h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,54
Notwendige Behandlungsmenge pro Stunde	8,5 t	FeO	3,27
		SiO <sub>2</sub>	27,68
		K	2,82
		Na	1,72
		Pb	0,11
		MgO	5,10
		CaO	2,52
		Cr	0,03
		Cu	0,61
		Ti	0,04
		Zn	0,48
		Cl	3,00
		F	0,10
		NH <sub>4</sub>	0,01
		C	1,54
		P	0,03
		H <sub>2</sub> O	8,50
		Summe	100,00

Tabelle 90: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der hydrometallurgischen Behandlung

Hydrometallurgische Behandlung bei 60 °C 90 min in alkalischer Lauge, pH 10,5		
INPUT	1.000 kg	Krätzestaub
	3.000 l	Lauge pH 10,5 <sup>1</sup>
OUTPUT <sup>3</sup>	915 kg	Trockensubstanz
	64 kg	Salz
	72 Nm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> <sup>2</sup>
	6 Nm <sup>3</sup>	NH <sub>3</sub>
	~ 3.000 l	Abwasser
Energiebedarf	440 MJ	Erwärmung Wasser
	25 MJ	Erwärmung Kr.st.
	300 MJ	Rührwerk <sup>4</sup>
	765 MJ	Summe
10 kWh pro t Al-Krätzestaub		
<sup>1</sup> Laut Dr. Zorzi: Erfahrungswert Verhältnis Feststoff zu Lauge = 1:3 <sup>2</sup> Je Prozent Almet Reduktion entstehen etwa 12 Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> <sup>3</sup> Rest auf 1.000 kg ist Feuchtigkeit <sup>4</sup> Schätzwert		
Rückstand (TS)		
Bestandteil	wt.%	
Al	7,29	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,11	
FeO	3,57	
SiO <sub>2</sub>	30,25	
K	0,31	
Na	0,94	
Pb	0,12	
MgO	5,57	
CaO	2,75	
Cr	0,03	
Cu	0,67	
Ti	0,04	
Zn	0,52	
Cl	0,10	
C	1,68	
P	0,03	
Summe	100,00	
Salz		
Bestandteil	wt.%	
K	39,61	
Na	13,42	
Cl	45,41	
F	1,56	
Summe	100,00	

Tabelle 91: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der thermischen Behandlung

Thermische Behandlung bei 1.000 °C, 90 min im Drehrohr			
INPUT	1.000 kg	Krätze	Staub
	2.020 Nm <sup>3</sup>	Luft	
OUTPUT	910 kg	Rückstand	
	2.110 Nm <sup>3</sup>	Abgas	
Energiebedarf	-220 MJ	Prozessbedarf	
	300 MJ	Wandverluste	
	50 MJ	Rotation Drehrohr	
	130 MJ	Gesamt	
	36 kWh		
Abgasreinigung			
Parameter	Wert		
Salze aus Gas	63 kg		
Asche (DRO)	42 kg		
Kalkbedarf	2 kg		
Summe Rückst.	107 kg		
Wasserbedarf	1.060 kg		
El. Energie (RRA)	12 kW		
keine Wärmerückgewinnung			
Rückstand			
Bestandteil	wt.%		
Al	6,58		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,88		
FeO	3,60		
SiO <sub>2</sub>	30,46		
K	0,68		
Na	0,72		
Pb	0,07		
MgO	5,61		
CaO	2,77		
Cr	0,03		
Cu	0,67		
Ti	0,04		
Zn	0,26		
Cl	0,40		
C	0,19		
P	0,03		
Summe	100,00		
Abgas			
Bestandteil	vol.%		
K	0,60		
Na	0,49		
Pb	0,00		
Zn	0,04		
Cl	0,79		
F	0,06		
NH <sub>3</sub>	0,01		
CO <sub>2</sub>	1,21		
H <sub>2</sub> O	5,00		
O <sub>2</sub>	16,48		
N <sub>2</sub>	75,33		
Summe	100,00		
K, Na als MeCl, (MeCl) <sub>2</sub> und MeOH			
Pb haupts. oxidisch			
Zn haupts. met. aber auch ZnCl			

Tabelle 92: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der Verwertung in der Zementindustrie

Verwertung des Rückstandes der thermischen Behandlung in der Zementindustrie		
INPUT	910 kg 1.120 Nm <sup>3</sup>	Rückstand th. Beh. Luft
OUTPUT	920 kg 295 Nm <sup>3</sup>	Rückstand Abgas
Energiebedarf	2.210 MJ 320 MJ	Prozessbedarf Verluste
	2.530 MJ 703 kWh	Gesamt
Abgasreinigung – Kreislaufstoff		
Parameter	Wert	
Salze	6 kg	
Asche	18 kg	
Achtung! Kreislauflührung flüchtiger Bestandteile, somit geht alles in den Zement, kein Rückstand		
Bestandteile direkt in Zement		
Bestandteil	wt.%	
Al	4,38	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51,28	
FeO	3,55	
SiO <sub>2</sub>	30,08	
K	0,67	
Na	0,58	
Pb	0,07	
MgO	5,54	
CaO	2,74	
Cr	0,03	
Cu	0,66	
Ti	0,04	
Zn	0,14	
Cl	0,10	
C	0,10	
P	0,03	
Summe	100,00	
Einbringung ins Klinkerabgas		
Bestandteil	vol.%	
K	0,11	
Na	0,57	
Pb	0,00	
Zn	0,14	
Cl	0,58	
F	0,00	
NH <sub>3</sub>	0,00	
CO <sub>2</sub>	0,50	
H <sub>2</sub> O	0,00	
O <sub>2</sub>	16,30	
N <sub>2</sub>	81,80	
Summe	100,00	
K, Na als MeCl, (MeCl) <sub>2</sub> und MeOH Pb haupts. oxidisch Zn haupts. met. aber auch ZnCl		

Tabelle 93: Zusammenstellung der Daten für die Ökobilanzierung der Salzschlackenaufarbeitung

<b>Einschleusung in die Salzschlackenaufarbeitung</b>		
Derzeitige Kapazität für Salzschlacken in Europa:	500.000 – 600.000	t/a
Maximale Einschleusung von Krätzestaub <sup>1</sup>		15 %
	75.000 – 90.000	t/a
<b>Energiebedarf je t Krätzestaub</b>		
	7,0 – 9,5	GJ
<b>OUTPUT</b>		
Tonerderückstand für die Zementindustrie		900 kg
Recyclingsalz für die Aluminiumsekundärmetallurgie		64 kg
Gasbildung		107 Nm <sup>3</sup>
<b>Gasreinigung und Nachverbrennung</b>		
Bedarf H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		13 kg
Produkt (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Ammoniumsulfat)		18 kg
Abgas CO <sub>2</sub>		29 Nm <sup>3</sup>
Abgas H <sub>2</sub> O		130 Nm <sup>3</sup>
<b>Gasanteil Krätzestaub</b>		
<b>Bestandteil</b>		
H <sub>2</sub>		72 Nm <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>		29 Nm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>		6 Nm <sup>3</sup>
Summe		107 Nm <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Wenn sämtliche europäische Salzschlackenaufarbeiter nur Krätzestaub der untersuchten Deponie verarbeiten würden