

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsnetzwerk
Mittelstand



Industrielle
Gemeinschaftsforschung



Forschungsvereinigung:	VDZ gGmbH
Forschungseinrichtung 1:	VDZ gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	Universität Duisburg-Essen Institut für Technologien der Metalle (ITM) Lehrstuhl für Metallurgie der Eisen- und Stahlerzeugung
IGF-Vorhaben-Nr.:	18533 N
Bewilligungszeitraum:	01.06.2016 – 31.12.2018
Forschungsthema:	

Entwicklung eines Verfahrens zur Verwertung von MVA-Schlacke als Rohstoffkomponente bei der Zementherstellung

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

In Deutschland wurden im Jahr 2017 ca. 26 Mio. t Abfälle energetisch verwertet, da es aufgrund der Technischen Anleitung Siedlungsabfall (TASi) seit dem Jahr 2005 verboten ist, nicht vorbehandelten Siedlungsabfall auf Deponien zu lagern. Dabei sind nach Angaben der ITAD im Jahr 2017 ca. 5,9 Mio t MVA-Schlacke angefallen, aus der nach dem heutigen Stand der Technik ca. 7,7 % Eisen und 1,3 % Nichteisenmetalle zurückgewonnen werden. Der weitaus größte Teil der Schlacke entfällt auf die mineralische Fraktion (89 %), in der die Metalle mit einer hohen Sauerstoffaffinität (Calcium, Aluminium, Magnesium usw.) in oxidischer Form in der Schlacke gebunden sind und unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht wieder in metallischer Form zurückgewonnen werden können. In ihren Zusammensetzungen aber ähneln diese Oxide Rohstoffen, die zur Herstellung von Zement verwendet werden:

- Die Calciumkomponente liegt bereits teilweise bzw. weitgehend in entsäuerter Form vor. Gegenüber dem Einsatz natürlicher Rohstoffe, die im Klinkerbrennprozess komplett entsäuert werden müssen, wird bei der Restentsäuerung der Schlacke weniger CO₂ freigesetzt.
- Das in der MV-Schlacke enthaltene SiO₂ würde außerdem dazu führen, dass weniger Sand, der überwiegend aus SiO₂ besteht, eingesetzt werden muss, ein mineralischer Rohstoff der weltweit in großen Mengen (ca. 16 Mrd. t/a) verwendet wird und dessen

Abbau in verschiedenen Regionen der Welt mit nicht unerheblichen Umweltschäden einhergeht.

Eine Verwendung von MVA-Schlacke bei der Zementherstellung findet trotz verschiedener Untersuchungen zu diesem Thema in Deutschland bisher nicht statt, da MVA-Schlacken, ohne eine weitere Aufbereitung neben den oxidischen Komponenten insbesondere in der Feinfraktion Schwermetalle enthalten, die zu einer Überschreitung tolerierbarer Werte führen können.

Die wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung dieses Vorhabens ist darin zu sehen, dass für die Verwertung der MVA-Schlacke neben der Metallgewinnung die Umwandlung der mineralischen Restfraktion zu einem verwertbaren Rohstoff die entscheidende zu lösende Aufgabe darstellt. Zu diesem Zweck muss die MVA-Schlacke von metallischen Komponenten entfernt werden, deren Gewinnung einerseits zu einer Wertschöpfung führt und andererseits dadurch eine sauberere und damit verwertbarere mineralische Restfraktion hergestellt wird, mit der ebenfalls eine Wertschöpfung verbunden ist. Zur Erreichung dieses Ziels muss die MVA-Schlacke bis zum Aufschlusspunkt zerkleinert werden, um so möglichst weitgehend die Metalle gewinnen zu können. Eine Wirtschaftlichkeit der Metallgewinnung ist unter diesen Bedingungen aber nur dann zu realisieren, wenn es gelingt die verbleibende mineralische Restfraktion in einen verwertbaren Rohstoff zu überführen. Eine Wirtschaftlichkeit des Recyclings von Metallen aus MVA-Schlacke wäre nach derzeitigem Kenntnistand und derzeitigen Metallpreisen – trotz hoher theoretischer jährlicher Erlöse – nicht zu realisieren, wenn die feingemahlene Restfraktion deponiert werden müsste.

2 Versuchsprogramm

Die Gewinnung der Metalle, ihre Entfernung aus der mineralischen Fraktion und damit die Darstellung einer sauberen metallischen Fraktion sollte dem ursprünglich geplanten Untersuchungsprogramm entsprechend wie folgt erreicht werden:

- Durch das Brechen-Mahlen und Sieben sollte versucht werden Metalle von Oxiden zu trennen. Es wurden Proben gebrochen, gemahlen und durch Sieben in feine, mittlere und grobe Fraktionen klassiert. Diese Fraktionen wurden getrennt chemisch analysiert.
- Im Anschluss wurden in den einzelnen Fraktionen der Magnetit (Fe_3O_4) vergesellschaftet mit anderen oxiden und Metallen von der restlichen mineralischen Fraktion abgetrennt werden.
- Die magnetischen Fraktionen wurden auf ihre Verwendungsmöglichkeiten in der Eisen und Stahlindustrie hin beurteilt.
- Größere Fraktionen wurden mit einem Wirbelstromtrennverfahren im Technikum behandelt, um die NE-Metalle abzutrennen.
- Nach der Wirbelstromtrennung wurde die mineralische Restfraktion mit Wasser, das mit Additiven versetzt war, gewaschen.
- Auf Basis der Analysenergebnisse wurden geeignete mineralische Fraktionen ausgewählt und auf Einsatzmöglichkeiten in der Zementindustrie (Klinkerbrennprozess)

hin genauer untersucht. Als Werkzeug wurde ein mathematisches Modell des Klinkerbrennprozesses verwendet.

- Mit Hilfe eines weiteren Rechenmodells wurden Emissionsprognosen für Schwermetalle gerechnet, um den Eintrag und den Verbleib relevanter Schwermetalle bewerten zu können.
- Darüber hinaus wurden in einem Laborofen Klinkerbrände hergestellt, um sicherzustellen, dass die erzeugten Zementklinker hinsichtlich ihrer Eigenschaften herkömmlichen Klinkern entsprechen.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse.

Charakterisierung und Aufbereitung der Schlacken.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen dreier unterschiedlicher MVA-Schlacken lassen erkennen, dass alle drei Schlacken ähnliche Korngrößenverteilungen nach dem Brechen, Mahlen und Sieben aufweisen. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die oxidischen Komponenten der MVA-Schlacken sehr ähnlich zusammengesetzt sind. Die beiden Hauptkomponenten sind SiO_2 (40-50 %) und CaO (10-20 %), wobei zu erkennen ist, dass in allen drei MVA-Schlacken die CaO -Gehalte mit zunehmender Korngröße auf ca. 10 % sinken.

Die Vergleiche der elementaren Metallgehalte zeigen, dass viele Metalle (Cr, Mn, Pb, ...) von der Größenordnung her in etwa gleichen Gehalten in den verschiedenen Korngrößenklassen vorkommen. In der Korngrößenklasse > 1 mm weisen die Kupfergehalte zum Teil deutliche Unterschiede (0,1-10 %) auf. Diese Unterschiede sind vermutlich auf einen Umstand zurückzuführen, der im Rahmen der hier durchgeführten Versuche detaillierter, allerdings mit einer anderen Zielsetzung untersucht worden ist. Im Rahmen des Vorhabens wurden durch das Mahlen kleine metallische Partikel, überwiegend weiche NE-Metalle, „platt geklopft“, so dass sie durch eine relativ grobe und damit auch kostengünstige Siebung in einem großtechnischen Prozess abgetrennt werden können. Insbesondere weiche metallische Kupferpartikel oder Partikel aus entsprechenden Legierungen führen bei der Analyse von MVA-Schlacken immer wieder zu Ausreißern, da diese Proben für die chemische Analyse in der Regel gemahlen werden, ähnlich wie im Rahmen der vorliegenden Untersuchung. Dabei entstehen durch den Mahlprozess kleinere Partikel, die aus den Kanten der abgeflachten Partikel herausbrechen und auf diese Weise dann in die zu untersuchende Probemasse eingehen und von daher dazu führen können, dass deutliche Ausreißer gemessen werden können. Für die Beurteilung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 (Ökotoxizität) ist dieses Erkenntnis von hohem Wert, da metallisches Kupfer und Kupferlegierungen bei der Berechnung zur Einstufung nach HP 14 nicht berücksichtigt werden müssen.

Im Anschluss an diesen Aufbereitungsschritt wurden im Labor die unterschiedlichen Korngrößenklassen einer magnetischen Trennung unterzogen. Hier zeigte sich, dass die größten magnetischen Anteile in der Korngrößenfraktion 0,125 -1 mm mit einem Anteil von 11 % vorlagen. Die Gehalte der Hauptkomponenten der magnetischen Fraktionen der drei Schlacken sind sehr ähnlich und die Eisengehalte liegen mit 30 – 40 % an der unteren Grenze der wirtschaftlichen Verwertungsmöglichkeiten. Die metallographischen Untersuchungen der Fraktionen bestätigen, dass es sich um Mischungen aus Magnetit (Fe_3O_4)

und Schlacken auf der Basis $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ handelt, wie sie typischer Weise auch in der Stahlindustrie vorkommen.

Im Hinblick auf die verschiedenen Möglichkeiten der Metallabscheidung ist die Existenz des Magnetits von besonderer Bedeutung, da dieser eine höhere Löslichkeit für andere Metalle aufweist, so dass er als Sammler für andere Elemente wirkt. So sind z.B. in den magnetischen Fraktionen im Mittel 0,9 % Kupfer enthalten. Metallographische Untersuchungen zeigen aber, dass diese Kupfergehalte in der magnetischen Fraktion sehr wesentlich dadurch hervorgerufen werden, dass Teile der mineralischen Fraktion mit sehr feinen Kupferdrahtstücken verwachsen sind.

In einer weiteren Prozessstufe wurden größere Korngrößen (0-16 mm, 0-50 mm) im Technikumsmaßstab einmal gesiebt und dann magnetisch getrennt und einmal magnetisch getrennt und dann gesiebt. Lag der Anteil der magnetischen Fraktion nach einer vorherigen Siebung bei ca. 25 % stieg er mit einer direkten sofortigen magnetischen Trennung auf 41 % an, was darauf zurückzuführen ist, dass mit dieser Art der magnetischen Trennung auch relativ große Mengen an nichtmagnetischen Komponenten durch die Verwachsungen mit diesen entfernt wurden. Die Kupfergehalte in dieser magnetischen Fraktion betrugen 0,6 % und in der nichtmagnetischen Fraktion wurden sie auf 0,2 % reduziert.

Nach einer anschließenden Siebung konnten aus in etwa gleich großen Mengen über eine Wirbelstromabscheidung im Technikum noch 2 % NE-Metalle entfernt werden.

In einer weiteren Prozessstufe wurde die mineralische Fraktion nach der Wirbelstromtrennung mit einem biologisch abbaubaren Komplexbildner (GLDA) gewaschen, wobei allerdings immer noch Kupfergehalte in einer Größenordnung von 0,15 -0,2 % gemessen wurden. Hierbei zeigte sich, dass beim Aufmahlen der Probe auf Analysenfeinheit immer noch ca. 1,4%, überwiegend NE-Metallpartikel in den gewaschenen Proben enthalten waren, die durch den Mahlprozess entsprechend verformt und damit leicht abtrennbar waren. Dennoch entsprechen die auf diese Weise aufbereiteten Feinfraktionen der MVA-Schlacke noch nicht den Wunschvorstellungen der Zementindustrie hinsichtlich der Zusammensetzung der Haupt- und Nebenelemente.

Bewertung des Einflusses der Schlackenzugabe auf den Brennprozess:

Mit Hilfe der Prozessmodellierung wurde ermittelt, dass der errechnete thermische Energiebedarf des Klinkerbrennprozesses durch die Zugabe von 4,3 % Schlacke zum Zementrohmehl geringfügig sinkt. Ausschlaggebend sind hierfür in erster Linie geringere Abgastemperaturen bei Zugabe von Schlacke. Dies ist auf die in den Schlacken enthaltenen bereits decarbonisierten CaO-haltigen Anteile zurückzuführen.

Durch Parametervariation wurde festgestellt, dass es energetisch vorteilhafter ist, die Schlacke im Rohmaterialgemisch und nicht im Ofeneinlauf dem Klinkerbrennprozess zuzuführen. Insgesamt liegen die Auswirkungen auf den Ofenbetrieb im Rahmen üblicher Betriebsschwankungen.

Bewertung der CO₂-Einsparung durch Schlackenzugabe:

Eine Abschätzung der CO₂-Einsparung ist generell abhängig von vielen Faktoren, sie sollte daher nur als grobe Schätzung betrachtet werden. Die CO₂-Einsparung setzt sich aus dem Teil des eingesparten Brennstoffes und aus dem Teil des Rohmaterials, welcher nicht entsäuert werden muss, zusammen. Die brennstoffbedingte Einsparung ergibt sich aus dem geringeren Energiebedarf und der damit einhergehenden verringerten CO₂-Ausstoß durch eingesparten Brennstoff. Für die Abschätzung wurden typische Brennstoffkennwerte für Steinkohle und Fluff verwendet. Die prozessbedingte CO₂-Einsparung ergibt sich aus dem Austausch von Rohmaterial durch Schlacke, welche nicht entsäuert werden muss und damit kein CO₂ freisetzt.

Tabelle 1-1 fasst die Ergebnisse der Abschätzungen zusammen.

Tabelle 1-1 Abschätzung CO₂-Einsparung durch Schlackeneinsatz

	Referenz: 100% Klinker	Klinker mit 4,3% Schlackenzugabe
Modellmenge, t	1	1
Rohmehlgehalt im Klinker, t	1	0,957
Energiebedarf, MJ/t Klinker	3030	2900
brennstoffbedingte CO ₂ -Emission / t Klinker	0,236	0,226
rohstoffbedingte CO ₂ -Emission / t Klinker	0,530	0,519
CO ₂ -Emission gesamt / t Klinker	0,766	0,745
Gesamte Einsparung		2,8 %

Die Abschätzung ergibt eine Einsparung von 2,8 % an CO₂ bei dem Einsatz von 4,3% Schlacke im Rohmaterial.

Bewertung der Auswirkung auf das Produkt:

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Prozessmodellierung wurden Laborklinker aus Rohmehlen mit unterschiedlichen Schlackentypen und Schlackenanteilen gebrannt. Die Schlacken-zugabe, insbesondere die Inhomogenität der Schlacke, bewirkte deutliche, nicht vorhersehbare Schwankungen der zementchemischen Parameter – vor allem im Kalkstandard, was die Vergleichbarkeit der hergestellten Laborklinker erschwert. Mit Hilfe lichtmikroskopischer Untersuchungen wurde ermittelt, dass die Referenzklinker (ohne Schlackenzugabe) einen guten Brenngrad (alitreiches Gefüge, wenig Belit und einem Freikalkgehalt proportional dem eingestellten Kalkstandard) erreichten. Die Alitgröße betrug im Durchschnitt rd. 18 µm und maximal bis zu rd. 48 µm. Im Vergleich zu den Referenzklinkern wiesen Laborklinker mit Schlacken einen vergleichbar guten Brenngrad auf. Domänen typisch für Schwachbrand wurden nicht beobachtet.

Außerdem wurden im Gefüge der Laborklinker mit Schlacken Belitnester mit ringförmig gebildeten Bereichen aus fein verwachsenen Freikalk und Belit beobachtet, die durch Phosphoreinbau in die Belitkristallstruktur entstanden sind. Auch größere Periklasnester lagen inhomogen verteilt vor. Diese Phänomene sind ebenso auf lokale Inhomogenitäten

der Schlacken zurückzuführen. Durch den Phosphoreinbau in die Klinkerphasen wird das Potential der Reaktion von Belit mit Freikalk zu Alit nicht ausgenutzt, was wiederum die 28-d-Druckfestigkeit von Zement beeinträchtigt. Der erhöhte Periklasgehalt im Klinker durch Magnesium aus den Schlacken kann ebenfalls die Druckfestigkeit und die Raumbeständigkeit von Zement beeinträchtigen.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, dass bei Zugabe von ca. 4% MVA-Schlacke zu Zementrohmehl Klinkerqualitäten hergestellt werden konnten, die weitere Arbeiten auf diesen Gebiet sinnvoll erscheinen lassen.

Bewertung der Schwermetalleinträge in das Produkt:

Bezüglich der Schwermetallgehalte wurden überwiegend gute Abreicherungsraten in den Schlacken erzielt. Mit Bezug auf die gewaschenen Fraktionen besteht weiterer Untersuchungsbedarf, insbesondere noch hinsichtlich einer weitergehenden Abtrennung von Kupfer, Antimon und Chrom.

Bewertung der Auswirkung auf die Emissionen beim Klinkerbrennprozess:

Die Auswirkungen des Schlackeneinsatzes auf die Emissionsparameter wie NO_x , SO_2 , Staub, etc. sind vernachlässigbar.

Die Auswirkungen auf die Emissionen von Schwermetallen wurden mittels Emissionsprognosen untersucht. Diese haben gezeigt, dass die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV basierend auf den Modellannahmen sowie bis zu einem Einsatz von ca. 4 % Schlacke im Rohmehl sicher eingehalten werden.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18533 N der VDZ gGmbH, Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.