

**Der REDGRAN-Prozeß**  
**Direktrduktion von eisenoxidhaltigen Schlacken zur**  
**Klinkerherstellung**

Diplomarbeit am  
Institut für Verfahrenstechnik  
Montanuniversität Leoben

Leoben, Juni 2000

Monika Michalski

Ich erkläre an Eides statt, daß ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die benutzten Quellen, wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei der Firma TVT bedanken, die diese Diplomarbeit möglich gemacht hat, und speziell bei Herrn DI Alfred Edlinger, der relevante Fachartikel sofort an mich weitergeleitet und auf meine Anfragen per email noch am selben Tag reagiert hat.

Weiters möchte ich Herrn o. Univ. Prof. Dr. mont. Kepplinger für die Betreuung meiner Arbeit und für die Geduld, die er mit einem verfahrenstechnischen "Greenhorn" hatte, danken.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Univ. Ass. DI Mark Read, den ich mehr als ein Mal auf der Suche nach englischen Fachvokabeln belästigt habe.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern Dr. Alfred und Hemma Michalski bedanken, die mir dieses Studium ermöglicht und mich auch bei meinen Auslandsaufenthalten großzügig unterstützt haben.

Ganz herzlich möchte ich Herrn DI Stefan Marsoner danken, der mir während meiner Studienzeit aus mehreren Motivationstiefs geholfen und für meine EDV-technischen Fragen immer ein offenes Ohr gehabt hat.

Schließlich gilt mein Dank Herrn DI Harald Kowald – für seine Hilfsbereitschaft und vor allem dafür, daß er mich während meiner Diplomarbeit geduldig ertragen hat.

## Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassungen	3
1.1	Kurzfassung	3
1.2	Abstract	3
2	Einleitung	4
3	Theoretische Grundlagen zu REDGRAN	4
3.1	Thermodynamische Grundlagen der Eisenreduktion	4
3.2	Das Richardson-Diagramm	7
3.3	Das Baur-Glässner-Diagramm	9
3.4	Das Rist-Diagramm	11
4	Stand der Technik der Verwertung von Schlacken unterschiedlicher Provenienz in der Zementindustrie	13
4.1	Charakteristika der einzelnen Schlacken	13
4.1.1	Hochofenschlacken	13
4.1.2	Stahlwerksschlacken	14
4.1.3	REA-Gips	15
4.1.4	Schlacken aus der Restmüllverbrennung	16
4.2	Schlackenverwertungsverfahren bei TVT	17
4.2.1	Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken [5]	18
4.2.2	Verfahren zum Zerkleinern und Granulieren von Schlacken [9]	22
4.2.3	Verfahren zum Herstellen von Stahl und hydraulisch aktiven Bindemitteln [10]	25
4.2.4	Verfahren zum Reduzieren von oxidischen Schlacken [11]	29
4.2.5	Verfahren zum Aufarbeiten von Müllverbrennungsrückständen [12]	35
4.2.6	Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie [13]	38
4.2.7	Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken zur Gewinnung von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken [14]	42
4.2.8	Verfahren zum Aufbereiten von Müll oder Müllfraktionen, insbesondere Autoshrederleichtfraktion [15]	48
5	Berechnungen	51
5.1	REDGRAN-Prozessschema und Verfahrensbeschreibung	51
5.2	Bestimmung der Zusammensetzung der Aufgabeschlacke	52
5.3	Schlackezerstäubung	54
5.4	Prozeßberechnung	55
5.4.1	Betrachtung der Massenströme	55
5.4.2	Betrachtung der Energieströme	58
5.5	Berechnung der benötigten Wassermenge laut Reduktionsstöchiometrie	60
5.6	Berechnung mit zur Zerstäubung benötigter Wassermenge	62
5.7	Erzeugte Gasmengen und Gasausnutzungsgrade	64
5.8	Sankeydiagramme	68
5.8.1	Massenbilanz für Fall 1:	68
5.8.2	Massenbilanz für Fall 2:	70
5.8.3	Massenbilanz für Fall 3:	71
5.8.4	Massenbilanz für Fall 4:	72
5.8.5	Energiebilanz für Fall 1:	75
5.8.6	Energiebilanz für Fall 2:	77
5.8.7	Energiebilanz für Fall 3:	79
5.8.8	Energiebilanz für Fall 4:	81
5.9	Reaktordimensionierung	83
6	Wirtschaftliche Überlegungen	90

7	Diskussion und Schlußfolgerung	92	
8	Zusammenfassung	93	
9	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	94	
9.1	Abbildungsverzeichnis		94
9.2	Tabellenverzeichnis		95
10	Zitateverzeichnis	95	

# 1 Kurzfassungen

## 1.1 Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Verwertungsmöglichkeiten von Schlacken unterschiedlicher Provenienz in der Zementindustrie.

Zunächst werden verschiedene in den letzten Jahren von der Firma TVT zum Patent angemeldete Verfahren, in denen Schlacken aufgearbeitet werden können, besprochen. Bei den eingesetzten Schlacken handelt es sich dabei im einzelnen um metalloxidhaltige Schlacken, Stahlschlacken, oxidische Schlacken, Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie sowie Müllverbrennungsschlacken.

Danach wird ein spezielles Verfahren beleuchtet, in dem Stahlschlacken gemeinsam mit Hochofenschlacken mithilfe eines Wasserdampfstrahls in einem Reaktor auf möglichst kleine Partikel zerstäubt und das in der Stahlschlacke enthaltene Eisenoxid mit im Reaktor aus Wasserdampf und eingesprühtem Methan erzeugten Synthesegas direktreduziert werden. Den zu bestimmenden Parameter stellt dabei die Wassermenge dar, da die zur Schlackezerstäubung benötigte Menge weit über der zur Reduktion notwendigen liegt und die erzielten Gasausnutzungsgrade den Betrieb eines solchen Reaktors unwirtschaftlich machen. Es werden die theoretischen Wassermengen für einen wirtschaftlichen Betrieb bestimmt und Stoff- und Wärmebilanzen für verschiedene Fälle aufgestellt. Für einige Fälle wird die Nutzung der im Abgas enthaltenen latenten Wärme in einem nachgeschalteten Blockheizkraftwerk empfohlen.

## 1.2 Abstract

This paper deals with the possibilities of the utilization of different sorts of slags in the production of cement.

Firstly, various processes patented by TVT within the last few years are explained. The different sorts of slags used are: Slags containing metal oxides, steel slags, slags from non-ferrous metallurgy and waste incineration slags.

Then a special process named REDGRAN is discussed, where a mixture of steel slag and blast converter slag is microgranulized into a reactor to small particles diameter of by pressure steam. The ferrite contained in the steal slag is reduced by a reduction gas formed from reaction of methane with water. The process parameter to

be determined is the water input, the amount needed for microgranulization being much bigger than the amount needed for reduction, which leads to gas utilization gradients that make the process inefficient.

The theoretic amounts of water for an economic process are calculated and mass and energy balances are determined for various cases. For some of the scenarios investigated the utilization of the chemical and thermal energy contained in the offgas in a block type thermal power plant is recommended.

## 2 Einleitung

Im Projekt "REDGRAN" der Firma TVT sollen Schlacken aus der Stahlproduktion als Rohstoffe zur Herstellung eines hochwertigen amorphem Bindemittels eingesetzt werden. Das in Konverterschlacke in Form von Ferrit vorkommende Eisen soll in einem Wirbelschichtreaktor direktreduziert und wiedergewonnen werden.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, ausgehend von bereits zum Thema vorliegenden Patenten vorerst theoretische Überlegungen zum Prozeßablauf anzustellen. Die im Reaktor ablaufenden Vorgänge sollen für unterschiedliche Eingangsparameter untersucht und ein wirtschaftlich rentabler Betriebsbereich bestimmt werden.

## 3 Theoretische Grundlagen zu REDGRAN

### 3.1 Thermodynamische Grundlagen der Eisenreduktion

Die folgenden thermodynamischen Überlegungen bilden die Grundlage bei der kritischen Beurteilung eines neuen Reduktionsverfahrens im Bezug auf Wirtschaftlichkeit, Qualität des Produkts und Ausnutzungsgrad des Reduktionsmittels. [1]

Als Reduktionsmittel dienen bei der Gasphasenreduktion hauptsächlich Wasserstoffgas, Kohlenmonoxid oder Mischungen dieser beiden Gase. [2]

Die Hauptreaktionen, die in einem Reduktionsreaktor stattfinden, lassen sich folgendermaßen beschreiben:



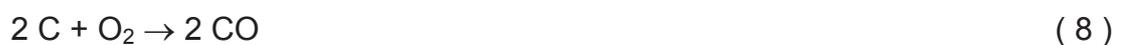
Die einzelnen Phasen, die bei verschiedenen Sauerstoffgehalten und Temperaturen auftreten können, werden aus dem Fe-O-Zustandsschaubild [1] ersichtlich:

Abbildung 1: Zustandsschaubild Eisen/Sauerstoff

Gleichung ( 1 ) lautet für die drei Oxide daher folgendermaßen:



Die Oxidationsreaktionen lauten für die einzelnen Reduktionsmittel:



Die Gleichungen ( 3 ) bis ( 6 ) stellen die Dissoziationsgleichungen der Oxide dar. Ihre Gleichgewichtskonstanten lauten alle

$$K_p = p(O_2), \quad ( 10 )$$

wenn man die Aktivitäten der festen Phasen mit 1 annimmt.

Für die Gleichgewichtskonstante der Oxidation z.B. des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid gilt:

$$K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \quad ( 11 )$$

Analoge Gleichungen gelten für die Reduktionsmittel Wasserstoff und Kohlenstoff.

Der Sauerstoffpartialdruck für Reaktion ( 7 ) hängt also vom Verhältnis der Partialdrücke von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid ab. Damit die Eisenreduktion bei einer bestimmtem Temperatur ablaufen kann, muß dieses Verhältnis so eingestellt werden, daß der Sauerstoffpartialdruck des Reduktionsmittels kleiner ist als der Dissoziationsdruck des Eisenoxids.

Die freie Normalenthalpie  $\Delta G^0$  einer Reaktion steht mit der Gleichgewichtskonstanten in folgender Beziehung:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad ( 12 )$$

Die Gleichungen ( 10 ) und ( 11 ) können daher auch in folgender Form angeschrieben werden:

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{O_2} \quad ( 13 )$$

$$\Delta G_{CO}^0 = -RT \ln \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \quad ( 14 )$$

Für die Reduktionsmittel Wasserstoff bzw. Kohlenstoff gilt analog:

$$\Delta G_{H_2}^0 = -RT \ln \frac{p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^2} \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \quad ( 15 )$$

$$\Delta G_C^0 = -RT \ln p_{CO}^2 \cdot \frac{1}{p_{O_2}} \quad ( 16 )$$

Nimmt man das CO/CO<sub>2</sub>- bzw. das H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Verhältnis als konstant an, so hängt die Gleichgewichtskonstante nur vom Sauerstoffpotential ab. Der Ausdruck  $-RT\ln K_p$  wird daher auch als Sauerstoffpotential bezeichnet.

### 3.2 Das Richardson-Diagramm

Im Richardson-Diagramm sind die  $\Delta G^0$ -Werte der Dissoziationsreaktionen wichtiger Oxide und jene der Reduktionsreaktionen wichtiger Reduktionsmittel als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Abbildung 2: Richardson-Diagramm [1]

Aus der Beziehung

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (17)$$

folgt, daß aus der Steigung der Geraden die Entropie der Metall-Metalloxid-Reaktionen im Gleichgewicht abgelesen werden kann. Sauerstoff steht in der Reaktionsgleichung auf der linken Seite. Seine große molare Entropie muß daher von jener der Metalloxide subtrahiert werden; daher ist die Reaktionsentropie negativ und die Steigung der Geraden wird damit positiv. Man erhält weitgehend gerade Linien, da der Einfluß der Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$  vernachlässigt werden kann. Abrupte Änderungen der Steigungen werden durch Phasenübergänge hervorgerufen, also durch das Schmelzen oder Sieden der Metalle oder ihrer Oxide. [3]

Der Wert des Diagramms besteht darin, daß man daraus sofort ablesen kann, ob ein Metalloxid bei einer gegebenen Temperatur durch ein bestimmtes Reduktionsmittel reduziert werden kann oder nicht. Die das Diagramm umgebenden Skalen dienen dabei dazu, die Werte für das Sauerstoffpotential für von 1 abweichende Verhältnisse zwischen Reduktionsmittel und Reduktionsprodukt zu bestimmen.

Den zur Reaktion eines Metalloxids notwendigen Mindestanteil an z.B. Wasserstoff in einem  $H_2/H_2O$ -Gemisch findet man dadurch, daß man einen vom Punkt H ausgehenden Strahl mit der Linie der jeweiligen Dissoziationsgleichung schneidet und auf dem Schnittpunkt des Strahles mit der  $H_2/H_2O$ -Achse den Zahlenwert für das benötigte Verhältnis abliest. Analog dazu läßt sich vom Punkt C ausgehend das benötigte  $CO/CO_2$ -Verhältnis ermitteln. [2]

Diese Beobachtung führt zu einem weiteren anschaulichen Diagramm:

### 3.3 Das Baur-Glässner-Diagramm

Abbildung 3: Baur-Glässner-Diagramm für CO/CO<sub>2</sub>-Gemische [1]

Hier sind die Existenzbereiche der Eisenoxide bzw. des Eisens als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung von CO/CO<sub>2</sub>-Gemischen aufgetragen. Weil die Angabe der Gaszusammensetzung hier in Volumenprozent statt in Partialdruckverhältnissen erfolgt, ist das Diagramm anschaulicher und kann daher leichter zur Orientierung über Prozeßabläufe herangezogen werden als das Richardson-Diagramm.

Außerdem ist im Baur-Glässner-Diagramm das Boudouard-Gleichgewicht



dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Gehalten an Kohlenmonoxid spaltet sich dieses in Kohlendioxid und Kohlenstoff auf, während bei hohen Temperaturen und hohen Kohlendioxidgehalten mit Kohlenstoff Kohlenmonoxid gebildet wird.

Für die Reduktion der Eisenoxide folgt, daß diese unterhalb von 700°C mit Kohlenmonoxid nicht mehr zu metallischem Eisen reduziert werden können. Allerdings führen sowohl die Reduktionsreaktion mit CO als auch die Boudouard-Reaktion zur Kohlendioxidbildung und besitzen beide eine negative freie Reaktionsenthalpie. Welche der beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen tatsächlich abläuft, hängt daher von den Gesetzen der Kinetik ab. Bei oberhalb des Boudouard-Gleichgewichts gelegenen Reaktionsbedingungen wird bei der Reduktion gebildetes Kohlendioxid wieder mit Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid regeneriert. Die Reduktion wird dabei letztlich durch den Kohlenstoff bewirkt, wobei sich bei jedem Formelumsatz die Gasmenge verdoppelt. Daraus folgt, daß das Gleichgewicht vom Gesamtdruck abhängig ist und sich die Boudouard-Kurve mit steigendem Druck nach oben verschiebt. [1]

Auch für die Reduktion mit  $H_2/H_2O$ -Gemischen existiert ein Baur-Glässner-Diagramm:

Abbildung 4: Baur-Glässner-Diagramm für  $H_2/H_2O$ -Gemische [1]

Für die Reduktion mit Gasgemischen, also mit einer Mischung aus  $H_2$  und  $CO$ , wird nach Superposition der beiden Diagramme zwischen den korrespondierenden "Ästen" im jeweils vorliegenden Verhältnis der beiden Reduktionsmittel zueinander interpoliert.

### **3.4 Das Rist-Diagramm**

Ein wesentlicher Parameter bei der Bewertung von Reduktionsverfahren ist die Reduktionsmittelausnutzung. Zur Beurteilung dieser Problematik dient das Rist-Diagramm:

Abbildung 5: Rist-Diagramm [1]

In diesem Diagramm wird der Sauerstoffaustausch zwischen Eisenoxid und Reduktionsmittel (in diesem Fall Kohlenstoff) während der Reduktion veranschaulicht. Auf der x-Achse wird der Oxidationsgrad des Kohlenstoffs als O/C-Molverhältnis aufgetragen, auf der positiven y-Achse der Oxidationsgrad des Eisens als Funktion des O/Fe-Verhältnisses.

Hämatit, Magnetit und Wüstit werden hier als  $\text{FeO}_{1,5}$ ,  $\text{FeO}_{1,33}$  bzw.  $\text{FeO}_{1,05}$  angeschrieben. Auf der negativen Ordinate wird das Verhältnis von Eisen zu anderen Sauerstoffquellen aufgetragen. Beim Hochofenprozeß zum Beispiel ist eine solche andere Sauerstoffquelle der zur Koksverbrennung eingeblasene Wind.

Dem Hochofenprozeß entspricht in Abbildung 5 die Strecke EA: Entlang der Strecke EF findet die Oxidation des Kohlenstoffs zur Erzeugung der Prozeßwärme statt. Dabei wird der Kohlenstoff von D bis F oxidiert; die Strecke FG entspricht der Reduktion von Begleitoxiden wie z.B.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{MnO}$ .

Der Abschnitt GK stellt die direkte Eisenreduktion dar, der Bereich über K bezeichnet den Anteil der indirekten Reduktion. Dabei findet vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid statt. Wegen der hohen Temperaturen setzt sich jedoch das gebildete Kohlendioxid nach dem Boudouard-Gleichgewicht zu Kohlenmonoxid um. Bei niedriger Temperatur bleibt das gebildete Kohlendioxid bestehen. Dieser Zusammenhang wird durch die Strecke KA veranschaulicht, die bei optimaler Gasausnutzung den Punkt W (Wüstit) berührt. Diesem Verlauf würde eine Gasausnutzung von 50% entsprechen; tatsächlich bewegt sich die Ausnutzung jedoch eher um 40%.

Die Steigung der Prozeßlinien geben den Reduktionsmittelverbrauch des Prozesses an. Für den Hochofenprozeß beträgt er ca. 1,9 mol Kohlenstoff pro Mol Eisen.

Das Verfahren mit dem niedrigsten Reduktionsmittelverbrauch stellt dabei das Wiberg-Verfahren (ein Schachtofenverfahren) dar, das im Ristdiagramm durch die Strecken OW und WH repräsentiert wird. Dabei erfolgt eine Aufteilung des Reduktionsgasstromes in zwei Teilströme, von denen einer den gesamten Schacht durchläuft, während der andere an der Stelle, wo das im Gegenstrom durchlaufende Erz die Wüstitstufe erreicht, abgetrennt und nach Regeneration rezirkuliert wird.

Die Strecke DB kennzeichnet die Reduktion im Elektroniederschachtofen. Bei diesem Verfahren erfolgt die Energiezufuhr zum Erwärmen und Aufschmelzen mit Hilfe von Strom. Der Kohlenstoff wird daher nur mehr für die Reduktion benötigt und wenig

weiter als bis zum Kohlenmonoxid oxidiert. Es entsteht ein energiereiches Abgas, das jedoch für den Prozeß selbst keinen Wert darstellt.

Die Strecken C-C', C'' charakterisieren schließlich die Drehrohrreduktionsverfahren. Bei diesen Verfahren wird in einer aus Kohlenstoffträger und Erz bestehenden Schüttung Eisenoxid zu Eisenschwamm reduziert bzw. Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid oxidiert. Das austretende Kohlenmonoxid wird über der Schüttung mit Luft verbrannt, um die Wärme auf die Schüttung zu übertragen und den Energiebedarf zur Erwärmung der Charge sowie zur Kohlenstoffvergasung zu decken.

## **4 Stand der Technik der Verwertung von Schlacken unterschiedlicher Provenienz in der Zementindustrie**

### **4.1 Charakteristika der einzelnen Schlacken**

In diesem Kapitel soll eine kurze Einführung über das Spektrum von in der Zementindustrie verwertbaren Schlacken gegeben werden. Die einzelnen Schlacken sollen nach ihrem Anfall, ihrer Zusammensetzung und der daraus resultierenden Eignung zum Einsatz als Ausgangsstoff zur Klinkerproduktion charakterisiert werden.

#### **4.1.1 Hochofenschlacken**

Aus dem mit dem Erz eingebrachten Nebengestein (Gangart), den nicht brennbaren Reduktions- und Brennstoffbestandteilen und dem zugesetzten Kalk entsteht im Hochofenprozeß Hochofenschlacke. Die Zugabe von Kalk dient der Anhebung der Basizität, sodaß die Hochofenreaktionen (z.B. Entschwefelung) ablaufen können. Außerdem sollen die Eigenschaften der entstehenden Schlacken so eingestellt werden, daß sie für unterschiedliche Einsatzzwecke genutzt werden können.

CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO bilden die Hauptbestandteile der Hochofenschlacken (Tabelle1):

Komponenten	Anteil in Masse%
CaO	41
SiO <sub>2</sub>	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
MgO	8,5
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,8

S <sub>ges</sub>	1,3
Basizität	1,14

Tabelle 1: Durchschnittliche Zusammensetzung von Hochofenschlacken

Die oben angeführten Bestandteile bilden beim langsamen Abkühlen mineralische Phasen wie z.B. Melilith oder Merwinit aus, bei schnellem Erstarren entsteht hingegen amorphes Glas, dessen Struktur den ungeordneten Schmelzezustand widerspiegelt. Das entstehende Glas enthält nur geringe Anteile an kristallinen Ausscheidungen (Keimen). Diese glasige Erstarrung ist die wichtigste Voraussetzung für die latent-hydraulischen Eigenschaften des Hüttensandes und damit für seine Verwendung in der Zementindustrie.

Die chemische Zusammensetzung bestimmt neben der Temperatur der Schmelze auch die für die Zerstäubung wichtigen Parameter Oberflächenspannung und Viskosität. Eine Erhöhung der Basizität oder auch des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes der Schlacke zieht dabei bei gleichen Temperaturen die Erhöhung der Oberflächenspannung nach sich. Für den für REDGRAN relevanten Temperaturbereich liegt die Oberflächenspannung der untersuchten Schlacke bei 440 bis 460 mN/m, die dynamischen Viskositäten betragen 0,63 Pas bei 1450°C und 0,28 Pas bei 1600°C. [4]

#### 4.1.2 Stahlwerksschlacken

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung verschiedener Stahlwerksschlacken [6]

Verfahren	LDAC	LD	AOD	ELB	RE- Entschwefelung	Stahl-
CaO	50	50	53	35	27	57
SiO <sub>2</sub>	9	15	28	15	18	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 2	≤ 2	3	6	8	30
MgO	≤ 3	≤ 3	5	8	10	5
Fe <sub>ges</sub>	12	16	≤ 2	18	20	≤ 1
Fe <sub>met</sub>	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	15	≤ 1
MnO	2	≤ 4	≤ 1	5	≤ 0,5	≤ 1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	≤ 2	≤ 0,5	≤ 1	≤ 0,2	≤ 1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 1	≤ 1	≤ 2	≤ 1	≤ 0,1	≤ 2
CaO <sub>frei</sub>	≤ 7	≤ 10	≤ 5	≤ 4	≤ 5	≤ 10
S			≤ 1		≤ 4	1
CaO/SiO <sub>2</sub>	4	2,5	1,8	2	1,5	10

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Stahlwerksschlacken in Masse-Prozent

Wie die meisten Hochofenschlacken sind auch die meisten Stahlschlacken kalksilikatisch; eine Ausnahme bilden die kalkphosphatischen Schlacken des LDAC- sowie des OBM-Verfahrens. Anhand des Fe-Anteils kann eine Unterteilung in eisenreiche und eisenarme Schlacken vorgenommen werden. Entscheidend für die Verwertbarkeit ist das Eliuerverhalten einzelner Elemente bzw. Komponenten aus den Schlacken.

Eine solche Verwertung kann nach Aufbereitung im Brecher mit nachfolgender Fraktionierung z.B. im bituminösen Straßenbau erfolgen. Die hohe Abriebfestigkeit der LD-Schlacken wird dabei im Fahrbahndeckenbau genutzt. Weitere Verwertungsmöglichkeiten stellen der Einsatz in der Düngemittelindustrie zur Herstellung kombinierter Dünger sowie die Verwendung als Zuschlagsstoff mit Flußmittelcharakter in der Zementindustrie dar. [7] Es ist jedoch zu bemerken, daß die Verwertung von Stahlschlacken im Gegensatz zu Hochofenschlacken, die sich durch günstige hydraulische Eigenschaften und einen wesentlich geringeren Eisengehalt auszeichnen, ohne nachträgliche metallurgische Bearbeitung nicht ohne weiteres möglich ist. So ist z. B. der Einsatz im Straßenbau durch den hohen CaO-Gehalt mengenmäßig begrenzt. [8]

#### 4.1.3 REA-Gips

REA-Gipse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) entstehen bei der Entschwefelung von Rauchgasen aus Kohlefeuerungen mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Es existiert eine Vielzahl von Verwertungsmöglichkeiten, darunter der Einsatz zur Herstellung von Baugipsen bzw. Gipsbauplatten, als Erstarrungsregler in der Zementherstellung oder als Blasversatz bzw. als Bergbaumörtelzusatz im Bergbau. Schließlich werden REA-Gipse, allerdings in begrenztem Umfang, im Landschaftsbau für Rekultivierungsmaßnahmen bzw. im Straßen- und Wegebau eingesetzt.

Es werden allerdings gewisse Anforderungen an die zu verwertenden REA-Gipse gestellt, darunter je nach Verwendungszweck geringe freie Feuchtigkeit bzw. geringe Gehalte an MgO, Chlorid etc. sowie Anforderungen hinsichtlich pH-Wert, Farbe und

Reinheitsgrad. Schließlich sollen möglichst keine toxischen Bestandteile enthalten und der Gips geruchsneutral sein.

#### 4.1.4 Schlacken aus der Restmüllverbrennung

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung von Schlacken aus der Restmüllverbrennung:

Komponenten	Anteil in Masse[%]
Karbonate	1.85
Chloride	0.01
Sulfate	0.83
Phosphoranhydride	0.75
CaO	11.85
MgO	1.97
K <sub>2</sub> O	0.91
NaO	7.88
SiO <sub>2</sub>	53.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.14
FeO	9.76
Pb	0.17
Zn	0.21
Cr	0.02
Cu	0.20
Mn	0.17
Ni	0.02
Sn	0.06
Ti	0.12

Tabelle 3: Zusammensetzung von Schlacken aus der Restmüllverbrennung

Müllverbrennungsschlacken werden im Straßenbau verwendet, sie erfüllen jedoch die Anforderungen für Fahrbahndecken nicht (Ettringitbildung führt zu Rissen in der Fahrbahndecke) und können daher nur als Ausgleichsschichten eingesetzt werden. Ein Einsatz in der Zementindustrie ist jedenfalls nicht ohne vorherige Aufbereitung möglich, neben einer Wäsche zur Entfernung der Sulfate empfiehlt sich eine Mahlung zur Hintanhaltung der Alkalireaktionen. Selbst nach den angeführten Aufbereitungsmaßnahmen ist der Einsatz von MVA-Schlacken mit höchstens 25 Masse% begrenzt.

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit bietet der Einsatz als Versatz im Bergbau.

#### 4.2 Schlackenverwertungsverfahren bei TVT

Im folgenden sollen einige von TVT in jüngster Zeit zum Patent angemeldete Verfahren zur Verwertung von Schlacken unterschiedlicher Provenienz vorgestellt werden.

#### 4.2.1 Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken [5]

Ziel dieses Verfahrens ist es, metalloxidhaltige Schlacken unmittelbar während der Zerkleinerung in einer Strahlmühle zu reduzieren und dadurch deren Verwertbarkeit in Form von latenthdraulischen Bindemitteln und Zementzuschlagsstoffen zu gewährleisten.

Die metalloxidhaltigen Schlacken werden dabei gemeinsam mit den Reduktionsmitteln (insbesondere Kohlenstoffträger) in eine mit Verbrennungsabgasen betriebene Strahlmühle eingebracht. Dadurch findet in der Mühle neben Desintegration und Zerkleinerung gleichzeitig eine Direktreduktion mit hohem Wirkungsgrad statt: Da durch das Mahlen laufend neue Reaktionsflächen gebildet werden, läßt sich die Reaktionstemperatur bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu herkömmlichen Direktreduktionsverfahren deutlich erniedrigen. Außerdem wird bei der vergasenden Mahlung durch die Vergasung der eingebrachten Reduktionsmittel mit Sauerstoff eine reduzierende Atmosphäre gebildet. So laufen herkömmliche Direktreduktionsverfahren, bei denen die Größenordnung des eingesetzten Eisenerzes im Bereich von mm liegt, bei Temperaturen von 650 bis 850°C ab, während beim patentierten Verfahren die Partikelgröße durch den Mahlvorgang im µm-Bereich liegt und sich bereits bei 400°C hohe Umsatzraten erzielen lassen. Dies hat auf die CO-Ausbeute nach dem Baur-Glässner-Diagramm sehr positive Auswirkungen. Außerdem erlauben die niedrigen Reaktionstemperaturen den Einsatz konventioneller Mühlen, ohne daß wesentliche Adaptierungen vorgenommen werden müssen.

Als Reduktionsmittel können unterschiedlichste (Abfall-)Brennstoffe in gasförmigem, flüssigem oder festem Zustand eingesetzt werden. An gasförmigen Brennstoffen kommen hierbei Erdgas und Pyrolysegas in Frage, als flüssige Reduktionsmittel können neben Schwerölen auch Gebrauchttöle und Lösungsmittel eingesetzt werden. Feste Brennstoffe werden gemeinsam mit den metalloxidhaltigen Schlacken aufgegeben. Neben Kohle minderer Qualität sind auch Abfallkunststoffe, dioxinbeladener Aktivkoks, trockene Papierschlämme, Brennstoff aus Müll (BRAM), Altholz sowie diverse RESH-Fractionen geeignet.

Das Verfahren soll anhand der Abbildungen 6 bzw. 7 näher erläutert werden:

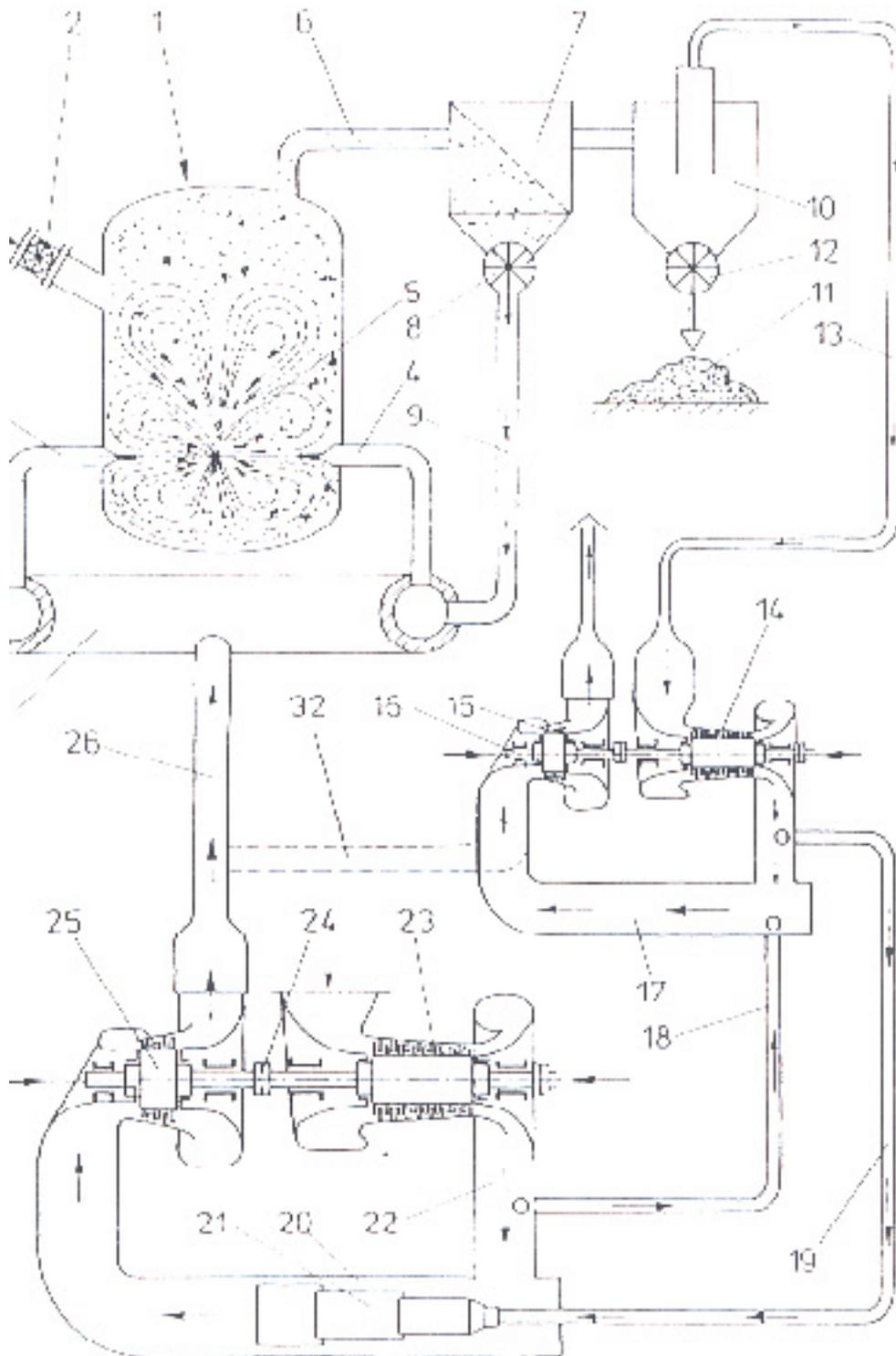


Abbildung 6: Verfahrensschema mit einer Gegenstrahlstrommühle

Die Aufgabe der Stahlschlacke bzw. fester Brennstoffe in die Strahlmühle 1 erfolgt über die Zelleradschleuse 2. Die Verbrennungsabgase werden über eine Ringleitung 3 und Düsen 4 in den Mahlraum 5 eingebracht. Im Mahlraum erfolgen die reduzierende Vergasung und die Vermahlung, wobei für erstere eine ausreichende

Sauerstoffmenge als Überschußluft mit den Verbrennungsabgasen zugeführt werden muß. Über Leitung 6 wird das gemahlene Feingut abgezogen und in den Separator 7 überführt, wobei Grobgut über eine Schleuse 8 und die Leitung 9 der Ringleitung 3 und damit den Düsen rückgeführt wird. Aus dem Separator gelangt das Feingut in die Entstaubungseinrichtung 10, wobei der Austrag des staubförmigen Produkts 11 über eine Zellradschleuse 12 erfolgt. Das staubförmige Produkt wird nun einer herkömmlichen Trennung in eine metallische und eine nichtmetallische Fraktion unterzogen, sodaß bei Einsatz von Stahlschlacken Eisenstaub und Klinkerstaub gewonnen werden können.

Das Synthesegas, das im wesentlichen aus den Komponenten CO, H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> besteht, gelangt aus der Strahlmühle nach der Entstaubung über Leitung 13 zum Gaskompressor 14. Im einfachsten Fall wird der Kompressor durch die Verbrennung eines Teils des Synthesegases selbst betrieben, zu diesem Zweck ist er über eine Welle 15 mit einer Gasturbine 16 gekoppelt. Eine Teilmenge des Synthesegases wird dazu einer Brennkammer 17 zugeführt, wobei zusätzlich Verbrennungsluft über Leitung 18 einzubringen ist. Mit den Verbrennungsabgasen dieser Brennkammer wird die Gasturbine betrieben.

Ein weiterer Teil des Synthesegases wird über Leitung 19 in die Brennkammer 20 geführt, wo in Flammenrohren 21 Verbrennung unter Druck (Einspeisen von Preßluft über Leitung 22 aus dem Gaskompressor 23) erfolgt. Der Gaskompressor 23 ist wiederum über eine Welle 24 mit einer weiteren Gasturbine 25 gekoppelt. Diese wird mit den Abgasen der Brennkammer 20 betrieben. Die Verbrennungsabgase werden schließlich über Leitung 26 in die Ringleitung 3 und von dort zu den Düsen 4 der Gegenstrommühle 1 rückgeführt.

Eine Abwandlung des Verfahrens zeigt Abbildung 7:

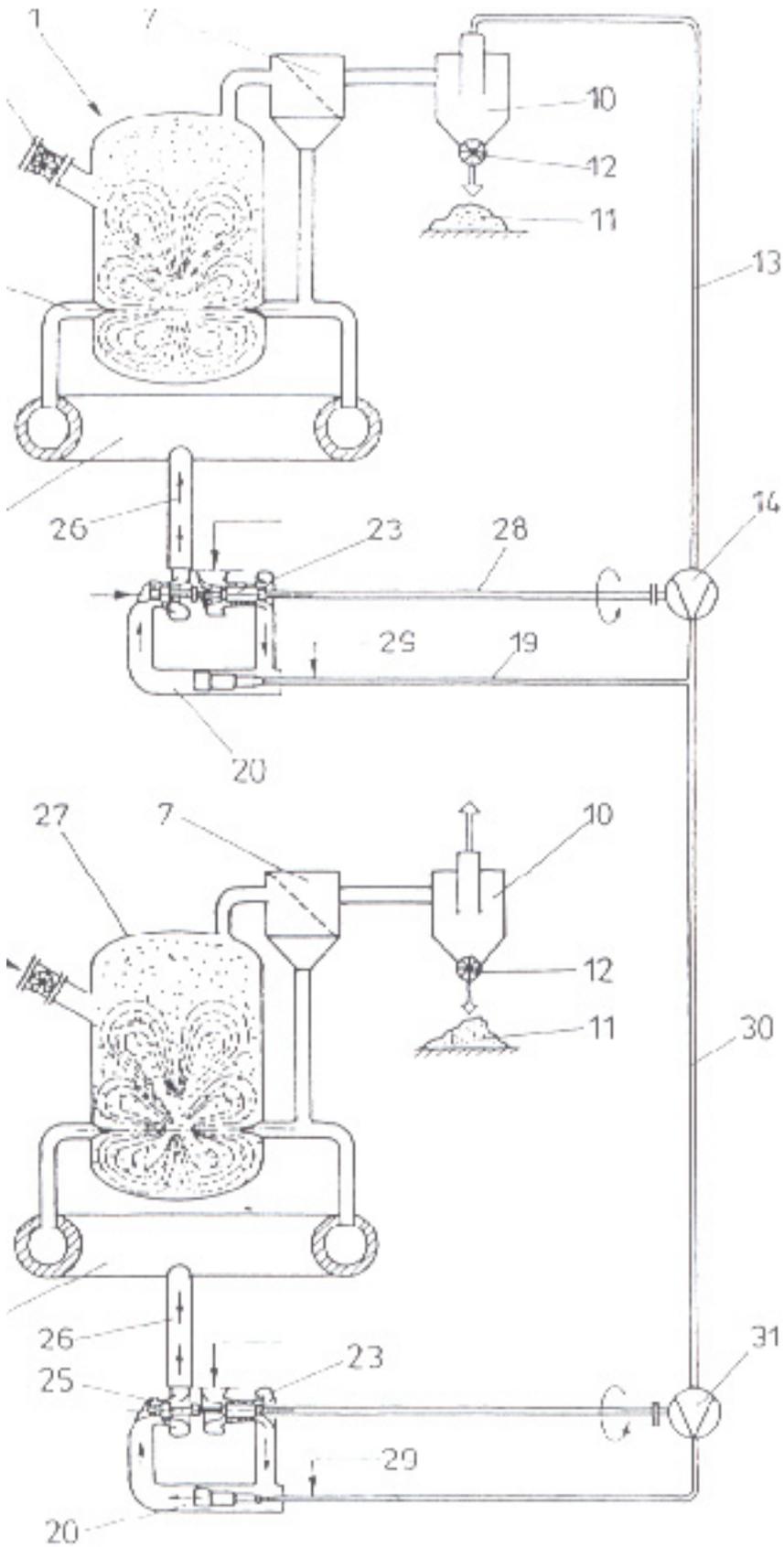


Abbildung 7: Verfahrensschema mit zwei hintereinandergeschalteten Strahlmühlen

Hier wird lediglich in der ersten Strahlmühle reduzierend gemahlen; die zweite Strahlmühle kann prinzipiell ohne O<sub>2</sub>-Überschuß stöchiometrisch betrieben werden. Sie wird durch die Verbrennung von überschüssigem Spaltgas betrieben und dient lediglich der besseren Energieausnutzung.

In der zweiten Brennkammer 20 wird das Synthesegas dabei vollständig verbrannt. Im Mahlraum herrscht eine neutrale Atmosphäre; feste Schlacken beliebiger Herkunft werden ohne Beigabe von Reduktionsmitteln gemahlen und das Abgas (weitestgehend CO, H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>) direkt an die Atmosphäre abgegeben.

Die Effizienz des Verfahrens soll anhand eines Ausführungsbeispielles erläutert werden:

Es wurde kalte LD-Schlacke folgender Zusammensetzung direkt eingesetzt:

Komponente	Anteil in Masse[%]
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,65
CaO	49,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81
SiO <sub>2</sub>	15,60
MnO	3,53
FeO	22,80
MgO	2,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,14

Tabelle 4: LD-Schlacken-Zusammensetzung

Das ausgetragene Produkt hat praktisch Klinkerzusammensetzung:

Komponente	Anteil in Masse[%]
CaO	68,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3
SiO <sub>2</sub>	22,5
MnO	1,5
FeO	1,3
MgO	3,2

Tabelle 5: Produktzusammensetzung

#### 4.2.2 Verfahren zum Zerkleinern und Granulieren von Schlacken [9]

Im Zuge dieses Verfahrens sollen flüssige Schlacken gemeinsam mit stark überhitztem Dampf in einen Granulieraum, in den Kohlenwasserstoffe eingebracht werden, ausgestoßen werden. Durch die endotherme Bildung von Synthesegas wird

die Schlacke zerkleinert und granuliert. Das Synthesegas kann abgezogen und in einem Direktreduktionsverfahren verwendet werden.

Der überhitzte Dampf wird dabei mit Temperaturen von über 1000°C in die flüssige Schlacke nahe der Austrittsöffnung eingeblasen. Die in den Granulieraum eingebrachten Kohlenwasserstoffmengen werden auf die Dampfmenge optimiert. Aufgrund der hohen Dampftemperaturen kommt es zu einer raschen und vollständigen Umsetzung zu CO und H<sub>2</sub>, das praktisch wasserdampffrei abgezogen werden kann. Die Abkühlung wird dabei durch die stark endotherme Natur der Umsetzung erzielt, die Zerkleinerung wird in äußerst effektiver Weise durch die anfängliche deutliche Volumsvergrößerung unter lokalem Druckanstieg bei nachfolgender starker Abkühlung unter entsprechender Volumsreduktion bewirkt.

Das gebildete Synthesegas kann bei relativ hohen Temperaturen abgezogen werden, sodaß sowohl fühlbare als auch chemisch gebundene Wärme nachfolgend genutzt werden können.

Aufgrund der durch die hohen Dampftemperaturen erzielten raschen Umsetzung läßt sich der Dampfverbrauch gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich reduzieren, wodurch man mit 0,15 bis 0,25 t Dampf /t Schlacke das Auslangen findet.

Der Verfahrensablauf soll anhand des untenstehenden Schemas veranschaulicht werden:

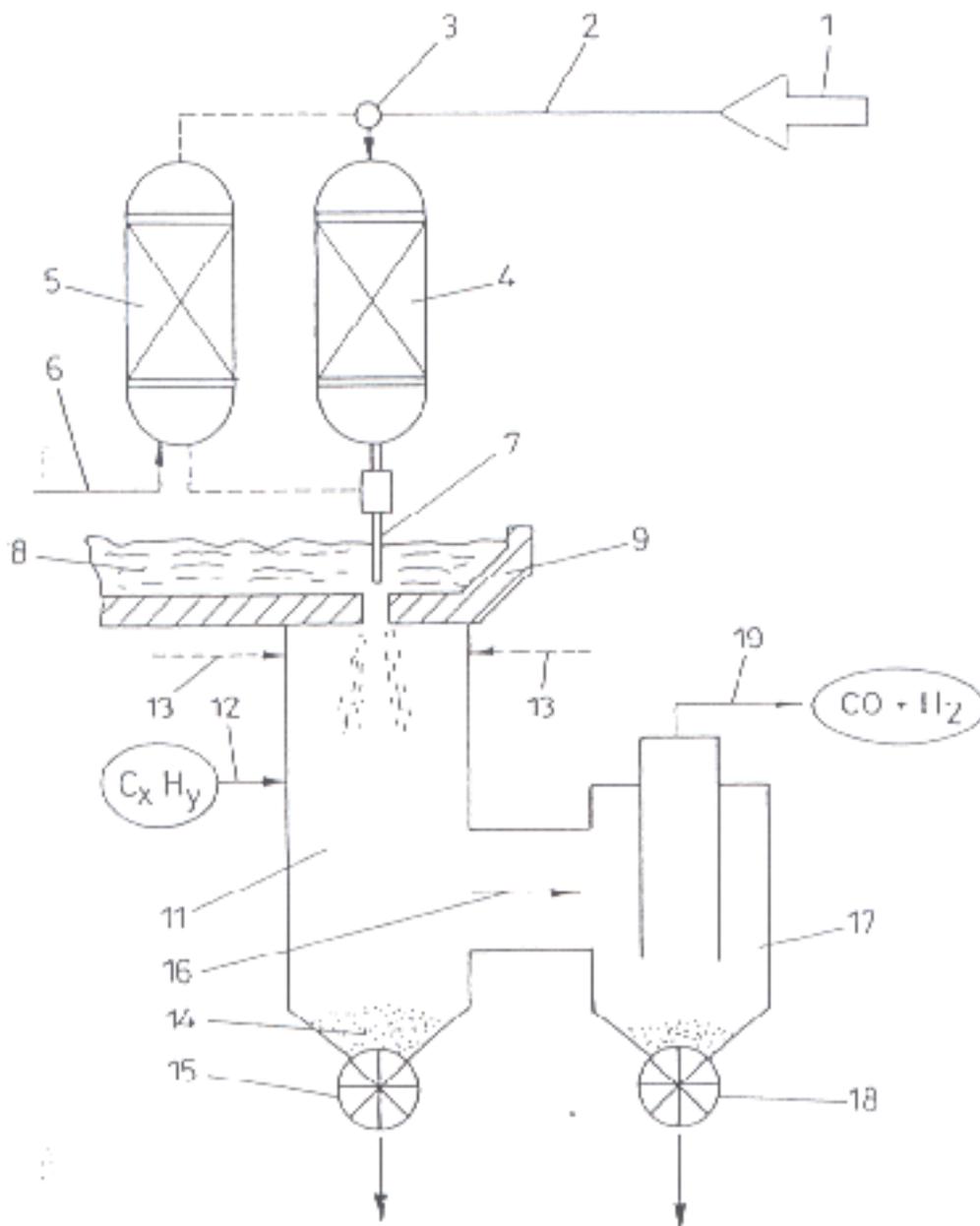


Abbildung 8: Verfahrensschema Dampfgranuliertmühle

Aus der in der Zeichnung schematisch dargestellten und mit 1 bezeichneten Sattedampfquelle wird Dampf mit ca. 2 bar entnommen und gelangt anschließend über eine Leitung 2 und ein Umschaltventil 3 in einen ersten Regenerativwärmetauscher 4, wobei hier zwei Überhitzer bzw. Wärmetauscher 4 und 5 vorgesehen sind, die alternativ betrieben werden können. Die Aufladung dieser Wärmetauscher mit heißen Verbrennungsabgasen erfolgt über Leitung 6. Während der eine der beiden Wärmetauscher im Gegenstrom mit Sattedampf zur

Sattdampfüberhitzung betrieben wird, wird der andere mit den heißen Verbrennungsabgasen wieder auf die entsprechenden Temperaturen aufgeladen.

Mit Temperaturen von ungefähr 1500°C gelangt der überhitzte Sattdampf schließlich in eine Gaslanze 7, die in ein flüssiges Schlackenbad eintaucht. Das Schlackenbad verläßt den Tundish 9 über eine Schlackenaustrittsöffnung 10, wobei die flüssige Schlacke 8 den überhitzten Dampfstrahl der Lanze 7 praktisch konzentrisch umgibt. Die flüssige Schlacke wird in einen Granulieraum ausgestoßen, in den über Leitungen 12 Kohlenwasserstoffe eingebracht werden. Durch die endotherme Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit dem Wasserdampf kommt es zur Bildung von Synthesegas, wobei gleichzeitig eine starke Abkühlwirkung auf unter 700°C erzielt wird. Sollte eventuell zusätzliches Wasser zur Kühlung notwendig sein, kann dieses über Leitungen 13 in Form von Druckwasser oder Wasserdampf eingebracht werden.

Das rasch erstarrende Produkt 14, das einen Korngrößenbereich von 10 bis 50 µm aufweist, sammelt sich am unteren Ende des Granulieraumes 11 an und kann über eine Zentralschleuse 15 abgezogen werden.

Das gebildete Spaltgas wird in einen Staubabscheider 17 geleitet, der als Heißzyklon ausgeführt ist. Staubpartikel mit einer Korngröße unter 20 µm sammeln sich im konischen unteren Teil des Zyklons und können über eine weitere Zentralschleuse ausgetragen werden. Das Spaltgas ist nun weitestgehend partikel- und wasserdampffrei und kann zweckmäßig im Stahlwerk in einem Direktreduktionsverfahren eingesetzt werden.

#### 4.2.3 Verfahren zum Herstellen von Stahl und hydraulisch aktiven Bindemitteln [10]

Ziel des Verfahrens ist es, Stahlwerksschlacken bzw. andere Schlacken mit hohem Eisenoxidgehalt (z.B. gewisse MVA-Schlacken oder auch Cu-Konverterschlacken) unmittelbar in einem Stahlwerk aufzubereiten und durch eine Reduktion des Eisenoxidanteils einer Verwendung als hydraulische Bindemittel zugänglich zu machen.

Dabei wird so vorgegangen, daß Roheisen durch den Zusatz solcher eisenoxidhaltiger Schlacken nach einer Reaktion mit einem Bleibad gefrischt wird. Bei diesem Verfahren setzt sich das Eisenoxid mit Kohlenstoff bzw. Eisenkarbid zu Eisen und Kohlenmonoxid um, während das Eisenoxid der Schlacke gemeinsam mit

dem Silizium des Roheisenbades zu Eisen und  $\text{SiO}_2$  reagiert. Durch die teilweise exotherme Natur dieser Reaktionen wird ein hohes Maß an Wirtschaftlichkeit garantiert. Durch die Reduktion des Eisenoxidgehaltes in der Schlacke auf unter ein Drittel verändert sich die Zusammensetzung in Richtung wesentlich günstigerer hydraulischer Eigenschaften. Entspricht die Schlackenanalyse auch nicht einem genormten Portlandzementklinker, so weist sie jedenfalls einen günstigen hydraulischen Modul und einen hohen Alitgehalt auf. Es wird also ein höchstwertiger Alitzementklinker gewonnen, der als Basis für eine Mischung mit anderen hydraulischen oder latent hydraulischen Stoffen dient. Bei einer Mischung mit Puzzolanen konnte eine besonders hohe 28-Tagefestigkeit erzielt werden.

Werden anstelle von Stahlschlacken Cu-Konverterschlacken eingesetzt, so ist darauf zu achten, daß Kupfer als Stahlschädling nicht mit dem Stahlbad in Kontakt gelangen darf. Das läßt sich durch die Abscheidung des Kupfers in einem Bleibad verhindern, wobei das Blei selbst anschließend in einer Eisenbadreaktion reduziert wird. Die Abtrennung von Blei und Eisen gestaltet sich einfach, da sie keine Lösung miteinander eingehen.

Wesentlich für das Ablauen der erwähnten Reaktionen sind ein Mindesteisenoxidgehalt von 8%, besser noch 10%, und die Einhaltung relativ hoher Temperaturen.

Trotz der zumindest teilweise exothermen Reaktionen kann durch die Verlustwärme die Temperatur absinken, sie kann am einfachsten durch Badeelektroden ausgeglichen werden, wobei das Schmelzbad als elektrischer Widerstand und das Roheisenbad als Gegenelektrode dienen. Um die Reaktionen in vernünftiger Zeit ablaufen zu lassen, werden die flüssigen Phasen bei Temperaturen zwischen  $1550^\circ\text{C}$  und  $1800^\circ\text{C}$  etwa 6 Stunden gehalten. Die Temperatur ist dabei durch die Alit-Stabilitätsgrenze nach oben hin begrenzt.

Die geforderte Überhitzung kann durch exotherme Beheizung vorgenommen werden, wobei als Mischgefäß ein elektrisch beheizbarer Kipp-Konverter eingesetzt wird. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einblasen von Sauerstoff. Dabei muß die Schlackenbadhöhe für die Reaktion mit Roheisen zwischen 2 und 6 cm betragen, um sicherzustellen, daß zwar die Schlacke, nicht jedoch das darunterliegende Roheisenbad gefrischt wird. Reduzierte Eisentröpfchen aus der auf dem Eisenbad aufschwimmenden Sinterschmelze sedimentieren in das Eisenbad; da der Sedimentationswiderstand jedoch sehr hoch ist, ist die Schlackendichte mit den oben

angeführten 2 bis 6 cm nach oben hin begrenzt. Bei Verweilzeiten zwischen 3 und 8 Stunden läßt sich bei diesen Schichtdicken das Eisen nahezu vollständig aus der Schlacke abtrennen.

Neben der Kupferrückgewinnung mithilfe eines Bleibades besteht auch die Möglichkeit, Zink rückzugewinnen, wobei letzteres aus der Gasphase kondensiert wird.

Der Eisenoxidgehalt verringert sich während der Reaktion entsprechend dem Verhältnis von Schlacke zu Roheisen, wobei allerdings nie eine vollständige Umsetzung möglich ist, da nur Gleichgewichtsreaktionen erzielt werden. Besonders wirtschaftliche Ergebnisse lassen sich mit Roheisen zu Schlacken-Verhältnissen von 1 : 2 bis 1 : 3 erreichen.

Die reduzierte Schlacke wird einer Klinkerkühl- und Granuliertvorrichtung zugeführt, wobei der Klinker am einfachsten in einem Direktverfahren mit Luft gekühlt wird.

Das gefrischte Roheisen entspricht in seiner Zusammensetzung bereits weitgehend der von Stahl und kann nach bekannten Stahlnachbehandlungsverfahren weiterverarbeitet werden.

Im folgenden wird das Verfahren an einem Beispiel näher erläutert:

Stahlschlacke und Roheisen wurden im Verhältnis 2 : 1 6 Stunden lang bei 1660°C gehalten. Bei der Umsetzung kam es zur Bildung von 35 g pro kg Stahlschlackenschmelze. Die Analyse der Stahlschlacke lautete folgendermaßen:

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0
CaO	45,0
MgO	5,0
MnO+FeO	30,5
TiO <sub>2</sub>	1,0

Tabelle 6: Stahlschlacken-Zusammensetzung

Das Roheisen hatte folgende Zusammensetzung:

Komponente	Anteil in Masse[%]
Si	4
C	5
Fe	91

Tabelle 7: Roheisen-Zusammensetzung

Nach der sechsstündigen Reaktion hatten sich die Zusammensetzungen von Schlacke und Stahl folgendermaßen verändert:

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	13,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9
CaO	60,0
MgO	6,4
MnO+FeO	10,5
TiO <sub>2</sub>	1,3

Tabelle 8: Schlackenzusammensetzung nach der Reaktion

Komponente	Anteil in Masse[%]
Si	0
C	2
Fe	97

Tabelle 9: Stahlanalyse nach der Reaktion

Die Schlacke wurde nach üblichen zementtechnologischen Kriterien bewertet. Die Ergebnisse dieser Bewertung werden in der untenstehenden Tabelle den für Portlandklinker typischen Werten gegenübergestellt.

Kriterium	Schlackenanalyse	Portland-Klinker
Hydraulischer Modul	1,85	1,7-2,3
Silikatmodul	0,67	1,8-3,2
Kieselsäuremodul	1,46	2,5-3,5
Tonerdemodul	0,85	1,5-2,5
Kalkstandard	1,12	0,8-0,95
Alitgehalt	70,7	

Tabelle 10: Schlackenanalyse im Vergleich zu Portland-Klinker

Es wurde ein äußerst hochwertiger Alitzementklinker erhalten, wobei insbesondere die 28-Tagesfestigkeit nach DIN 1164 mit 62 N/mm<sup>2</sup> als extrem hoch eingestuft werden kann. Um einen der Norm entsprechenden Portlandzementklinker zu erhalten, müsste der Eisenoxidgehalt noch weiter reduziert und z.B. Tone zur Anhebung der SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte zugegeben werden.

#### 4.2.4 Verfahren zum Reduzieren von oxidischen Schlacken [11]

Mithilfe des patentierten Verfahrens sollen oxidische Schlacken oder Verbrennungsrückstände über einem Metallbad reduziert werden.

Solche oxidischen Schlacken, die mehr oder weniger vollständig oxidiert sind, fallen unter anderem bei der Pyrolyse bzw. bei der Müllverbrennung an. Es wurde bereits der Versuch unternommen, derartige Schlacken unmittelbar nach dem Anfallen einer metallurgischen Nachbehandlung zu unterziehen, um sie aufgrund ihrer puzzolanen Eigenschaften als Zumischstoff in der Zementindustrie einzusetzen. Der hohe apparative Aufwand macht aber neben dem relativ aufwendigen Verfahren besonders für kleine kommunale Verbrennungsanlagen solche Verfahren wirtschaftlich uninteressant.

Das vorliegende Verfahren zielt nun darauf ab, oxidische Schlacken unterschiedlicher Herkunft und Belastung durch Schwermetalle oder andere toxische Substanzen zentral aufzuarbeiten. Durch einfache Mischbettechniken sollen die Schwermetallkonzentrationen vergleichmäßigt und leichter beherrschbar gemacht werden.

Dabei wird ein Metallbad vorgelegt, das aus einer Eisenlegierung mit einem edleren Metall besteht, also z.B. mit Ni, Cu oder Sn. Dadurch soll das Reduktionspotential des Bades so eingestellt werden, daß FeO möglichst nicht zu Fe reduziert wird. Das ließe sich zwar grundsätzlich auch mit einem Reineisen- bzw. Stahlbad erreichen, die erforderlichen Temperaturen wären allerdings sehr hoch, was Probleme mit der Feuerfestausmauerung verursachen würde.

Durch die Verwendung von edleren Metallen als Eisen wird das Reduktionspotential bei tieferen Temperaturen so eingestellt, daß es zur Bildung einer Schlacke kommt, aus der Schwermetalle abgetrennt und eventuell vorliegendes sechswertiges Chrom sicher in dreiwertiges überführt wurde. Diese Schlacke weist hervorragende puzzolane und gute hydraulische Eigenschaften auf, während der verbleibende Schwermetallgehalt im Bereich natürlich vorkommender Gesteine liegt. Der hohe Gehalt an zweiwertigem Eisen, der bis zu 20% betragen kann, bewirkt durch sein Reduktionspotential einen signifikanten Korrosionsschutz bei Stahlbetonbauwerken.

Das für diese unvollständige Reduktion benötigte Redox-Potential wird über die freie Enthalpie wie folgt quantifiziert:  $RT \ln p_{O_2}$  soll zwischen 320 kJ/mol bei 1400°C und 290 kJ/mol bei 1500°C liegen. Das wird durch einen Sauerstoffpartialdruck von

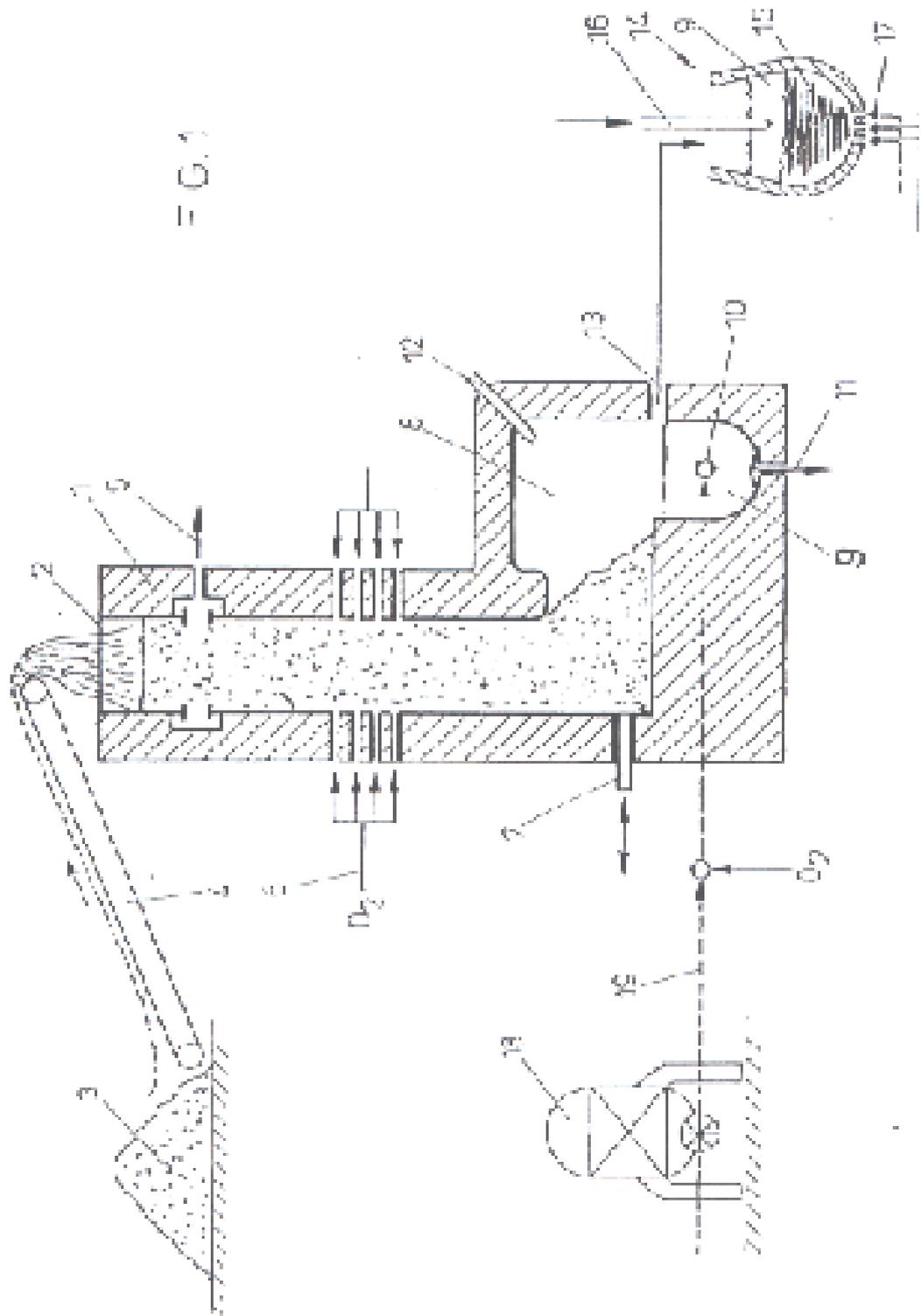
$10^{-10}$  atm erreicht, wobei das Verhältnis von CO/CO<sub>2</sub> zwischen 1:1 und 1:10 betragen kann.

Zur Verbesserung der Reaktionskinetik bzw. um den quantitativen Ablauf der Reaktion bei den vergleichsweise niedrigen Temperaturen sicherzustellen, kann über Bodendüsen Spülgas in das Metallbad eingeleitet werden.

Um eine Reduktion des FeO zu Fe sicher zu verhindern, darf der Kohlenstoffgehalt des Bades nicht zu hoch sein. Daher erfolgt die Beheizung nicht mittels Graphitelektroden sondern indirekt, vorzugsweise induktiv.

Um zu garantieren, daß die eingesetzten Schlacken in vollständig oxidiertem Zustand vorliegen, werden die Schlacken vor der diskontinuierlichen Aufgabe in einem oxidierend betriebenen Reaktor geschmolzen. Die gleichbleibende Qualität der Einsatzschlacke kann durch die Aufgabe einer Mischbettschlacke in die Gichtöffnung des Einschmelzoxidationsreaktors sichergestellt werden. Es muß darauf geachtet werden, daß das die Schlacke durchströmende Gas einen ausreichend hohen Sauerstoffpartialdruck aufweist, sodaß alle oxidierbaren Bestandteile der Schlacke, also Unverbranntes, Restkohlenstoff sowie Schrottmetalle wie Eisen, Aluminium etc. oxidiert werden. Die Ofenabgase sollen dabei zwischen 200°C und 300°C haben, damit eventuell gebildete Dioxine und Furane in der Schlacke verbleiben und sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Synthese und oxidativem Abbau in der Schlackensäule einstellen kann.

Anhand der Abbildungen 9 bis 11 soll die Durchführung des Verfahrens Schritt für Schritt erläutert werden:



= G.1

Abbildung 9: Schachtofen mit nachgeschaltetem Metallbadreaktor

Die Beschickung des Schachtofens 1 mit Müllverbrennungsschlacke erfolgt über die Gichtöffnung 2. In einem Mischbett 3 wird die Schlacke homogenisiert bzw. unterschiedliche Schlacken auf die gleiche Zusammensetzung eingestellt. Die Schlackefördereinrichtung ist mit 4 bezeichnet.

Die Beheizung des Schachtofens erfolgt oxidativ. Das Aufgabegut passiert eine Vorwärmzone, aus der über Öffnungen 5 Abgas und insbesondere  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  und flüchtige Verbindungen abgezogen werden können. Durch das Eindüsen von Sauerstoff über die Leitungen 6 in die Reaktionszone werden der hohe Sauerstoffpartialdruck und damit oxidative Bedingungen aufrechterhalten. Die geschmolzene Schlacke kann über einen Stößel 7 in einen Vorherd 8 überführt werden. Die Sauerstoffversorgung der im Vorherd gebildeten Schlackenschmelze wird über Unterbaddüsen sichergestellt. Über Abstichöffnung 11 kann bei Temperaturen von über  $1500^\circ\text{C}$  periodisch Kupfer abgestoßen werden. Hilfsbrenner 12 dient dazu, im Gasraum des Vorherdes durch überstöchiometrische Verbrennung oxidierende Bedingungen aufrechtzuerhalten.

Die vollständig oxidierte Schlacke wird über Schlackenabstrich 13 periodisch in einen Metallbadreaktor 14 überführt, in dem eine Eisen-Nickel-Legierung als Metallbad 15 vorliegt. Über Lanze 16 wird die Schlacke mit Heißluft bzw. Sauerstoff bedüst, wobei die Legierungselemente Nickel, Kupfer oder Zinn die reduzierenden Bedingungen im Metallbadreaktor sicherstellen. Einblasen von Kohlenstoff über Bodendüsen 17 bietet eine weitere Möglichkeit, das Redoxpotential einzustellen. Diese Düsen dienen gleichzeitig dem Zudosieren von Stickstoff zur Erhöhung der Badturbulenz und eventuell von Sauerstoff zur gezielten Verschlackung von Phosphor.

Auch Müllverbrennungstäube können entsorgt werden, indem sie aus Silo 18 über Leitungen 19 mithilfe von Preßluft oder Sauerstoff in das Schlackenbad des Vorherdes eingeblasen werden.

Abbildung 10 zeigt eine vergrößerte Darstellung des Metallbadreaktors:

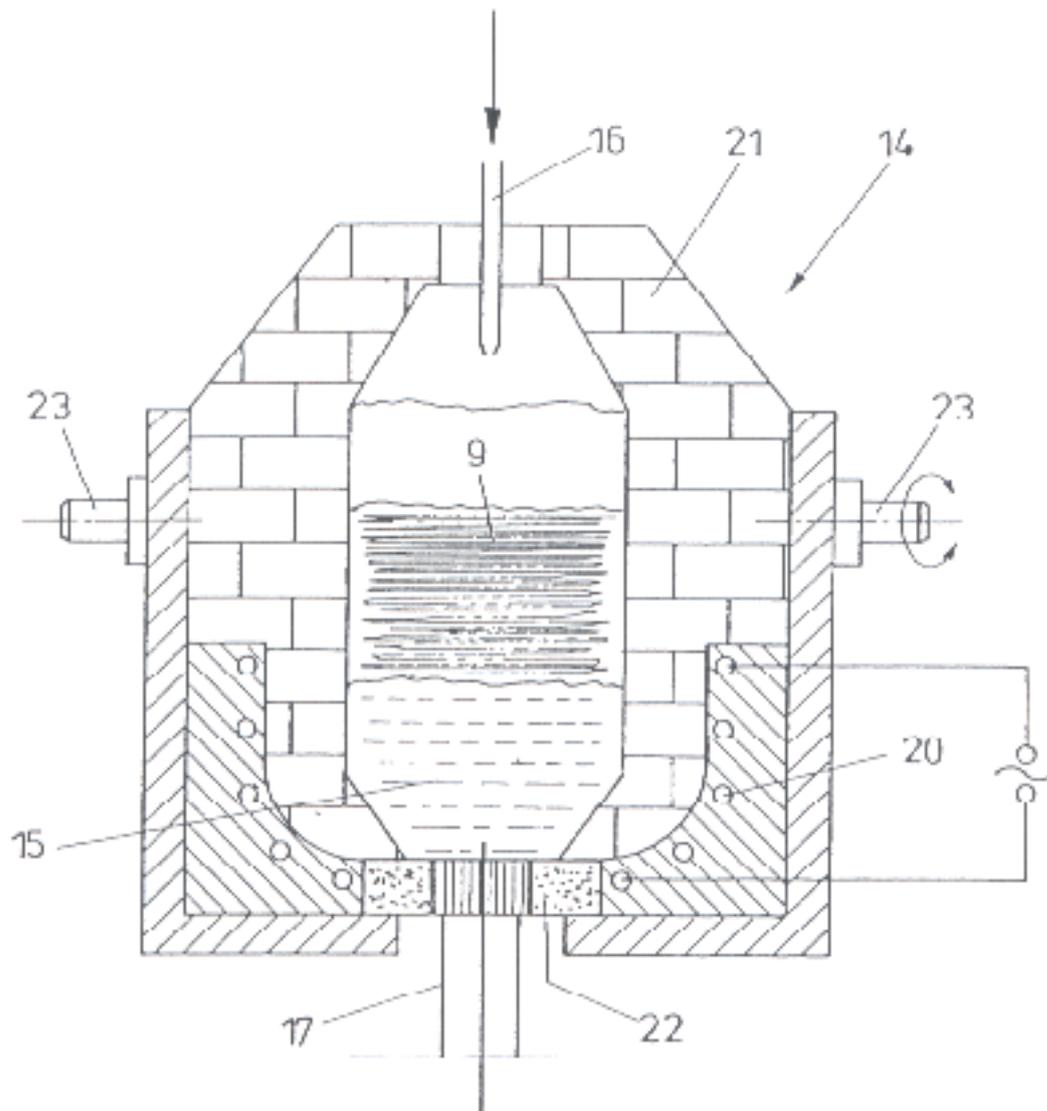


Abbildung 10: Metallbadreaktor

Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß die Beheizung des Metallbadreaktors über wassergekühlte Induktionsheizspiralen 20 erfolgt. 15 bezeichnet das vorgelegte Eisen-Nickelbad, 21 die Feuerfestauskleidung. Die Bodendüsen 17 sind in einem Düsenstein 22 angeordnet. Die Blaslanze 16 ist in axialer Richtung verstellt. Sie ist als wassergekühlte Sauerstoffluftlanze ausgebildet. Der Metallbadreaktor kann über Schwenkzapfen 23 kippbar gelagert sein, sodaß diskontinuierlich die jeweils gebildete eisenoxidhaltige, aber weitestgehend reduzierte Schlacke ausgebracht werden kann.

Abbildung 11 zeigt einen parallel zum Schachtofen an den Vorherd angeschlossenen Schmelzzyklon:

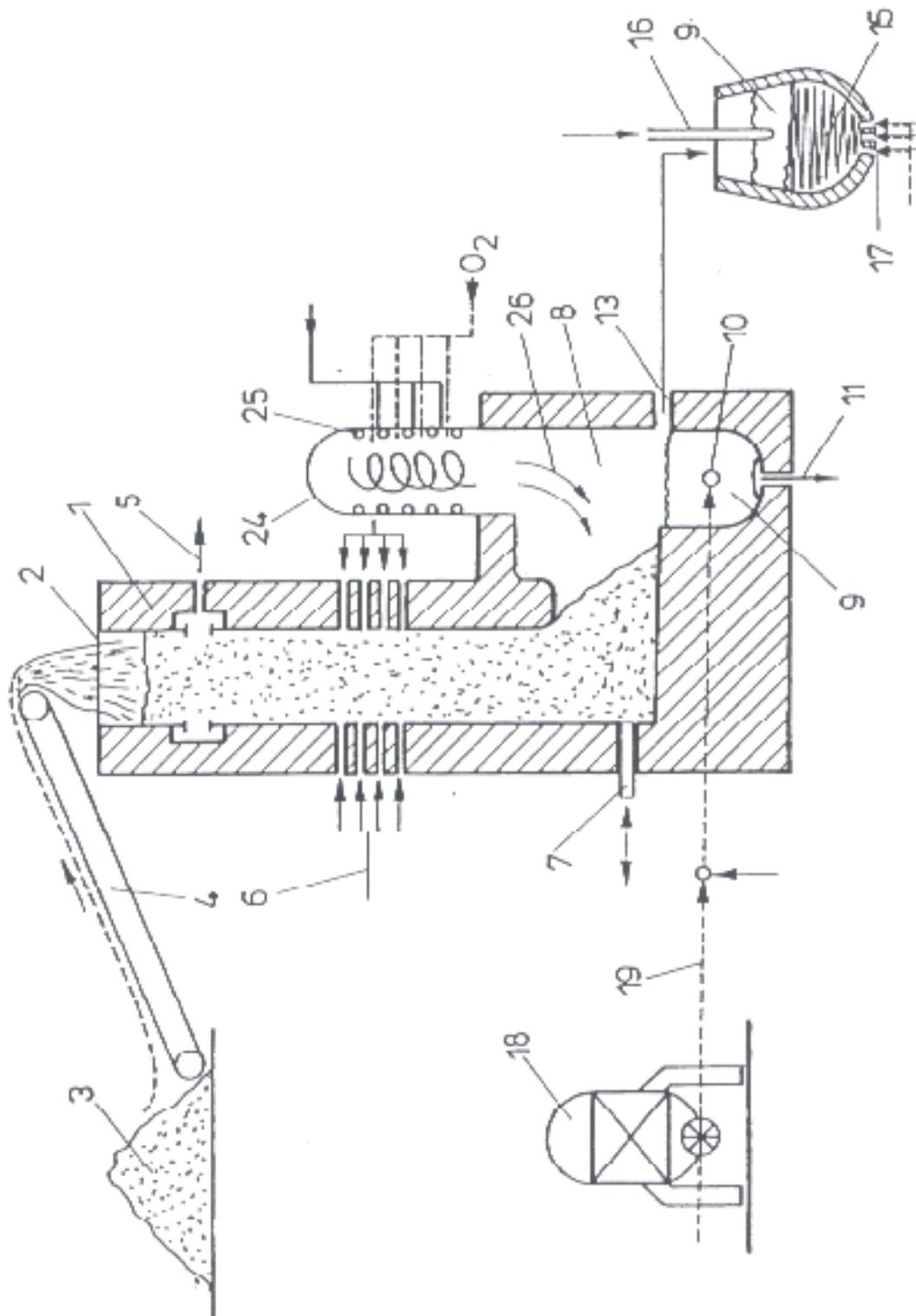


Abbildung 11: Schmelzzyklon

Dieser Schmelzzyklon wird mit RESH, Trockenklärschlamm bzw. Müllverbrennungstäuben befeuert, wobei wassergekühlte Schlangen 25 zur Dampferzeugung und

Energierückgewinnung vorgesehen sind. Der Zyklon kann dabei Aufgabematerial der Korngrößen 40 µm bis 7 mm verarbeiten.

Die heißen Gase durchströmen den Vorherd 8 in Richtung der Pfeile 26 und dienen in der Folge der weiteren Erwärmung des Aufgabematerials in Schachtofen 1, wobei auf Hilfsbrenner im Vorherd verzichtet werden kann.

#### 4.2.5 Verfahren zum Aufarbeiten von Müllverbrennungsrückständen [12]

Im Zuge dieses Verfahrens sollen Müllverbrennungsschlacken in ein Stahlwerksschlackenbad eingebracht werden. Die beim Aufschmelzen verdampfenden Schwermetalle werden abgezogen und das Bad mithilfe von Kohlenstoffträgern zu einem Eisenbad reduziert. Aus der Müllverbrennungsschlacke kann auf diesem Weg synthetische Hochofenschlacke mit guten hydraulischen Eigenschaften gewonnen werden, während das Roheisen unmittelbar im Stahlwerk weiterverwendet werden kann.

Dazu werden 20 bis 40% feste Müllverbrennungsrückstände in 60 bis 80% Stahlwerks- bzw. LD-Schlacke eingebracht. Mit diesem Mengenverhältnis läßt sich die gewünschte Schlackenviskosität sicherstellen.

Die beim Aufschmelzen verdampfenden Schwermetalle bzw. deren Verbindungen wie z.B. Zn-, Pb-, Cd- oder Hg-Chloride werden abgezogen und das flüssige Bad mit Kohlenstoffträgern unter Ausbildung eines Eisenbades reduziert. Die mit Metallen abgereicherte Schlacke granuliert und wird als Mischzementkomponente eingesetzt. Durch die Mischung von sauren Müllverbrennungsschlacken mit stark basischen Stahlschlacken wird eine Basizität eingestellt, die einer hochwertigen Hochofenschlacke entspricht. Außerdem wird dadurch die Viskosität wesentlich herabgesetzt, sodaß bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen eine metallurgische Behandlung erfolgen kann. Gleichzeitig wird bei der Vermischung der sauren und der basischen Schlacke so viel Neutralisationswärme freigesetzt, daß trotz der Viskositätsverringerung keine oder nur geringe zusätzliche Wärme aufgebracht werden muß. Im Zuge des Reduktionsverfahrens können relativ große Anteile an Schwermetallen gemeinsam oder fraktioniert abgetrennt und das verbleibende Roheisen direkt im Stahlwerk weiterverwendet werden. Einer der Vorteile des beschriebenen Verfahrens liegt darin, daß die zur Durchführung notwendigen apparativen Einrichtungen in einem Stahlwerk ohne nennenswerte

Adaptierungsarbeiten unmittelbar zur Verfügung stehen. Am besten wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die liquidus-Temperatur des Schlackenbades durch Einblasen von Luft in das während der Reduktion aufgekohlte Fe-Bad aufrechterhalten wird. Das bei der Reduktion abgeschiedene Eisenbad sedimentiert aufgrund der durch die Zugabe saurer Müllverbrennungsschlacken verursachten niedrigeren Viskosität. Es kann auch bereits zu Beginn des Verfahrens, das ja in einem Stahlwerk durchgeführt wird, eine gewisse Menge eines Eisenbades vorgelegt werden. Der zur Reduktion in das Eisenbad eingebrachte Kohlenstoff führt dabei zu einer Aufkohlung. Ein Übermaß an Aufkohlung kann dadurch verhindert werden, daß Sauerstoff oder Luft eingeblasen und dadurch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid vergast wird. Dadurch läßt sich gleichzeitig die liquidus-Temperatur aufrechterhalten. Das auf diese Weise gebildete Kohlenmonoxid bewirkt die Reduktion oxidisch gelöster Schwermetalle wie Kupfer, Zinn, Nickel und Chrom. Dadurch kann das entstehende Kohlenmonoxid wenigstens teilweise energetisch verwertet werden, wobei sowohl von der apparativen Seite als auch vom Energieaufwand her ein mit Luftdüsen ausgestatteter bodenblasender OBM-Konverter dazu am besten geeignet ist.

Um bei besonders hohen Nichteisenmetallanteilen eine günstige Schlacken- und Eisenbadführung zu gewährleisten, wird die Reduktion in diesem Falle zweistufig durchgeführt. In der ersten Stufe wird ein Resteisenoxidgehalt von 2 bis 5% aufrechterhalten. Dadurch verbleiben Cr, V und Mn in der Schlacke und können nach Abtrennung des Eisenbades in einer zweiten Reduktion in angereicherter Form selektiv abgeschieden werden. Dabei wird die Schlacke unter Einsatz kohlenstoffarmer Reduktionsmittel wie z.B. Aluminium oder Eisensilizium zu Fe-Mn-, Fe-Cr- und Fe-V-Legierungen reduziert.

Zum Verhalten der einzelnen Schwermetalle läßt sich folgendes sagen: Die Chloride von Zink, Blei, Kadmium und Quecksilber verdampfen praktisch quantitativ. Auch die Chloride von Kupfer, Zinn und Nickel können durch die Zugabe saurer Müllverbrennungsrückstände bereits teilweise verdampfen. An gelösten Schwermetallen enthält die Schlacke neben den restlichen Cu- Sn- und Nickelanteilen noch Chrom, das praktisch quantitativ in der Schlacke verbleibt. Diese Schwermetalle können durch im Eisenbad gelöstes Kohlenmonoxid bzw. allenfalls durch die Zugabe von kohlenstofffreien Reduktionsmitteln wie Aluminium oder Eisensilizium in den Eisenregulus reduziert werden.

Ingesamt entsteht so ein Endprodukt, das einen extrem niedrigen Schwermetallgehalt aufweist und optimal als Mischzementkomponente bzw. synthetischer Hochofenzement eingesetzt werden kann. Das verbleibende Roheisen wird durch einen vergleichsweise hohen Kohlenstoffanteil charakterisiert. Es kann in flüssiger Form unmittelbar im Stahlwerk eingesetzt werden.

Die Resultate, die sich mit dem beschriebenen Verfahren erzielen lassen, werden anhand des untenstehenden Beispiels veranschaulicht:

Flüssige LD-Schlacke wurde dabei mit Müllverbrennungsschlacke im Verhältnis 70:30 gemischt. Die Analysen der beiden Schlacken ergaben folgende Zusammensetzungen:

Komponente	Anteil in Masse[%]
Stahl	20
SiO <sub>2</sub>	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
CaO	33
MgO	4
FeO	21
S	0,05
P	0,5
Cr	0,15

Tabelle 11: LD-Schlacken-Zusammensetzung

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	43
CaO	13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
MgO	1,5
Na <sub>2</sub> O	3,5
SO <sub>3</sub>	1
TiO <sub>2</sub>	1,5
Cu	0,4
Ni	0,04
Cr	0,15
Zn	0,35

Tabelle 12: Müllverbrennungsschlackenzusammensetzung

Die Reduktion wurde in einem OBM-Konverter mithilfe von Kohlenstoff, Kohlenmonoxid und Aluminium vorgenommen. Nach erfolgter Reduktion wurde eine synthetische Hochofenschlacke mit folgender Zusammensetzung

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	38
CaO	43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
MgO	5
Na <sub>2</sub> O	2

Tabelle 13: Zusammensetzung der synthetischen Hochofenschlacke

und Roheisen untenstehender Zusammensetzung gewonnen:

Komponente	Anteil in Masse[%]
C	3,5
Cu	0,5
Ni	0,1
Cr	0,6
P	1,0
Al	1,5

Tabelle 14: Roheisen-Zusammensetzung

Der Schwermetallgehalt der so gewonnenen Schlacke lag deutlich unter 100 ppm, was daraus geschlossen werden kann, daß Schwermetalle mithilfe einer Röntgen-Fluoreszenz-Analyse nicht mehr nachzuweisen waren. Die wassergranulierte Schlacke zeichnet sich durch einen Keilindex von über 100% aus und entspricht insgesamt einer hydraulisch äußerst hochwertigen Hochofenschlacke im Mischzement.

Das Roheisen wird durch einen relativ niedrigen Schwermetallgehalt und insbesondere einen geringen Kupfergehalt charakterisiert und kann im Stahlwerk weiterbehandelt werden.

#### 4.2.6 Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie [13]

Das Verfahren zielt darauf ab, Schlacken aus der Nichteisen-Metallurgie, vor allem primäre und sekundäre Ni- und Cu- Hüttenschlacken, in einer zweistufigen Reduktion zu synthetischen Puzzolanen umzuwandeln und die Nichteisenmetalle dabei anzureichern bzw. rückzugewinnen.

Für das Verfahren in Frage kommende Ni-, Cu- und Co-hältige Verhüttungsschlacken fallen besonders in der Nickelmetallurgie an. Es handelt sich dabei um

fayalitische Schlacken, die in der Regel ca. 1% Ni, 0,7% Cu sowie 0,25% Co enthalten. Die Basizität dieser sauren Schlacken liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 0,1 bis 0,4. Derartige Schlacken sind unter Kalkzugabe zwar grundsätzlich zur Erzeugung von synthetischer Hochofenschlacke geeignet, als hindernd erwies sich allerdings bisher der hohe Buntmetallgehalt.

Oxidische Schlacken mit hohem Buntmetallgehalt fallen allerdings nicht nur in der Nickelmetallurgie, sondern zum Beispiel auch bei der Müllverbrennung bzw. bei der Verbrennung von Autoshrederleichtfraktionen an.

Solche Schlacken sollen nun in einer ersten Reduktionsstufe in einem Cu oder Ni und eventuell Co enthaltenden Metallbad mit Spaltgas reduziert werden. Dem Spaltgas soll dabei 10 bis 40 Vol% Wasserdampf bzw. CO<sub>2</sub> beigemischt werden, um das Redoxpotential so einzustellen, daß die Reduktion der in der Schlacke enthaltenen Eisenoxide hintangehalten wird. In einer zweiten Stufe wird die verbleibende nun Cu- und Ni-freie Schlacke anschließend in einem Eisenbad mithilfe von Kohlenstoff zu einer eisen- und buntmetallfreien Schmelze weiterreduziert. Das Vorlegen eines Cu-, Ni- und Co enthaltenden Bades erlaubt es, auf das Einblasen von Kohlenstoff zu verzichten und dadurch die thermischen Probleme, die beim Einblasen von Kohlenstoff und Sauerstoff in Eisenbäder entstehen, zu umgehen.

Der Wasserstoff des Spaltgases löst sich zum größten Teil in der flüssigen Rohkupferschmelze und erhöht damit deren Reduktionspotential gegenüber einer schwermetallhaltigen Schlackenschmelze. Die Cu-, Ni-, Co-Legierung hat aufgrund ihres Reduktionspotentials für atomaren Wasserstoff eine Redoxpufferwirkung, wobei die Wärmeübertragung von Gas in die Schmelzphase wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Legierung begünstigt wird. Das Kohlenmonoxid hingegen kann durch das Schlackebad hindurchgeleitet und im Konvertergasraum nachverbrannt werden. Dadurch können die zur Reduktion der Schwermetalle benötigte Energie aufgebracht und die Wärmeverluste des Konverters ausgeglichen werden.

Das jeweilige Reduktionsgleichgewicht wird durch das Baur-Glässner-Diagramm veranschaulicht. Für die erste Reduktionsstufe erweist sich ein Einsatz von Spaltgas der Zusammensetzung 10 bis 75% CO bezogen auf CO und CO<sub>2</sub> bzw. 3 bis 55% H<sub>2</sub> bezogen auf H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> als günstig.

Sollen im Verfahren eisenreichere Schlacken als die diskutierten Ni- und Cu-Schlacken eingesetzt werden, empfiehlt es sich, bei Vorliegen von Magnetit bzw.

Eisenspinell die Ausgangsschlacke einer vorgeschalteten Reduktion zu unterziehen, in deren Verlauf Magnetit bzw. Spinell zu FeO umgesetzt und durch die Umsetzung des gebildeten FeO mit SiO<sub>2</sub> fayalitische Schlacken gebildet werden.

Ein einfaches Schema zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens zeigt Abbildung 12:

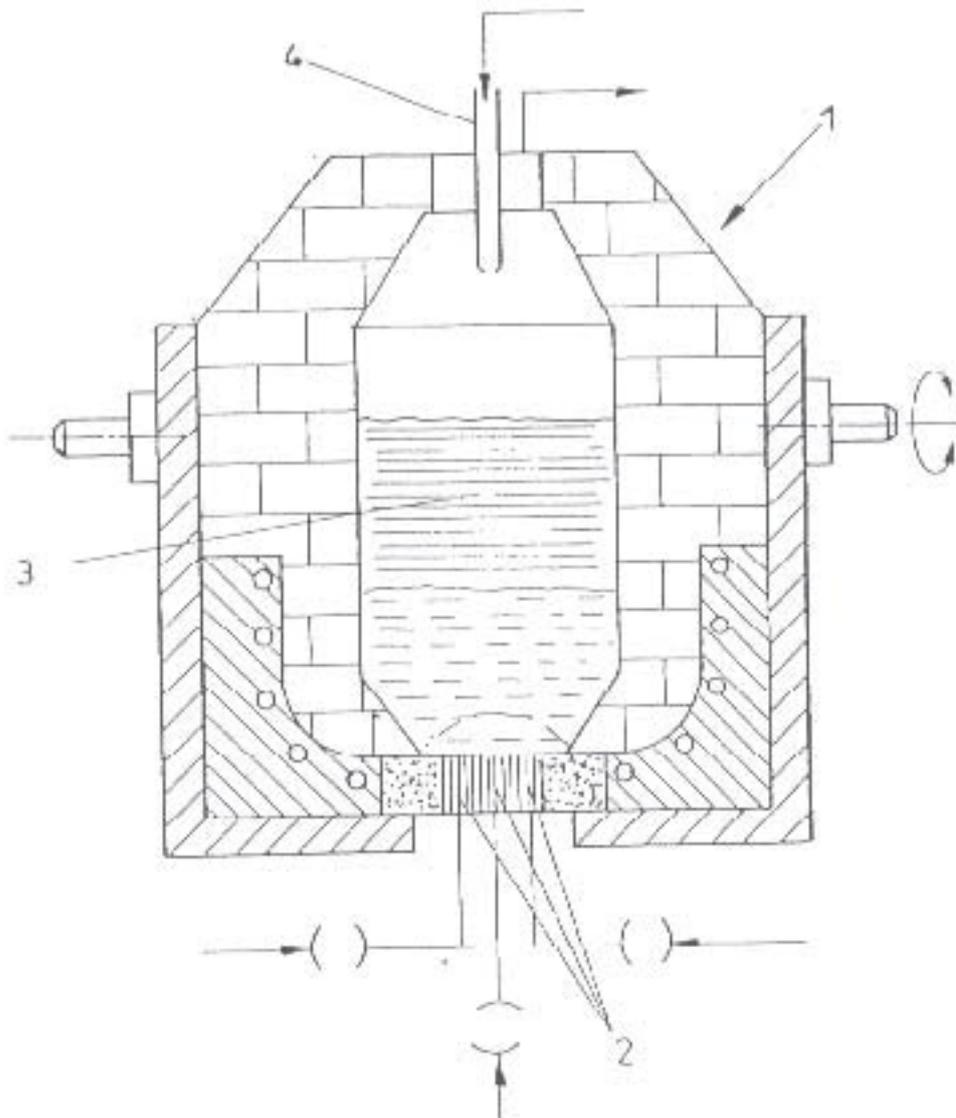


Abbildung 12: Schwenkconverter zur Reduktion von Buntmetallschlacken

Dem Schwenkconverter 1 werden ein Cu-, Ni- und gegebenenfalls Co enthaltendes Bad sowie die fayalitische Schlackenschmelze aufgegeben. Das Reduktionsmittel kann im Converter selbst oder in einem vorgeschalteten Gasreformer hergestellt werden. Über Bodendüsen 2 werden Wasserdampf, eventuell Sauerstoff und Erdgas zur Wassergasherstellung zudosiert. Das durch das Kupferbad geleitete Spaltgas

kann oberhalb der Schlackenschmelze 3 unter Aufblasen von Heißluft über eine Lanze 4 verbrannt werden, um die erforderliche Schmelz- bzw. Verlustwärme aufzubringen. Die Einstellung des Redoxpotentials erfolgt dabei so, daß jedenfalls Cu, Ni und Co, eventuell aber auch Zn und Pb bereits in der ersten Stufe reduziert werden. In der Schmelze verbleibt dabei eine buntmetallfreie, eisenoxidhaltige Schlacke, die anschließend entweder im selben Konverter oder in einem zweiten gleichartig aufgebauten behandelt werden kann, um so den Resteisengehalt bzw. eventuell auch den Restchromgehalt aus der Schmelze in das Metallbad zu reduzieren.

Im folgenden soll ein Beispiel angeführt werden. Schlacke aus der Nickelverhüttung folgender Zusammensetzung

Komponente	Anteil in Masse[%]
CaO	2,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52
SiO <sub>2</sub>	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
MgO	2
Cu	0,2
Ni	0,4
Co	0,2
Cr	0,5
S	1,5

Tabelle 15: Nickelschlacken-Zusammensetzung

wurde in einem zweistufigen Reduktionsverfahren zu nahezu metallfreier Schlacke untenstehender Zusammensetzung umgewandelt:

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
MgO	4
CaO	6,5
S	0,8

Tabelle 16: Produktzusammensetzung

Das erhaltene Puzzolan entspricht in seiner Zusammensetzung weitgehend natürlichen Puzzolanen, wie z.B. Santorin-Erde, Traß oder Puzzolanen aus den Abbauorten Bacoli und Segni.

#### 4.2.7 Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken zur Gewinnung von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken [14]

Bei herkömmlichen Hochofenprozessen und konventionellen Stahl- oder Roheisengewinnungsprozessen wird eine Minimierung der spezifischen Schlackenmengen angestrebt. Im Gegensatz dazu lassen sich beim vorliegenden Verfahren auch einige bisher nur schwer verwertbare Eisenträger einsetzen, so z.B. Feinerze, die bisher kaum wirtschaftlich aufgearbeitet werden konnten. Auch Stäube aus der Stahlherstellung, die relativ hohe Schwermetallgehalte aufweisen, lassen sich verwerten. Außerdem erlaubt das Verfahren den Einsatz von Walzwerkzundern, bei den bei konventionellen Verfahren Probleme durch das Anhaften von Ölen auftraten. Schließlich lassen sich auch aluminium(oxid)-haltige Schleifstäube sowie getrocknete Rotschlämme, wie sie bei der Bauxitgewinnung nach dem Bayer-Verfahren anfallen, im Rahmen des Verfahrens verwerten.

Besonders für Elektrostahlwerke, die über keine Roheisen- bzw. Hochofentechnologie verfügen und Roheisen in der Regel relativ teuer zukaufen müssen, wenn höherwertige Produkte hergestellt werden sollen, ist das Verfahren von Interesse. Außerdem kann so durch Verdünnung der Kupfer- und Zinngehalt, der durch Schrottstähle in den Elektroöfen eingeschleppt wird, verringert werden.

In diesem Verfahren soll die Wärmeausbeute und damit der thermische Wirkungsgrad gegenüber herkömmlichen Verfahren deutlich erhöht werden. Dazu soll im Vergleich zu konventionellen Verfahren das Verhältnis von Schlacke zu Eisenbad wesentlich höher, nämlich idealerweise 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, gewählt werden. Zusätzlich werden den Schlacken  $\text{SiO}_2$ -Träger, also z.B. Gießereisande, Hüttensande oder Feinerze zugesetzt, um die Basizität bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten zwischen 10 und 25% auf Werte zwischen 1,0 und 1,8 einzustellen. Dazu wird Heißwind aufgeblasen und Kohle gegebenenfalls mit Inertgas wie Stickstoff oder eventuell Sauerstoff oder Heißluft durch das Eisenbad hindurchgeblasen. Um die Gefahr des Durchblasens zu vermeiden, entspricht die Schmelzbadhöhe dem 30 bis 60fachen der Unterbaddüsendurchmesser. Auf diese Weise wird gleichzeitig eine entsprechende Durchwirbelung um die Ausbildung einer Schlacke-Eisenbadsuspension begünstigt, wodurch der Wärmeübergang in der flüssigen Phase verbessert wird. Eine hohe Wärmeübertragung wird dadurch erreicht, daß im Vergleich zu anderen Verfahren deutlich erhöhte spezifische Schlackenmengen

eingesetzt werden. Dadurch kann die Schlacke, die gegenüber Eisen eine 1,5 bis 2fache Wärmekapazität besitzt, die Funktion eines Wärmeübertragungsmediums vom Gasraum auf das Schlackeneisengemisch übernehmen.

Mit dem Verfahren lassen sich umweltkompatible Schlacken herstellen, die sich durch ein  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis von 1,3 bis 1,6 bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 10 bis 20% und einem Glasgehalt von über 93% auszeichnen. Diese können in Form von Mischzement oder auch als klinkerfreier Sulfathüttenzement eingesetzt werden.

Das mithilfe des Verfahrens gewonnene Roheisen entspricht in der Zusammensetzung konventionellen Hochofenroheisen. Eine Ausnahme bilden die tendenziell etwas niedrigeren Siliziumgehalte.

Eine für die Durchführung des patentierten Verfahrens bevorzugte Einrichtung zeigt  
Abbildung 13:

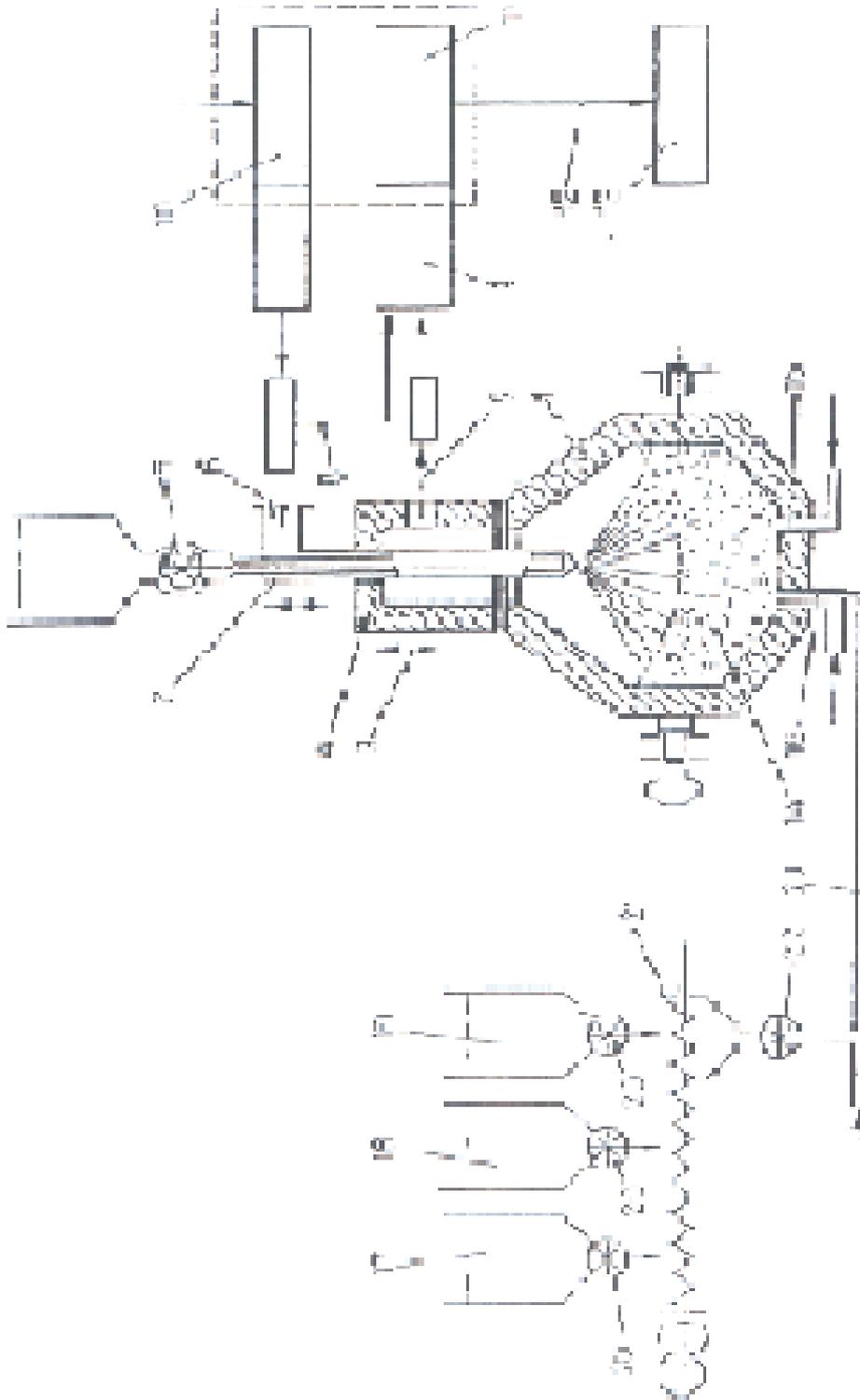


Abbildung 13: Verfahrensschema

Die Ziffer 1 bezeichnet einen kippbaren Konverter. Die geeignete Lanzenposition der Heißwindlanze 2 wird dadurch sichergestellt, daß sie in vertikaler Richtung einen Stellring 4 durchsetzt. Über eine Zellradschleuse 5 wird relativ kostengünstige thermische Kohle in die Heißwindlanze aufgegeben, wobei der Heißwind an den Anschluß 6 der Lanze angeschlossen ist. Um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu erhöhen, kann über Leitung 7 Abgas abgezogen und mit abgezweigtem Heißwind, der über Leitung 8 mit dem Abgas in eine Brennkammer geleitet wird, einer Nachverbrennung zugeführt werden. Die solcherart gewonnene Energie dient der weiteren Erhitzung des Heißwinds. Mit 10 ist ein konventioneller wechselseitig zum Einsatz kommender Wärmetauscher bezeichnet.

Das aus der Brennkammer abgezogene Gas wird mit Kaltluft für die Heißwinderzeugung abgekühlt und bei Temperaturen von unter 200°C über eine Leitung 12 einer konventionellen Gasaufbereitung zugeführt, die in der Abbildung mit 13 bezeichnet ist.

Im Konverter wird eine Schlacke-Eisenbad-Suspension vorgelegt. Über Bodendüsen 15 werden metallurgische Kohle und Stickstoff und über eventuell mit Schutzgas ummantelte Sauerstoff-Bodendüsen 16 Additive zugeführt. Diese Additive setzen sich aus  $\text{SiO}_2$ -Trägern 17,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern 18 und Feinerz 19 zusammen. Sie können über Zellradschleusen 20 in einen Streckenförderer 21 und von dort über eine weitere Zellradschleuse in einen Drucksauerstoffstrom eingespeist werden und über Speiseleitung 23 in den Konverter gelangen. Wenn die  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und FeO-Träger nicht ohne weiteres pneumatisch gefördert werden können, können sie auch über Zellradschleuse 5 aufgegeben werden.

Oberhalb der Schlacken-Eisenbadsuspension 14 wird durch Aufblasen des Heißwinds im Heißwindstrahl eine inverse Flamme erzeugt.

Abbildung 14 zeigt ein abgewandeltes Verfahrensschema zur Aufgabe saurer Zuschläge zur Basizitätsabsenkung:

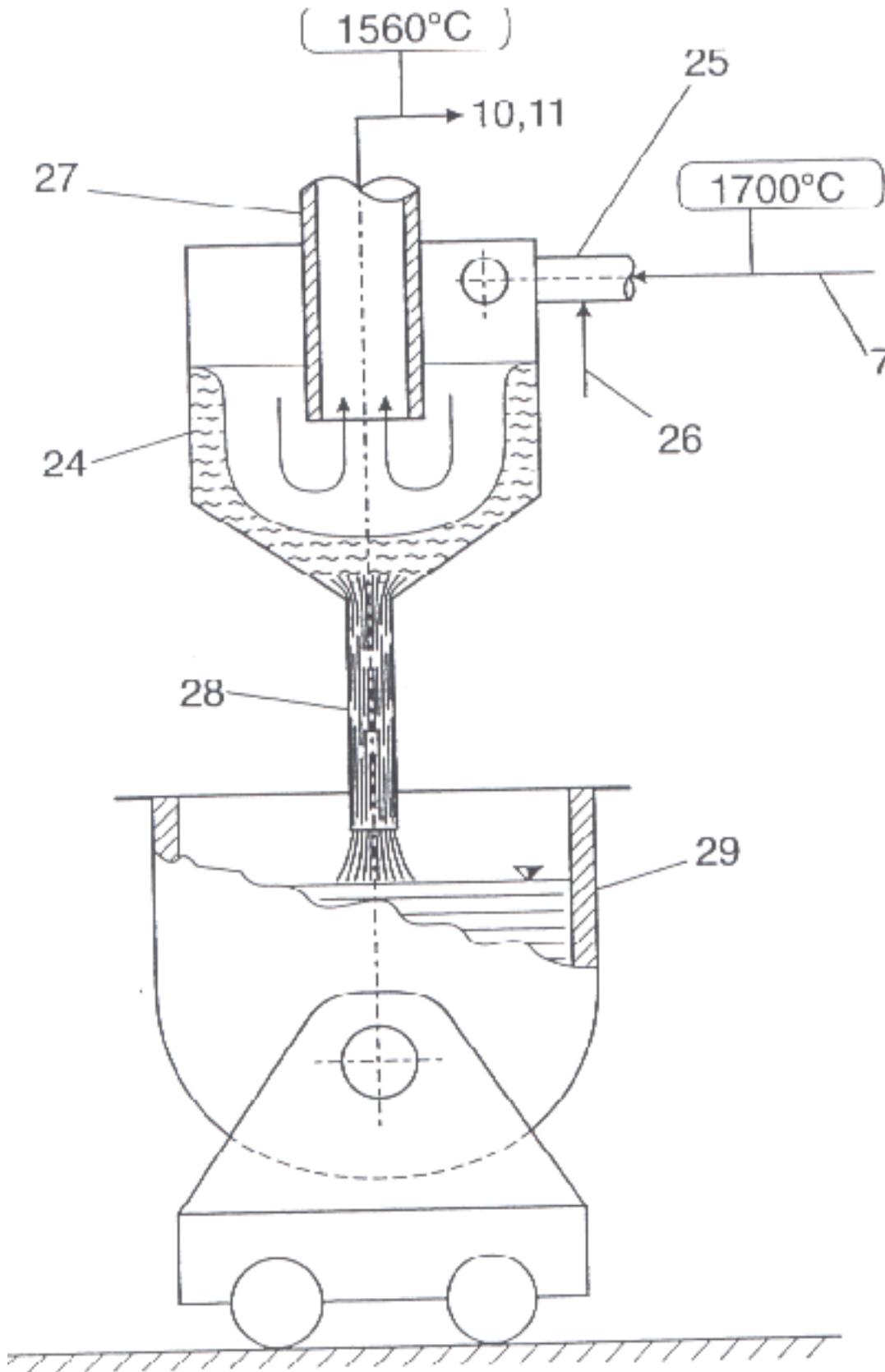


Abbildung 14: Abgewandeltes Verfahrensschema zur  $\text{SiO}_2$ -Aufgabe

Dem Schmelzzyklon 24 werden über eine Leitung 25 , die an die Leitung 7 in Abbildung 1 anschließt, die heißen Konverterabgase zugeführt. Diese heißen Abgase werden dabei im wesentlichen tangential in den Schmelzzyklon eingebracht, während Sande und/oder Feinerze bzw. gegebenenfalls Bauxit koaxial in den Schmelzzyklon eingeblasen werden. Sauerstoff kann durch Leitung 26 eingeblasen werden, um die verbleibenden brennbaren Bestandteile der Konverterabgase zu verbrennen und so ihre chemische Wärme zu nutzen.

Im Schmelzzyklon werden die SiO<sub>2</sub>-Träger erwärmt. Handelt es sich dabei um Feinerze oder Eisenoxidträger mit Hütten- oder Gießereisanden, kommt es zur Ausbildung einer Schmelze.

Über eine axiale Leitung 27 wird das heiße Konverterabgas aus den Schmelzzyklon abgezogen. Da es im Konverter entstaubt wurde, kann es ohne vorhergehende Reinigung einem Wärmetauscher zugeführt werden.

Die im Schmelzzyklon gebildete Schmelze wird über ein Rohr 28, das z.B. als barometrisches Tauchrohr ausgeführt sein kann, in eine Schlackenpfanne ausgetragen. In dieser befindet sich flüssige Stahlwerksschlacke. Bei der Umsetzung der sauren Schmelze mit der basischen Schlacke wird zusätzliche Neutralisationswärme frei. Gleichzeitig kommt es zu einer Schmelzpunkterniedrigung, sodaß eine dünnflüssige Schlacke gebildet wird, die damit leicht in den nachfolgenden Konverter aufgegeben werden kann.

An einem Ausführungsbeispiel werden die erreichbaren Schlacke- bzw. Roheisen-Zusammensetzungen erläutert. Eingesetzt wurden eine Stahlschlacke und ein Schwacherz, deren Analysen die untenstehenden Zusammensetzungen ergaben:

Komponente	Anteil in Masse[%]
Fe	8
FeO	17,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2
SiO <sub>2</sub>	14,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,3
TiO <sub>2</sub>	1
CaO	44,3
Na <sub>2</sub> O	0,1
K <sub>2</sub> O	0,03
MgO	3,5

Tabelle 17: Zusammensetzung der Ausgangs-Stahlschlacke

Komponente	Anteil in Masse[%]
SO <sub>3</sub>	0,05
H <sub>2</sub> O	3,3
SiO <sub>2</sub>	5,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,8
MnO	0,1
CaO	0,2
MgO	0,1

Tabelle 18: Zusammensetzung des Ausgangs-Schwacherzes

Als Produkt wurde eine Schlacke untenstehender Zusammensetzung gewonnen, wobei das zunächst flüssige Produkt granuliert und gemahlen wurde:

Komponente	Anteil [%]
FeO	0,6
MnO	0,01
SiO <sub>2</sub>	33,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,9
TiO <sub>2</sub>	1,0
CaO	43,3
Na <sub>2</sub> O	0,1
K <sub>2</sub> O	0,04
MgO	3,1
SO <sub>2</sub>	0,4

Tabelle 19: Produktschlacken-Zusammensetzung

#### 4.2.8 Verfahren zum Aufbereiten von Müll oder Müllfraktionen, insbesondere Autoshredderleichtfraktion [15]

Mit dem patentierten Verfahren sollen Müll bzw. Müllfraktionen wie Haushaltsmüll oder Autoshredderleichtfraktionen einer Pyrolyse, Vergasung oder Verbrennung unterzogen werden.

Herkömmliche Verfahren zielen darauf ab, eine möglichst vollständige Verschlackung unter möglichst weitgehender Oxidation der brennbaren Bestandteile zu erreichen. Bei solchen vollständig oxidierten Rückständen, insbesondere wenn sie hohe Schwermetallbelastungen und hier besonders hohe Chrombelastungen aufweisen, kann es aufgrund ihrer Aggressivität zu Problemen kommen. Außerdem hat es sich gezeigt, daß eine Abtrennung von Chrom bei herkömmlicher

Verfahrensführung erst am Ende des Verfahrens und auch dann nicht immer quantitativ möglich ist.

Beim vorliegenden Verfahren sollen unerwünschte Metalle besser abgetrennt und damit reinere Produkte geschaffen werden. Als Produkte werden synthetische Hochofenschlacke sowie marktgängige Metallverbindungen bzw. -legierungen gewonnen.

Dabei werden Pyrolyse-, Vergasungs- oder Verbrennungsrückstände zunächst unter reduzierenden Bedingungen erhitzt. Anschließend werden die reduzierten metallischen Bestandteile einer stufenweisen Oxidation unterzogen. Dabei wird in einer ersten Stufe jene Sauerstoffmenge zur Verfügung gestellt, die eine quantitative Umsetzung von Chrom zu Chromeisenstein sicherstellt. Bereits durch das Einschmelzen unter reduzierenden Bedingungen wurde eine Schlacke geschaffen, die im Vergleich zu vollständig oxidierten Schlacken deutlich geringere Schwermetalloxidgehalte aufweist. Schwermetallchloride verflüchtigen sich während der reduzierenden Erhitzung im Schachtofen und können in Form von Filterstäuben gewonnen werden, die in der Folge nach einer basischen Wäsche dem Oxidationskonverter zugeführt werden. Die entstehenden Schwermetalloxide werden dabei reduziert. Zink, Blei, Kadmium und Quecksilber können anschließend aus der Dampfphase wiedergewonnen werden. Kupfer, Nickel, Zinn und Antimon gehen bei dieser Verfahrensweise im Metallbad in Lösung. Chrom wird jedoch bereits in der ersten oxidativen Stufe quantitativ abgeschieden, wodurch die Gefahr einer vorzeitigen Zerstörung der Konverterauskleidung eliminiert wird und ein Zwischenprodukt gewonnen werden kann, das zur Chromrückgewinnung einsetzbar ist. Dabei wird der bei der Oxidation entstehende aufschwimmende Spinell abgezogen und entweder zu einer Ferro-Chrom-Carburé-Legierung reduziert oder zu Chromoxid oxidiert, wobei letzteres zu Hochleistungsschleifmitteln, Farbpigmenten etc. weiterverarbeitet werden kann.

Nach dem Abziehen der Chrom-Spinellfraktion wird auf die Metalloberfläche Kalk bzw. Kalkstein aufgebracht. Kalkstein dient dabei sowohl als Kühlmittel als auch zur Erhöhung des Oxidationspotentials, das die Bildung einer Calcium-Ferrit-Schlacke bewirkt. Außerdem lassen sich durch einen Kalkzusatz Schwermetall-Schwefelverbindungen, insbesondere  $\text{Cu}_2\text{S}$ , bereits bei der reduzierenden Schlacke zersetzen. Dabei kommt es zur Bildung von  $\text{CaS}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wobei letzteres in der

Folge mit CO reduziert werden kann. Kupfer sammelt sich schließlich in der Rast, während das CaS verschlackt.

Bei der Aufschmelzung unter reduzierenden Bedingungen kommt es zur Reduktion von Eisenoxiden und dadurch zur Bildung von Eisenschwamm.

Nach der Abtrennung des Chroms und der Calcium-Ferrit-Schlacke wird das verbleibende Metallbad so weit raffiniert, daß der Eisengehalt auf weniger als 80%, besser noch auf 40 - 60% eingestellt wird. Aus einem derartigen Metallbad können reine Metalle rückgewonnen oder wertvolle Buntmetallegierungen hergestellt werden. Die im reduzierenden Schmelzvorgang gebildete Schlacke ist von Schwermetallen und Chrom weitgehend frei. Sie kann granuliert gemahlen und mit Zement vermischt werden. Außerdem können die aus dem Schachtofen abgezogenen brennbaren Gase als Reduktionsmittel in einem Direktreduktionsverfahren eingesetzt werden.

Im Oxidationskonverter spaltet sich das Metallbad bei bestimmten Temperaturen in zwei Phasen auf. Bei 1280 bis 1350°C kommt es zur Bildung einer schwereren Cu-Phase mit 4 bis 10% Fe, Sn, Ni und weniger als 5% Sb und einer leichteren Fe-Phase mit 5 bis 10% Cu und Restmengen an Sn, Ni, Sb und Cr. Eine getrennte Aufarbeitung mit anschließender Kupferrückgewinnung lohnt sich jedoch nur, wenn relativ hoch kupferhältige Rückstände verarbeitet wurden

## 5 Berechnungen

### 5.1 REDGRAN-Prozeßschema und Verfahrensbeschreibung

Im REDGRAN-Verfahren sollen Hochofenschlacken gemeinsam mit Stahlschlacken verwertet werden. Das erlaubt die Einstellung einer für die Verwertung als Hochofenzement günstigen Basizität durch die Wahl eines geeigneten Mischungsverhältnisses. Die eingesetzte Stahlschlacke enthält ungefähr 25% Eisenoxid in der Form von Wüstit, das im Zuge des Verfahrens als Eisenschmelze wiedergewonnen werden soll.

Wie der Name des Verfahrens REDGRAN (Reduction Granulation) vermuten läßt, ist es Ziel des Prozesses, die beiden Prozeßabläufe Eisenreduktion und Klinkermahlung in einem Schritt ablaufen zu lassen. Zu diesem Zwecke wird die Schlackenschmelze mithilfe eines Wasserdampfstrahles über einen Tundish in einen Reaktor zerstäubt und anschließend mit aus Methan und Wasserdampf gebildetem Spaltgas direktreduziert. Im Detail wird dabei so vorgegangen, daß die Schlackenschmelze zunächst auf etwa 1500°C aufgeheizt wird, wozu zur Erzielung größerer Wirtschaftlichkeit das aus dem Reaktor abgezogene Gas verwendet werden kann, das noch große Mengen an chemischer Wärme durch den hohen Anteil an oxidierbaren Bestandteilen enthält. Die Schlacke wird mit einem auf 800°C überhitzten Dampf (geplanter Druck: 2-10 bar) über einen Zerstäuber auf Partikel in der Größenordnung von 50 µm zerstäubt. Diese Partikelgröße und die damit verbundene große Oberfläche begünstigen einen raschen und quantitativen Ablauf der im Reaktor stattfindenden Gasreduktion (=indirekte Reduktion).

Das für die Reduktion benötigte Sauerstoffpotential bzw. das Verhältnis von CO/CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O wird aus dem Baur-Glässner-Diagramm ersichtlich.

Als Ausgangsstoff für die Reduktionsmittelbildung wird Methan in den Reaktor eingebracht, das sich in einer stark endothermen Reaktion mit dem zur Zerstäubung eingesetzten Wasserdampf zu Spaltgas umsetzt. Bei Temperaturen von etwa 1000 - 1200°C kommt es zur raschen und vollständigen Reduktion von Wüstit und dabei zur Ausbildung einer Eisen- und einer Schlackenphase. Erstere kann in der Stahlindustrie wiedereingesetzt werden, während letztere in der Analyse die Zusammensetzung eines hochwertigen amorphen Bindemittels aufweist.

Das noch große Mengen an unverbranntem CO und H<sub>2</sub> enthaltende Abgas wird aus dem Reaktor abgezogen und nach einer Quenche in einem Zyklon von

mitgerissenen Partikeln gereinigt, bevor es in einem Abhitzekeessel zur Deckung des Energiebedarfs für die Erzeugung des überhitzten Dampfs bzw. die Schlackeherstellung herangezogen werden kann. Bei größeren Zerstäubungswassermengen kann die Installation eines Blockheizkraftwerks sinnvoll sein.

Untenstehende Abbildung stellt ein einfaches Schema zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens dar:

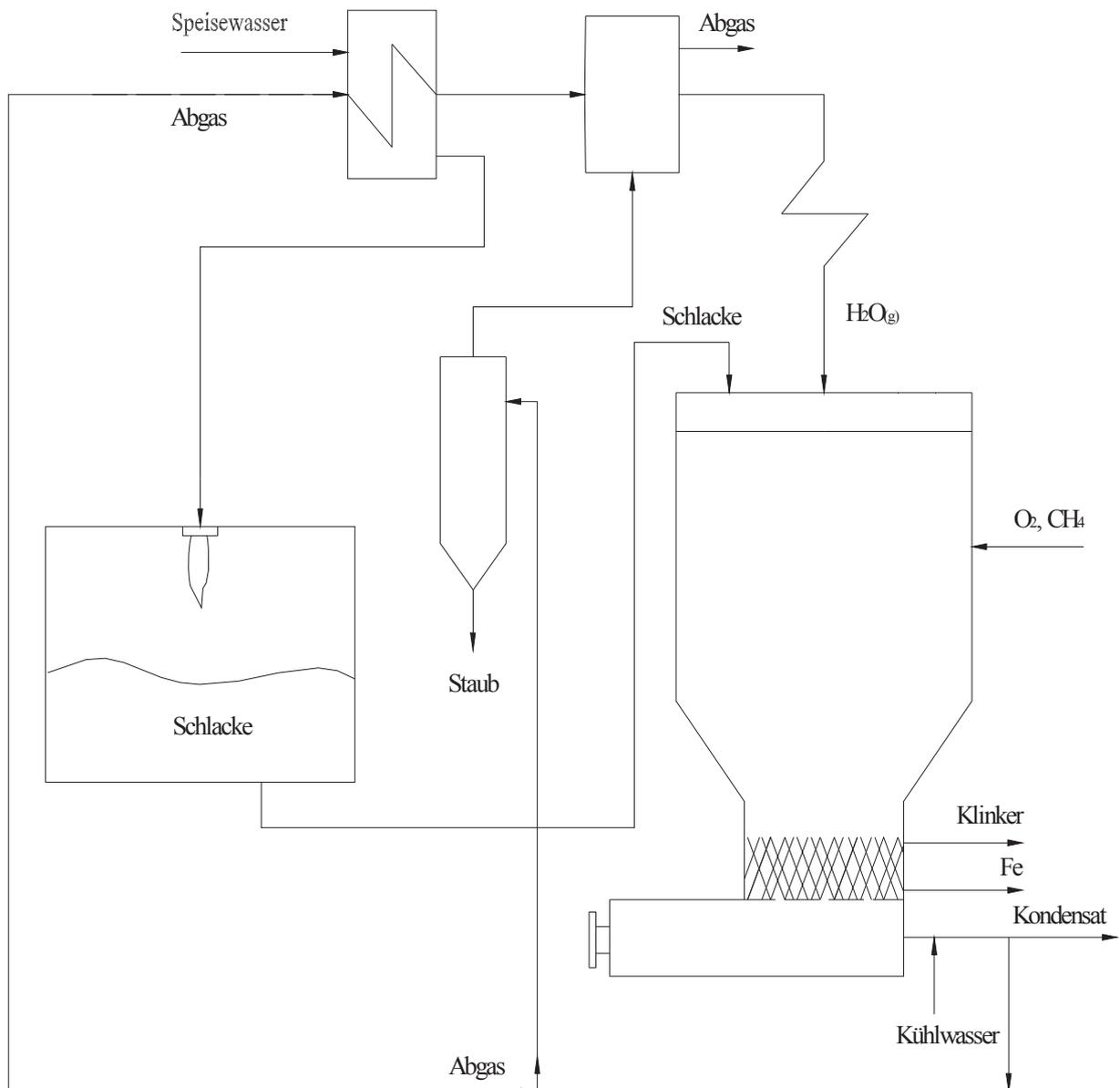


Abbildung 15: Verfahrensschema Redgran-Prozeß

## 5.2 Bestimmung der Zusammensetzung der Aufgabeschlacke

Im Prozeß sollen Mischungen von Stahlschlacken und Hochofenschlacken einer Verwertung zugeführt werden. Die Analyse der beiden Ausgangsschlacken ergibt folgende Zusammensetzung:

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
FeO	25
CaO	48
MgO	3
MnO	3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,5
S	0
Fe	0
TiO <sub>2</sub>	0
CaO/SiO <sub>2</sub>	3,2

Tabelle 20: Zusammensetzung der Stahlschlacke

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
FeO	0
CaO	37
MgO	12
MnO	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0
S	1,3
Fe	0,3
TiO <sub>2</sub>	1
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,97

Tabelle 21: Zusammensetzung der Hochofenschlacke

Die Stahlschlacke ist hier metalleisenfrei angegeben; sie kann jedoch bis zu 5% Stahltröpfchen enthalten.

Aus Tabelle 20 wird ersichtlich, daß die Analyse der Stahlschlacke mit Ausnahme des Ferrit- sowie des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Anteils der Zusammensetzung eines guten Klinkers entspricht. Durch Mischung mit Hochofenschlacke und Reduktion des Wüstits läßt sich jedoch eine hochwertige synthetische Hochofenschlacke erzielen. Das Mischungsverhältnis wird dabei durch die Basizität (das Verhältnis von CaO zu SiO<sub>2</sub>) bestimmt, die 1,6 nicht überschreiten soll. Wird eine solche Basizität von 1,6 als

Zielkriterium angenommen, ergibt sich für die Zusammensetzung der Mischschlacke, daß 28% Stahlschlacke und 72% Hochofenschlacke eingesetzt werden müssen. Die aus diesem Schlackengemisch nach Reduktion erhaltene Produktschlacke weist demnach folgende Zusammensetzung auf:

Komponente	Anteil in Masse[%]
SiO <sub>2</sub>	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,6
FeO	0
CaO	44,6
MgO	9,8
MnO	1,3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,7
S	0,9
Fe	0,2
TiO <sub>2</sub>	0,7
CaO/SiO <sub>2</sub>	1,6

Tabelle 22: Zusammensetzung der Produktschlacke

Aus obenstehender Tabelle wird ersichtlich, daß mithilfe des Verfahrens ein eisenfreies Bindemittel hoher Qualität gewonnen werden kann.

### 5.3 Schlackezerstäubung

Ein weiteres von TVT vorangetriebenes Projekt bedient sich einer Vorrichtung zur Zerstäubung von Schlacke:

Im Zuge des DGM-Projekts (Dampfgranuliermühle), das allerdings bereits konkretere Züge annimmt als das vorliegende Projekt, erging der Auftrag an den Forschungsbereich VI des Lehrstuhls für Strömungsmechanik der Universität Erlangen-Nürnberg, eine Parameterstudie zur Zerstäubung von Schlacke zu entwickeln.

Die Prämissen für das zu entwickelnde Verfahren waren dabei folgende:

- einfacher Zerstäuberaufbau (ohne bewegliche Teile)
- geringe Verstopfungsanfälligkeit
- Realisierbarkeit bei hohen Schlacketemperaturen
- Anwendbarkeit des Verfahrens bei Masseströmen bis ca. 5t/h (Ziel: 50 t/h)
- Anwendbarkeit des Verfahrens an einer Bodenöffnung des Schlackebehälters (Tundish)

Dabei wurde die Zerstäubung im Labormaßstab anhand von Modellfluiden möglichst ähnlicher Viskosität und Oberflächenspannung modelliert.

Bezüglich des erzielbaren Partikeldurchmessers und der Zerstäubung benötigten Wassermenge konnten dabei folgende Aussagen getroffen werden [16],[17]:

Die mithilfe eines Phasen-Doppler-Anemometers ermittelten Meßergebnisse zeigen, daß die erreichbare Partikelgröße in der Größenordnung von 50 µm liegt, wobei im Mittel im Sprayzentrum die kleinsten und am Rand des Sprays die größten Tropfen auftreten.

Der zur Zerstäubung benötigte Dampfmassenstrom hängt stark von der Spaltbreite zwischen Schlackepelz und Behälterboden sowie von allen weiteren geometrischen Abmessungen ab.

Leider ist die Entwicklung der zur Zerstäubung der Schlacken-Schmelze eingesetzten Sprühvorrichtung noch nicht abgeschlossen. Daher konnten im Zuge der vorliegenden Arbeit bedauerlicherweise nur theoretische Überlegungen angestellt werden.

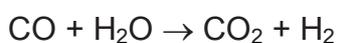
## **5.4 Prozeßberechnung**

### **5.4.1 Betrachtung der Massenströme**

Anhand von von TVT zur Verfügung gestellten Inputdaten sollen nun die einzelnen Prozeßschritte betrachtet werden. Laut Vorgabe sollen pro Stunde 15 t Schlackengemisch und 4 t Wasser eingesetzt werden. Die auf 1500°C vorgewärmte Schlacke wird mithilfe des auf 800°C überhitzten Hochdruckwasserdampfes durch den Sprühkopf in den Reaktorraum versprüht. Das zur Reduktionsgasbildung benötigte Methan wird dabei gemeinsam mit dem Wasserdampf aufgegeben [21]. Das Methan reagiert nun mit dem Wasserdampf nach folgender Reaktionsgleichung:



Es wird angenommen, daß die homogene Wassergasreaktion



das Gleichgewicht nur geringfügig beeinflusst, da sich das Gleichgewicht nur aus den verbleibenden Mengen einstellen kann, wenn eine Komponente im Überfluß vorliegt. Die Molmenge an eingesetztem Wasser beträgt

$$n = \frac{m}{M} = \frac{4 \cdot 10^6}{18} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

Sie entspricht laut Gleichung (19) der benötigten Methanmenge. Für das Volumen an Methan folgt daher:

$$V = 2,2 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} = 4928 \text{ m}^3$$

Für die Molmengen an Reduktionsmittel folgt aus den stöchiometrischen Koeffizienten:

$$n_{\text{CO}} = 2,2 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2} = 6,7 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

Welche Menge an Reduktionsmittel tatsächlich zur Reduktion zur Verfügung steht, folgt aus dem Baur-Glässner-Diagramm. Zu diesem Zweck wird das Baur-Glässner-Diagramm für Gasmischungen herangezogen, das die jeweiligen Graphen für CO bzw. H<sub>2</sub> in einem Diagramm darstellt. Ausgehend vom vorliegenden Verhältnis der beiden Gase zueinander, in diesem Fall CO : H<sub>2</sub> = 3:1, wird zwischen den korrespondierenden Ästen der beiden Diagramme interpoliert. Auf diese Weise erhält man ein Diagramm, das die Stabilitätsbereiche der jeweiligen Eisenoxide bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Verhältnisses von CO bzw. H<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>O darstellt. Das beschriebene Diagramm ist in nachstehender Abbildung dargestellt:

Abbildung 16: Baur-Glässner-Diagramm für Synthesegas

Im vorliegenden Fall soll die Reduktion des Ferrit zu Eisen bei 1200°C ablaufen. Die Endtemperatur nach der Reaktion soll 1000°C betragen. Für diese Bedingungen folgt aus dem Diagramm, daß die Reduktion ablaufen kann, solange der Anteil an CO bzw. H<sub>2</sub> an der Reduktionsgasmischung mindestens 61% beträgt. Mit anderen Worten bedeutet das, daß 39% des produzierten Synthesegases für die Reduktion zur Verfügung stehen; in Molmengen ausgedrückt sind das:

$$n_{red} = (1 + 3) \cdot 2,2 \cdot 10^5 \cdot 0,39 = 3,5 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

Zum Vergleich wird die im Schlackengemisch enthaltene Eisenoxidmenge betrachtet. Aus dem Inputstrom von 15 t folgt bei einem Stahlschlackengehalt an der

Gasmischung von 28% und einem Ferritgehalt der Stahlschlacke von 25% für die Molmenge an Eisenoxid:

$$n_{FeO} = 15 \cdot 10^6 \cdot 0,28 \cdot 0,25 \cdot \frac{1}{(55,845 + 16)} = 14615 \text{ mol}$$

Daraus wird ersichtlich, daß weitaus mehr Reduktionsmittel produziert wird als genutzt werden kann. Der Gasausnutzungsgrad veranschaulicht die schlechte Reduktionsgasausnutzung:

$$\eta = \frac{14615}{8,9 \cdot 10^5} \cdot 100\% = 1,6\%$$

Für einen wirtschaftlichen Prozeß werden Gasausnutzungsgrade zwischen 20 und 30% angestrebt. Abgesehen davon enthält das Prozeßabgas im vorliegenden Fall neben der thermischen Energie eine große Menge an latenter Wärme. Ein Teil davon kann zur Produktion des überhitzten Dampfes herangezogen werden.

Im folgenden sollen die Energieströme im Prozeß näher untersucht werden.

#### 5.4.2 Betrachtung der Energieströme

Zunächst müssen die Inputströme auf die geforderten Temperaturen aufgeheizt werden. Es wird davon ausgegangen, daß Schlacke mit einer Temperatur von 1400°C zur Verfügung steht. Die Schlackenmischung soll nun auf 1500°C aufgeheizt werden. Die spezifische Wärmekapazität der Schlackenmischung beträgt etwa 1,2 kJ/kg K. Der Wirkungsgrad des Wärmeübergangs wird mit 0,7 angenommen. Damit folgt für die benötigte Wärmemenge:

$$\Delta H_{Schlacke_{1400}}^{1500} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \cdot \frac{1}{\eta} = 15000 \cdot 1,2 \cdot 100 \cdot \frac{1}{0,7} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

Für die Erzeugung von 4 t überhitzten Dampfes mit 10 bar und 800°C erhalten wir aus Tabellen [18] folgende Werte: Für die genannten Zustandsgrößen finden wir eine Dampfenthalpie von 4154,1 kJ/kg, während die Enthalpie von Wasser bei Standardbedingungen 2443,16 kJ/kg beträgt. Aus der Differenz ergibt sich die Gesamtenergiemenge, die zur Dampferzeugung zur Verfügung gestellt werden muß.

$$\Delta H_{H_2O_{25}}^{800} = 4000 \cdot (4154,1 - 2443,16) = 6,8 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

Was die Realisierung des Überhitzungsvorganges betrifft, wäre eine Nutzung der im Prozeßabgas nach der Reinigung enthaltenen Restwärme zur Vorwärmung des Kesselspeisewassers denkbar.

Nun sollen die Enthalpien der Prozeßreaktionen betrachtet werden. Für die Bildung von Synthesegas beträgt die Enthalpie bei 1200°C:



Aus obenstehender Gleichung wird ersichtlich, daß die Reduktionsmittelbildung stark endotherm ist und dafür große Wärmemengen aufgewendet werden müssen. Die benötigte Wärmemenge beträgt für eine Inputwassermenge von 4 t/h demnach:

$$\Delta H_{\text{Red}} = 2,2 \cdot 10^5 \cdot 229,049 = 5,1 \cdot 10^4 \text{ MJ}$$

Ein Teil dieser Energie kann aus der thermischen Energie der Schlacke bereitgestellt werden, wenn man eine Abkühlung von 1500°C auf die gewünschte Reaktionstemperatur von 1200°C zuläßt. Letztere liegt dabei bereits im erstarrten Zustand vor; es ist daher die beim Erstarren freiwerdende Energie (hier mit 250 kJ/kg Schlacke angenommen) mitzuberücksichtigen:

$$\Delta H_{\text{Schlacke}_{1200}}^{1500} = 15000 \cdot 1,2 \cdot 300 + 15000 \cdot 250 = 9,1 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

Der Differenzbetrag von  $4,2 \cdot 10^4$  MJ muß durch Verbrennung von zusätzlich eingebrachtem Methan mit Sauerstoff nach folgender Reaktion



aufgebracht werden. Für die Mengen an Methan bzw. Sauerstoff, die zur Deckung der Wärmebilanz in den Reaktor eingebracht werden müssen, folgt daher:

$$n_{\text{CH}_4, \text{zus}} = \frac{4,2 \cdot 10^7}{808,241} = 51655 \text{ mol} \text{ bzw.}$$

$$n_{\text{O}_2} = 103310 \text{ mol}$$

Diesen Molmengen entsprechen 1157 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> bzw. die doppelte Menge an O<sub>2</sub>. Wenn diese bei Standardbedingungen eingebracht werden, muß allerdings noch die zum Aufheizen der beiden Gase auf die Reaktorraumtemperatur aufzuwendende Energie berücksichtigt werden, wodurch sich die zusätzliche Methanmenge weiter erhöht.

### 5.5 Berechnung der benötigten Wassermenge laut Reduktionsstöchiometrie

Der Gasausnutzungsgrad und damit letztendlich auch die Rentabilität des Prozesses scheint von der zugeführten Wassermenge bestimmt zu werden. Die Problematik liegt dabei in der doppelten Funktion des Wassers, das einerseits als Ausgangsstoff für die Reduktionsmittelbildung dient, andererseits als Zerstäubungsmedium Schlackepartikel in einer Größenordnung von 50 µm erzeugen soll. Diese beiden Funktionen sind leider gegenläufig, d.h. eine verminderte Wassermenge verbessert den Gasausnutzungsgrad, während die Qualität der Schlackezerstäubung sinkt bzw. umgekehrt.

Im folgenden sollen die sich aus der Stöchiometrie ergebenden Wassermengen ermittelt werden. In Anbetracht der oben angestellten Überlegungen dienen diese Berechnungen hauptsächlich der Information, sind also eher theoretischer Natur, da sich die Schlackezerstäubung - zumindest einstweilen – mit den errechneten Wassermengen nicht zufriedenstellend bewerkstelligen läßt. Im übrigen sollen die ermittelten Werte mit einem Sicherheitsfaktor von 30% beaufschlagt werden, da sich rein reaktionstechnisch keine vollständige Ausnutzung der eingesetzten Mengenströme erreichen läßt.

Den Ausgangspunkt für die Überlegungen bildet die zu reduzierende in der Schlacke enthaltene Eisenoxidmenge, die im vorgehenden Kapitel mit 14615 mol bestimmt wurde. Laut Gleichung ( 2 )



ist die erforderliche Molmenge an Reduktionsmittel ident mit der Menge an Eisenoxid:

$$n_{\text{FeO}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2}$$

Für die Reduktionsmittelmenge ergibt sich daraus nach Zuschlag von 30%:

$$n_{CO+H_2} = 18900 \text{ mol}$$

Pro Mol umgesetztem  $CH_4$  bzw.  $H_2O$  werden 4 Mole Reduktionsmittel gebildet. Die benötigte Menge an Edukten folgt daher nach Division durch 4:

$$n_{CH_4} = n_{H_2O} = 4750 \text{ mol}$$

Laut Baur-Glässner-Diagramm für ein Reduktionsmittelgemisch aus  $H_2$  und  $CO$  im Verhältnis 3:1 läuft die Reduktion von Ferrit bei  $1000^\circ C$  bis zu einem  $CO$ - bzw.  $H_2$ -Anteil von 61% ab.

Daraus folgt, daß nur 39% des gebildeten Reduktionsmittels tatsächlich umgesetzt werden. Die ursprünglich gebildete Menge ergibt sich daraus zu:

$$n_{ges} = \frac{4750}{0,39} = 12179 \text{ mol}$$

Das entspricht einer theoretischen Einsatzmenge von 219 kg Wasser bzw.  $273 \text{ m}^3$   $CH_4$  bezogen auf 15 t Schlackeninput.

Für die Energiebilanz folgt mit Gleichung ( 1 ):



$$\Delta H_{ges} = 12179 \cdot 229,049 = 2,790 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

Durch die Abkühlung der Schlacke von  $1500^\circ C$  auf  $1200^\circ C$  steht folgende Energie zur Verfügung:

$$\Delta H_{1200^\circ C}^{1500^\circ C} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 15 \cdot 10^3 \cdot 1,2 \cdot 300 + 15 \cdot 10^3 \cdot 250 = 9,1 \cdot 10^3 \text{ MJ}$$

Daraus folgt, daß man mit der durch die Abkühlung der Schlacke von 1500 auf die Reaktionstemperatur von  $1200^\circ C$  freiwerdenden Energie das Auslangen findet und eine teure Methanzusatzfeuerung daher unterbleiben kann.

## 5.6 Berechnung mit zur Zerstäubung benötigter Wassermenge

Von der technischen Seite der Schlackezerstäubung hingegen scheint selbst die von TVT angegebene Wassermenge als zu gering angenommen. Als realistischer erscheint laut [21] der Versuch, das Methan zur besseren Zerstäubungswirkung gemeinsam mit dem Wasserdampf einzubringen, wobei das Verhältnis von Zerstäubungsmedium (also Wasser plus Methan) zu Schlacke 1:1 betragen soll. Die Berechnung geht daher von folgender Voraussetzung aus:

$$\dot{m}_{(CH_4+H_2O)} : \dot{m}_{Schlacke} = 1:1$$

Die Schlackenmenge pro Stunde wird von TVT mit 15 t/h vorgegeben. Damit ergibt sich für die Inputmassenströme:

$$\dot{m}_{(CH_4+H_2O)} = 15t/h$$

und für die eingesetzten Molmengen:

$$\begin{aligned}n_{CH_4} &= n_{H_2O} = n \\n \cdot (12 \cdot 10^{-6} + 18 \cdot 10^{-6}) &= 15t \\n &= \frac{15}{30} \cdot 10^6 = 5 \cdot 10^5 \text{ mol}\end{aligned}$$

Für die Molmengen an gebildetem Reduktionsmittel folgt nach Gleichung ( 1 )



$$n_{CO} = 5 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

$$n_{H_2} = 1,5 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

Die gesamte Reduktionsmittelmenge ergibt sich zu

$$n_{Red} = 2 \cdot 10^6 \text{ mol}$$

Die Molmenge an FeO berechnet sich aus der Einsatzmenge und dem Prozentsatz an Hochofenschlacke an der Gesamtschlacke bzw. dem Eisenoxidanteil an der Hochofenschlacke zu

$$n_{FeO} = \frac{15 \cdot 10^6 \cdot 0,28 \cdot 0,25}{55,845 + 16} = 14615 \text{ mol}$$

Die Reaktionsenthalpie pro Mol für die Bildung des Reduktionsmittels beträgt

$$\Delta H_{1200} = 229,049 \text{ kJ/mol}$$

Der Energiebedarf errechnet sich daher zu

$$\Delta H_{ges} = 229,049 \cdot 5 \cdot 10^5 = 1,145 \cdot 10^8 \text{ kJ}$$

Durch die Abkühlung der Schlacke von 1500 auf 1200°C steht folgender Betrag zur Verfügung:

$$\Delta H_{1200}^{1500} = 9,1 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Um den Differenzbetrag zu decken, muß zusätzliches Erdgas nach folgender Reaktionsgleichung verbrannt werden:



Die benötigte Erdgasmenge ergibt sich zu

$$n_{CH_4} = \frac{1,145 \cdot 10^8 - 9,1 \cdot 10^6}{808,241} = 130345 \text{ mol} = 2920 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{h}$$

Für die Sauerstoffmenge folgt daraus

$$n_{O_2} = 2 \cdot n_{CH_4} = 260690 \text{ mol} = 8342 \text{ kg O}_2 / \text{h}$$

Wieder bleibt hier die zum Aufheizen der Inputströme auf Reaktionstemperatur benötigte Energie unberücksichtigt.

Laut Baur-Glässner-Diagramm für das vorliegende Reduktionsmittelgemisch werden nur 39% des Reduktionsmittels umgesetzt. Die theoretisch zur Verfügung stehende Reduktionsmittelmenge beträgt daher

$$n_{theoret} = 2 \cdot 10^6 \cdot 0,39 = 780000 \text{ mol}$$

Davon wird jedoch nur folgender Anteil umgesetzt:

$$Ausnutzung = \frac{n_{FeO}}{n_{theoret}} \cdot 100\% = \frac{14615}{780000} \cdot 100\% = 1,9\%$$

Eine Optimierung der Schlackenzerstäubung ist demnach für die Durchführung des Prozesses mit "vernünftigen" Gasausnutzungsgraden unerlässlich.

## 5.7 Erzeugte Gasmengen und Gasausnutzungsgrade

Es wurden nun bereits einige Prozeßszenarien mit unterschiedlichen Wasserinputmengen betrachtet. Im vorliegenden Kapitel sollen zur besseren Veranschaulichung die Gesamtgasmengen sowie die Gasausnutzungsgrade berechnet werden. Diese werden anschließend in einem Diagramm über der Wassermenge pro eingesetzte Schlackentonne aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf soll ersichtlich werden, in welchem Maße mit steigender Wasserinputmenge der Gasausnutzungsgrad abfällt.

Des weiteren soll aus dem Diagramm die theoretischen Wasserinputmengen für einen rentablen Betriebsbereich ermittelt werden. Dabei wird vorgegeben, daß die Gasausnutzungsgrade zwischen 20 und 30% liegen sollen, um einen wirtschaftlichen Prozeßablauf zu gewährleisten.

Zunächst sollen diese Daten für die im Kapitel 5.5 ermittelte (um 30% vermehrte) stöchiometrische Wassermenge berechnet werden:

- Stöchiometrische Wassermengen





Die Einsatzmengen an  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  werden aus Kapitel 5.5 übernommen. Nach Gleichung ( 1 ) folgt für die Gasmenge nach Zuschlag von 30%:

$$n_{\text{CH}_4} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 12179\text{mol} \hat{=} 0,015\text{tH}_2\text{O} / \text{tSchlacke}$$

$$n_{\text{CO}+\text{H}_2} = 4 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} = 48716\text{mol} \hat{=} 1091\text{m}^3$$

Durch Ablauf von Gleichung ( 2 ) bleibt die Gasmenge unverändert.

Mit der Molmenge an FeO in der Schlacke folgt für den Gasausnutzungsgrad:

$$n_{\text{FeO}} = n_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}} = 14615\text{mol}$$

$$\eta = \frac{14615}{48716} = 30,0\%$$

- Für eine Wassermenge von 0,05 t  $\text{H}_2\text{O}/\text{t}$  Schlacke folgt für die Gasmenge bzw. den Gasausnutzungsgrad analog:

$$0,05\text{tH}_2\text{O} / \text{tSchlacke} \hat{=} 41667\text{molH}_2\text{O}$$

Aus Gleichung (1) folgt für die Reduktionsmittelmenge:

$$n_{\text{red}} = 4 \cdot 41667\text{mol} = 166668\text{mol}$$

Die zum Umsatz aufzuwendende Energie beläuft sich auf

$$\Delta H_{\text{ges}} = 229,049 \cdot 41667 = 9543785\text{kJ}$$

Durch die Abkühlung der Schlacke auf  $1200^\circ\text{C}$  wird folgende Energiemenge abgedeckt:

$$\Delta H_{1200}^{1500} = 9,1 \cdot 10^6 \text{kJ}$$

Der Differenzbetrag wird durch Verbrennung von Methan mit Sauerstoff nach folgender Reaktion aufgebracht:



Die zu verbrennende Methanmenge beträgt

$$n_{\text{CH}_4\text{zus}} = \frac{9,5 \cdot 10^6 - 9,1 \cdot 10^6}{808,241} = 495 \text{ mol}$$

Da nach Gleichung (3) pro umgesetztem Mol CH<sub>4</sub> 3 Mole Gas gebildet werden, ergibt sich die Gesamtgasmenge zu

$$n_{\text{ges}} = 166668 + 3 \cdot 495 = 168153 \text{ mol} \hat{=} 3767 \text{ m}^3$$

Analog zum obigen Fall folgt daher für den Gasausnutzungsgrad

$$\eta_g = 8,7\%$$

- Bei einem Einsatz von 0,1 t H<sub>2</sub>O / t Schlacke folgt für Gesamtgasmenge bzw. Gasausnutzungsgrad:

$$n_{\text{ges}} = 333333 \text{ mol} \hat{=} 8297 \text{ m}^3$$

$$\eta_g = 3,9\%$$

- Für das von TVT vorgegebene Wasserschlackenverhältnis von 4:15, was einer Wassermenge von 0,27 t H<sub>2</sub>O / t Schlacke entspricht, erhält man folgende Werte:

$$n_{\text{ges}} = 1,0 \cdot 10^6 \text{ mol} \hat{=} 23407 \text{ m}^3$$

$$\eta_g = 1,5\%$$

- Gasmenge und Gasausnutzungsgrad für das von DI Seirlehner vorgeschlagene Verhältnis von 1:1 ( = 0,6 t H<sub>2</sub>O / t Schlacke) liefern die folgenden Werte:

$$n_{ges} = 2,4 \cdot 10^6 \text{ mol} \hat{=} 53760 \text{ m}^3$$

$$\eta_g = 0,6\%$$

Aus diesen Werten wird das oben beschriebene Diagramm konstruiert:

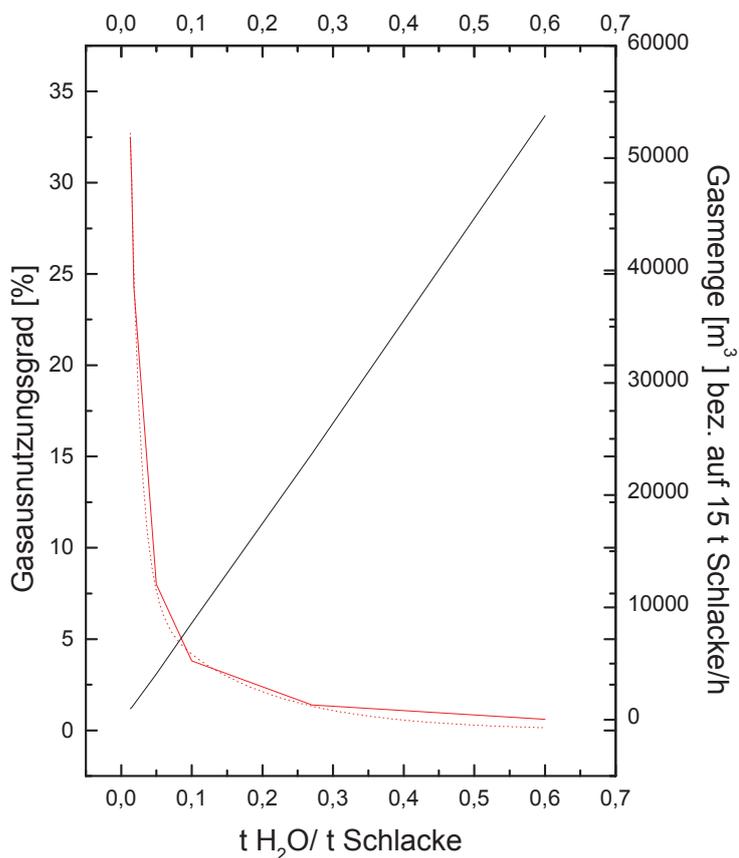


Abbildung 17: Gasmengen und Gasausnutzungsgrade über Wasserzufuhr/ t

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, daß bei linear steigenden Gasmengen der Gasausnutzungsgrad exponentiell sinkt. Wirtschaftlich sinnvolle Gasausnutzungsgrade sind daher nur bei niedrigen Wasser / Schlacke-Verhältnissen zu erzielen. Im vorliegenden Fall sollen Wirkungsgrade zwischen 20 und 30% angestrebt werden. Das Wasser / Schlacke-Verhältnis, bei dem der Gasausnutzungsgrad 30% beträgt, fällt mit dem oben berechneten stöchiometrischen Fall zusammen.

Für einen Gasausnutzungsgrad von 20% folgt für die Gasmenge aus

$$\eta_g = 20\% = \frac{14615}{n_{ges}} \cdot 100$$

$$n_{ges} = 73075 \text{ mol}$$

Die entsprechende Menge an Methan bzw. Wasser ergibt sich aus Gleichung ( 1 ) zu

$$n_{CH_4} = n_{H_2O} = \frac{n_{ges}}{4} = 18269 \text{ mol}$$

Der zur Reduktionsmittelherstellung benötigte Energiebetrag ist mit  $4,2 \cdot 10^6$  geringer als der durch die Schlackenabkühlung bzw. –erstarrung zur Verfügung stehende Energiebetrag; es muß daher kein zusätzliches Methan mit Sauerstoff verbrannt werden.

## 5.8 Sankeydiagramme

Die Massenströme bzw. Energieströme sollen nun für unterschiedliche Fälle in Form von Sankey-Diagrammen veranschaulicht werden. Untersucht werden die Massen- und Energiebilanzen für die Gasausnutzungsgrade von 30 bzw. 20% (im folgenden als Fall 1 bzw. 2 bezeichnet), das Szenario mit den von TVT vorgegebenen Einsatzmengen (Fall 3) sowie der Fall für das von DI Seirlehner vorgeschlagene Wasser : Schlackenverhältnis von 1:1 (Fall 4).

Zunächst werden als Eingangsdaten für die Konstruktion der Diagramme die jeweiligen Massenbilanzen ermittelt.

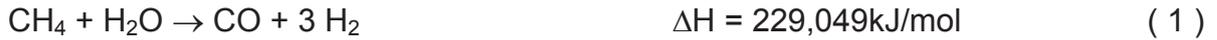
### 5.8.1 Massenbilanz für Fall 1:

Aus der Molmenge an Methan bzw. Wasser von 12179 mol folgt für die aufgegebenen Wasser- bzw. Methanmengen:

$$\dot{m}_{CH_4} = 195 \text{ kg}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 219 \text{ kg}$$

Diese werden nach Gleichung ( 1 )



zu folgenden Mengen an Reduktionsmittel umgesetzt:

$$\dot{m}_{\text{CO}} = 341 \text{kg}$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = 73 \text{kg}$$

Die Massenströme für die beiden Schlackenarten betragen

$$\dot{m}_{\text{SS}} = 15000 \cdot 0,28 = 4200 \text{kg}$$

$$\dot{m}_{\text{HOS}} = 15000 \cdot 0,72 = 10800 \text{kg}$$

Ferrit und Reduktionsmittel reagieren nach Gleichung ( 2 ).



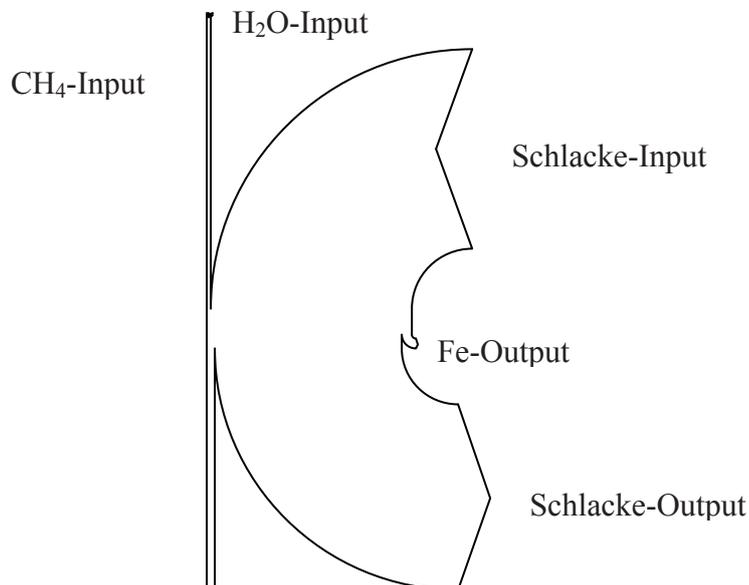
Daraus folgt für die Output-Massenströme:

$$\dot{m}_{\text{Fe}} = 816 \text{kg}$$

$$\dot{m}_{\text{Schlacke}} = 13950 \text{kg}$$

$$\dot{m}_{\text{Gase}} = 341 + 73 + 14615 \frac{16}{1000} = 648 \text{kg}$$

Diese Daten sollen nun im untenstehenden Sankeydiagramm veranschaulicht werden:



## Gas-Output

Abbildung 18: Sankeydiagramm Masse für Fall 1

### 5.8.2 Massenbilanz für Fall 2:

Die Massenbilanz für Fall 2 ergibt analog zu Fall 1 folgende Daten:

#### *Input*

$$\dot{m}_{CH_4} = 195kg$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 219kg$$

$$\dot{m}_{SS} = 15000 \cdot 0,28 = 4200kg$$

$$\dot{m}_{HOS} = 15000 \cdot 0,72 = 10800kg$$

#### *Reaktionen*



#### *Reduktionsmittelmengen*

$$\dot{m}_{CO} = 341kg$$

$$\dot{m}_{H_2} = 73kg$$

#### *Output*

$$\dot{m}_{Fe} = 816kg$$

$$\dot{m}_{Schlacke} = 13950kg$$

$$\dot{m}_{Gase} = 341 + 73 + 14615 \frac{16}{1000} = 648kg$$

Als Sankeydiagramm dargestellt, ergeben diese Daten folgendes Bild:

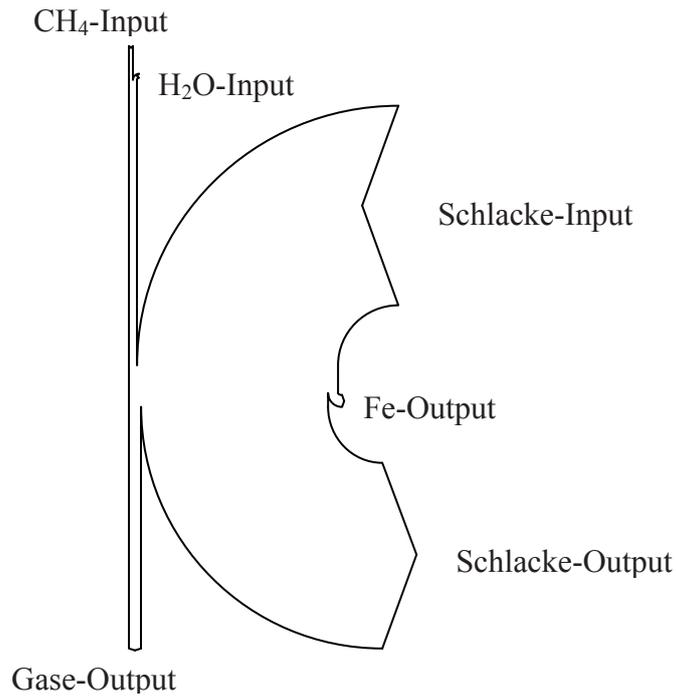


Abbildung 19: Sankeydiagramm Masse für Fall 2

### 5.8.3 Massenbilanz für Fall 3:

Die Werte werden aus den Überlegungen in Kapitel 5.4.1 übernommen:

*Input*

$$\dot{m}_{CH_4} = 4382kg$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 4000kg$$

$$\dot{m}_{O_2} = 3305kg$$

$$\dot{m}_{SS} = 15000 \cdot 0,28 = 4200kg$$

$$\dot{m}_{HOS} = 15000 \cdot 0,72 = 10800kg$$

*Reaktionen*



### Reduktionsmittel- und Abgasmengen

$$\dot{m}_{CO} = 6222kg$$

$$\dot{m}_{H_2} = 1333kg$$

$$\dot{m}_{CO_2} = 2273kg$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 1860kg$$

### Output

$$\dot{m}_{Fe} = 816kg$$

$$\dot{m}_{Schlacke} = 13950kg$$

$$\dot{m}_{Gase} = 11922kg$$

Untenstehend werden diese Ergebnisse als Sankeydiagramm dargestellt:

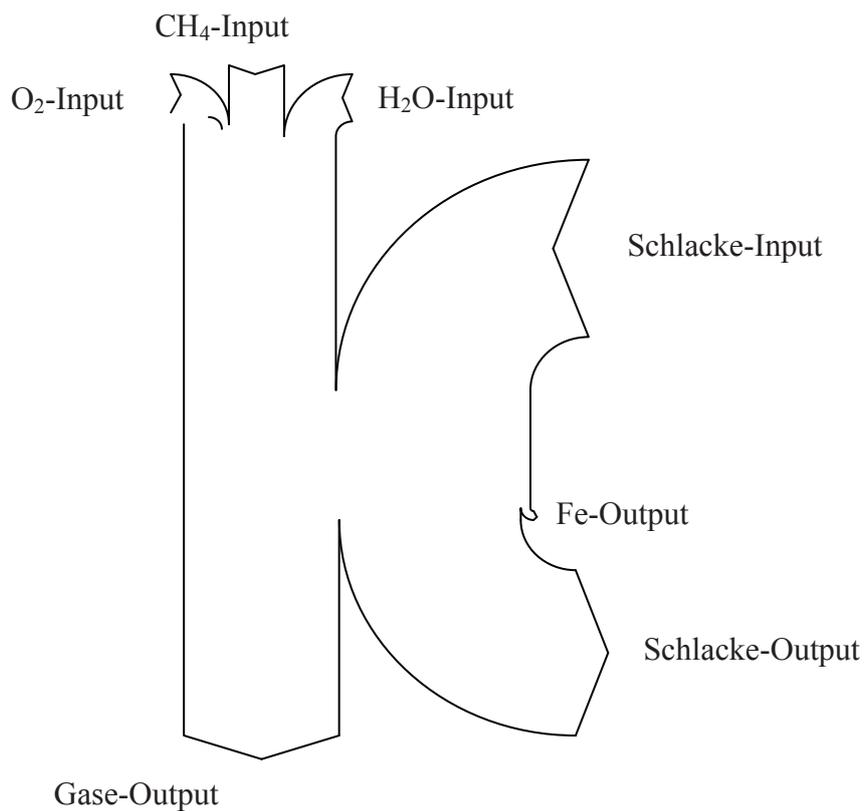


Abbildung 20: Sankeydiagramm Masse für Fall 3

#### 5.8.4 Massenbilanz für Fall 4:

Die Werte werden aus den Überlegungen in Kapitel 5.6 übernommen:

### Input

$$\dot{m}_{CH_4} = 10086kg$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 9000kg$$

$$\dot{m}_{O_2} = 8342kg$$

$$\dot{m}_{SS} = 15000 \cdot 0,28 = 4200kg$$

$$\dot{m}_{HOS} = 15000 \cdot 0,72 = 10800kg$$

### Reaktionen



### Reduktionsmittel- und Abgasmengen

$$\dot{m}_{CO} = 14000kg$$

$$\dot{m}_{H_2} = 3000kg$$

$$\dot{m}_{CO_2} = 5735kg$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 4692kg$$

### Output

$$\dot{m}_{Fe} = 816kg$$

$$\dot{m}_{Schlacke} = 13950kg$$

$$\dot{m}_{Gase} = 27662kg$$

Das Sankeydiagramm für Fall 4 ist auf der nächsten Seite dargestellt:

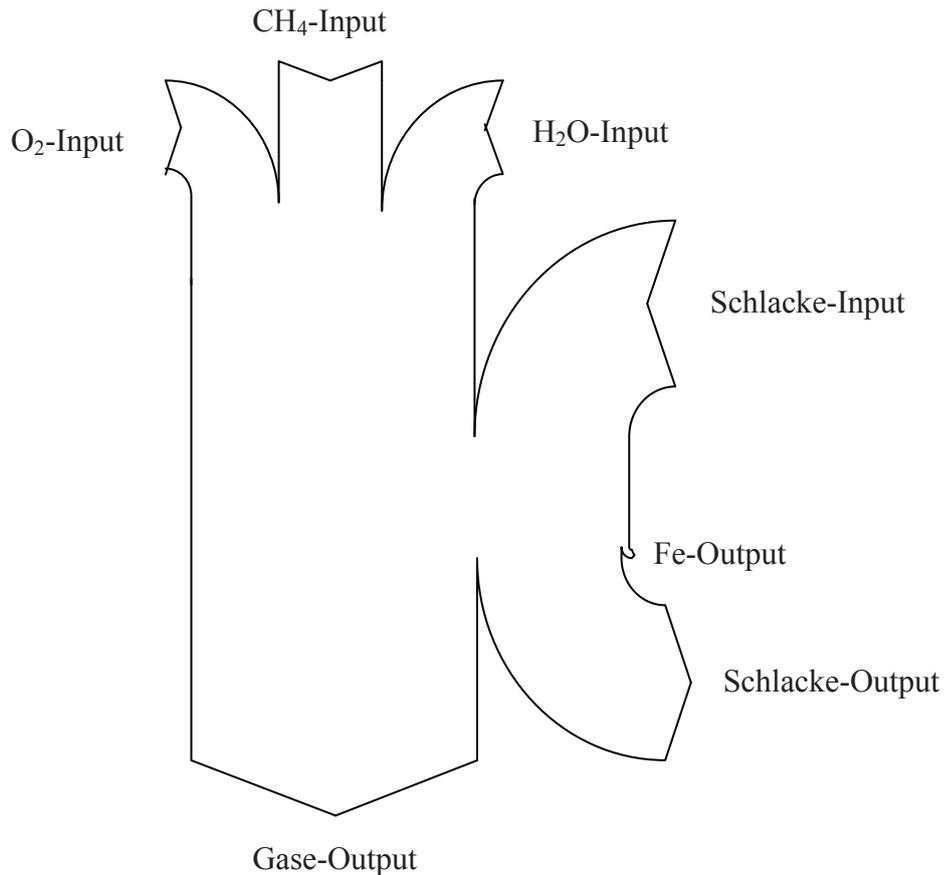


Abbildung 21: Sankeydiagramm Masse für Fall 4

Anschließend werden die Energiebilanzen für die untersuchten Fälle berechnet.

Beim Input bleiben die Methan- bzw. je nach Szenario auch die Sauerstoffströme unberücksichtigt, da sie mit Raumtemperatur zugeführt werden.

Die Enthalpie des zugeführten Wassers, dessen Druck und Temperatur am Reaktoreintritt 10 bar bzw. 800°C betragen, wird aus Tabellen entnommen.

Anschließend erfolgt die Ermittlung der zum Aufheizen der zugeführten Gas- und Wassermengen benötigten Wärmemengen. Für das Schlackegemisch wird die Enthalpie bei der Aufgabetemperatur von 1500°C berechnet, die Enthalpien der ablaufenden Reaktionen bestimmt und schließlich – falls nötig – zusätzliche Energie durch die stark exotherme Methanoxidation zugeführt. Ein Teil der zum Aufheizen bzw. zum Ablauf der endothermen Reaktionen benötigten Energie kann der Schlackenenthalpie entnommen werden. Die Abkühlung der Schlacke ist allerdings bei 1200°C limitiert, da die Ferritreduktion bei dieser Temperatur ablaufen soll.

### 5.8.5 Energiebilanz für Fall 1:

Der Energieinhalt des zugeführten Wassers beträgt bei 800°C und 10 bar nach [18]:

$$\Delta H_{H_2O,in} = 4154,1 \text{ kJ/kg} \cdot 219 \text{ kg} = 9,1 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Die Enthalpie der Schlacke beläuft sich auf:

$$\Delta H_{Schlacke} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 15000 \cdot 1,2 \cdot (1500 - 25) + 15000 \cdot 250 = 3,03 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

Die Energie zum Aufheizen des Methans auf 1200°C beträgt:

$$\Delta H_{CH_4} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 195 \cdot 3,0225 \cdot (1200 - 25) = 6,93 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Für das Aufheizen des Wassers auf dieselbe Temperatur wird folgende Energie benötigt:

$$\Delta H_{H_2O} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 219 \cdot 2,1435 \cdot 400 = 1,87 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Der Energiebedarf der endothermen Reduktionsmittelbildung beträgt

$$\Delta H_{Red} = 12179 \cdot 229,049 = 2,61 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Für die Energiebilanz der Eisenreduktion folgt unter der Annahme, daß diese aufgrund der tieferen Gibbsenergie und der größeren Menge bevorzugt mit Wasserstoff abläuft:

$$\Delta H_{Fe} = 14615 \text{ mol} \cdot 2,28 \text{ kJ/mol} = 33322 \text{ kJ}$$

Für die Verlustwärme über die Reaktorwand werden 5% der Gesamtenergie angenommen.

$$\Delta H_{Verlust} = 1,560 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Aus der Bilanzierung der obengenannten Enthalpien folgt für die Enthalpien von Schlacke bzw. Abgas am Reaktoraustritt:

$$\Delta H_{Output} = \Delta H_{Schlacke,out} + \Delta H_{Abgas} = 2,612 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

Mit

$$\Delta H_{Output} = \sum \dot{m}_i \cdot c_{p,i} \cdot \Delta T$$

folgt für die Austrittstemperatur  $T_{aus} = 900^\circ\text{C}$  und schließlich für die Enthalpie der Schlacke

$$\Delta H_{Schlacke,out} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 15000 \cdot 1,2 \cdot 900 = 1,62 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

und für jene des Abgases

$$\Delta H_{Abgas} = 9,92 \cdot 10^6 \text{ kJ.}$$

Das zugehörige Diagramm der Energieströme ergibt folgendes Bild:

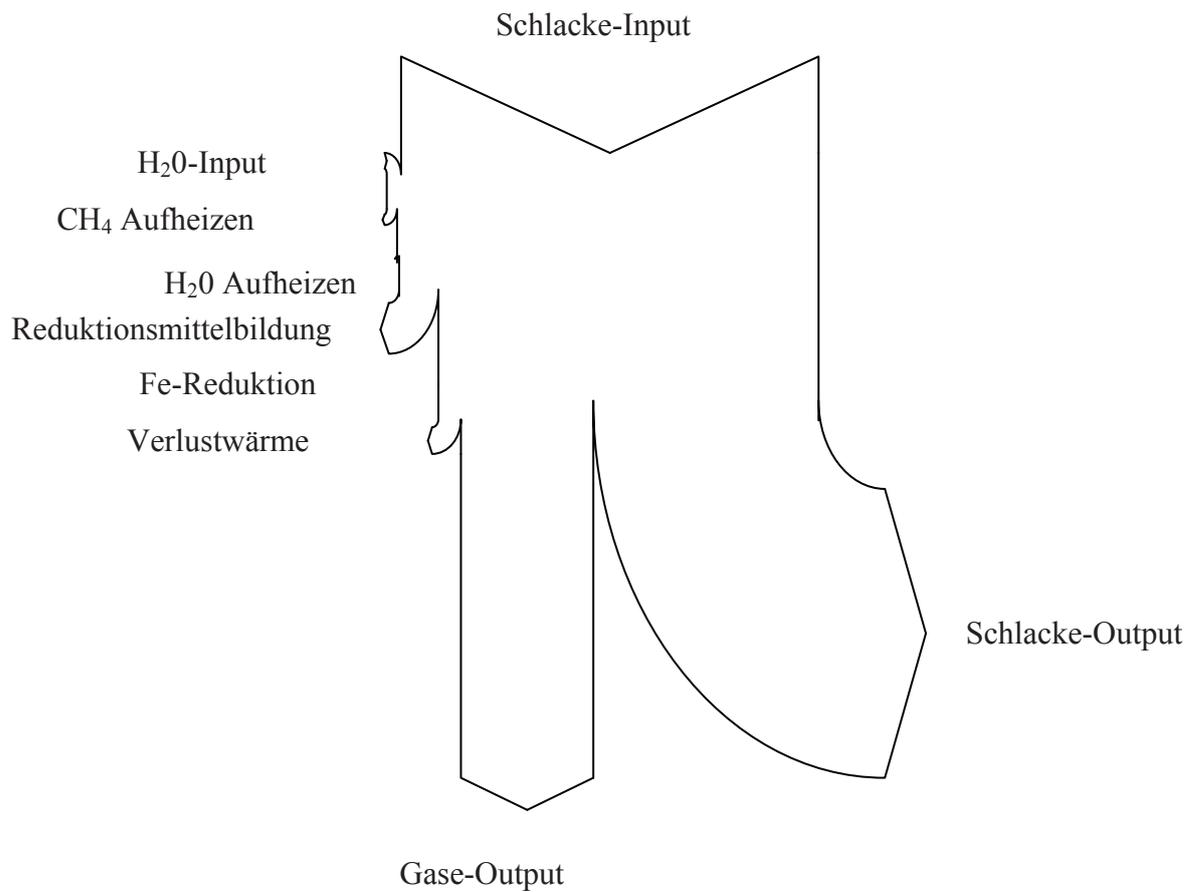


Abbildung 22: Sankeydiagramm Energie für Fall 1

### 5.8.6 Energiebilanz für Fall 2

Für die Untergrenze des wirtschaftlich interessanten Bereichs werden analog folgende Enthalpien ermittelt:

#### *Input*

Wasser  $\Delta H_{H_2O,in} = 13,67 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Schlacke  $\Delta H_{Schlacke} = 3,03 \cdot 10^7 \text{ kJ}$

#### *Aufheizen*

Methan  $\Delta H_{CH_4} = 10,37 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Wasser  $\Delta H_{H_2O} = 2,82 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

### Reaktionen

Reduktionsmittelbildung  $\Delta H_{Red} = 41,8 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Ferritreduktion  $\Delta H_{Fe} = 0,33 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Verlustwärme  $\Delta H_{Verlust} = 15,83 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

### Output

Schlacke  $\Delta H_{Schlacke,out} = 162 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Abgas  $\Delta H_{Abgas} = 83,5 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Die Darstellung als Sankey-Diagramm ergibt:

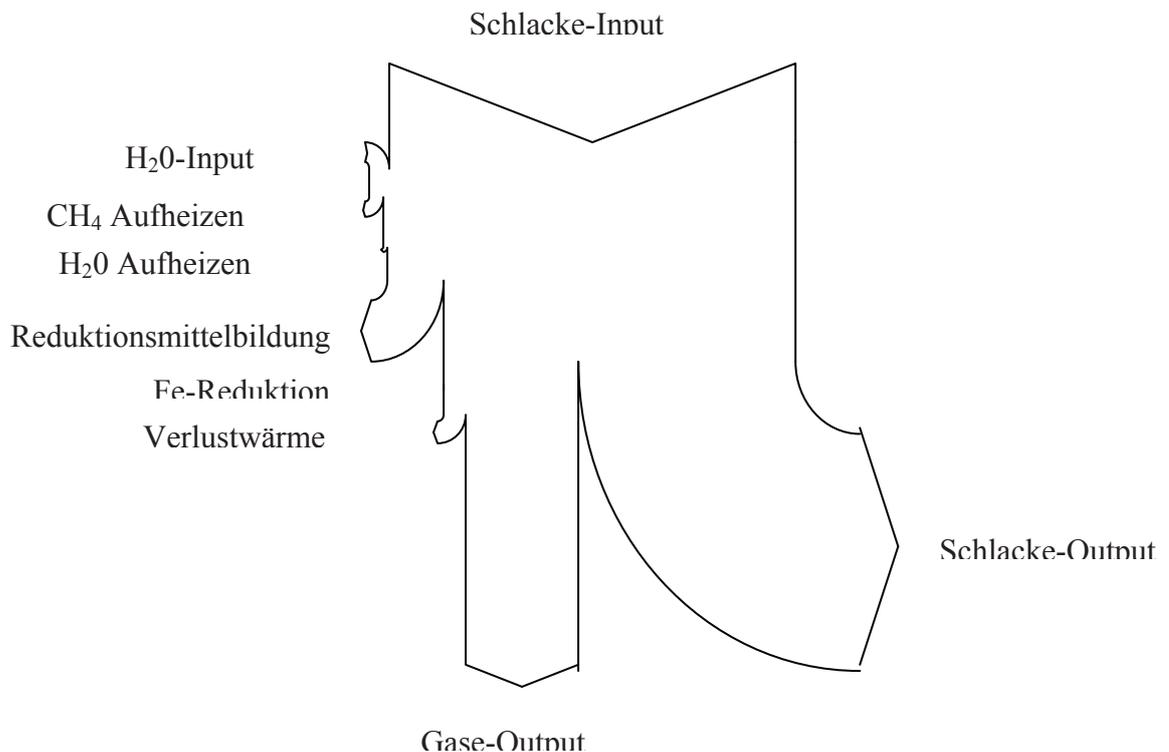


Abbildung 23: Sankeydiagramm Energie für Fall 2

### 5.8.7 Energiebilanz für Fall 3:

In diesem Fall reicht die Schlackenenthalpie bei weitem nicht aus, um die Erwärmung von Wasser und Methan bzw. den Energiebedarf der endothermen Reaktionen abzudecken. Das Defizit muß daher durch die stark exotherme Methanoxidation abgedeckt werden.

Dazu werden zunächst die bekannten Enthalpien ermittelt. Die unbekanntenen Größen, also die zum Aufheizen des Methans benötigte Energie sowie jene zum Aufheizen des für die Verbrennung benötigten Sauerstoffs, werden als Funktion der zusätzlichen Methanmasse dargestellt. Anschließend wird für eine angenommene Endtemperatur von 900°C die Output-Enthalpie (Summe der Enthalpien von Schlacke bzw. Eisen und Abgas) mit den in den Massenbilanzen erhaltenen Massenströmen als Richtwerten ermittelt. Schließlich läßt sich aus der Energiebilanz die zusätzlich benötigte Methanmasse als einzige unbekanntene Größe ermitteln. Zur Kontrolle werden nun die Output-Enthalpie sowie die Endtemperatur berechnet; bei zu starken Abweichungen muß die zusätzliche Methanmenge nach oben korrigiert werden:

#### *Input*

Wasser  $\Delta H_{H_2O,in} = 1,66 \cdot 10^7 \text{ kJ}$

Schlacke  $\Delta H_{Schlacke} = 3,03 \cdot 10^7 \text{ kJ}$

#### *Aufheizen*

Methan  $\Delta H_{CH_4} = 3551 \cdot (3556 + \dot{m}_{CH_4,zus})$

Wasser  $\Delta H_{H_2O} = 34,3 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Sauerstoff  $\Delta H_{O_2} = 4624 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus}$

#### *Reaktionen*

Reduktionsmittelbildung  $\Delta H_{Red} = 503,9 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Ferritreduktion  $\Delta H_{Fe} = 0,33 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Methanoxidation

$$\Delta H_{CH_4,ox} = 50500 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus}$$

Verlustwärme

$$\Delta H_{Verlust} = 23,45 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Zur Abschätzung der Output-Enthalpie werden die in Abschnitt 5.4.1 errechneten Abgasmengen eingesetzt. Dort wurde jedoch bei der Berechnung die zum Aufheizen der Gase benötigte Energie nicht berücksichtigt.

$$\dot{m}_{CO} = 6222 \text{ kg}$$

$$\dot{m}_{H_2} = 1333 \text{ kg}$$

$$\dot{m}_{CO_2} = 2273 \text{ kg}$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 1860 \text{ kg}$$

$$\Delta H_{out} = \dot{m}_{Schlacke} \cdot c_{p,Schlacke} \cdot T + \dot{m}_{CO} \cdot c_{p,CO} \cdot T + \dot{m}_{H_2} \cdot c_{p,H_2} \cdot T + \dot{m}_{CO_2} \cdot c_{p,CO_2} \cdot T + \dot{m}_{H_2O} \cdot c_{p,H_2O} \cdot T$$

$$\Delta H_{out} \approx 460 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

Aus der Energiebilanz

$$\Delta H_{out} = \Delta H_{H_2O,in} + \Delta H_{Schlacke} - \Delta H_{CH_4} - \Delta H_{H_2O} - \Delta H_{Fe} - \Delta H_{Verlust} - \Delta H_{Red} - \Delta H_{O_2} + \Delta H_{CH_4-Ox}$$

$$460 \cdot 10^5 = 1,66 \cdot 10^7 + 3,03 \cdot 10^7 - 126 \cdot 10^5 - 3551 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus} - 3403 \cdot 10^5 - 0,33 \cdot 10^5 - 23,45 \cdot 10^5 - 503,9 \cdot 10^5 - 4624 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus} + 50500 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus}$$

folgt für die zusätzliche CH<sub>4</sub>-Menge:

$$\dot{m}_{CH_4,zus} = 1604 \text{ kg}$$

für die fehlenden Enthalpien:

$$\Delta H_{CH_4} = 3551 \cdot (1822 + \dot{m}_{CH_4,zus}) = 183,2 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{O_2} = 4624 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus} = 74,2 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{CH_4,ox} = 50500 \cdot \dot{m}_{CH_4,zus} = 810 \cdot 10^5 \text{ kJ}$$

und für die Outputenthalpien von Schlacke und Abgas:

## Output

$$\Delta H_{Schlacke,aus} = 16,2 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{Abgas} = 2,97 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

Damit sind alle Energieströme für die Konstruktion des Diagramms bestimmt:

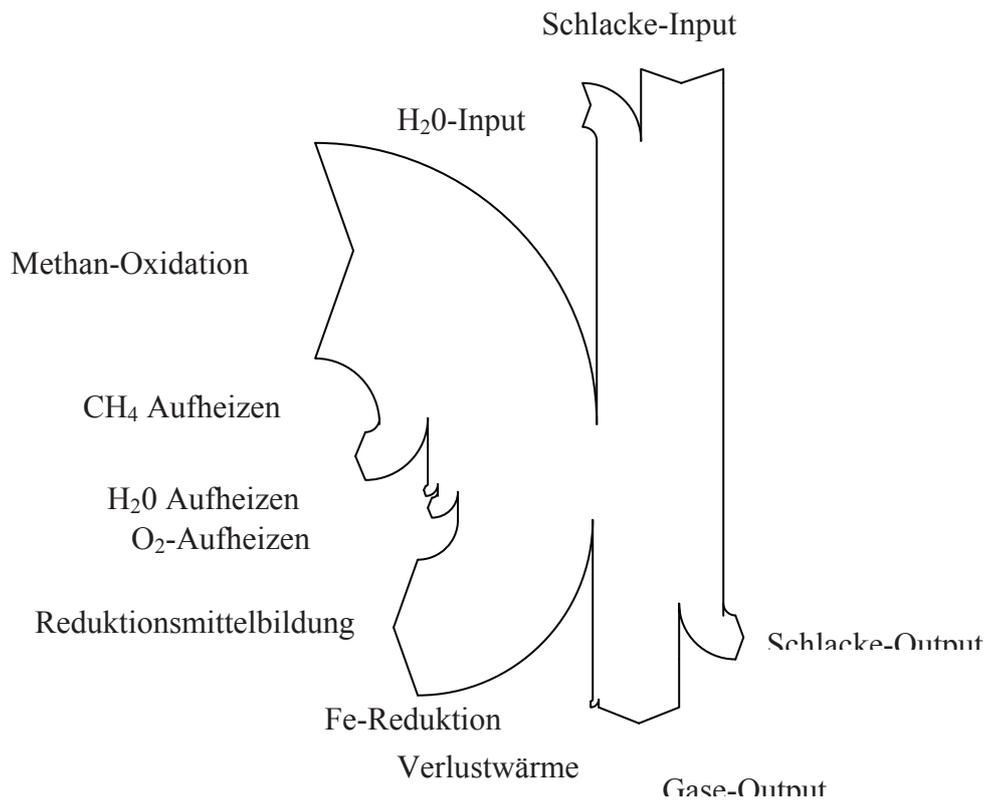


Abbildung 24: Sankeydiagramm Energie für Fall 3

### 5.8.8 Energiebilanz für Fall 4:

Für das letzte Szenario erhält man mit der oben beschriebenen Vorgehensweise:

## Input

Wasser

$$\Delta H_{H_2O,in} = 37,39 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

Schlacke

$$\Delta H_{Schlacke} = 3,03 \cdot 10^7 \text{ kJ}$$

### Aufheizen

Methan  $\Delta H_{CH_4} = 4,28 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Wasser  $\Delta H_{H_2O} = 6,81 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Sauerstoff  $\Delta H_{O_2} = 2,31 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

### Reaktionen

Reduktionsmittelbildung  $\Delta H_{Red} = 101 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Ferritreduktion  $\Delta H_{Fe} = 0,33 \cdot 10^5 \text{ kJ}$

Methanoxidation  $\Delta H_{CH_4,ox} = 25,3 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Verlustwärme  $\Delta H_{Verlust} = 2,89 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

### Output

$\Delta H_{Schlacke,aus} = 22 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

$\Delta H_{Abgas} = 78 \cdot 10^6 \text{ kJ}$

Als Sankeydiagramm dargestellt ergibt die Energiebilanz:

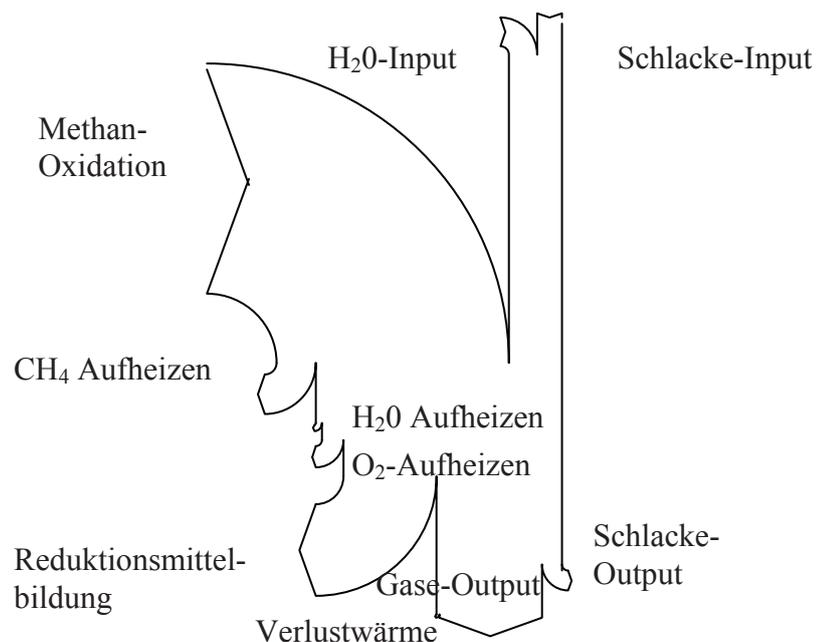


Abbildung 25: Sankeydiagramm Energie Fall 4

Abbildung 26:

## 5.9 Reaktordimensionierung

Das nachfolgende Schema soll den Aufbau des Reaktors verdeutlichen:

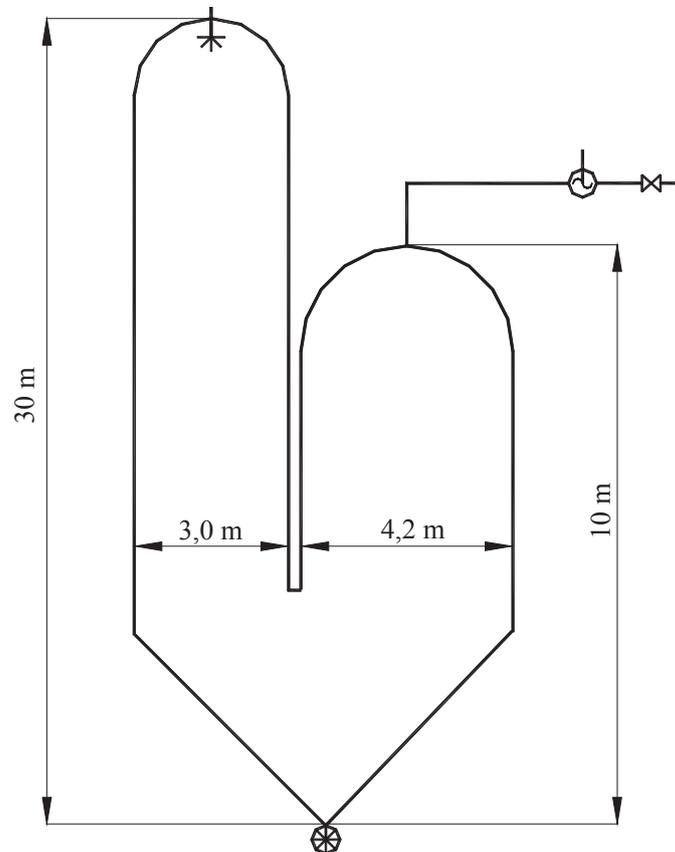


Abbildung 27: Aufbau des Reaktors

Im linken Reaktorturm soll die Ferritreduktion stattfinden. Der Reaktor soll nun so ausgelegt werden, daß ein möglichst hoher Reduktionsgrad sichergestellt wird. Die Haupteinflußgrößen, die den Reduktionsgrad beeinflussen, sind dabei die Gasgeschwindigkeit des Reduktionsmittels, der Partikeldurchmesser sowie die Aufenthaltszeit. Die Zusammenhänge sollen qualitativ in den folgenden Abbildungen veranschaulicht werden:

Das obere Diagramm zeigt dabei die Abhängigkeit des Reduktionsgrades  $R$  von der Gasgeschwindigkeit  $v_{\text{gas}}$  mit dem Partikeldurchmesser  $\varnothing$  als Parameter. Das mittlere Diagramm veranschaulicht die Abhängigkeit des Reduktionsgrades  $R$  von der Reduktionszeit  $T$  mit dem Partikeldurchmesser  $\varnothing$  als Parameter. Im untersten

Diagramm ist der Reduktionsgrad  $R$  als Funktion des Partikeldurchmessers  $\varnothing$  mit  $T$  als Parameter aufgetragen. [20].

Abbildung 28: Fluiddynamische Zusammenhänge für Wirbelschichten  
Der funktionale Zusammenhang der Hauptparameter, die auf die Fluiddynamik in der Wirbelschicht Einfluß nehmen, wird qualitativ in untenstehenden Diagrammen deutlich:

Abbildung 29: Fluiddynamische Prinzipien in der Wirbelschicht

Das obere Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser  $\varnothing$ , der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit  $v_{\text{gasmin}}$  und der Partikeldichte  $\rho_p$ . Der typische Verlauf des Druckverlusts in einem Festbett mit  $v_{\text{gas}} < v_{\text{gasmin}}$  und einem Wirbelbett mit  $v_{\text{gas}} > v_{\text{gasmin}}$  als Funktion der Gasgeschwindigkeit und des Partikeldurchmessers ist im unteren Diagramm dargestellt.

Für die Dimensionierung des linken Reaktorteils ist folgender Zusammenhang zwischen Reaktorhöhe  $h$ , Sinkgeschwindigkeit der Schlackepartikel  $v_s$  und der Aufenthaltszeit  $t$  maßgeblich:

$$v_s = \frac{h}{t}$$

Die benötigte Aufenthaltszeit liegt bei 5 -10 min [21]. Sie soll hier mit 5 min bzw. 300 sec angenommen werden.

Die Reaktorhöhe wird mit 30 m festgelegt. Daraus folgt aus obenstehender Gleichung für die Gasgeschwindigkeit:

$$v_s = \frac{h}{t} = \frac{30}{300} = 0,1 \text{ m/s}$$

Im linken Reaktorteil soll die Gasgeschwindigkeit so gering gewählt werden, daß Partikel  $> 30 \mu\text{m}$  im konischen Teil des Reaktors abgeschieden werden. Partikel  $< 30 \mu\text{m}$  werden mit dem Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragen und müssen anschließend in einem Wäscher abgetrennt werden.

Die Sinkgeschwindigkeit von Kugeln kann nachfolgendem Diagramm entnommen werden:

Das Diagramm gilt für Kugeln mit einer Dichte von  $2000 \text{ kg/m}^3$  bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  und einem Druck von 3 bar. Es wird angenommen, daß die Schlackepartikel durch das Zerstäuben Gaseinschlüsse aufweisen und ihre Dichte daher etwa bei den angegebenen  $2000 \text{ kg/m}^3$  liegt. Die kinematische Zähigkeit einer

Gasmischung aus CO und H<sub>2</sub> im Verhältnis 1:1 ist mit jener von Luft vergleichbar. Das Diagramm ist daher gut auf den vorliegenden Fall umlegbar.

Abbildung 30: Sinkgeschwindigkeit von Kugeln in Luft

Für eine Grenzkorngröße von 30 µm ergibt sich aus dem Diagramm für deren Sinkgeschwindigkeit und damit für die maximale Gasgeschwindigkeit im Reaktor ein Wert von 0,05 m/s.

Mit den Gasgeschwindigkeiten und dem Gasvolumenstrom bei Betriebsbedingungen sind die Durchmesser der beiden Reaktorteile festgelegt:

$$A = \frac{\dot{V}_B}{v_{gas}} \quad \text{und} \quad D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Der Öffnungswinkel des Abscheidekegels wird mit 90° gewählt, die Höhe des Abscheidereaktors mit 10 m.

Die Reaktorabmessungen sollen nun für den Fall 1 berechnet werden:

Die Gasmenge beträgt für diesen Fall

$$n_{Gas} = 48716 \text{ mol}$$

Damit folgt für das Gasvolumen unter Normbedingungen:

$$\dot{V}_N = \frac{48716 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{3600} = 0,303 \text{ m}^3 / \text{s}$$

Das Volumen bei den Betriebsbedingungen von 1000°C und 2bar absolut (1bar<sub>ü</sub>) errechnet sich zu:

$$\dot{V}_B = 0,303 \cdot \frac{1273}{273} \cdot \frac{1}{2} = 0,707 \text{ m}^3 / \text{s}$$

Im Reduktionsteil des Reaktors beträgt die Gasgeschwindigkeit 0,1 m/s. Daraus folgt für den Reaktordurchmesser:

$$A = \frac{\dot{V}_B}{v_{gas}} = 7,07 \text{ m}^2 \quad \text{und} \quad D = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = 3,0 \text{ m}$$

Mit der Gasgeschwindigkeit von 0,05m/s folgt für den Abscheideteil des Reaktors analog:

$$A = \frac{\dot{V}_B}{v_{gas}} = 14,14m^2 \text{ und } D = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} = 4,2m$$

Die Reaktordurchmesser für die Fälle 2, 3 und 4 werden nach dem selben Schema berechnet. Tabelle 23 stellt eine Übersicht über die Reaktorabmessungen für die einzelnen Fälle dar:

		Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Gasmenge	mol	48716	73075	1000000	2400000
Betriebsvolumen	m <sup>3</sup> /s	0,71	1,06	14,51	34,82
Reduktionsteil:					
Durchmesser	m	3,0	3,7	13,6	21,0
Höhe	m	30	30	30	30
Abscheidungsteil:					
Durchmesser	m	4,2	5,2	19,2	29,8
Höhe	m	10	10	10	10
Kegelwinkel	°	90	90	90	90

Tabelle 23: Reaktorabmessungen

Die Ergebnisse unterstreichen den bereits festgestellten Sachverhalt: Für die beiden theoretisch ermittelten Fälle 1 und 2 erhält man realistische Abmessungen, während die Fälle 3 und 4 kaum zu verwirklichende Werte liefern.

## 6 Wirtschaftliche Überlegungen

Auch ohne eine getrennte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird aus den vorangegangenen Kapiteln klar, daß zumindest für die berechneten Fälle 3 und 4 die ungenutzten Gas- bzw. Energiemengen so offensichtlich zu hoch sind, daß ein Optimierungsbedarf hinsichtlich der Wassermengen im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses besteht. Dennoch sollen sowohl für diese beiden Fälle als auch für die beiden aufgrund des Gasausnutzungsgrades als rentabel bestimmten Fälle die variablen Kosten ermittelt werden. Die Investitionskosten werden nicht betrachtet; es werden also nur die Kosten für die Rohstoffe den erzielbaren Erlösen für die beiden Produkte Klinker und Roheisen gegenübergestellt. Als Grundlage für die Berechnungen dienen dabei die folgenden Angaben:

Rohstoff	Kosten in ATS/m <sup>3</sup>	Kosten in ATS/t
Sauerstoff	1	700
Methan	1,5	2100

Tabelle 24: Rohstoffkosten

Produkt	Erlös in ATS/t
Roheisen	1200
Bindemittel	200

Tabelle 25: Produkterlöse

Die Aufstellung der Kosten und Erlöse bzw. deren Bilanzierung ergibt dabei für die untersuchten Fälle folgende Werte:

Der Berechnung werden die eingesetzten Mengen pro Stunde zugrundegelegt, d.h. die Ergebnisse zeigen die Erlöse bzw. Verluste pro Betriebsstunde.

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4
Kosten	- 409,5.-	- 613,2.-	- 8726,2.-	- 35414.-
Erlöse	+ 3768,0.-	+ 3768,0.-	+ 3768,0.-	+ 3768.-
Bilanz	+ 3358,5.-	+ 3154,8.-	- 4958,2.-	- 31646.-

Tabelle 26: Erlöse bzw. Verluste / Betriebsstunde

Aus den Ergebnissen folgt, daß ein wirtschaftlicher Betrieb des REDGRAN-Reaktors für prozeßtechnisch vernünftige Gasausnutzungsgrade möglich ist, die Wassermengen zur Schlackezerstäubung jedoch erst einer Optimierung bedürfen.

## 7 Diskussion und Schlußfolgerung

Die Berechnung der Prozeßabläufe mit den von TVT ursprünglich visierten Inputmengen lieferte Ergebnisse, die einen Optimierungsbedarf hinsichtlich der eingesetzten Zerstäubungswassermengen aufzeigen. Ansonsten wird aufgrund der Disbalance zwischen den zur Schlackezerstäubung auf der einen und zur Eisenreduktion auf der anderen Seite benötigten Wassermengen mit hohem Energie- und Kosteneinsatz eine große Menge an Synthesegas produziert, dessen fühlbare und latente Wärme nicht genutzt werden kann, es sei denn, es steht ein Blockheizkraftwerk zur Abwärmenutzung zur Verfügung. Der Versuch einer Nutzung der im Abgas enthaltenen Energie in Form eines nachgeschalteten Blockheizkraftwerks würde mit weiteren Investitionskosten in der Höhe von 12000 bis 14000 ATS pro installierter KWh zu Buche schlagen.

Dies ist jedoch nicht geplant; eher soll mit geringeren Wassermengen zerstäubt werden und bei zu großem Partikeldurchmesser eine mechanisches Nachmahlen z.B. in einer Kugelmühle in Kauf genommen werden.

Legt man den Berechnungen jedoch die unter der Vorgabe, daß der Gasausnutzungsgrad mindestens 20, besser noch 30% betragen soll, ermittelten (Wasser-) Inputmengen zugrunde, ergibt sich ein anderes Bild. Die Gasmengen bewegen sich in vernünftigen Größenordnungen, daraus folgen für die Reaktordimensionierung realistische, umsetzbare Behälterabmessungen. Weiters entfällt die Notwendigkeit, zur Deckung der Energiebilanz zusätzliches Methan mit Sauerstoff zu verheizen, was sich positiv auf die variablen Kosten auswirkt.

Gelingt es also, die zur Schlackezerstäubung benötigten Wassermengen auf die theoretisch ermittelten zu reduzieren, kann das Verfahren technisch und wirtschaftlich sinnvoll umgesetzt werden.

Den nächsten Schritt im Projekt REDGRAN stellt die Durchführung von Wirbelschichtversuchen mit in den Berechnungen ermittelten Gasatmosphären dar. Des weiteren müssen Überlegungen zur Trennung der erhaltenen Eisen bzw. Bindemittelphase angestellt werden.

## 8 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Verwertungsmöglichkeiten von Schlacken unterschiedlicher Provenienz in der Zementindustrie.

Zunächst werden verschiedene in den letzten Jahren von der Firma TVT zum Patent angemeldete Verfahren, in denen Schlacken aufgearbeitet werden können, besprochen. Bei den eingesetzten Schlacken handelt es sich dabei im einzelnen um metalloxidhaltige Schlacken, Stahlschlacken, oxidische Schlacken, Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie sowie Müllverbrennungsschlacken.

Danach wird ein spezielles Verfahren beleuchtet, in dem Stahlschlacken gemeinsam mit Hochofenschlacken mithilfe eines Wasserdampfstrahls in einem Reaktor auf möglichst kleine Partikel zerstäubt und das in der Stahlschlacke enthaltene Eisenoxid mit im Reaktor aus Wasserdampf und eingesprühtem Methan erzeugten Synthesegas direktreduziert werden. Den zu ermittelnden Parameter stellt dabei die Wassermenge dar, da die zur Schlackezerstäubung benötigte Menge weit über der zur Reduktion notwendigen liegt und die erzielten Gasausnutzungsgrade den Betrieb eines solchen Reaktors unwirtschaftlich machen. Es werden die theoretischen Wassermengen für einen wirtschaftlichen Betrieb bestimmt und Stoff- und Wärmebilanzen für verschiedene Fälle aufgestellt. Weiters werden für die untersuchten Fälle Abschätzungen der Reaktorabmessungen vorgenommen und eine Bilanz der variablen Kosten erstellt.

Sowohl aus den Berechnungen der Prozeßabläufe als auch aus der Reaktordimensionierung und der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung geht eindeutig hervor, daß für einen wirtschaftlichen Betrieb eine Reduktion der Zerstäubungswassermenge unerlässlich ist.

## 9 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Zustandsschaubild Eisen/Sauerstoff	5
Abbildung 2:	Richardson-Diagramm [1]	7
Abbildung 3:	Baur-Glässner-Diagramm für CO/CO <sub>2</sub> -Gemische [1]	9
Abbildung 4:	Baur-Glässner-Diagramm für H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Gemische [1]	10
Abbildung 5:	Rist-Diagramm [1]	11
Abbildung 6:	Verfahrensschema mit einer Gegenstrahlstrommühle	19
Abbildung 7:	Verfahrensschema mit zwei hintereinandergeschalteten Strahlmühlen	21
Abbildung 8:	Verfahrensschema Dampfgranuliermühle	24
Abbildung 9:	Schachtofen mit nachgeschaltetem Metallbadreaktor	31
Abbildung 10:	Metallbadreaktor	33
Abbildung 11:	Schmelzzyklon	34
Abbildung 12:	Schwenkconverter zur Reduktion von Buntmetallschlacken	40
Abbildung 13:	Verfahrensschema	44
Abbildung 14:	Abgewandeltes Verfahrensschema zur SiO <sub>2</sub> -Aufgabe	46
Abbildung 15:	Verfahrensschema Redgran-Prozeß	52
Abbildung 16:	Baur-Glässner-Diagramm für Synthesegas	57
Abbildung 17:	Gasmengen und Gasausnutzungsgrade über Wasserzufuhr/ t	67
Abbildung 18:	: Sankeydiagramm Masse für Fall 1	70
Abbildung 19:	Sankeydiagramm Masse für Fall 2	71
Abbildung 20:	Sankeydiagramm Masse für Fall 3	72
Abbildung 21:	Sankeydiagramm Masse für Fall 4	74
Abbildung 22:	Sankeydiagramm Energie für Fall 1	77
Abbildung 23:	Sankeydiagramm Energie für Fall 2	78
Abbildung 24:	Sankeydiagramm Energie für Fall 3	81
Abbildung 25:	Sankeydiagramm Energie Fall 4	82
Abbildung 26:	Aufbau des Reaktors	83
Abbildung 27:	Fluiddynamische Zusammenhänge für Wirbelschichten	85
Abbildung 28:	Fluiddynamische Prinzipien in der Wirbelschicht	86
Abbildung 29:	Sinkgeschwindigkeit von Kugeln in Luft	87

## 9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Durchschnittliche Zusammensetzung von Hochofenschlacken	14
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von Stahlwerksschlacken in Masse-Prozent	15
Tabelle 3: Zusammensetzung von Schlacken aus der Restmüllverbrennung	17
Tabelle 4: LD-Schlacken-Zusammensetzung	22
Tabelle 5: Produktzusammensetzung	22
Tabelle 6: Stahlschlacken-Zusammensetzung	27
Tabelle 7: Roheisen-Zusammensetzung	27
Tabelle 8: Schlackenzusammensetzung nach der Reaktion	28
Tabelle 9: Stahlanalyse nach der Reaktion	28
Tabelle 10: Schlackenanalyse im Vergleich zu Portland-Klinker	28
Tabelle 11: LD-Schlacken-Zusammensetzung	37
Tabelle 12: Müllverbrennungsschlackenzusammensetzung	37
Tabelle 13: Zusammensetzung der synthetischen Hochofenschlacke	38
Tabelle 14: Roheisen-Zusammensetzung	38
Tabelle 15: Nickelschlacken-Zusammensetzung	41
Tabelle 16: Produktzusammensetzung	41
Tabelle 17: Zusammensetzung der Ausgangs-Stahlschlacke	47
Tabelle 18: Zusammensetzung des Ausgangs-Schwacherzes	48
Tabelle 19: Produktschlacken-Zusammensetzung	48
Tabelle 20: Zusammensetzung der Stahlschlacke	53
Tabelle 21: Zusammensetzung der Hochofenschlacke	53
Tabelle 22: Zusammensetzung der Produktschlacke	54
Tabelle 23: Reaktorabmessungen	89
Tabelle 24: Rohstoffkosten	90
Tabelle 25: Produkterlöse	90
Tabelle 26: Erlöse bzw. Verluste / Betriebsstunde	90

## 10 Zitateverzeichnis

- [1] Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie
- [2] Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstr., 4. Auflage, Band 10, S 328
- [3] Kepplinger, W.L.: Skriptum Verfahrenstechnik I, S 64
- [4] Gamsjäger, H. Skriptum Physikalische Chemie 2, S.121f
- [5] DI Mudersbach, D., Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V. in einer Untersuchung für Holderbank
- [6] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Zerkleinern und Reduzieren von metalloxidhaltigen Schlacken, Patentschrift, angemeldet am 24.06.1998
- [7] Kepplinger, W.L.: Skriptum Thermische Abfallverwertung, S. 165
- [8] Kolb, H. ; Mayer F.: Skriptum Schlacken- und Schlammbehandlung

- [9] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Herstellen von Stahl und hydraulisch aktiven Bindemitteln, Patentschrift, angemeldet am 1.07.1994
- [10] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Zerkleinern und Granulieren von Schlacken, Patentschrift, angemeldet am 15.08.1999
- [11] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Herstellen von Stahl und hydraulisch aktiven Bindemitteln, Patentschrift, angemeldet am 1.07.1994
- [12] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Reduzieren oxidischer Schlacken, Patentschrift, angemeldet am 15.05.1999
- [13] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Aufarbeiten von Müllverbrennungsrückständen, Patentschrift, angemeldet am 23.01.1997
- [14] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Umwandeln von Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie, Patentschrift, angemeldet am 17.03.1998
- [15] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Aufarbeiten von Stahlschlacken zur Gewinnung von Roheisen und umweltverträglichen Schlacken, Patentschrift, angemeldet am 5.03.1998
- [16] "Holderbank" Financière Glarus AG: Verfahren zum Aufbereiten von Müll oder Müllfraktionen, insbesondere Shredderleichtfraktion, Patentschrift, angemeldet am 11.12.1995
- [17] Brenn G., Stadler R.: Erarbeitung eines Zerstäuberkonzeptes zur Anwendung in der Schlackegranulation, Zwischenbericht vom 2.12.1998
- [18] Raimann, J. e.a.: Erarbeitung eines Zerstäuberkonzeptes zur Anwendung in der Schlackegranulation Teil II, Zwischenbericht vom 14.07.1999
- [19] Landolt-Börnstein: Thermodynamische Tabellen
- [20] Seirlehner, P.: Gespräch vom 16.12.1999
- [21] Kepplinger, W.L.: Modern Fluidized bed processes for the making of hot metal and direct reduced iron,
- [22] Kepplinger, W.L.: Gespräch vom 16.12.1999

[1]