

Montanuniversität Leoben

Institut für Verfahrenstechnik

Institutsvorstand: O.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont.Werner Kepplinger

Diplomarbeit

Stoffliche Verwertung von Zunder und Hammerschlag (Walzzunder, usw.) in Österreich

erstellt am

13.2.2003

Institut für Verfahrenstechnik

Montanuniversität Leoben

Vorgelegt von:

Karin Schmidt

9535015

Betreuer:

O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Werner Kepplinger

Dipl.-Ing.Dr. Franz Richter

Leoben, 13.2.2003

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 PROBLEMSTELLUNG	4
1.1 Betriebs- und volkswirtschaftliche Interessen	4
1.2 Zielsetzung	5
2 PRODUKTBESCHREIBUNG	6
2.1 Herkunft des Zunders	6
2.2 Zusammensetzung	7
2.3 Abfallmengen in Österreich.....	10
3 IST-SITUATION IN ÖSTERREICH	11
3.1 Gesetze	11
3.2 Kosten.....	17
4 STOFFLICHE VERWERTER.....	18
4.1 Bekannte stoffliche Verwertungsmöglichkeiten.....	18
4.1.1 Verfahren zur hütteninternen Behandlung von Walzzunder.....	18
4.1.1.1 Indirekt beheizter Drehrohrofen zur Entölung von Walzzunderschlamm ...	18
4.1.1.2 Carbofer-Verfahren und Behandlung von Stäuben im Elektrolichtbogenofen (EAF)	20
4.1.2 Verfahren zur hüttenexternen Aufbereitung von Walzzunder.....	21
4.1.2.1 Inmetco-Direktreduktionsverfahren	22
4.2 Ausgewählte stoffliche Verwerter.....	23
4.2.1 Einsatz von Walzzunder in Alinit Zementen	23
4.2.2 Verwertung von ölhaltigem Walzzunder und Shredderleichtfraktion durch Einblasen in den Hochofen.....	24
4.2.3 Walzzunder in der Schlacke als Modifikation für das Roheisen	28
4.2.4 Recycling von Walzzunder im Lichtbogenofen.....	29
4.2.5 Entölung von Walzzunder mit einem nassmechanischem Waschverfahren	34
4.2.6 Entölungsanlage für Walzzunderschlamm	39
4.3 Ausgewählte Patente	42
4.3.1 Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen	42

4.3.2	Recyclingverfahren für ölhaltigen Walzzunder	43
4.3.3	Verfahren und Anlage zur Reinigung von fettigen Substanzen, insbesondere Öl, verschmutztem Walzzunder und zur Gewinnung von Erdöl aus ölhaltigen Mineralien	43
4.3.4	Verfahren zur Zerlegung eines Ausgangsproduktes, vorzugsweise Walzzunder, in seine Bestandteile	45
4.3.5	Verfahren zur Aufarbeitung von mit Öl behafteten Industrieschlämmen	45
4.3.6	Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung körniger Materialien von fettigen Substanzen, insbesondere Öl	45
4.3.7	Verfahren zum Aufbereiten von metallhaltigen Stäuben oder Schlämmen zum Einblasen in einen metallurgischen Prozess	47
4.3.8	Verfahren zur Verwertung von kohlenwasserstoff- und zunderhaltigen Schlämmen.....	48
4.3.9	Verfahren und Anlage zur Entölung fettiger Substanzen	48
4.4	Ausgewählte Firmen aus der Praxis	50
4.4.1	Gmundner Zementwerke.....	50
4.4.2	BMG Metall und Recycling GmbH.....	54
4.4.3	voestalpine Stahl Donawitz	59
4.4.4	Ziegelindustrie	63
4.4.5	Montanwerke Brixlegg.....	68
4.4.6	Kosten der Verwertung von Walzzunder	68
5	AUSBLICK.....	69
6	ZUSAMMENFASSUNG	70
7	VERZEICHNISSE	72
7.1	Literatur.....	72
7.2	Verwendete Abkürzungen/Begriffe	74
7.3	Tabellen	76
7.4	Abbildungen	78
ANHANG.....		80
Anhang A	Fragebogen	80
Anhang B	Fragebogenantwort Voest Alpine Donawitz.....	81

1 Problemstellung

1.1 Betriebs- und volkswirtschaftliche Interessen [1] [2]

Betriebs- und volkswirtschaftliche Interessen ergeben sich in der heutigen Zeit zu einem wichtigen Teil aus den Interessen des Umweltschutzes. Da die Abfallwirtschaft einen wesentlichen Teil des Umweltschutzes darstellt, sind deren Ziele auch betriebs- und volkswirtschaftlich gesehen von großer Bedeutung.

Eine Orientierung am allgemein anerkannten Leitprinzip der nachhaltigen Entwicklung bildet dabei einen Grundstein der Ziele der Abfallwirtschaft. Im Leitbild der nachhaltigen Entwicklung werden die Aspekte der Ökologie, der Ökonomie und der sozialen Sicherheit zusammengeführt. Eine moderne Umweltpolitik muss daher insbesondere in der Abfallwirtschaft auf nachhaltig wirkende Lösungen zielen und gleichzeitig den Aspekt der wirksamen Kosten und damit die Kostenwahrheit berücksichtigen.

Aus diesen Zielen ergibt sich die Forderung nach einer umweltgerechten und volkswirtschaftlich sinnvollen Verwertung von Abfällen. Einige wichtige Punkte die auch betriebs- und volkswirtschaftlich für eine Verwertung sprechen sind

- Schonung der Rohstoffressourcen
- Schonung der Energieressourcen
- Schonung von Deponieraum
- Ökologische Zweckmäßigkeit
- Ökonomische Zweckmäßigkeit

Die Verwertung sollte jene Maßnahmen umfassen, bei denen die stofflichen Eigenschaften oder der Energieinhalt eines bereits entstandenen Abfalls unter bestimmten Rahmenbedingungen genutzt werden. Diese Maßnahmen sollten zu einer Ressourcenschonung und einer Verringerung der zu behandelnden Abfallmengen führen.

1.2 Zielsetzung

In der österreichischen Eisen- und Stahlindustrie fallen in Walzwerken große Mengen an Walzzunder an, die öl- und/oder fettverschmutzt sind. Diese Zunder werden zu großen Teilen noch der Deponierung zugeführt. Ziel dieser Arbeit ist es geeignete Wege und Verfahren aufzuführen, die eine Möglichkeit der Verwertung des Zunders in Österreich bieten.

2 Produktbeschreibung

2.1 Herkunft des Zunders [3] [4]

Im Jahr 1995 wurden vom Umweltbundesamt Mengen der Abfallart „35102 – Zunder und Hammerschlag, Walzensinter“ erhoben (siehe Tabelle 2.1). Diese Mengen stammten aus den Betrieben [3]:

- Voest Alpine Linz
- Voest Alpine Donawitz
- Marienhütte
- Breitenfeld
- Böhler

Walzzunder fällt in diesen Firmen beim Strangguss und im Walzwerk an.

Tabelle 2.1: Durchschnittlicher spezifischer Walzzunderanfall von Strangguss und Walzwerk in kg/t Stahlprodukt in Österreich [4]

Bezeichnung	Menge/t Produkt	Anfallort
Walzzunder grob	20 – 30 kg	Warmwalzwerk (Flachprodukte)
	5 -10 kg	Warmwalzwerk (Langprodukte)
Walzzunderschlamm (Feinzunder)	3 – 15 kg	Fertigstaffel

Die Temperatur, die Zusammensetzung des Stahls und die Zeitdauer, die das Walzgut oxidierenden Bedingungen ausgesetzt ist, sind entscheidend für die Zunderbildung. Beim Walzen von Blechen entstehen etwa 20 - 30 kg an Walzzunder pro Tonne warmgewalztem Stahl. Bei der Herstellung von Langprodukten (z.B. Schienen) fallen etwa 10 kg/t an Walzzunder an.

Während des Walzprozesses wird gemeinsam mit den verwendeten Schmiermitteln und Hydraulikölen Walzzunder vom Walzprodukt abgetrennt und je nach Partikelgröße und Ölgehalt weiterbehandelt.

2.2 Zusammensetzung [4] [5]

Eine Mischung der Eisenoxide FeO und Fe₃O₄ bestimmen den hohen Eisengehalt (ca. 70 %) des Walzzunders, weiters enthält er noch geringe Spuren von NE-Metallen und Alkalien (vgl. Tabelle 2.2). Walzzunder ist je nach Partikelgröße und Anfallort mit Öl kontaminiert, das von den verwendeten Schmiermitteln und Hydraulikölen der Walzen herrührt.

Grober Walzzunder mit einer Korngröße von 0,5 - 5 mm und einem Ölgehalt < 1 % kann ohne Vorbehandlung in die Sinteranlage zurückgeführt werden.

Walzzunderschlamm besteht aus feinsten Zunderpartikeln (< 100 µm). Der hohe Ölgehalt (5 – 20 %) entsteht durch die Tendenz der feinen Partikel Öl zu absorbieren. Ohne Vorbehandlung ist ein direkter Einsatz am Sinterband nicht möglich. Die hohen Ölgehalte führen bei unvollständiger Verbrennung zu Öldämpfen, wodurch Brände in den nachgeschalteten Abgasreinigungssystemen entstehen könnten.

Tabelle 2.2: Allgemeine chemische Zusammensetzung von Walzzunder und Walzzunderschlamm in Gew.% [4] [5]

Inhaltsstoffe	Walzzunder	Walzzunderschlamm
Fe _{gesamt}	65 - 70	
FeO	40 - 70	
Fe ₃ O ₄	20 - 30	
Mn	~ 0,45	
S	~ 0,26	
Öl	0,1 - 1	5 - 25
Feuchte	2 - 10	40 - 60

Nachfolgend werden einige konkrete Analyseergebnisse aus eigener Recherche dargestellt (Tabelle 2.3 und 2.4).

Tabelle 2.3: Chemische Zusammensetzung von Walzzunderproben aus der Edelstahlproduktion in Gew.%

Inhaltsstoffe	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Aluminium	0,31	0,31	0,59
Arsen	<0,001	<0,001	0,003
Blei	<0,0007	<0,0007	0,001
Cadmium	0,001	0,001	<0,0007
Calcium	0,43	0,43	0,58
Chrom gesamt	6,52	6,52	6,27
Eisen	91,56	91,56	89,62
Kobalt	0,40	0,40	0,34
Kupfer	0,15	0,15	0,48
Magnesium	-	-	0,10
Mangan	-	-	0,89
Nickel	0,61	0,61	1,07
Quecksilber	<0,0003	<0,0003	<0,00007
Zink	0,004	0,004	0,03
Zinn	-	-	0,01
KW, gesamt	<0,001	<0,001	-

Tabelle 2.4: Chemische Zusammensetzung von Walzzunderproben aus der Stahldrahtproduktion in Gew.%

Inhaltsstoffe	Probe 1	Probe 2	Probe 3
SiO ₂	2,13	4,29	1,00
Al ₂ O ₃	0,37	0,89	0,25
Fe ₂ O ₃ (*)	95,16	83,10	97,80
CaO	0,84	4,32	0,41
MgO	0,33	0,54	0,00
K ₂ O	0,08	0,15	0,05
SO ₃	0,06	0,12	0,00
Mn ₂ O ₃	0,87	1,17	0,00
TiO ₂	0,03	0,12	0,00
Na ₂ O	0,00	0,14	0,00
P ₂ O ₅	0,07	0,16	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0,23
CuO	-	-	0,21
Cl (nasschem.)	-	0,025	0,040
H ₂ O	6,0	11,3	11,2
Flüchtige Bestandteile	1,0	2,1	0,4

(*) Fe₂O₃ wegen Analyse, tatsächlich FeO, Fe₃O₄

Das folgende Photo einer Walzzunderprobe (Abbildung 2.1) soll die Beschaffenheit des Untersuchungsgegenstandes darstellen.



Abbildung 2.1: Photo einer Walzzunderprobe

2.3 Abfallmengen in Österreich [1] [3] [4]

Aus der Erhebung des Umweltbundesamts über den Abfall mit der Nummer 35102 (Zunder und Hammerschlag, Walzensinter) aus dem Jahr 1995 geht hervor, dass in den fünf in Kapitel 2.1 genannten Stahlwerken, 125.000 Tonnen dieses Abfalls anfielen, wobei 90.000 t davon extern verwertet wurden.

Diese 125.000 t entsprachen 1995 4,6 % des Gesamtabfallaufkommens der Eisen- und Stahlindustrie in Österreich [4].

Die für den Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2001 erhobene Abfallmengen ergaben für das Jahr 2001 eine Gesamtabfallmenge von 2.148.479 t für die Eisen- und Stahlindustrie. Mit dem Prozentsatz des Jahres 1995 liegen für Zunder und Hammerschlag ca. 98.830 t vor.

3 Ist-Situation in Österreich

3.1 Gesetze [1] [4] [6] [7]

Alle in Österreich anfallenden Abfälle unterliegen in erster Linie dem Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) dessen Ziele wie folgt definiert sind.

- Schädliche, nachteilige oder sonst das allgemeine menschliche Wohlbefinden beeinträchtigende Einwirkungen auf Menschen sowie auf Tiere, Pflanzen, deren Lebensgrundlagen und deren natürliche Umwelt sind so gering wie möglich zu halten
- Schonung der Rohstoff- und Energiereserven
- möglichst geringer Verbrauch an Deponievolumen
- nur solche Stoffe sollen als Abfälle zurückbleiben, deren Ablagerung kein Gefährdungspotenzial für nachfolgende Generationen darstellt (Vorsorgeprinzip).

Die Erreichung dieser Ziele muss sich nach den folgenden Grundsätzen ausrichten:

- Die Abfallmengen und deren Schadstoffgehalte sind so gering wie möglich zu halten (qualitative und quantitative Abfallvermeidung)
- Abfälle sind zu verwerten, soweit dies ökologisch vorteilhaft und technisch möglich ist, die dabei entstehenden Mehrkosten im Vergleich zu anderen Verfahren der Abfallbehandlung nicht unverhältnismäßig sind und ein Markt für die gewonnenen Stoffe vorhanden ist oder geschaffen werden kann (Abfallverwertung)
- nicht verwertbare Abfälle sind je nach ihrer Beschaffenheit durch biologische, thermische oder chemisch-physikalische Verfahren zu behandeln; feste Rückstände sind möglichst reaktionsarm und konditioniert geordnet abzulagern (Abfallentsorgung).

Um einen genauen Anhaltspunkt für die Anwendbarkeit des AWGs zu haben, wurde der Abfallbegriff im AWG genau definiert.

- a) subjektiver Abfallbegriff – Entledigungsabsicht: Entledigen bedeutet die Aufgabe der Gewahrsame an einer Sache, die nicht mehr bestimmungsgemäß verwendet wird oder werden kann. Der subjektive Abfallbegriff setzt eine Transaktion bzw. eine konkrete Transaktionsabsicht einer (beweglichen) Sache voraus (transaktionsbezogener Abfallbegriff). Die Tatsache, dass für eine (bewegliche) Sache kein Erlös erzielbar ist, ist ein Indiz dafür, dass es sich dabei um Abfall im subjektiven Sinn handelt.
-

- b) objektiver Abfallbegriff – öffentliches Interesse: Bei der Beurteilung, ob Abfall im objektiven Sinn vorliegt, sind jene Gefahren für die Umwelt zu berücksichtigen, die von den (beweglichen) Sachen selbst ausgehen und die durch die Erfassung und Behandlung dieser (beweglichen) Sachen als Abfall hintangehalten werden können. Entscheidend ist das tatsächliche Gefährdungspotenzial der betreffenden Materialien auf die Umwelt unter Berücksichtigung der Entsorgungs- bzw. Verwertungswege.
- c) Bewegliche Sachen: Die Abfalleigenschaft setzt grundsätzlich die Beweglichkeit einer Sache voraus. Abfall liegt jedoch auch dann vor, wenn Sachen eine die Umwelt beeinträchtigende Verbindung mit dem Boden eingegangen sind. (z.B. ölverunreinigtes Erdreich)

Um Abfälle besser zuordnen zu können, wurde 1997 mit der ÖNORM S2100 ein Abfallkatalog erstellt (siehe Tabelle 3.1). Hierin kann jede Art von Abfall einer Nummer zugeordnet werden. Für die Abfälle der Eisen- und Stahl gilt die Grundnummer 351. Darunter fallen Fe-hältiger Staub ohne schädliche Beimengungen mit der Nummer 35101, Zunder und Hammerschlag mit der Nummer 35102 und Eisen- und Stahlabfälle, verunreinigt mit Nummer 35103.

Tabelle 3.1: Ausschnitt aus der ÖNORM S2100 [4]

Abfallschlüssel	Bezeichnung
351	Eisen- und Stahlabfälle
35101	Fe-hältiger Staub ohne schädliche Beimengungen
35102	Zunder und Hammerschlag
35103	Eisen- und Stahlabfälle, verunreinigt

Eine Verordnung, die sich aus dem AWG ergeben hat, ist die Abfallnachweisverordnung. Sie regelt die Aufzeichnungs-, Melde- und Nachweispflicht der Abfallbesitzer. Ein Abfallbesitzer muss für jedes Kalenderjahr fortlaufende Aufzeichnungen über Art, Menge, Herkunft und Verbleib des Abfalls führen. Die Abfallart wird durch die in der ÖNORM S2100 enthaltenen Schlüsselnummer gekennzeichnet. Erzeuger von gefährlichen Abfällen müssen dem Landeshauptmann, unter Angabe der Abfallart, die voraussichtliche Jahresmenge und den wahrscheinlichen Übernehmer des Abfalls, innerhalb von drei Monaten Bericht erstatten. Weiters müssen die Besitzer gefährlicher Abfälle Begleitscheine führen, in denen Art, Menge, Herkunft und Verbleib der Abfälle ebenfalls festgehalten wird.

Um festzulegen welche Abfälle gefährlich sind, wurde 1997 die Festsetzungsverordnung zum AWG verordnet. Jene Abfälle der ÖNORM S2100, welche in der Anlage 1 der Festsetzungsverordnung im Verzeichnis gefährlicher Abfälle angeführt werden, gelten als gefährliche Abfälle. Auch Abfälle, die derartig mit gefährlichen Abfällen kontaminiert oder vermischt wurden, dass eine gefahrenrelevante Eigenschaft nicht ausgeschlossen werden kann, gelten als gefährlicher Abfall. Die gefahrenrelevanten Eigenschaften sind in dieser Verordnung in Anlage 2 (siehe Tabelle 3.2) präzisiert. Ein Abfallbesitzer hat in dieser Verordnung aber auch die Möglichkeit einen bestimmten Abfall ausstufen zu lassen, wenn er nachweisen kann, dass die gefahrenrelevanten Eigenschaften nicht zutreffen. Für das Beispiel des Walzzunders ergibt sich nun folgende Gesetzeslage. Walzzunder ist aufgrund seiner Abfallnummer laut §3 Abs. 1 kein gefährlicher Abfall, aus §3 Abs. 3 ergibt sich aber, dass bei Vermischung mit anderen gefährlichen Abfällen, laut Anlage 2 Nummer 14, ein Summengehalt an Kohlenwasserstoffen (KW) von 20.000 mg/kg TM, was etwa 2 % entspricht, nicht überschritten werden darf. Alles was über diesem Prozentsatz liegt gilt somit als gefährlicher Abfall und kann laut §5 auch nicht ausgestuft werden.

Tabelle 3.2: Ausschnitt aus der Anlage 2 der Festsetzungsverordnung des AWG [6]

<p>14. Stoffe und Zubereitungen, die nach einer Beseitigung auf irgend eine Art die Entstehung eines anderen Stoffes bewirken können, z.B. ein Auslaugungsprodukt, das eine der oben genannten Eigenschaften aufweist (H13)</p>	<p>Das Kriterium H13 gilt als erfüllt für:</p> <p>- Anfälle, deren Gesamtgehalt an Schadstoffen die folgenden Grenwerte übersteigt:</p> <p>I. Gehalte, anorganisch (Königswasserauszug)</p> <table data-bbox="643 1205 1236 1406"> <tr> <td>Quecksilber</td> <td>20 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>Arsen</td> <td>5.000 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>Blei</td> <td>10.000 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>5.000 mg/kg TM</td> </tr> </table> <p>II. Gehalte, organisch</p> <table data-bbox="643 1507 1236 1883"> <tr> <td>PAK</td> <td>100 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>PCB</td> <td>100 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>PCDD/PCDF</td> <td>10.000 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>POX</td> <td>1.000 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>Summe KW (Mineralöl)</td> <td>20.000 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>BTX</td> <td>500 mg/kg TM</td> </tr> <tr> <td>Phenole (frei)</td> <td>10.000 mg/kg TM</td> </tr> </table> <p>....</p>	Quecksilber	20 mg/kg TM	Arsen	5.000 mg/kg TM	Blei	10.000 mg/kg TM	Calcium	5.000 mg/kg TM	PAK	100 mg/kg TM	PCB	100 mg/kg TM	PCDD/PCDF	10.000 mg/kg TM	POX	1.000 mg/kg TM	Summe KW (Mineralöl)	20.000 mg/kg TM	BTX	500 mg/kg TM	Phenole (frei)	10.000 mg/kg TM
Quecksilber	20 mg/kg TM																						
Arsen	5.000 mg/kg TM																						
Blei	10.000 mg/kg TM																						
Calcium	5.000 mg/kg TM																						
PAK	100 mg/kg TM																						
PCB	100 mg/kg TM																						
PCDD/PCDF	10.000 mg/kg TM																						
POX	1.000 mg/kg TM																						
Summe KW (Mineralöl)	20.000 mg/kg TM																						
BTX	500 mg/kg TM																						
Phenole (frei)	10.000 mg/kg TM																						

Daraus ergibt sich das Problem bezüglich Deponieverordnung, dass ab dem Jahr 2004 keine Abfälle mehr ohne Vorbehandlung deponiert werden dürfen. Durch Ausnahmeregelung kann diese Frist bis 2006 oder 2008 verlängert werden.

Ein weiteres relevantes Gesetz für Walzzunder ist das Altlastensanierungsgesetz (ALSAG). Dieses regelt die Finanzierung der Sicherung und Sanierung von Altlasten. Es wird für jeden deponierten Abfall ein bestimmter Beitrag pro Masse Rohgewicht eingehoben. Die Höhe des Beitrages richtet sich nach der Art des Abfalls oder der Deponie, welcher der Abfall zugeführt werden soll. Der Altlastenbeitrag für Walzzunder fällt unter §6 (1) 4., der die Höhe für alle Abfälle außer Baurestmassen, Erdaushub oder Abfälle, die den Kriterien einer Baurestmassendeponie entsprechen, festlegt. Dieser beträgt seit 1.Jänner 2001 600 ATS pro angefangene Tonne, was ungefähr 43,60 € entspricht.

Um die Beförderung von Abfällen in der, in die und aus der EU zu überwachen und zu kontrollieren, wurde von der EU die Abfallverbringungsverordnung herausgebracht. Hier werden die Abfälle in eine grüne, gelbe und rote Liste eingeteilt. Zunder aus der Eisen- und Stahlherstellung fällt dabei in die gelbe Liste unter metallhaltige Abfälle mit der Nummer AA010. Er darf somit innerhalb der EU bei gleichzeitiger Notifizierung verbracht werden. Die Ausfuhr aus der EU von Abfällen zur Beseitigung ist untersagt, Zunder darf auch nicht zur Verwertung ausgeführt werden. Die Einfuhr in die EU von Abfällen zur Beseitigung und zur Verwertung ist ebenfalls verboten.

Die EU hat für die Zuordnung von Abfällen einen gemeinsamen Abfallkatalog (EAK) (siehe Tabelle 3.3) erstellt, welcher von Österreich bald umgesetzt wird, um die ÖNORM S2100 zu ersetzen. In diesem fällt der Walzzunder in die Gruppe 10, Abfälle aus thermischen Prozessen und hat die Nummer 10 02 10.

Tabelle 3.3: Auszug aus dem EAK-Katalog [7]

1002	Abfälle aus der Eisen- und Stahlindustrie
100201	Abfälle aus der Verarbeitung von Schlacke
100202	unverarbeitete Schlacke
100207	feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten
100208	Abfälle aus der Abgasbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 100207 fallen
100210	Walzzunder
100211	ölhaltige Abfälle aus der Kühlwasserbehandlung
100212	Abfälle aus der Kühlwasserbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 100211 fallen
100213	Schlämme und Filterkuchen aus der Abgasbehandlung, die gefährliche Stoffe enthalten
100214	Schlämme und Filterkuchen aus der Abgasbehandlung mit Ausnahme derjenigen, die unter 100213 fallen
100215	andere Schlämme und Filterkuchen
100299	Abfälle a.n.g.

Der Anhang II der Richtlinie über Abfälle 74/442/EWG teilt die Behandlungsverfahren für Abfälle ausnahmslos in Verfahren zur Beseitigung (Anhang II A; D-Verfahren) und Verfahren zur Verwertung (Anhang II B; R-Verfahren) ein. An die Einstufung einer Abfallbehandlung als Verwertung oder Beseitigung werden dabei unterschiedliche Rechtsfolgen geknüpft (Exporte zur Beseitigung sind prinzipiell notifikationspflichtig und nur in Länder des EWR zulässig).

Entscheidend für diese Einstufung ist, ob die letztendliche Intention der Abfallbehandlung die Rückgewinnung eines verwertbaren Stoffstromes oder nutzbarer Energie (R-Verfahren) oder die Beseitigung beziehungsweise Inertisierung des Abfalls (D-Verfahren) ist, ohne dass das jeweilige Ziel bereits im ersten Schritt der Abfallbehandlung erreicht werden muss. Die Einstufung als Beseitigungs- oder Verwertungsverfahren ist in der Regel sowohl von der Behandlungsanlage, als auch von der jeweiligen Abfallart abhängig.

Eine Einteilung in die verschiedenen Verfahren kann mit folgenden Fragen erleichtert werden:

1. Steht im Vordergrund des Verfahrens die Zerstörung oder Inertisierung von Schadstoffen? Wie vollständig ist diese Gefahrenminderung absolut gesehen (d.h. bezogen auf den spezifischen Abfall) und relativ (d.h. im Vergleich zu alternativen Behandlungsverfahren)?
2. Wie groß ist die Schonung von Rohstoffressourcen absolut (d.h. die tatsächlich erreichte Einsparung von Primärrohstoffen, wobei auch zu berücksichtigen ist, welchen Schutzwert diese Ressourcen besitzen) und relativ (d.h. bezogen auf die, aus diesem Abfall maximal gewinnbaren Sekundärrohstoffe)?
3. Wie groß ist die Schonung von Energieressourcen absolut (d.h. welches Einsparungspotenzial an Primärenergie ergibt sich bezogen auf eine Beseitigung der Abfälle ohne Energienutzung) und relativ (d.h. welcher Anteil an potenzieller Energieeinsparung durch die Verwertung des Abfalls wird tatsächlich realisiert)?
4. Wie groß ist die Schonung von Deponieraum durch Rückführung von Stoffen in den Wirtschaftskreislauf?
5. Ist das Verfahren ökologisch zweckmäßig (oder wäre zum Schutz der Umwelt ein anderes Verfahren, gegebenenfalls auch ein Beseitigungsverfahren, vorzuziehen)?
6. Ist das Verfahren ökonomisch zweckmäßig?

Für Walzzunder ist eine mögliche Einstufung in die Verfahren D9 C/P-Behandlung und R4-Rückgewinnung von Metalle gegeben.

Im Sinne einer umweltgerechten und volkswirtschaftlich sinnvollen Verwertung von Abfällen werden mehrere Verwertungsarten unterschieden.

- Die stoffliche Verwertung nutzt das Material des Abfalls als sekundäre Rohstoffquelle. Dabei ist zu unterscheiden zwischen
 - Verwertung auf gleichwertigem Niveau (= Recycling im engeren Sinne), also die Herstellung von gleichwertigen Materialien. Anwendungsbeispiel: Altglas, Eisenschrott, Aluminium.
 - Verwertungskaskade (= Downcycling); darunter wird eine Umwandlung zu Materialien minderer Qualität oder zu anderen Stoffen verstanden.
 - Die energetische (thermische) Verwertung nutzt den hohen Energieinhalt von Abfällen (unter Einhaltung bestimmter Rahmenbedingungen).
 - Mischformen aus stofflicher und energetischer Verwertung sind möglich.
-

3.2 Kosten [8]

In Österreich liegt der Preis für die Deponierung von Walzzunder bei durchschnittlich 110 - 120 €/t . In der nachfolgenden Tabelle 3.4 sind einige spezielle Beispiele aufgeführt.

Tabelle 3.4: Deponien und Preise für Walzzunder in Österreich

Bundesland	Firma	Abfallart	Preis in €/t Netto	ALSAG €/t
Kärnten	Abfallbehandlungsanlage Arnoldstein BMG Metall und Recycling 9601 Arnoldstein	Zunder, Hammerschlag und Walzensinter	Individuell nach Versorgungsart	
	Deponie Arnoldstein ABRG Asamer-Becker Recycling GmbH 9601 Arnoldstein	Eluatklasse III b	72,672	
	Deponie Lavamünd Abfallwirtschaftsverband Wolfsberg 9473 Lavamünd	Produktions- spezifische Abfälle	276,156 100,00	+ 43,60
Niederösterreich	Mineralstoffdeponie Leopoldsdorf Mineralstoffverwertungs- gesellschaft mbH Hennersdorf	35102 Zunder und Hammerschlag	Preis auf Anfrage	
Oberösterreich	Deponie Ort Müllverwertungs- und MülldeponiebetriebsgmbH 4974 Ort im Innkreis	Industrie- und gewerbliche Abfälle	199,12	+ 43,60
	Reststoffdeponie Wels Energie AG Oberösterreich 4600 Wels	35102 Zunder und Hammerschlag Walzensinter	146,19	
Steiermark	ADL Abfalldisposition und Logistik GmbH 8055 Neuseiersberg	Alle Arten von Abfällen	110,00 ¹⁾	inklusive
	Deponie Halbenrain A.S.A. Abfall Service AG 8055 Graz	Produktions- spezifische Abfälle max. Eluatklasse IIIb	210,00	+ 43,60
	Reststoffdeponie Oed Marktgemeindeamt 8311 Markt Hartmannsdorf	Gewerbe- und Industriemüll	114,82	+ 43,60
	Restmülldeponie und Reststoffdeponie Paulisturz RMVG Restmüllverwertungs GmbH 8790 Eisenerz	Industrie- und Gewerbeabfälle	110,00 ¹⁾	inklusive
Tirol	Deponie Ahrental Innsbrucker Kommunalbetriebe AG 6020 Innsbruck	Gewerbeabfälle	158,43	
Vorarlberg	Deponie Sporenegg Ennemoser Karl GmbH & Co 6881 Mellau	Industrie- und Gewerbeabfälle	209,297	

1) laut eigene Recherche

4 Stoffliche Verwerter

4.1 Bekannte stoffliche Verwertungsmöglichkeiten [4]

Das Umweltbundesamt hat in einer Studie über die Behandlung von Reststoffen und Abfällen der Eisen- und Stahlindustrie einige bekannte Verfahren zur Behandlung von Walzzunder beschrieben.

4.1.1 Verfahren zur hütteninternen Behandlung von Walzzunder

Eisenhaltige Hüttenreststoffe und –abfälle, die aufgrund ihrer physikalischen bzw. chemischen Beschaffenheit nicht direkt in die metallurgischen Primärprozesse rückgeführt werden können, müssen vor dem Wiedereinsatz einer Behandlung bzw. Aufbereitung unterzogen werden, welche in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

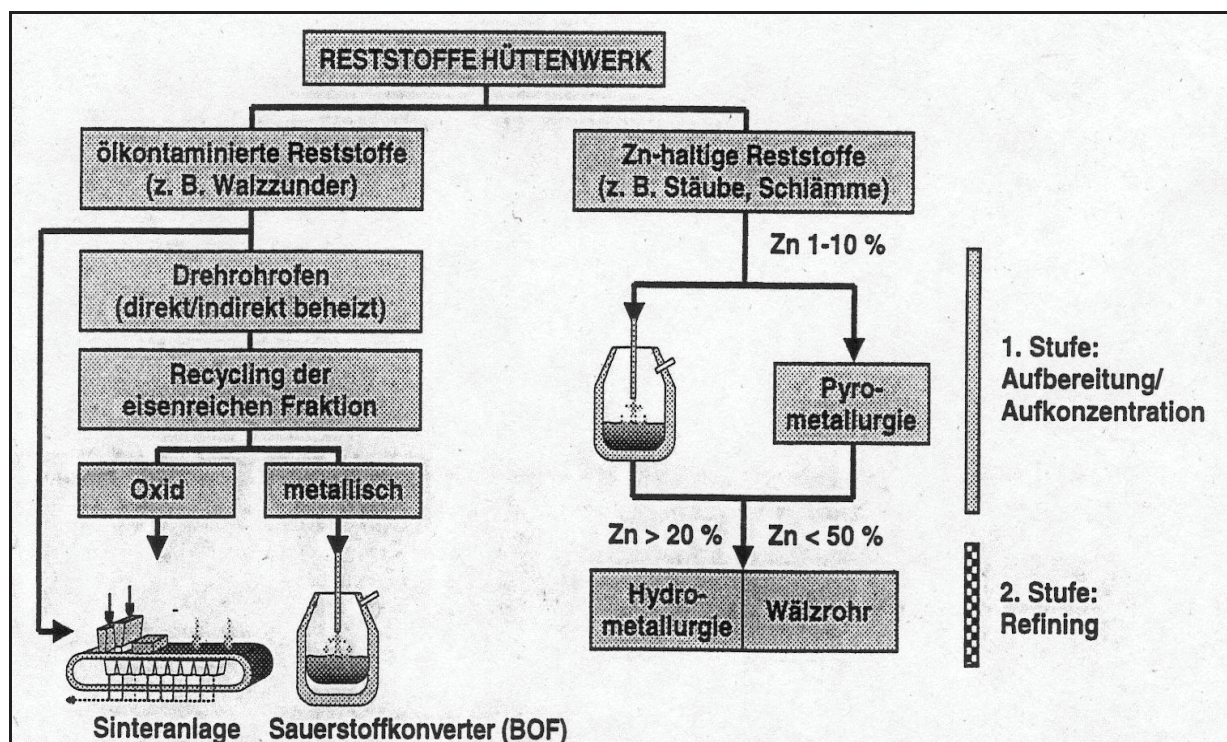


Abbildung 4.1: Verfahrensrouten für die integrierte Reststoff- und Abfallbehandlung im Überblick: Aufbereitung und Behandlung von Stäuben und Walzzunder

4.1.1.1 Indirekt beheizter Drehrohrofen zur Entölung von Walzzunderschlamm

Ziel des Verfahrens ist die Trocknung und Entölung von Walzzunder(schlamm), um die Wiederverwendung der eisenhaltigen Abfälle in metallurgische Prozesse (Sinteranlage, BOF, EAF) zu ermöglichen.

Der Walzzunderschlamm wird in einen Drehrohrofen chargiert. Beim Transport durch den Ofen wird der Schlamm bei ca. 450 – 550 °C getrocknet, wobei das Öl verdampft. Der Drehrohrofen wird mit Inertgas gespült, um eine Kondensation der organischen Abgaskomponenten zu vermeiden. Diese werden in einer Nachbrennkammer bei ca. 1200 °C und Verweilzeiten von mehreren Sekunden vollständig verbrannt. Das entstehende heiße Abgas wird für die indirekte Beheizung des Drehrohrofens genutzt. Falls dessen Wärmeinhalt für die Entölungsenthalpie nicht ausreicht, kann zusätzlich Brennstoff in der Nachbrennkammer eingesetzt werden. Durch die indirekte Beheizung des Drehrohrofens wird eine reduzierende Atmosphäre im Drehrohr erzeugt und damit die Oxidation der metallischen Reststoff- bzw. Abfallkomponenten vermieden. Daher können die entölten Reststoffe und Abfälle direkt behandelt werden (z.B. Sinteranlage). Da im indirekt beheizten Drehrohr keine Verbrennung stattfindet (sondern Verdampfen und Cracken), kommt es zu keinen lokalen Sinterungen und damit Verklumpungen von Reststoffen und Abfällen. Weitere Vorteile sind vergleichsweise geringere Abgasmengen und geringere Partikelbelastung des Abgasstromes. Abbildung 4.2 zeigt das Verfahrensschema eines indirekt beheizten Drehrohrofens integriert in ein Anlagenkonzept mit einer Sinteranlage und AIRFINE zur Abgasreinigung.

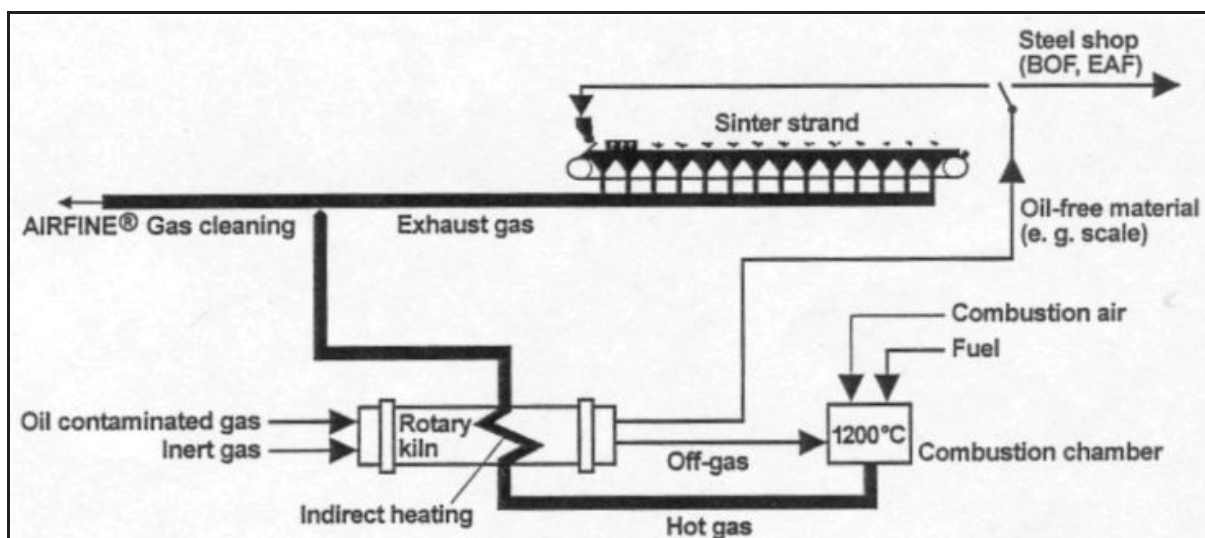


Abbildung 4.2: Verfahrensschema des indirekt beheizten Drehrohrofens

Großtechnische Betriebserfahrungen liegen für den indirekt beheizten Drehrohrofen noch keine vor. Ein mit Brenner direkt beheizter Drehrohrofen zur Behandlung von Walzzunderschlamm wird bei den Mannesmann Röhrenwerken in Mülheim (D) eingesetzt. Die Jahreskapazität beträgt ca. 12.000 t.

4.1.1.2 Carbofer-Verfahren und Behandlung von Stäuben im Elektrolichtbogenofen (EAF)

Der Carbofer-Prozess („Carbon“ und „Ferrite“) ist ein Verfahrenskonzept bei dem eine Mischung aus ölhaltigem Walzzunder, EAF-Staub, Kohlenstaub und Kalk über eine Einblasevorrichtung in einen EAF eingebracht und verwertet werden kann (siehe Abbildung 4.3).

Eine typische Reststoffmischung besteht aus 30 – 75 % Walzzunder, 10 – 50 % Staub, 10 – 30 % Kohlenstaub und 3 – 5 % Kalk. Die Carbofer-Mischung kann auch in den Hochofen eingeblasen werden (ca. 50 - 100 kg Carbofer-Mischung pro Tonne Roheisen).

Bei Co-Steel Sheerness in England wurden bereits erfolgreiche Versuche in einem 100 t EAF durchgeführt (6 Tonnen Carbofer-Mischung pro Tonne Charge). Durch die Injektion der Reststoffmischung über Blaselanzen in das ca. 1400 °C heiße Stahlbad kommt es zu einer vollständigen Verbrennung der organischen Komponenten, ca. 70 % der Eisenfraktion kann wiederverwertet werden. Nachteilig wirken sich eine erhöhte Staub- und Schlackenbildung aus. Bei den Versuchen zeigt sich keine Qualitätseinbußen beim produzierten Stahl.

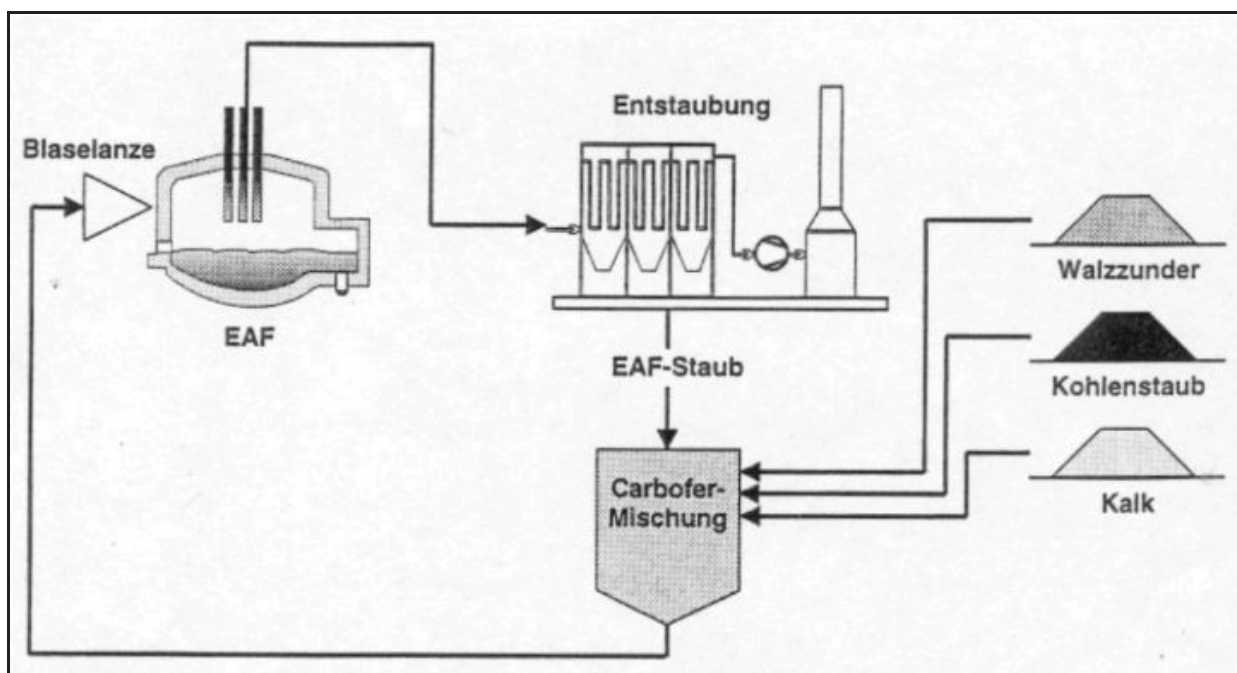


Abbildung 4.3: Verfahrensschema des Carbofer-Verfahrenskonzeptes

Neben der speziellen Carbofer-Mischung gibt es eine Vielzahl von Pilotversuchen EAF-Staub direkt in Elektrolichtbogenofen einzublasen und damit den Zn-Gehalt > 30 % im Staub anzureichern und für die externe Behandlung in NE-Metallhütten aufzubereiten. Weiters gibt es Versuche, Mischungen aus Walzzunder und Öl in den Hochofen einzublasen.

Auf das Carbofer-Verfahren wird im Abschnitt 4.2.2 näher eingegangen.

4.1.2 Verfahren zur hüttenexternen Aufbereitung von Walzzunder

Neben den Prozessen und Maßnahmen, die eine Aufbereitung und den direkten Wiedereinsatz von eisenhaltigen Hüttenreststoffen und –abfällen in die metallurgischen Primärprozesse ermöglichen, gibt es Verfahren, die hüttenextern zur Behandlung von Hüttenreststoffen und –abfällen verwendet werden.

4.1.2.1 Inmetco-Direktreduktionsverfahren

Das wichtigste Verfahren zur Behandlung eisenreicher Hüttenreststoffe und Hüttenabfällen ist der Inmetco-Prozess.

Seit Mitte der 70er Jahre betreibt die International Metals Reclamation Company (Inmetco) in Ellwood City (USA) eine Anlage zur Aufbereitung von Stäuben, anderen Reststoffen sowie Abfällen aus der Edelstahlindustrie der USA und Kanada. In dieser Anlage werden auch Rückstände, wie chromhaltige Abwässer, Nickel-Cadmiumbatterien, Pfannenausbruch aus Stahlwerken oder Filterstäube aus Elektro Stahlwerken unter Rückgewinnung der Wertstoffe verarbeitet. Ölhaltiger Walzzunder zählt ebenfalls zu den Abfällen aus Hüttenwerken, die durch das Inmetco-Verfahren aufgearbeitet werden können.

Der Prozess besteht aus drei Verfahrensstufen, der Grünpelletherstellung, der Direktreduktion und der Weiterverarbeitung des Eisenschwammes (Abbildung 4.4). Bei der Grünpelletherstellung wird eine Mischung der pelletierfähigen, feinkörnigen (oder feingemahlenden) Reststoffe bzw. Abfällen unter Zusatz von Reduktion- und Bindemitteln auf einem Pelletierteller zu Grünpellets verarbeitet. Walzzunder oder Feineisen werden vor dem Prozess vermahlen. Als Reduktionsmittel kommen neben Kohle und Koks auch andere kohlenstoffhaltige Reststoffe und Abfälle zum Einsatz.

An die Grünpelletherstellung schließt die Reduktionsstufe an. Dazu werden die Grünpellets in dünner Schicht auf einem Drehherd chargiert und als ruhendes Bett durch die verschiedenen Temperaturbereiche transportiert. In der Aufheizzone werden die Grünpellets auf die Reduktionstemperatur von ca. 1100 – 1350 °C gebracht. In der Reduktionszone werden die Metalloxide durch den eingelagerten Kohlenstoff reduziert und ein Metallisierungsgrad von max. 92 % erreicht.

Die Hochtemperaturreduktion des Eisenoxids bewirkt auch eine Reduktion der Reststoffkomponenten Zink, Blei und Cadmium sowie eine teilweise Verflüchtigung der Alkalien, Chloride und Fluoride. Die reduzierten Schwermetalle verdampfen in den Abgasstrom und werden dort wieder reoxidiert. Man erhält durch diese selektive Austreibung einen an Schwermetallen hoch angereicherten Sekundärstaub im Abgas, welcher als Konzentrat im Filter abgeschieden wird (Ausbringungsmenge für Zn ist ca. 99 %) und als Rohstoff für die Nichteisenindustrie verwendet werden kann.

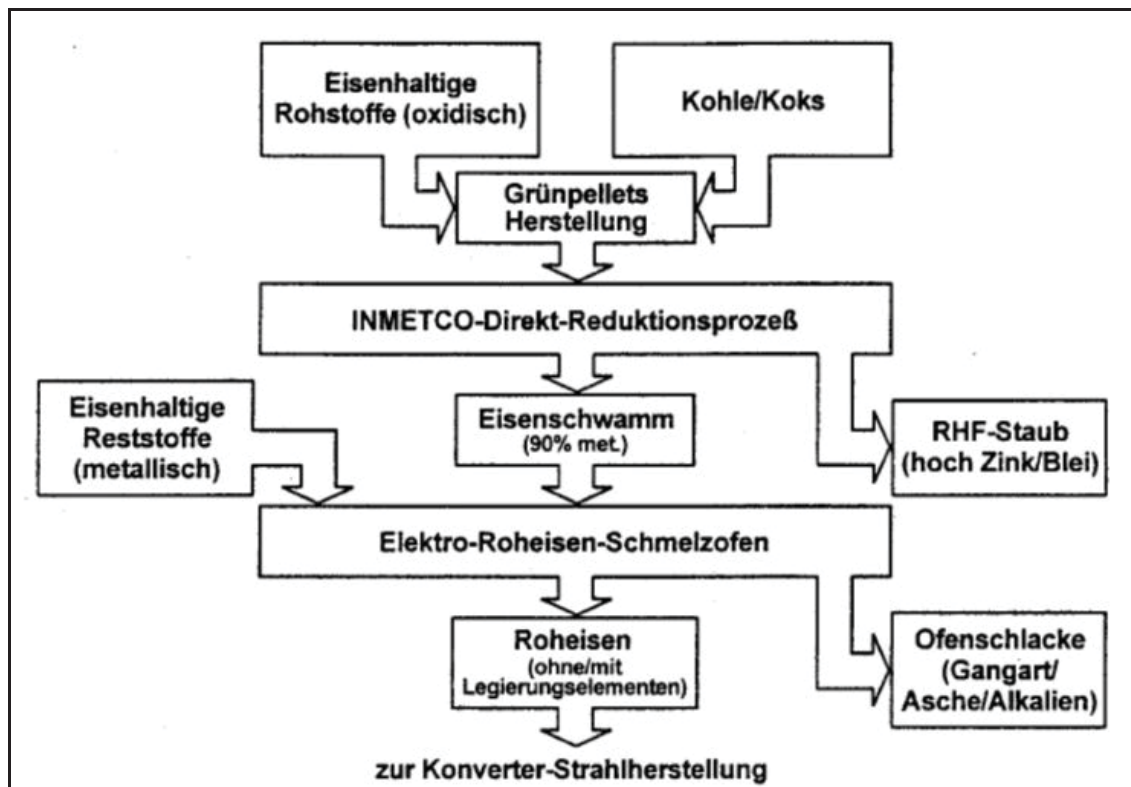


Abbildung 4.4: Verfahrensschema des INMETCO-Direktreduktionsverfahren

Es werden somit zwei Produkte erzeugt. Einerseits Eisenschwamm, der zu einem hohen Prozentsatz von Schwermetallen und weitergehend von Alkalien befreit ist und andererseits Sekundärstaub, dessen Schwermetallkonzentration (Zn/Pb) so hoch ist, dass er für die Weiterverarbeitung und Wiedergewinnung geeignet ist. Daneben fallen keine weiteren Nebenprodukte oder Reststoffe an, die entsorgt oder deponiert werden müssten. Die Beheizung des Drehherdes erfolgt mit radial angeordneten Gasbrennern. Die heißen Prozessabgase werden zur Vorwärmung der Verbrennungsluft rückgeführt bzw. zur Dampferzeugung oder Vortrocknung der Reststoffe genutzt.

Die produzierten Eisenschwammpellets können verschieden weiterverarbeitet werden:

- Direkteinsatz im Elektro-Roheisenschmelzofen vor Ort (integrierte Roheisenschmelzung)
- Heißbrikkettierung des Eisenschwamms und dezentrale Verarbeitung im LD-Konverter, EAF oder auch Hochofen (separate Roheisenschmelzung)

In einer INMETCO-Anlage mit Roheisenschmelzofen können bis zu 300.000 t/a Hüttenreststoffe zu 175.000 t/a Roheisen verarbeitet werden.

4.2 Ausgewählte stoffliche Verwerter

Im Folgenden sollen nun einige ausgewählte stoffliche Verwertungsmöglichkeiten näher beschrieben werden.

4.2.1 Einsatz von Walzzunder in Alinit Zementen [9]

In Indien wurde vom Tata Research Development and Design Centre und von der Tata Iron and Steel Co. aus Stahlwerksabfällen ein Zement namens Alinite entwickelt. Die eingesetzten Abfälle sind beispielsweise Flugasche, Kalksteinstaub, Walzzunder und Magnesitstaub. Weiters wird noch Kalziumchlorid als Sinterhilfe chargiert und die Mischung wird bei 1150 °C gesintert.

Für die Zugabe von CaCl_2 wurde ein idealer Mischungsanteil von 7 - 8 Massenprozent ermittelt. Alinitklinker sind sehr spröde und die Festigkeitseigenschaften sind mit jenen von Portland Zement vergleichbar, wenn nicht sogar besser. Zusätzlich zu den beträchtlichen Energieersparnissen wurde entdeckt, dass diese Zemente relativ unempfindlich gegenüber unterschiedlichen Beimengungen im Rohmix des Abfalls sind.

Die wichtigsten Einsatzstoffe für Alinit Zement sind CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO und CaCl_2 wie in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1: Chemische Analyse von Stahlindustriemüll, welcher in der Arbeit aus Indien Verwendung fand

Element	Flugasche	Kalksteinstaub	Walzzunder	Magnesitstaub
CaO	3,2	50,6	-	3,0
SiO_2	45,0	2,5	1	11,0
Al_2O_3	24,1	2,5	1	4,3
Fe_2O_3	7,15	1,7	98	-
MgO	-	1,0	-	53,6
LOI	18,5	41,6	-	27,4

Tabelle 4.2: Zusammensetzung von Alinit Zement im Vergleich zu Portland Zement

Bestandteile	Alinit Zement	Portland Zement
CaO	45 – 55	62 – 67
SiO ₂	13 – 19	18 – 24
Al ₂ O ₃	9 – 12	4 – 8
Fe ₂ O ₃	4 – 10	1,5 – 4,5
MgO	1 – 10	0,5 – 4
CaCl ₂	6 – 18	-
kalkhaltige Komponente	60 - 70	75 - 80

Wie aus Tabelle 4.2 ersichtlich ist, kann bei der Produktion von Alinit Zement 15 - 25 % Kalkstein im Vergleich zu Portland Zement eingespart werden. Daraus ergeben sich auch Energieersparnisse, da allein für die Behandlung von Kalkstein mehr als 50 % der gesamten thermischen Energie verbraucht werden.

4.2.2 Verwertung von ölhaltigem Walzzunder und Shredderleichtfraktion durch Einblasen in den Hochofen [5] [10]

Am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg wurde eine Versuchsanlage zur Verbrennung kohlenstoffhaltiger Stäube entwickelt und gebaut. Diese simuliert die Hochofenbedingungen vom Eintritt des Staubes in die Düsenspitze über die Windform bis zur Wirbelzone. Die Untersuchungen bezogen sich auf das Einblasen eines aufbereiteten ölhaltigen Walzzunderschlammes und einer Shredderleichtfraktion. Prinzipiell ist das Einblasen dieser Stoffe möglich, was auch Betriebsversuche am Hochofen der Eko Stahl bestätigt haben. Allerdings ist ihr Ausbrandverhalten schlechter als das der Kohlestäube. Erhöhte Dioxin- und Furangehalte in Gichtstaub, Roh- und Reingas, Cowperabgas und Abwasser wurden nicht festgestellt.

Laut den Untersuchungen der TU Freiberg liegt der Ölgehalt des Abfallstoffes Walzzunder zwischen 1 und 30 %. Die im Institut für Eisen- und Stahltechnologie durchgeführten Forschungsarbeiten konzentrierten sich auf das Einblasen einer riesel- und dosierfähigen Mischung aus ölhaltigem Walzzunderschlamm und Flugasche aus Braunkohlekraftwerken durch die Hochofenwindformen. In Tabelle 4.3 ist die chemische Analyse eines derartigen Abfallstoffgemisches, genannt Carbofer, dargestellt.

Tabelle 4.3: Chemische Zusammensetzung des Carbofer-Gemisches bei einem Ölgehalt von 1,5 %

Komponente	Masse-%	Komponente	Masse-%	Komponente	Masse-%
Fe _(total)	46,92	SiO ₂	8,59	SnO ₂	0,057
Fe(met)	0,20	CaO	4,69	ZnO	0,023
FeO	2,81	MgO	0,59	As ₂ O ₃	0,012
Fe ₂ O ₃	63,69	Al ₂ O ₃	4,13	Sb ₂ O ₃	0,109
MnO	0,35	BaO	0,051	Co ₂ O ₃	0,009
P ₂ O ₅	0,17	K ₂ O	0,173	CdO	0,0009
S	0,03	Na ₂ O	0,173		
SO ₃	2,04	CuO	0,13	Asche	88,4
C	3,83	Cr ₂ O ₃	0,159	Öl	1,50
H	0,40	NiO	0,065	Feuchte	7,11
O	0,15	MoO ₃	0,014		
N	0,04	V ₂ O ₅	0,035		
Cl	0,004	TiO ₂	0,152		
F	0,0004	PbO	0,011		

Die Veränderung der theoretischen Verbrennungstemperatur und des spezifischen Koksverbrauches für verschiedene Carbofer-Einblasraten ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Es zeigt sich, dass der hohe Aschegehalt von 90 % und besonders der Anteil an Fe₂O₃, FeO und SiO₂ einen starken Anstieg des Koksverbrauches (22 kg Koks/100 kg Carbofer) verursachen. Ein Teil des zusätzlich notwendigen Kokskohlenstoffes wird zur Reduktion des hohen Oxidanteils im eingebrachten Carbofer genutzt. Die freigesetzte Energie des zusätzlichen Kokses kompensiert den geringen Heizwert (900 kJ/kg Carbofer) und wird für das Aufschmelzen der Asche benötigt. Ähnliche Auswirkungen ergeben sich für die theoretische Verbrennungstemperatur ($T_{\text{theor.}}$). Sie fällt bis zu einer Einblasrate von 150 kg Carbofer/t RE um etwa 0,9 °C/kg Carbofer ab. Bei noch höheren Einblasmengen verringert sich dieser Anstieg leicht. Auch hier liegt die Begründung des Temperaturabfalls in einem erhöhten Wärmeverbrauch durch das Vorwärmen und Aufschmelzen der Einblasstoffe. In diesem speziellen Fall eines Carbofers mit dem geringen Ölgehalt von 1,5 % hat der Wärmeverbrauch für die Aufspaltung des Öls keinen entscheidenden Einfluss auf den Abfall der theoretischen Verbrennungstemperatur. Bei Ölgehalten über 10 % ergibt sich ein weitaus stärkerer Abfall der theoretischen Verbrennungstemperatur. Wie aus Abbildung 4.5 abzuleiten ist, könnte durch eine Heißwindtemperaturerhöhung von 200 °C eine Erhöhung

der theoretischen Verbrennungstemperatur um 100 °C erreicht werden. Der spezifische Koksverbrauch sinkt unter diesen Bedingungen um etwa 30 kg/t RE.

Die Anreicherung des Heißwindes mit Sauerstoff bietet ebenfalls die Möglichkeit, die theoretische Verbrennungstemperatur zu erhöhen. Bei Steigerung des Sauerstoffgehaltes im Heißwind auf 25 Vol.-% ist eine Erhöhung der theoretischen Verbrennungstemperatur um etwa 110 °C, also ähnlich wie bei der Heißwindtemperaturerhöhung, realisierbar. Allerdings hat die Sauerstoffanreicherung keinen direkten Einfluss im Sinne einer Koksverbrauchsenkung.

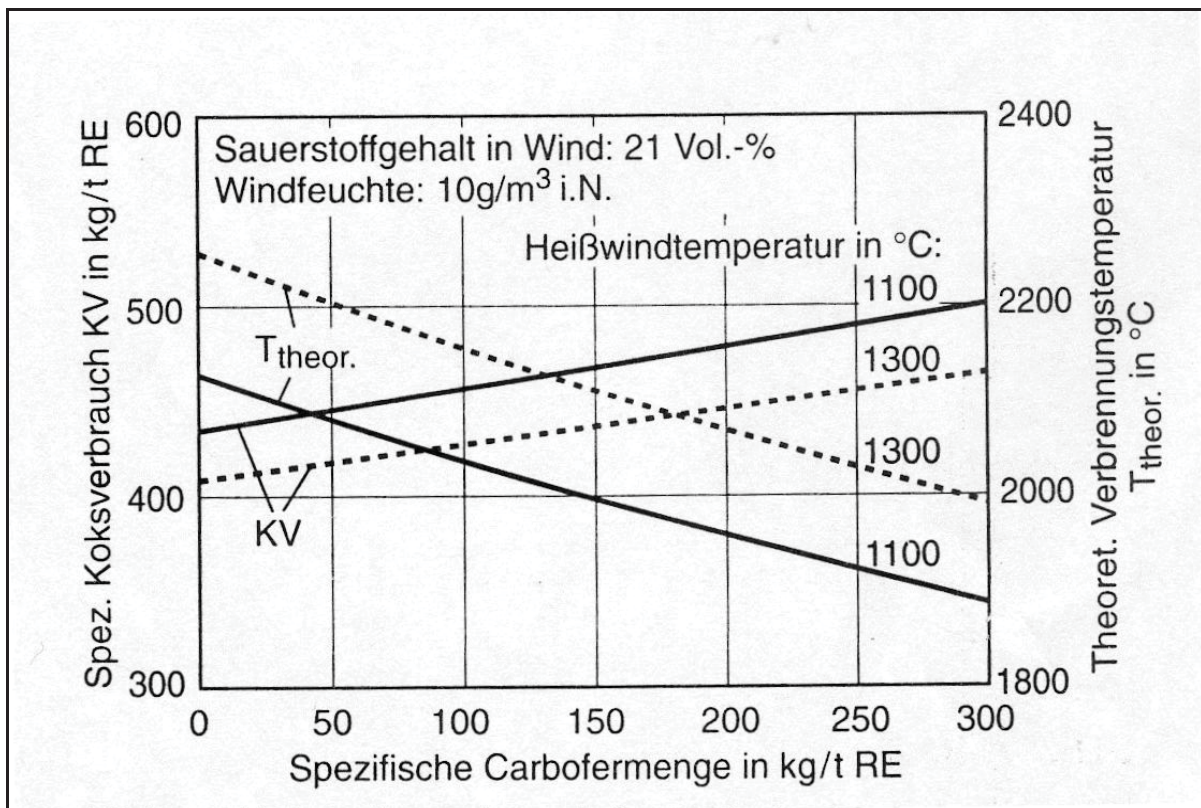


Abbildung 4.5: Koksvverbrauch und theoretische Verbrennungstemperatur als Funktion der spezifischen Carbofer-Einblasmenge bei einem O₂-Gehalt im Wind von 21 %

Ein wesentliches Problem für die Qualität des Roheisens ist der Gehalt an Spurenelementen wie Cu, Cr, Ni, Mo und V, die als Oxide mit dem Walzzunderschlamm-Flugasche-Gemisch eingebracht werden.

Der Summengehalt an Cu, Cr und Ni hat bis zu einer Carbofer-Einblasrate von 125 kg/t RE keine Einschränkungen zur Folge (siehe Abbildung 4.6). Der Anstieg ist mit 0,022 % beim Einsatz von 100 kg_{Carbofer}/t_{RE} relativ begrenzt, obwohl der Chromeintrag durch das Carbofer ebenso hoch wie das Kupfereinbringen ist. Der Anstieg an Ni entspricht etwa 1/3 der anderen beiden Elemente. Allerdings ist von Fall zu Fall zu überprüfen, ob der Grenzbereich

für die Elementgehalte im Roheisen bei stark schwankender Carboferzusammensetzung eingehalten wird. Denkbar ist auch die Vorgabe eines Schwankungsbereiches der einzelnen Elemente und ihrer Summe im Carbofer, so dass schon bei der Herstellung auf den Gehalt an Cu, Cr und Ni Einfluss genommen werden kann. Damit ist auch eine konstant hohe Einblasrate für den Hochofen gesichert.

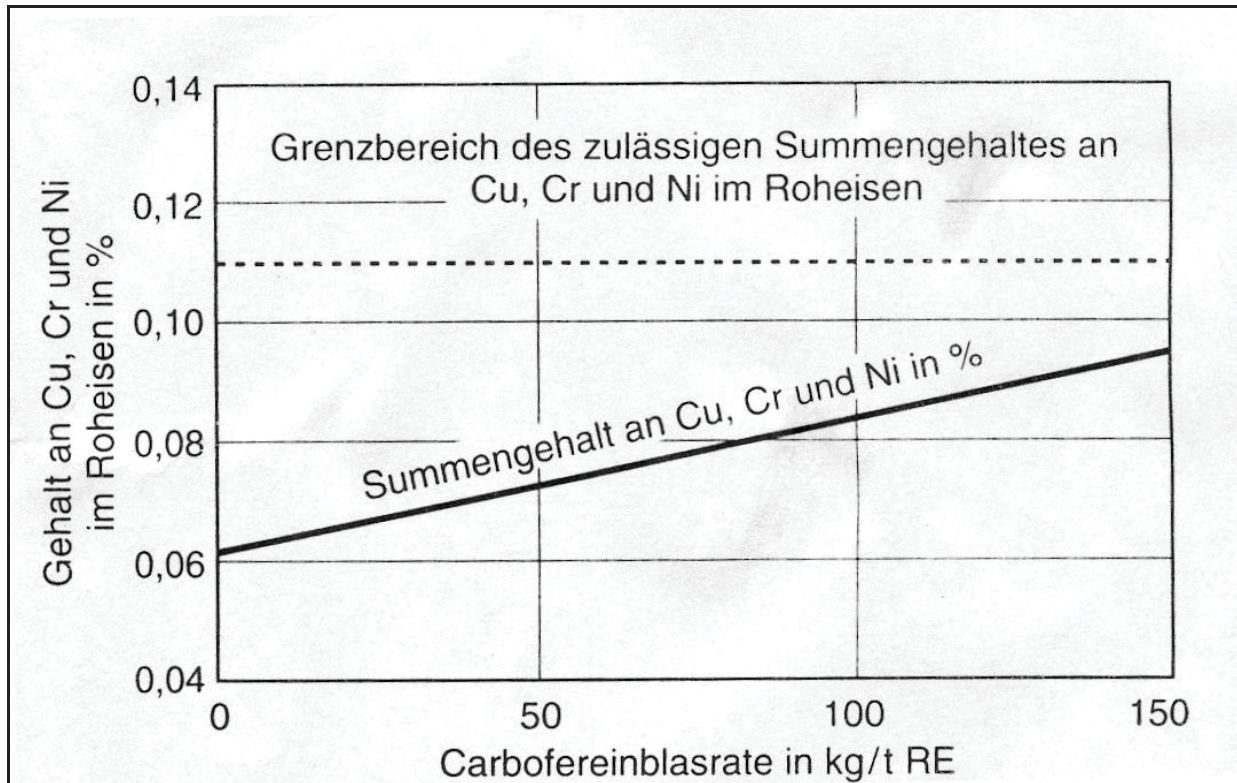


Abbildung 4.6: Summengehalt an Cu, Cr und Ni in Abhängigkeit von Carbofer einblasrate

In Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU Bergakademie Freiberg, dem Hochofenwerk der Eko Stahl GmbH, Eisenhüttenstadt, der Firma Stein Injection Technology, Gevelsberg, und der Firma Carbofer-Verfahrenstechnik, Meerbusch, wurden mehrere Betriebsversuche zum Einblasen der Abfallstoffe Carbofer in den Hochofen durchgeführt.

Beim Einsatz des Abfallstoffs Carbofer traten sowohl analysenseitig als auch verbrennungstechnisch keine Probleme während des Ofenbetriebes auf. Die Einblasraten konnten auf $37,8 \text{ kg}_{\text{Carbofer}}/\text{t}_{\text{RE}}$ gesteigert werden.

Das Fazit aus den wirtschaftlichen Berechnungen ist, dass das Einblasen von Carbofer in den Hochofen – unabhängig von der technologischen Begrenzung der Einblasmenge – nur wirtschaftlich ist, wenn mit einer Entsorgungsgutschrift die ökonomischen Voraussetzungen geschaffen, d.h. die steigenden Roheisenkosten kompensiert werden.

4.2.3 Walzzunder in der Schlacke als Modifikation für das Roheisen [11]

Die Roheisenproduktion der Egyptian Iron and Steel Co. ist durch einen relativ hohen Gehalt an S, Mn und P gekennzeichnet (siehe Tabelle 4.4). Diese Tatsache spiegelt deren Einfluss auf die Eignung von örtlich erzeugtem Roheisen für Gießereien und in der Verarbeitbarkeit im Stahlkonverter von Stahlblöcken, welche aus dieser Art von Roheisen produziert wurden, wieder.

Tabelle 4.4: Chemische Zusammensetzung des Roheisens vor der Behandlung

Element	Prozent
C	3,7
Si	0,68
Mn	0,75
P	0,16
S	0,085

Prof. Shaker [11] untersuchte die Modifikation der Zusammensetzung von ägyptischem Roheisen und den Effekt des Brantkalk-Walzzunder-verhältnisses in der multikomponenten Mischungen der Schlacke bei einer simultanen Entfernung von Schwefel, Phosphor, Silizium und Mangan aus Roheisen. Die chemische Analyse des Roheisens nach der Behandlung deutet darauf hin, dass es zu einer signifikanten Reduktion dieser Elemente kommt. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (EDX und WDX) erfolgte die Bestimmung des Brantkalk-Walzzunderverhältnisses.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ergab sich ein optimaler Prozentsatz von Brantkalk und Walzzundern der Schlacke für diese multikomponenten Schlackenmischung von [3 % CaF_2 + 37 % Na_2CO_3 + 60 % (40 % CaO + 60 % Fe_2O_3)] bei einer niedrigen Temperatur (1250 °C).

Tabelle 4.5: Chemische Zusammensetzung der Schmelzschlacke nach der Behandlung

Komponente	Prozent
C	0,5
S	0,68
SiO ₂	32,61
MnO	8,85
P ₂ O ₅	2,86
Na ₂ O	30,27
CaO	4,31
Fe	3,93
F ₂	1,6
Fe ₂ O ₃	2,19

4.2.4 Recycling von Walzzunder im Lichtbogenofen [12]

Walzzunderschlamm ist eine Sorte von Abfall der bei der Produktion von rostfreiem Stahl entsteht. Dieser enthält neben Öl und Oxide von Fe, Cr, Ni und Mn auch noch ungefähr 20 % Wasser, welches zu Schwierigkeiten bei der direkten Rückführung in die Stahlproduktion mit herkömmlichen Methoden führt. Daher wurden Forschungsprojekte gemeinschaftlich von der MiMeR, Minerals and Metals Recycling Research Centre at Luleå University of Technologie, und einem der Rostfrei-Stahl Produzenten in Schweden, Avesta Sheffield AB, durchgeführt, um eine umweltfreundliche und kostengünstige Methode für ein werksinternes Walzzunderschlammrecycling zu entwickeln.

Die wichtigste Anlage für ein werksinternes Recycling ist der EAF, welcher zum Schmelzen von Schrott verwendet wird, um geschmolzenen Stahl für die Sekundärmetallurgie (z.B. AOD) zu liefern. Ein erfolgreiches Schlammrecycling ist abhängig von der Lösung zweier Probleme: die Chargierung des Abfalls in den EAF und eine Rückgewinnung von Metallen aus dem Abfall in Kombination mit dem Schrottschmelzen.

In den Untersuchungen wurden Walzzunderschlamm, Kalk und andere Abfälle aus der Rostfrei-Stahl-Produktion mit Koksgrus gemischt, um zwei Arten von Briketts zu erzeugen (siehe Tabelle 4.6 und 4.7). Die Gewichtsprozent des Kokskleines in der Mischung für Briketttyp A war 13,5 %, sodass der Kohlenstoffbedarf, welcher für die Reduktion der Oxide von Fe, Cr, Ni und Mn benötigt wird. Höhere Prozentsätze von Kokslein, 22,5 %, wurden in Brikett B verwendet. Die Kokszugabe erfolgte einerseits zur Erhöhung des Reduktionspotenzials und andererseits den Einfluss des Kohlenstoffgehalts auf die Reduktion zu untersuchen. Die mandelförmigen Briketts hatten folgende Abmessungen; Länge, Breite

und Höhe von 60, 45 und 30 mm. Das durchschnittliche Gewicht eines Briketts von Typ A war 0,085 kg und von Typ B 0,075 kg.

Tabelle 4.6: Materialzusammensetzung der Briketts Typ A und B in Gewichts%

	Typ A	Typ B
Ölhaltiger Walzzunderschlamm	45,0	45,0
Glühspäne	13,5	9,0
Schleifspäne	18,0	13,5
Kalk	10,0	10,0
Koksklein	13,5	22,5

Tabelle 4.7: Chemische Zusammensetzung der Briketts und der Schlackenbildner in Gewichts%

	Brikett		Schlackenbildner			
	Typ A	Typ B	Typ A	Typ B	Kalk	Sand
C	17,44	24,38	0,02	0,06		
S	0,30	0,41	0,09	0,06		
Fe ₂ O ₃	36,44	36,12	0,57	0,49	0,36	0,08
CaO	22,22	18,86	41,95	45,10	93,3	0,15
Cr ₂ O ₃	8,13	7,04	3,27	2,01		
MgO	5,3	4,07	8,60	24,45	0,74	0,50
SiO ₂	3,46	2,21	34,79	21,18	1,99	99,0
NiO	2,89	2,73	0,06	0,04		
Al ₂ O ₃	1,58	1,77	3,99	2,56	0,44	
MnO	0,78	0,73	3,79	2,31		0,15
MoO ₃	0,24	0,19				
TiO ₂	0,16	0,12	2,23	1,34		0,08
CaO/SiO ₂	6,42	8,53	1,21	2,13		

Der Schlackenbildner Typ A war vergleichbar mit der Schlacke aus dem EAF, siehe Tabelle 4.7. Beim Typ B wurden 40 % Dolomit zur Mischung des Typ A hinzugefügt, um eine höhere Basizität zu erreichen. Diese beide Schlackenbildnertypen sind schon in früheren Tests eingesetzt worden und wurden hier für die Testserie A verwendet. Kalk und Sand, mit einer Zusammensetzung wie in Tabelle 4.7 ausgeführt, wurden als Schlackenbildner bei einigen Tests der Serie C beigemischt. In weiteren Tests der Serie C wurde darauf verzichtet (siehe Tabelle 4.8), um den Verflüssigungseffekt des, aus den Briketts zurückgewonnenen Metalls, zu untersuchen. In den meisten Testsreihen wurde den Schlackenbildnern Flusspat mit dem Gewichtsverhältnis von 0,04 bis 0,08 beigefügt, um den Schmelzpunkt der Schlacke zu senken. Der Flusspat enthält 95 % CaF_2 .

Die Zusammensetzung der Materialien, die benutzt wurden und die Analyse der Metallcharge der einzelnen Tests, ist in Tabelle 4.8 aufgeführt. Stücke und Blockteile von Rostfrei-Stahl-Schrott mit geringem Kohlenstoff- und Siliziumgehalt dienten als Metallcharge. Eisenlegierungen und Stücke und Blockteile von kohlenstoffarmen Eisen sollten in einem Gemisch mit Rostfrei-Stahl-Schrott den Kohlenstoff- und Siliziumgehalt regulieren. Die Si-Konzentration im Metall war in den Tests Serie A und C 74,6 % in FeSi.

Tabelle 4.8: Einige der in den Tests verwendeten Materialien und die Zusammensetzung der Elemente in der Metallcharge

Test Code	Brikett		Schlackenbildner			Metallcharge					
	Typ	Gewicht kg	Typ	Gewicht kg	Kalk/Sand	Gewicht kg	Gewichts-% der Elemente				
							[C]	[Si]	[Mn]	[Cr]	[Ni]
A-1	A	0,6	A	0,72		12,0	0,036	0,278	1,32	17,68	9,33
A-3	B	1,8	A	0,72		12,0	1,493	0,99	1,18	17,56	9,46
A-4	B	1,8	B	0,72		12,0	0,036	0,282	1,32	17,68	9,32
A-5	A	1,8	A	0,72		12,0	0,034	0,275	1,28	17,62	9,36
A-7	B	0,6	A	0,72		12,0	1,492	0,99	1,17	17,59	9,46
A-8	B	0,6	B	0,72		12,0	0,036	0,281	1,32	17,68	9,32
A-9	B	1,8	B	0,72		12,0	1,493	0,99	1,18	17,59	9,46
C1	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,029	0,37	1,26	17,66	8,79
C2	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,036	0,44	1,42	18,22	8,63
C3	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,030	1,3	1,24	17,43	8,69
C4	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,030	2,3	1,22	17,17	8,57
C5	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,037	1,32	1,41	18,0	8,52
C6A	A	0,6		0,30	1,0	6,0	0,037	2,32	1,39	17,76	8,41
C6	A	0,6		0,30	1,0	5,46	0,037	2,51	1,39	17,71	8,39
C7	A	0,6				6,0	0,026	0,42	1,42	18,14	9,05
C8	A	0,6				6,0	0,027	2,3	1,38	17,67	8,86
C9	A	0,6				6,0	0,027	2,3	1,38	17,67	8,86
C9B	A	0,6				6,0	0,028	2,3	1,38	17,68	8,83
C10	A	0,6		0,30	1,5	9,0	0,034	1,32	1,41	17,98	8,65
C11	A	0,6				9,0	0,037	1,33	1,41	18,0	8,52

Die Details der durchgeführten Tests und deren Ergebnisse wurden in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

Tabelle 4.9: Wichtige Daten der Testergebnisse und einige mit den Tests verbundene Informationen

Test Code	Brikett %	Heizzeit	Metalltemp.	FeSi-Zugabe vor dem Abstich		Elemente der Metalle, Gewichts-%		Metallgewichtsänderung
				kg	Si-Rückgew. %	[C]	[Si]	
		min	°C					
A-1	5	83	1582	0,024	94,5	0,43	0,33	3,18
A-3	15	151	1570	0,072	78,4	3,37	0,89	5,47
A-4	15	92	1550	0,288	93,6	2,24	0,98	6,70
A-5	15	190	1654	0,288	92,6	0,91	1,69	6,52
A-7	5	98	1648	0,096	86,7	2,28	1,54	2,26
A-8	5	171	1629	0,024	100	1,04	0,33	4,71
A-9	15	108	1662	0,072	88,9	0,99	0,29	4,50
C1	10	88	1541			0,70	0,07	4,80
C2	10	60	1661			0,74	0,25	4,52
C3	10	63	1565			0,95	0,76	4,50
C4	10	47	1560			0,99	1,77	4,58
C5	10	51	1653			0,83	0,90	4,03
C6A	10	55	1659			0,98	1,79	4,55
C6	11	50	1693			0,89	2,03	4,45
C7	10	52	1636			0,30	0,26	1,38
C8	10	51	1594			0,44	2,0	1,98
C9	10	57	1653			0,61	1,90	2,13
C9B	10	61	1617			0,68	1,85	3,52
C10	6,67	58	1593			0,51	1,0	2,26
C11	6,67	63	1593			0,34	1,11	0,91

Als Ergebnis der Tests kann man folgende Punkte zusammenfassen:

Abfallbriquettes mit hohem Kohlenstoffgehalt wurden in Testserien in einem Induktionsofen eingeschmolzen, um grundlegende Informationen für den EAF-Betrieb beim Schmelzen der Briquettes zu erhalten. Diese machten zwischen 5 – 15 % des Gewichts der Metallcharge, welche aus Rostfrei-Stahl-Schrott und Legierungen bestanden, aus. In den meisten der Tests wurden der Charge Schlackenbildner beigemischt.

Die Gewichtsveränderung des benutzten Metalls bewegte sich im Bereich von ungefähr 2,1 bis 6,7 %, was einen geringen Verlust an metallischen Elementen der Briquettes in die Schlacke aufzeigt. Der Verlust an Si aufgrund von Oxidreduktion war ebenfalls niedrig. Die hohe Kohlenstoffreduktion wurde in den Tests mit einer optimalen Kombination von Feststoffreduktion und Schmelzzonenreduktion erreicht.

Ohne Schlackenbildner gingen ungefähr 50 % der chargierten Briketts als Anstichfeststoffe verloren, was zu geringer Metallrückgewinnung führte. Hohe Kohlenstoffgehalte und Metallisierung von Fe und Ni in den verlorenen Teilen deutet auf ein zu niedriges Redoxpotenzial hin, welches maximal 60 % der Oxide reduzieren können. Nur beim Schmelzen oder beim Bilden von Schmelzreduktionszonen kann die Kohlenstoffreduktion wieder angeregt werden, die Reduktionsprodukte können aus den Briketts freigesetzt werden und in den Metallen wiedergewonnen werden.

Das Schmelzen kann dadurch ermöglicht werden, indem man Schlackenbildnern in einer ähnlichen Zusammensetzung wie die Schlacke der EAF dazu mischt oder ein Kalk zu Sandverhältnis nahe 1 einstellt. Der optimale Zeitpunkt für das Schmelzen ist nahe dem Ende der Feststoffkohlenstoffreduktion im Inneren der Briquettes.

Für ein sanftes Schmelzen in der EAF müssen die Briketts in der ersten Füllung zwischen Schrottschichten mit niedrigem Si-Gehalt chargiert werden und einige Schlackenbildner sollten für die Brikettschmelze zur Verfügung stehen. Hohe Energie sollte früh in die Brikettzone eingebracht werden, um die Feststoffkohlenstoffreduktion einzurichten und Schmelzreduktionszonen zu bilden. Andere Legierungen können mit der zweiten Füllung chargiert werden, wobei für die Reduktion der Brikettoxide kein FeSi beigemischt sein soll. Mengen von Kohlenstoffträgern und schlackenbildendes Material in der Charge können ebenfalls der Einstellung des angestrebten Kohlenstoffes im Anstichmetall, mit der optimalen Schlackenbasizität und einer günstigen Energiebilanz, dienen.

Agglomerate können in Zukunft mit der Möglichkeit zur Selbstreduktion und Selbstschmelze produziert werden. Das wäre dadurch zu erreichen, indem die Partikelgröße der Kohlenstoffträger verkleinert wird und ein Verhältnis CaO/SiO_2 nahe 2 in der Mischung für die Agglomerate eingehalten wird.

4.2.5 Entölung von Walzzunder mit einem nassmechanischem Waschverfahren [13]

Für einen Wiedereinsatz des Walzzunders in der Sinteranlage ist eine Entölung auf einen Restölgehalt von $< 0,2$ % zwingend notwendig. Es zeigte sich, dass Waschverfahren eine kostengünstige Alternative zu thermischen Verfahren darstellen, da diese durch eine aufwendige Abgasreinigung und hohe Betriebskosten gekennzeichnet sind.

Das hier vorgestellte Waschverfahren ist speziell für die Entölung von metallhaltigen Rückständen mit einem hohen Feinstkornanteil geeignet. Neben Walzzunder können auch verölte feine Metallspäne sowie Bohr- und Schleifschlämme erfolgreich behandelt werden.

Das Verfahren zeichnet sich durch die folgenden Punkte aus:

- Niedriger Energieeinsatz
- Keine Luftbelastung
- Einsatz wässriger Lösungen
- Keine Lösungsmittel
- Kreislaufführung des Waschwassers
- Wiedereinsatz des gereinigten Feststoffes
- Weiterverwendung des abgetrennten Öles

Waschverfahren sind nassmechanische Aufbereitungsverfahren, so dass auf bewährte Technologien zurückgegriffen werden kann. Die Verfahrensentwicklung konzentriert sich auf die Anpassung einzelner Verfahrensschritte an das spezielle Aufbereitungsproblem und auf die Zusammenstellung der verschiedenen Prozessstufen zu einem Gesamtverfahren.

Für die Entölung von Walzzunderschlamm muss das Verfahren auf die schwankende Zusammensetzung des Aufgabematerials und die besonderen Probleme des Feinstkorns abgestimmt sein.

Die für die Entölung des Walzzunders entscheidenden Prozessschritte – der Waschprozess und die Phasentrennung – wurden eingehend in Labor- und Technikumversuchen untersucht. Im eigentlichen Waschprozess muss das Öl von der Feststoffoberfläche abgelöst und eine Wiederanlagerung verhindert werden. Das Waschergebnis wird durch die Auswahl und Konzentration der Reinigungskemikalien, dem pH-Wert, der Temperatur und Reaktionszeit, sowie durch den Eintrag von mechanischer Rührenergie beeinflusst. Die einzelnen Parameter sind voneinander abhängig und haben zudem einen entscheidenden Einfluss auf den Erfolg der Phasentrennung.

Als Reinigungskemikalien werden im Allgemeinen oberflächenaktive Tenside zusammen mit Hilfsstoffen eingesetzt. Die Tenside beeinflussen die Grenzflächenkräfte zwischen den Phasen Öl, Wasser, Feststoff und Luft und können zusammen mit den Hilfsstoffen netzende, emulgierende und dispergierende Eigenschaften aufweisen.

Eine Entölung und anschließende saubere Trennung der drei Phasen ist dann möglich, wenn die Verfahrensparameter optimal aufeinander abgestimmt sind. Abbildung 4.7 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Entölungsprozess. Dargestellt ist der Ölgehalt im Feststoff nach einer Reaktionszeit von 30 bzw. 120 min und einer anschließenden Phasentrennung in Abhängigkeit von der Temperatur. Man erkennt, dass erst bei Temperaturen oberhalb von T_0 ein Restölgehalt von 0,2 % erreicht wird. Bei einer deutlich längeren Reaktionszeit von 120 min gegenüber 30 min kann zwar auch schon bei tieferen Temperaturen ein niedriger Restölgehalt erzielt werden, zum Erreichen des geforderten Grenzwertes ist aber auch hier mindestens die Temperatur T_0 notwendig.

Die Analyse des Ölgehalts im Feststoff in Abhängigkeit von der Reaktionszeit liefert kinetische Daten, die zur Auslegung der Rührwerksbehälter notwendig sind. In Abbildung 4.8 ist der Ölgehalt im Feststoff in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei der Temperatur T_0 aufgetragen. Der Kurvenverlauf lässt sich durch eine einfach exponentiell abklingende Funktion beschreiben. Nach 30 min kann ein Restölgehalt von $< 0,2 \%$ erreicht werden.

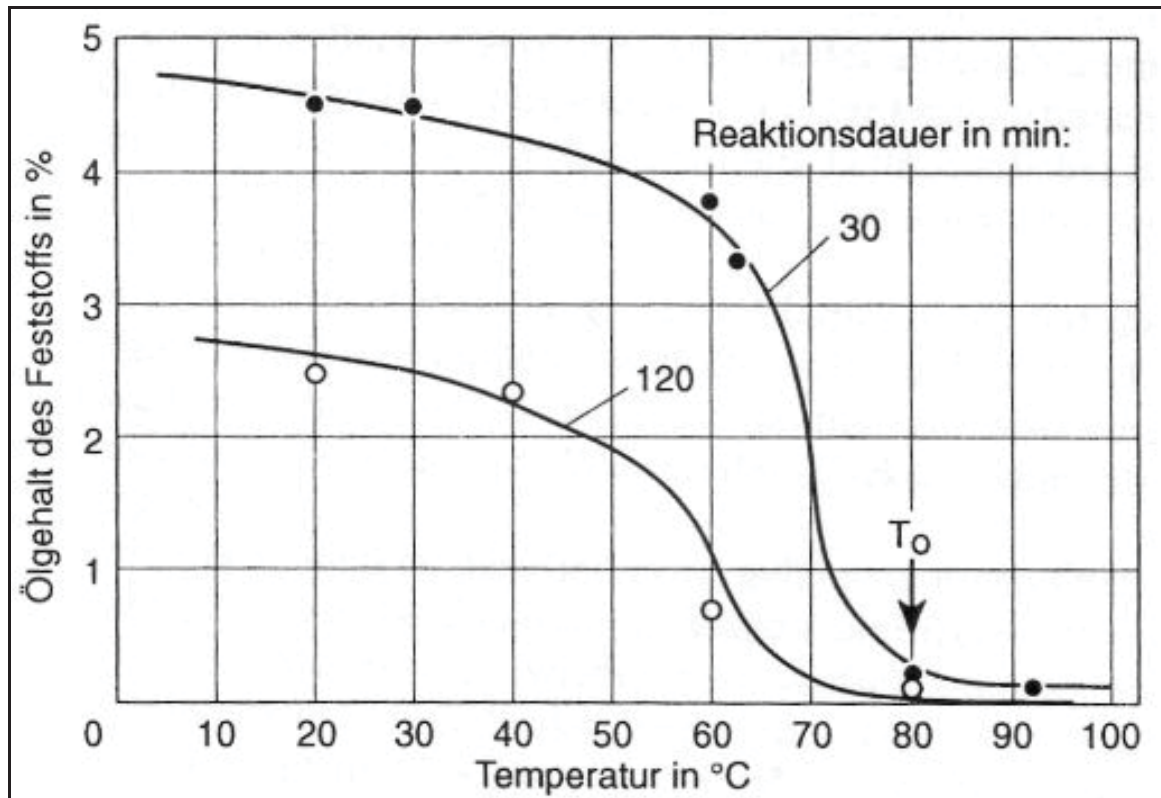


Abbildung 4.7: Einfluss der Temperatur auf den Entölungsgrad

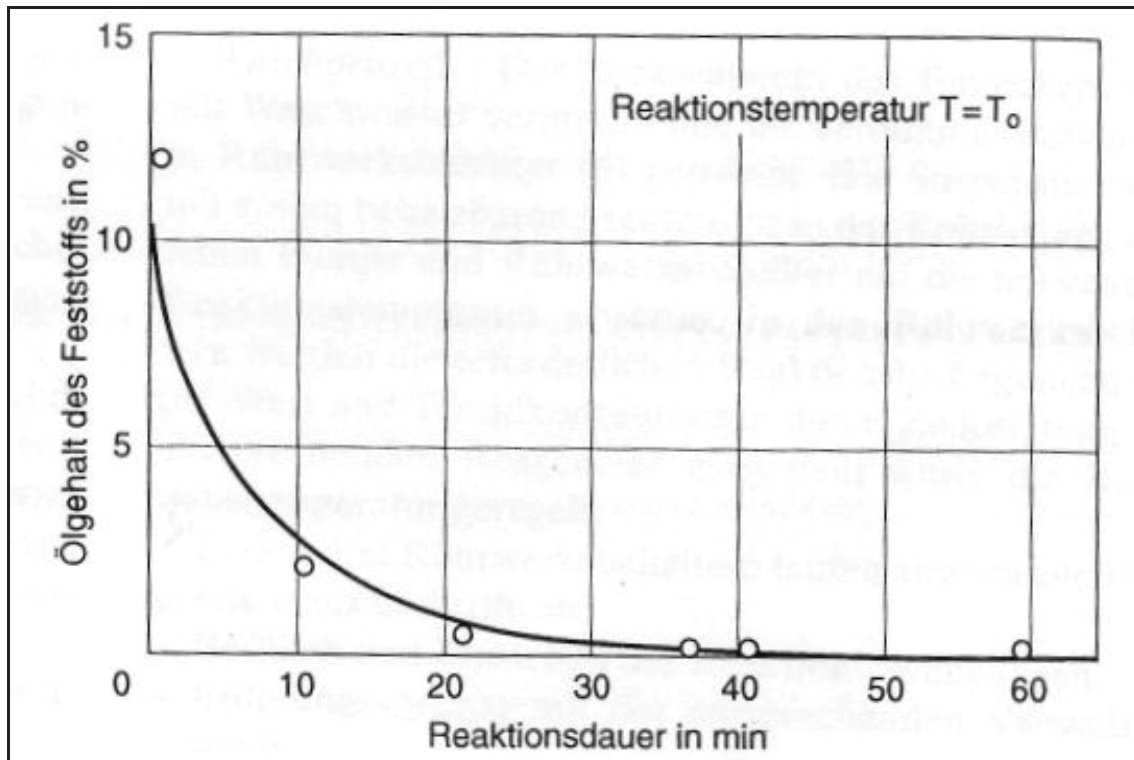


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Entölung von der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur T_0

Der Verfahrensablauf besteht aus den Verfahrensschritten

- Walzzunderaufnahme
- Walzzundervorbehandlung
- Waschprozess
- Spülprozess
- Walzzunderentwässerung
- Prozesswasseraufbereitung

Der Ablauf des Verfahrens und der Aufbau der Anlage sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

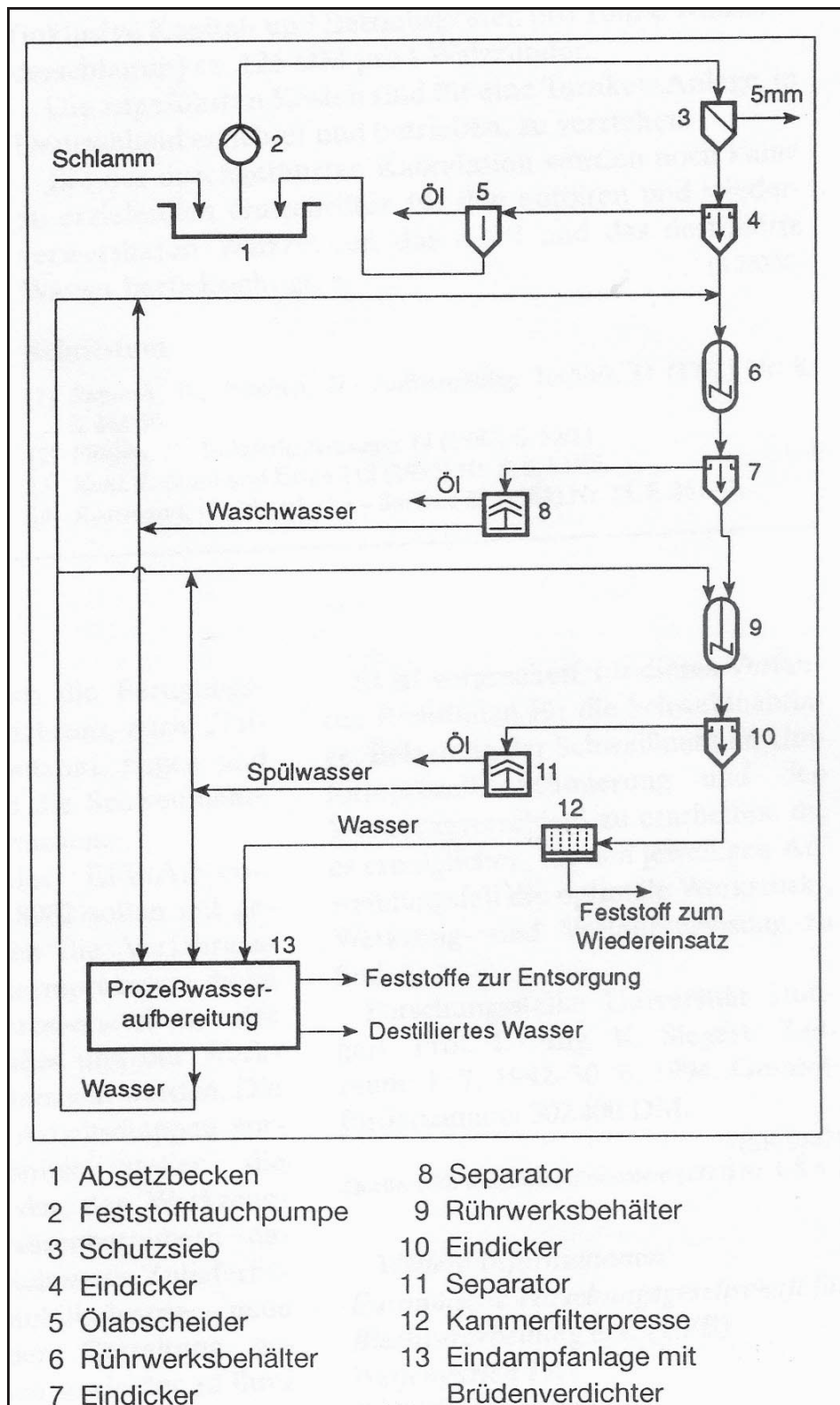


Abbildung 4.9: Fließbild des Verfahrens

4.2.6 Entölungsanlage für Walzunderschlamm [14]

In der thermisch arbeitenden Walzunderschlamm-Entölungsanlage wird der Wasseranteil des Schlammes verdampft und der Ölanteil verbrannt, so dass das zurückbleibende, staubförmige Eisenoxid dem Produktionsprozess wieder zugeführt werden kann.

Die erste Anlage wird von Klöckner Oecotec seit 1990 in einem Stahlwalzwerk im Ruhrgebiet eingesetzt. Mit dieser Anlage wurden bis heute über 15.000 t des ölhaltigen Walzunderschlammes behandelt. Die Anlage ist für einen Durchsatz von 2 t/h konzipiert, das entspricht einer jährlichen Kapazität von 12.000 t. Die mittleren Analysenergebnisse des bisher behandelten Walzunderschlammes sind in Tabelle 4.10 dargestellt.

Tabelle 4.10: Mittlere Analysenergebnisse des behandelten Walzunderschlammes

	Walzunderrohschlamm Aufgabegut	Walzunderaustragsgut entölter Walzunder
Ölgehalt in %	10	<0,01
Wassergehalt in %	22	<1
Feststoffanteil in %	68	<99

Kernstück der Anlage (siehe Abbildung 4.10) ist ein Drehrohrföfen. Er wird über einen Aufgabetrichter beschickt, in dem ein Mischwerk zur vorbereitenden Durchmischung des Materials integriert ist. Zur Anlage gehört weiters eine Abluftreinigung, die aus einem Zyklon, einem Nachbrenner, einer Rauchgaswäsche sowie dem Saugzuggebläse besteht.

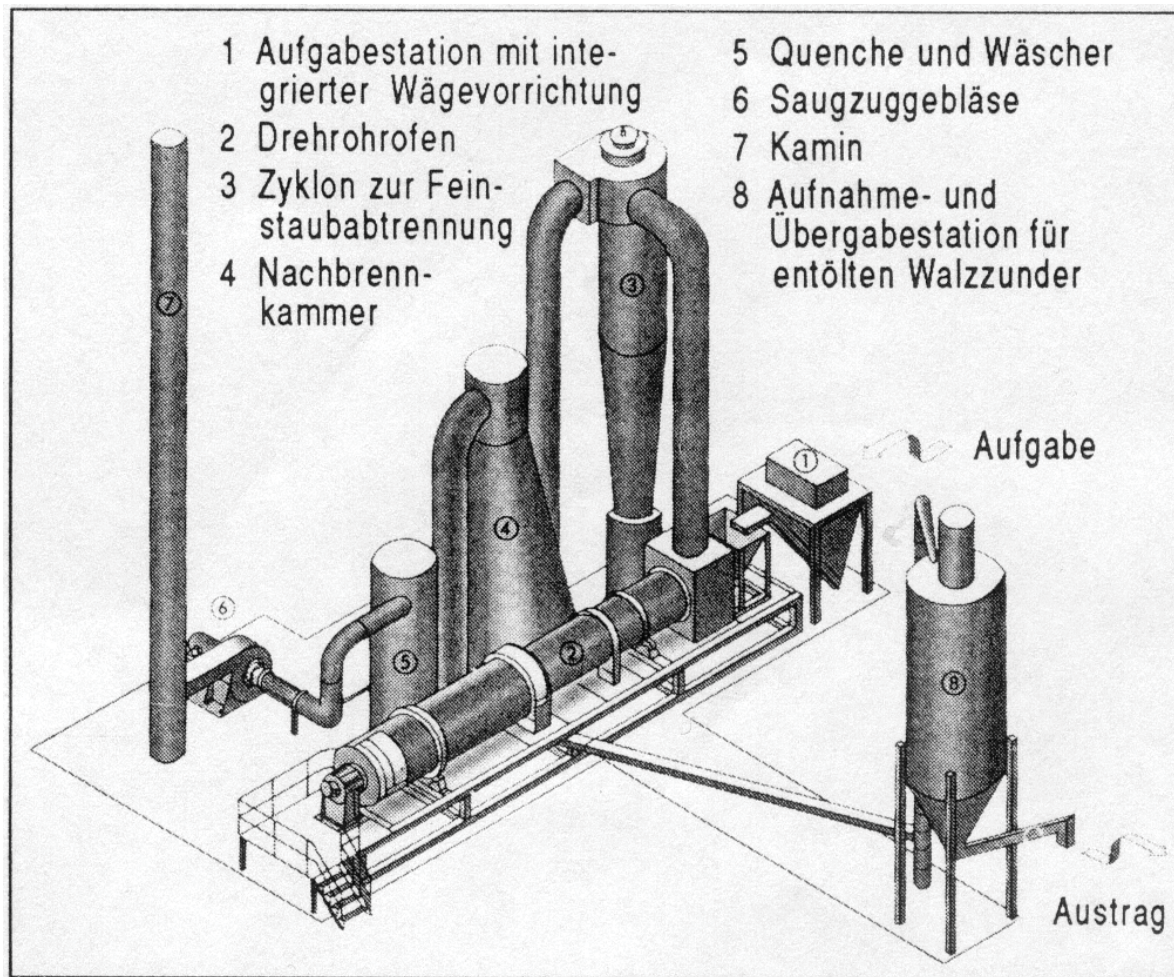


Abbildung 4.10: Anlage zur Entölung von Walzzunderschlamm

Der Ablauf des Verfahrens kann wie folgt beschrieben werden: Vom Aufgabetrichter wird der Walzsinter über eine Förderschnecke in den Drehrohrföfen chargiert. Beim Eintritt in die Brennkammer wird der Walzzunderschlamm von Förderschaukeln erfasst und langsam in axialer Richtung zu dem am anderen Ende des Drehrohrföfens installierten Brenner befördert. Dabei verdampft zunächst das Wasser aus dem Schlamm, danach entzündet sich der brennbare Anteil. Eine elektronische Temperatur-Messstelle überwacht die Abgastemperatur des Verbrennungsprozesses. Auf der Grundlage dieser Messwerte wird die erforderliche Zufeuerung durch den Brenner geregelt.

Die Abluftreinigung läuft folgendermaßen ab: Die den Drehrohrföfen verlassenden Rauchgase gelangen über einen heißgehenden Zyklon zur Feinstaubabtrennung in die Nachbrennkammer. Hier werden bei erhöhter Temperatur die im Abgas enthaltenen Inhaltsstoffe vollständig verbrannt. Dies geschieht mit Hilfe eines Kontrollsystems, das die Austrittstemperatur der Rauchgase aus der Nachbrennkammer erfasst und über ein Regelsystem die Heizleistung des Brenners in der Nachbrennkammer einstellt. Die den Verbrennungsbereich der Nachbrennkammer verlassenden heißen Rauchgase werden in den Abluftwäscher eingeleitet, dort abgekühlt und gereinigt. Die Waschflüssigkeit wird im

Kreislauf geführt, die notwendige Ergänzung der Wassermenge, bedingt durch Verdunstung des Prozesswassers, erfolgt durch Frischwasser. Mit Hilfe eines Saugzuggebläses wird die entstehende Abluft in den Abluftkamin der Anlage eingeleitet. Das Saugzuggebläse sorgt zudem dafür, dass im gesamten System ein permanenter Unterdruck herrscht; Rauchgasausbrüche werden dadurch vermieden.

Klößner Oecotec plant zur Zeit die Inbetriebnahme weiterer Anlagen. Zielgruppe sind vor allem Hütten- und Stahlwerke, in denen bei der Warmformgebung von Stahl, z.B. in Warmbreitbandstraßen, ölhaltiger Walzzunder anfällt. Die Anlage ist jedoch auch geeignet, Material aus anderen Produktionsprozessen, etwa aus Schleifvorgängen in Motorenwerken, aufzuarbeiten.

4.3 Ausgewählte Patente [15]

In diesem Kapitel werden einige ausgewählte registrierte Patente zum Thema Verwertung von Walzzunder aufgezeigt.

4.3.1 Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen

Bei dem in Abbildung 4.11 dargestellten Verfahren zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen werden die Walzzunderschlämme für einen ersten Trocknungsschritt einem beheizbaren Behandlungsraum 10 zugeführt. Zusätzlich zu dem ersten Trocknungsschritt ist ein zweiter Trocknungsschritt vorgesehen, bei dem die Walzzunderschlämme einer Vakuumtrocknung 14, 15 ausgesetzt werden. Aus diesem Grund wird die Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen ohne weitere Hilfsstoffe unter Einsatz von rein thermischer Energie weiter verbessert, effektiver gestaltet und für den großtechnischen Einsatz nutzbar gemacht.

Dieses Patent wurde von der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH im Jahre 1997 eingereicht.

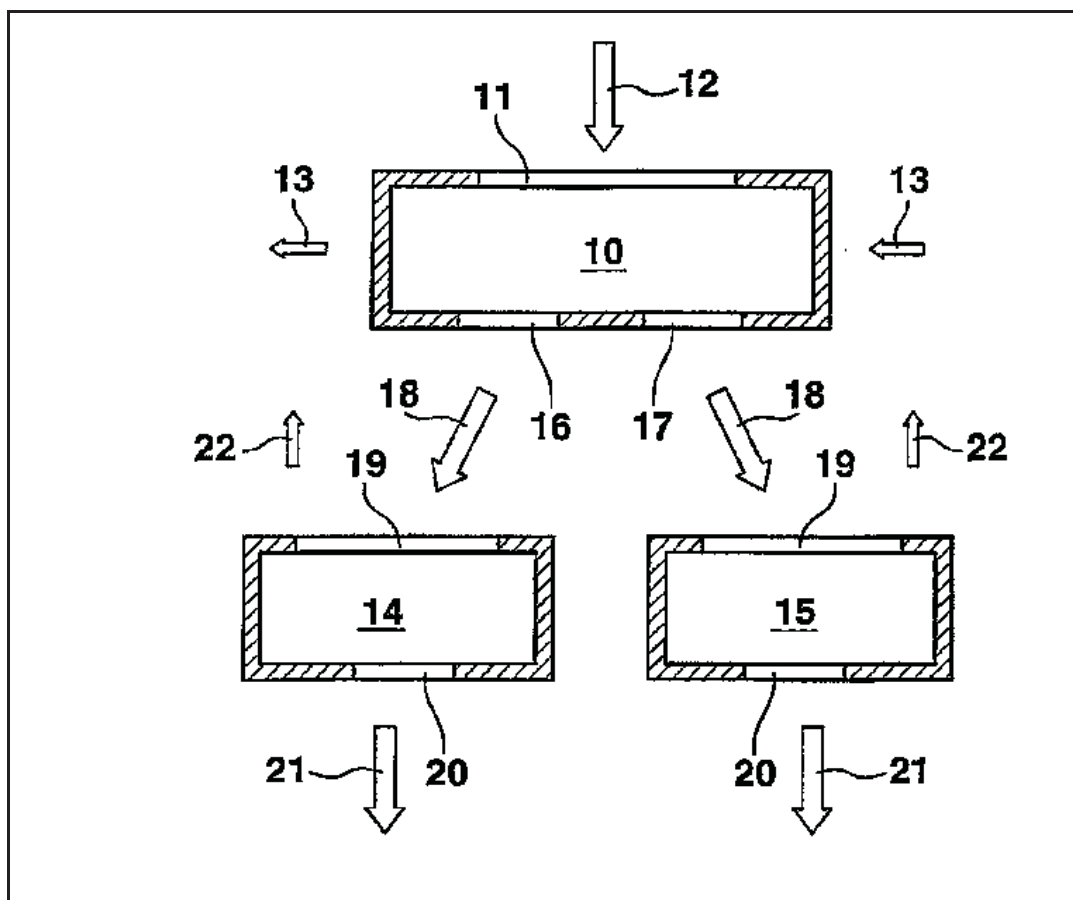


Abbildung 4.11: Verfahrensschema zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen

4.3.2 Recyclingverfahren für ölhaltigen Walzzunder

Das Recycling des beim Walzen von Profilstahl an Walzenstraßen anfallenden ölhaltigen Walzzunders wird ermöglicht, indem der Walzzunder als Zusatzstoff (neben Steinkohle) aufbereitet, gemahlen und getrocknet und dann als Brennstaub in den Hochofen eingeblasen wird. Beim Mahltrocknungsprozess wird der Walzzunder gemeinsam mit der Steinkohle aufgemahlen und getrocknet, wobei der Ölanteil und Wassergehalt des Walzzunders und der Kohle in der inerten Atmosphäre der Mahltrocknungsanlage durch Wärmezufuhr verdampft. Nach der Sichtung entsteht ein blasfähiger Kohlenstaub kleiner 0,2 mm, der zum teilweisen Ersatz von Hochofenkoks über die Blasformen in den Hochofen eingeblasen wird.

Das Verfahren wurde 1991 von der Firma Bruno Fechner GmbH & Co. KG als Patent angemeldet.

4.3.3 Verfahren und Anlage zur Reinigung von fettigen Substanzen, insbesondere Öl, verschmutztem Walzzunder und zur Gewinnung von Erdöl aus ölhaltigen Mineralien

In Walzwerken für eisenmetallische Werkstoffe fallen große Mengen Walzzunder an, die öl- und/oder fettverschmutzt sind. Bekannte Reinigungsmethoden erfordern einen hohen Energieaufwand oder sind im Reinigungserfolg unbefriedigend. Zur Reinigung wird der Walzzunder zunächst durch ein kurz dauerndes Mahlen für das nachfolgende Waschen konditioniert. Der Waschvorgang erfolgt in einer Flotation, wobei der Walzzunder aus der wässrigen Waschflotte abgetrennt und getrocknet wird. Die von Öl und Fett befreite Waschflotte wird weitgehend in den Prozess zurückgeführt. Dabei wird eine Anlage (siehe Abbildung 4.12) verwendet, die ein Mahlwerk (1), eine diesem nachgeschaltete Flotationsmaschine (2, 3), einen dem Flotationsunterlauf nachgeschalteten Feststoffabscheider (4) und eine der Flotationsmaschine (2, 3) nachgeschaltete Entwässerungsmaschine (5) aufweist. Der gereinigte Walzzunder ist als Einsatzgut bei Sinteranlagen zur Herstellung von Eisenpellets verwendbar. Die Arbeitsweise und Anlage ist auch zur Gewinnung von Erdöl aus ölführenden Mineralien geeignet. Dazu ist lediglich erforderlich, dass die grobstückig abgebauten Gesteine bzw. Sande auf ein entsprechendes Kornband zerkleinert werden, bevor sie erfindungsgemäß weiterbehandelt werden.

Die Anlage unterliegt dem Patent der Thyssen Industrie AG aus dem Jahr 1982.

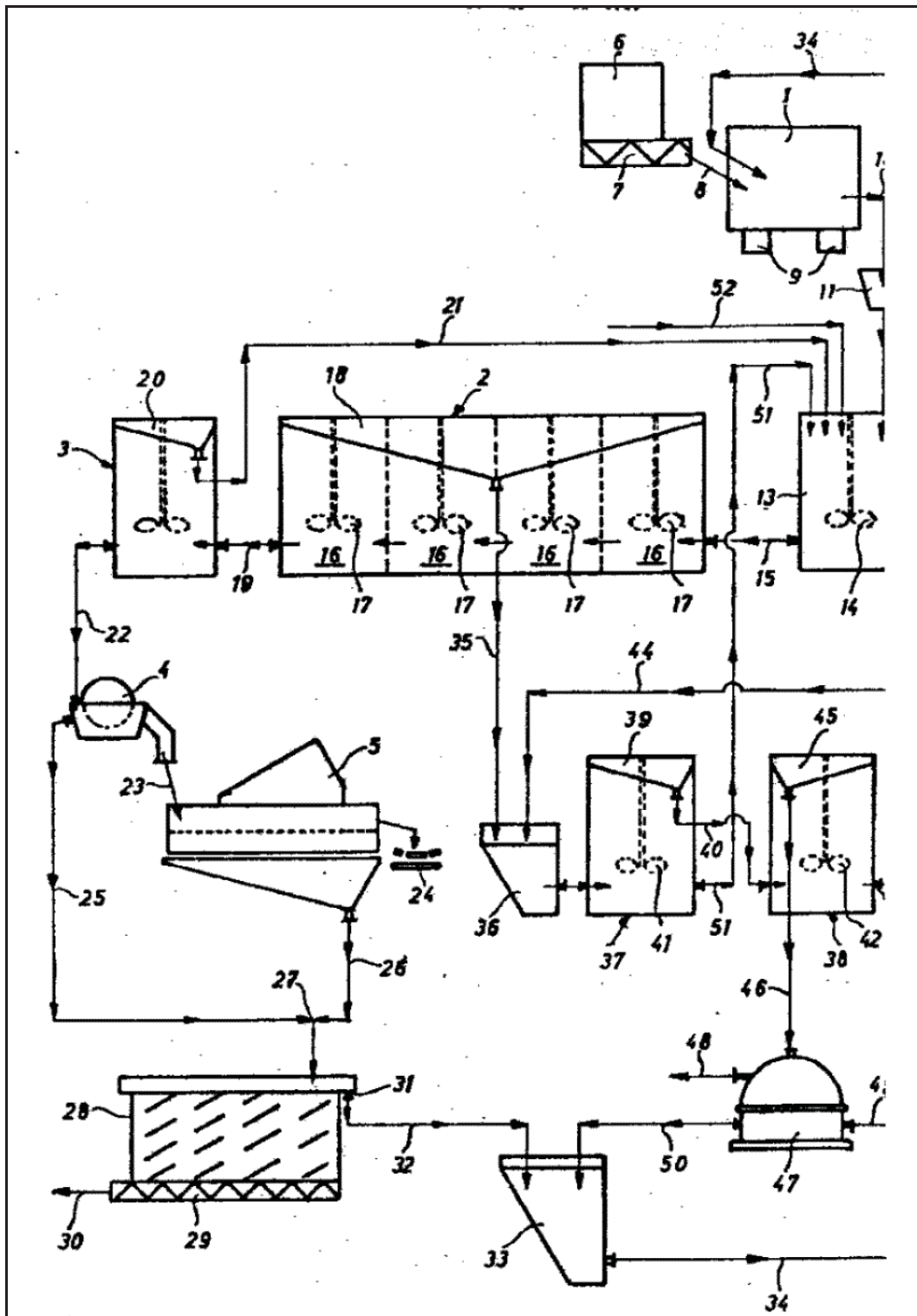


Abbildung 4.12: Verfahrensschema zur Reinigung von fettigen Substanzen, insbesondere Öl, verschmutztem Walzzunder und zur Gewinnung von Erdöl aus ölhaltigen Mineralien

4.3.4 Verfahren zur Zerlegung eines Ausgangsproduktes, vorzugsweise Walzzunder, in seine Bestandteile

Bei diesem Verfahren handelt es sich um die Zerlegung eines Ausgangsproduktes, das Metalloxide, Öle, Wasser und nichtmetallische Anteile enthält in die einzelnen Bestandteile. Walzzunder entspricht ebenfalls diesen Stoffen. Das Ausgangsprodukt wird einer thermischen Behandlung unterworfen und dabei in metallische und nichtmetallische Feststoffe sowie in dampfförmige bzw. gasförmige Medien zerlegt. Die Feststoffe werden mittels mechanischer und/oder elektromechanischer Trennverfahren in Fraktionen aufgespalten. Die dampfförmigen bzw. gasförmigen Medien kondensieren nach der thermischen Behandlung und werden dabei in den Aggregatzustand einer Flüssigkeit überführt. Die Flüssigkeit wird vorzugsweise durch das Verfahren der Schwerkrafttrennung in eine wässrige und in eine ölige Phase zerlegt. Mit dem Verfahren kann insbesondere Walzzunder aufbereitet werden, so dass eine Wiederverwertung der Einzelbestandteile möglich ist. Wenn kein Recycling von Bestandteilen oder Bestandteilgruppen erfolgen soll, können die Endprodukte gefahrlos deponiert werden.

Das Patent dieses Verfahrens aus dem Jahre 1988 unterliegt Dr. Helmut Hartmann.

4.3.5 Verfahren zur Aufarbeitung von mit Öl behafteten Industrieschlämmen

Mit diesem Verfahren zur Aufarbeitung von mit Öl behafteten Industrieschlämmen, wie Schleifschlamm, Walzzunder aus Hüttenwerken, Sand-Öl-Gemischen aus Sandfängen von Benzin- oder Ölabscheidern oder dgl., soll mit vertretbarem Aufwand der Ölgehalt derartiger ölbehafteter Industrieschlämme nahezu vollständig eliminiert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass die Schlämme einer Extraktionseinrichtung zugeführt werden, in der die Ölbestandteile der Schlämme mit leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel extrahiert und anschließend die Lösungsmittelreste im entölten Extraktionsrückstand mit Dampf ausgestrippt werden.

Dieses Verfahren wurde 1992 von der Mineralöl-Raffinerie Dollenbergen GmbH zum Patent eingereicht.

4.3.6 Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung körniger Materialien von fettigen Substanzen, insbesondere Öl

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Reinigung körniger Materialien (siehe Abbildung 4.13), wie Walzzunder und ölkontaminierte Mineralien von mitgeführten fettigen Substanzen, insbesondere Öl, bei dem die Materialien zur Oberflächenreinigung einer festkörpermechanischen Beanspruchung (Attrition 2) unterworfen werden. Zusätzlich erfolgt eine Konditionierung (4) unter Flüssigkeitszugabe bzw. mit einer gegebenenfalls oberflächenaktive Reagenzien (Tenside) und Dispergatoren enthaltenden Waschflüssigkeit in einer Flotationsanlage (5) gewaschen werden. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen,

dass die Materialien zwischen der Attrition (2) und der Flotation (5), vorzugsweise nach der Konditionierung (4), zur teilweisen Trennung in gereinigtes Material (7, 17) und in eine ölangereicherte Phase (14, 19) in einer ein- oder mehrstufigen Zyklonstufe (6, 16) behandelt werden. Dabei sollen insbesondere Flachbodenzyklone (6, 16) verwendet werden.

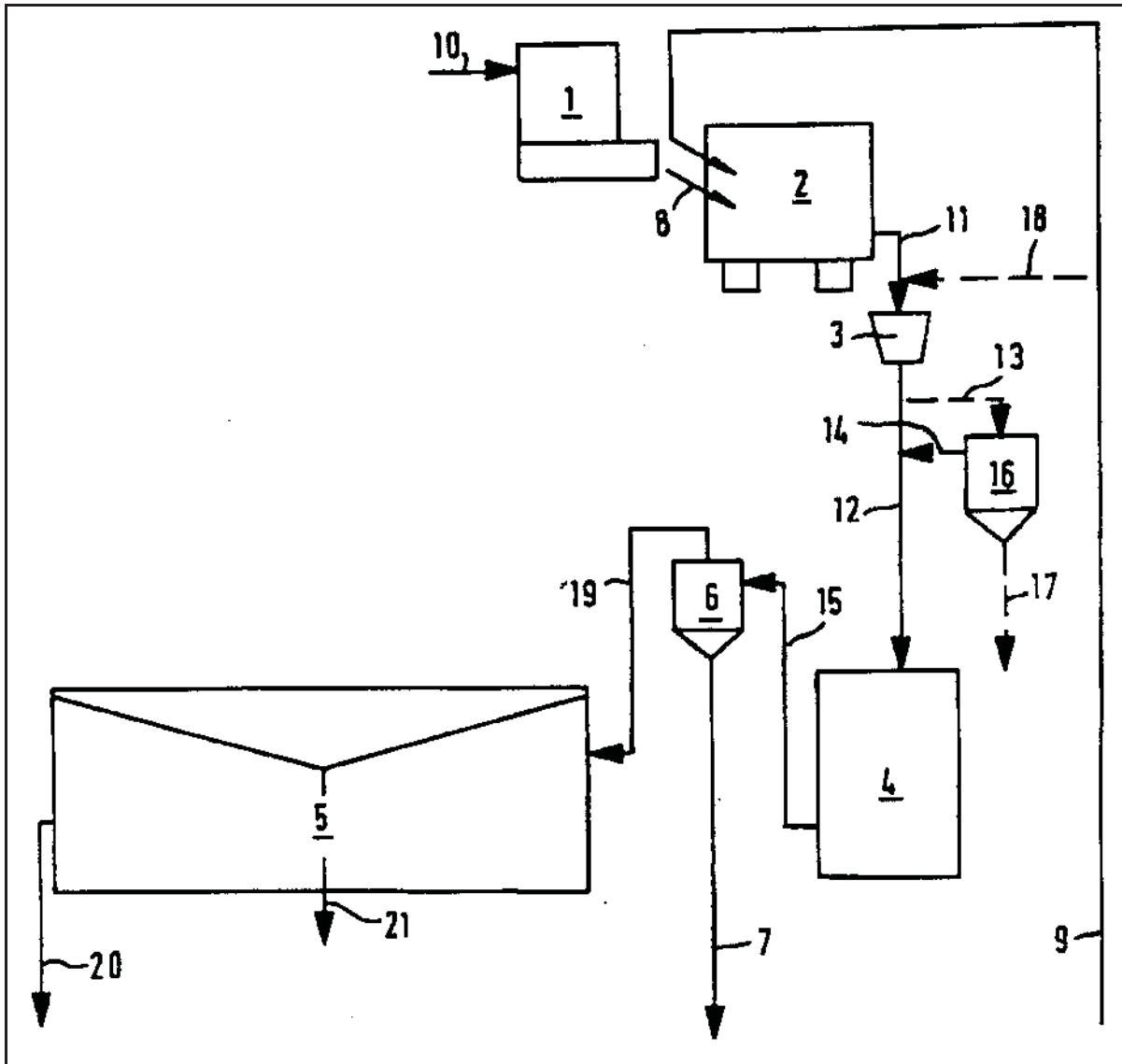


Abbildung 4.13: Verfahrensschema zur Reinigung körniger Materialien von fettigen Substanzen, insbesondere Öl

Das Patent für dieses Verfahren aus dem Jahr 1991 gehört der Thyssen Industrie AG.

4.3.7 Verfahren zum Aufbereiten von metallhaltigen Stäuben oder Schlämmen zum Einblasen in einen metallurgischen Prozess

Hierbei handelt es sich um ein Verfahren zum Aufbereiten von metallhaltigen Stäuben oder Schlämmen, um diese in einen metallurgischen Prozess einzublasen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, schwergewichtige, metallhaltige Stäube oder Schlämme derart aufzubereiten, dass sie zum Einblasen in einen metallurgischen Prozess geeignet sind. Die Lösung der Aufgabe erfolgt in drei Verfahrensschritten (siehe Abbildung 4.14):

- zunächst werden die Stäube oder Schlämme (7) mit feinteiligem trockenem Branntkalk (15) vermischt,
- von dem so erhaltenen ersten Gemisch (18) wird eine Feinfraktion (20) abgesiebt und
- der abgesiebten Feinfraktion (20) werden Braunkohlenkoksstaub (23) und kalksteinhaltige Agglomerate (24) zugefügt und innig damit vermischt, wobei ein zweites Gemisch (30) anfällt, das in einen Hochofen (32) eingeblasen werden kann.

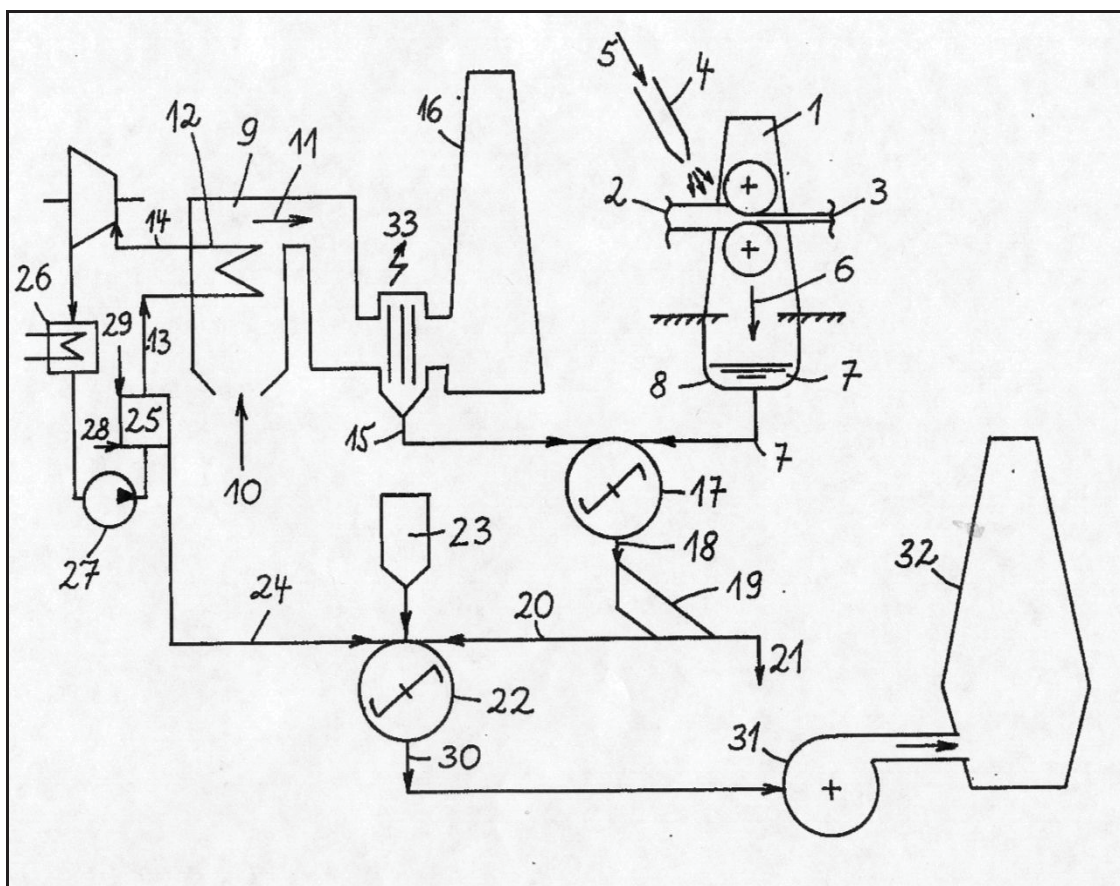


Abbildung 4.14: Verfahrensschema zum Aufbereiten von metallhaltigen Stäuben oder Schlämmen zum Einblasen in einen metallurgischen Prozess

Die Firma Code GmbH Commercial Developments hält das Patent aus dem Jahr 1995 für dieses Verfahren.

4.3.8 Verfahren zur Verwertung von kohlenwasserstoff- und zunderhaltigen Schlämmen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von in Hüttenwerken anfallenden kohlenwasserstoff- und zunderhaltigen Schlämmen, wobei kohlenwasserstoff- und zunderhaltige Abwässer in einem mehrstufigen Sedimentations- und/oder Filtrationsprozess behandelt werden, wobei kohlenwasserstoffhaltiger Zunderschlamm auf einen bestimmten Restfeuchtegehalt entwässert und anschließend in einem kombinierten Trockner/Mischer/Granulator auf einen bestimmten Restfeuchtegehalt getrocknet wird, wobei Kohlenwasserstoffe im getrockneten Zunderschlamm erhalten bleiben.

Das Verfahren gestattet eine investitions- und betriebskostensparende Verwertung von kohlenwasserstoffhaltigen Zunderschlamm.

Der Patentinhaber dieses Verfahrens von 1999 ist die Voest-Alpine Industrieanlagenbau GmbH.

4.3.9 Verfahren und Anlage zur Entölung fettiger Substanzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage (siehe Abbildung 4.15) zur Entölung fettiger Substanzen. Es sind zahlreiche Anlagen zur thermischen Behandlung von Ausgangssubstanzen, z. B. zur Entölung fettiger Substanzen wie Walzzunder bekannt. Alle bekannten Lösungen sind konstruktiv aufwendig und kostenintensiv. Erfindungsgemäß wird in einem Reaktor (2) mindestens eine Fördereinrichtung (5) zur Erzeugung einer kontinuierlichen Vorschub- und Umwälzbewegung, der zu entöhlenden Ausgangssubstanzen (SA) angeordnet. Die Fördereinrichtung (5) ist von einem Mantel (M) gasdicht umgeben. Dazu befindet sich in definiertem Abstand die äußere Wandung (W) des Reaktors (2), so dass dazwischen ein Heizraum (10) entsteht, der mit einem Heizmedium, beispielsweise den Abgasen einer industriellen Einrichtung, erwärmt wird und zur indirekten Beheizung der Ausgangssubstanz (SA) dient. Am Reaktor (2) ist weiterhin eine Absaugeinrichtung (6) für die durch die thermische Behandlung entstandenen Dämpfe und Gase vorgesehen. Diese können zur Beheizung der Anlage genutzt werden. Das Verfahren zeichnet sich durch wenige einfache Verfahrensschritte aus, wobei die zugehörige Anlage einen einfachen Aufbau aufweist und eine zuverlässig und energiesparende Arbeitsweise gewährleistet.

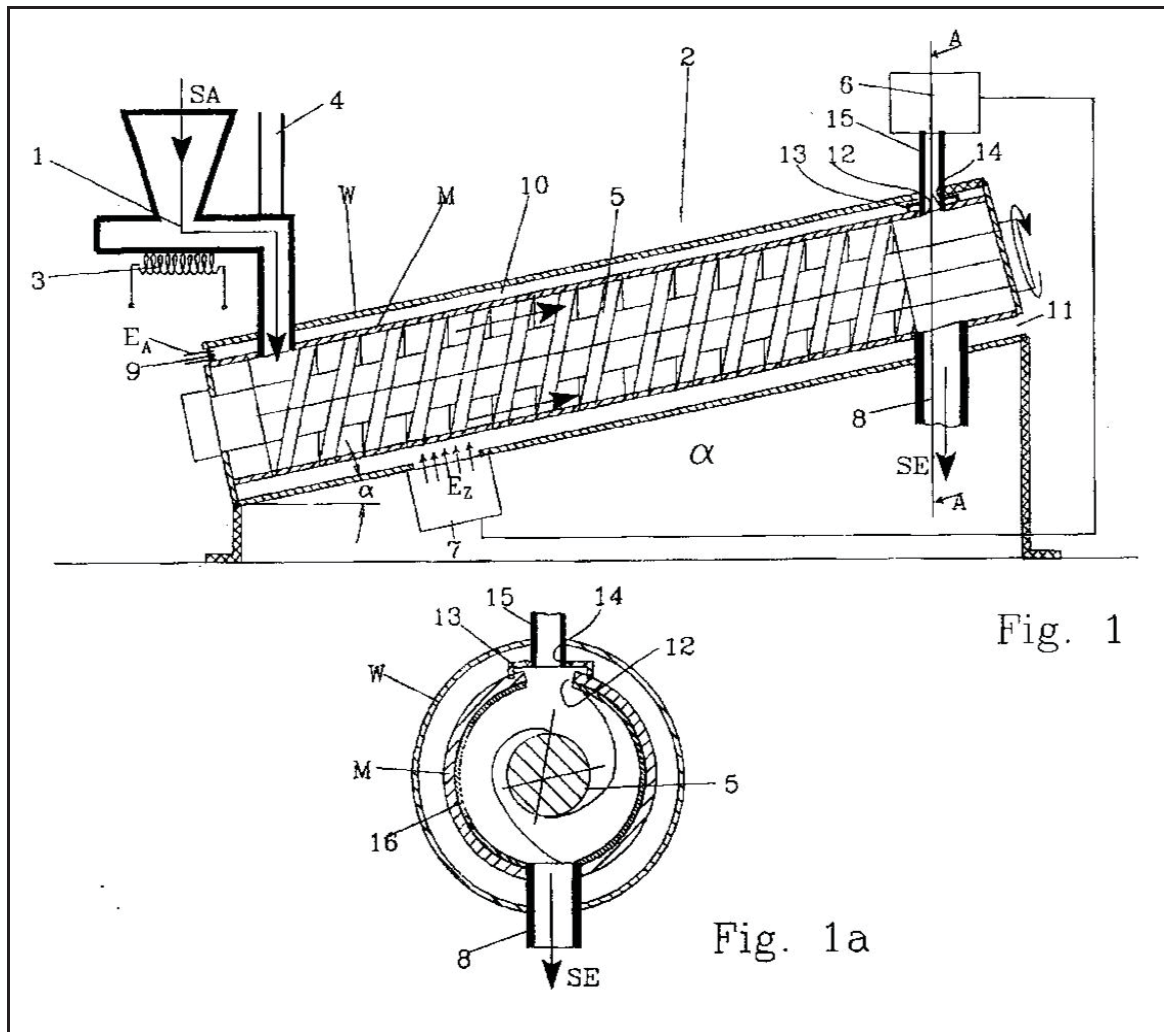


Abbildung 4.15: Verfahrensschema zur Entölung fettiger Substanzen

Dieses Verfahren wurde 1997 von Maximilian Bauknecht patentiert.

4.4 Ausgewählte Firmen aus der Praxis

Um einen genaueren Einblick in die Verwertung von Walzzunder in Österreich zu erhalten, wurden noch ausgewählte Firmen besucht und praktische Erfahrung bei der Handhabung von Walzzunder erörtert. Dazu ist im Vorfeld ein Fragebogen (siehe Anhang A) an die zuständige Stelle der jeweiligen Firma gesandt worden und bei einer Besprechung die darin aufgetragenen Fragen diskutiert.

4.4.1 Gmundner Zementwerke [16] [17] [18] [19]

Die Zementwerke in Gmunden sind ein Betrieb mit ca. 150 Mitarbeitern in dem Portland Zement nach dem in Abbildung 4.16 dargestellten Prozess hergestellt wird:

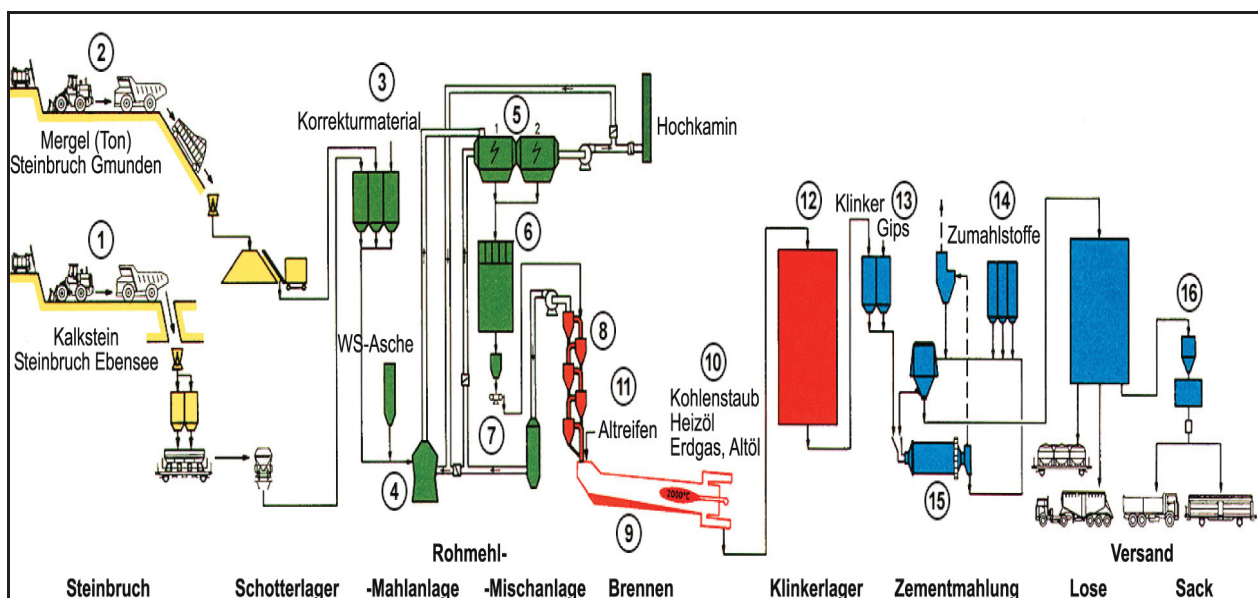


Abbildung 4.16: Herstellungsprozess von Portlandzement bei den Gmundner Zementwerken

Die Hauptkomponente Kalkstein (1) (ca. 2/3 der Rohmischung) wird im Steinbruch Ebensee im Tagbau gewonnen. Der Kalkstein wird auf ca. 80 mm Stückgröße zerkleinert und ins Werk Gmunden mit der Bahn transportiert. Die zweite Hauptkomponente Mergel (2) (ca. 1/3 der Rohmischung) wird im Steinbruch Gmunden gewonnen. Der Mergel wird mit einem Schrägaufzug ins Tal gebracht und im Vor- und Nachbrecher zerkleinert.

Die verschiedenartige chemische Zusammensetzung der einzelnen Lagen des stark geschichteten Mergelgesteins macht Maßnahmen zur Vergleichmäßigung notwendig. Das Material wird in einem Mischbett, das zugleich als Lager dient, in horizontalen Schichten der Länge nach eingebracht und vertikal am Querschnitt abgebaut.

Als dritte Komponente der Rohmischung werden in kleinen Mengen (ca. 1 bis 5 %) eisenhaltige Korrekturmaterialien (wie Kiesabbrand oder LD-Schlacke) (3) eingesetzt. Vor

der gemeinsamen Vermahlung werden die drei Rohmaterialbestandteile über Dosierbandwaagen exakt gemischt. Die genaue Zusammensetzung wird im Labor durch einen vollautomatischen Regelkreis mit chemischer Analyse durch Röntgenfluoreszenz und Computeroptimierung eingestellt und laufend überwacht.

Die Rohschottermischung wird in einer Walzenschüsselmühle (4) (130 t/h, 1300 kW) auf Mehlfeinheit gebracht. Während der Vermahlung wird das Mahlgut unter Ausnutzung der Ofenabgase getrocknet und über zwei Elektrofilter (5) als Rohmehl ausgeschieden.

Ein Homogenisierungssilo (6) (10.000 t) dient zur weiteren Vergleichmäßigung des Rohmehls und zur Zwischenlagerung.

Das Rohmehl gelangt über eine Dosierbandwaage (7) (100 t/h) in den fünfstufigen Schwebegaswärmetauscher (8) des Ofensystems in welchem dieses von den heißen Ofenabgasen auf Temperaturen bis 900 ° C erhitzt wird. Dabei wird der Kalkstein in Kohlensäure (CO₂) und Branntkalk (CaO) zersetzt. Die Ton- und Glimmerminerale des Mergels zerfallen ebenfalls zu reaktionsfähigen Bruchstücken. Im drehbaren Teil des Ofens (9) (∅ = 4,2 m, l = 70 m) gelangt das Material in den Bereich höherer Temperaturen. Ab 1200 °C beginnt das Material durch die Ausbildung flüssiger Anteile eine teigige Konsistenz anzunehmen. Bei der Sintertemperatur von etwa 1450 °C bilden sich die Klinkerminerale (Calciumsilikate, Calciumaluminat, Calciumaluminatferrit). Die Drehung des Ofens führt das Brenngut in kugelige Form über.

In einem Planetenkühler (10 Rohre, ∅ = 1,8 m, l = 20 m) kühlt die angesaugte Verbrennungsluft den nunmehr harten, grauen Klinker auf ca. 150 °C ab. Die Feuerung des Ofens erfolgt wahlweise mit Erdgas, Heizöl schwer oder Staubkohle. Es können auch brennbare Flüssigabfälle (z.B. Altöl) thermisch genutzt werden. Durch die hohen Verbrennungstemperaturen und die lange Verweilzeit werden diese umweltfreundlich entsorgt (10). Zusätzlich werden beim Ofeneinlauf noch zerkleinerte Altreifen (11) verfeuert. Ein Klinkersilo (12) dient als Zwischenlager für ca. 50.000 t Klinker, dessen Qualität laufend vom Labor überwacht wird.

Der Klinker wird gemeinsam mit geringen Mengen Gipsstein bzw. Anhydrit (13) sowie Zumahlstoffen (14) in Rohrmühlen mit Kugelfüllung (15) zu Zement vermahlen. Dazu stehen 5 Mühlen (1 x 100 t/h, 1 x 45 t/h, 3 x 18 t/h) zur Verfügung. Die Mahlung erfolgt im Kreislauf, wobei über Sieber die Mahlfeinheit eingestellt wird. Der Gipszusatz dient zur Regelung des Erstarrungsverhaltens des fertigen Zementes. Mit der Mahlfeinheit, aber auch mit der Art der Zumahlstoffe – Hochofenschlacke, Flugasche, die hydraulische Eigenschaften haben, und Kalk – werden für die verschiedenen Zementsorten bestimmte zementtechnologische Eigenschaften erzielt. Auch hier erfolgt eine umfangreiche Qualitätskontrolle.

Der Versand (16) erfolgt entweder lose über Silo-LKW oder Silowaggons oder gesackt ebenfalls auf der Straße oder Bahn.

Sämtliche Anlagen werden von einem zentralen Leitstand gesteuert, geregelt und überwacht. Jede Anlieferung von brennbaren Flüssigabfällen wird im Labor einer umfangreichen analytischen Kontrolle unterworfen, damit sichergestellt ist, dass die Entsorgung umweltfreundlich erfolgt, die behördlich vorgegebenen Auflagen eingehalten werden und die Produktqualität nicht beeinträchtigt wird.

An der Stelle der eisenhaltigen Korrekturmaterialien kommen nun die eisenhaltigen Sekundärrohstoffe in den Prozess. Der Eisenoxidgehalt, den die Herstellung eines hochwertigen Klinkers erfordert, ist in vielen Fällen der Zementerzeugung bereits in ausreichender Menge in den Rohstoffen vorhanden. Dies ist bei den Rohstoffen der Gmundner Zementwerke nicht der Fall. Der Fe_2O_3 -Gehalt muss deshalb auf ca. 5 Gew.-% angehoben werden. Als Eisenoxidträger werden hierfür häufig Eisenerzkonzentrate, aber auch eine Reihe von industriellen Reststoffen mit hohem Fe_2O_3 -Gehalt eingesetzt. Bei den Gmundner Zementwerken sind zur Zeit nur Kiesabbrand aus der Erzabröstung und LD-Schlacke als eisenhaltige Korrekturmaterialien in Verwendung. An dieser Stelle wäre aber auch die Möglichkeit gegeben Walzzunder einzusetzen, was in Versuchsreihen schon geschehen ist und auch noch weiter geschehen soll.

Ein wichtiger Punkt für den Einsatz von Walzzunder ist dessen Zusammensetzung. Als entscheidendes Kriterium schlägt sich hier der Chromgehalt zu Buche. Das im Zunder enthaltene Chrom wandelt sich im Ofen nämlich zu Chrom(IV) welches in Verdacht steht für das sogenannte „Maurereczem“ verantwortlich zu sein. Ein weiteres Problem stellt sich bei der Förderung des Walzzunders durch den Produktionsprozess. Hierbei kommt es zum Verkleben der Fördereinrichtungen (z.B. Förderbänder) und damit zu einem erheblichen Zeitaufwand bei der Verarbeitung. Dem kann durch Beimengen von Sägespänen oder längerer Trocknungszeiten entgegengewirkt werden. Die Späne haben keine messbaren Emissionen zufolge. Ansonsten ist die Zusammensetzung des Zunders mit der der LD-Schlacke vergleichbar, wobei der viel höhere Eisenoxidgehalt des Zunders eine prozentuelle Verkleinerung des Chromeinsatzes zu Folge hat.

Eine weitere Möglichkeit des Einsatzes wäre auch als Zumahlstoff in der Zementmahlung zu sehen (siehe Abbildung 4.17). Dieser würde dann als sekundärer hydraulisch aktiver Zumahlstoff, wie z.B. Hüttensand, eingesetzt. Bei den Gmundner Zementwerken wird diese Art der Verwertung nicht eingesetzt.

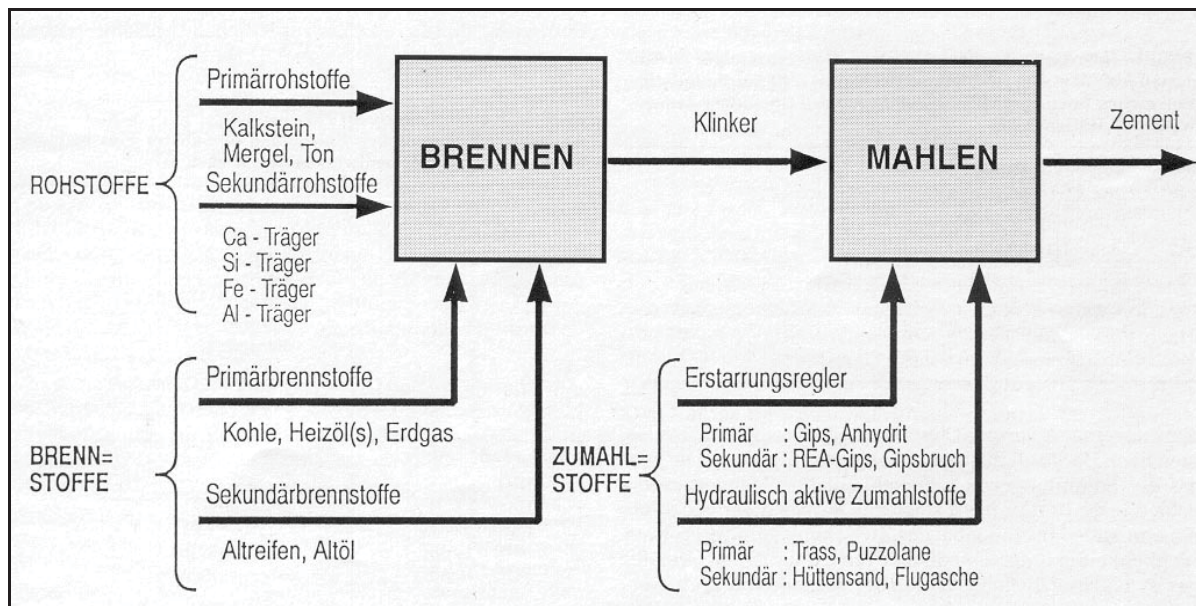


Abbildung 4.17: Materialzufuhr in den Zementerzeugungsprozess [18]

Als rechtliche Grundlage für den Einsatz von Zunder ist die Art der Betriebsbewilligung, d.h. wird der Zunder als Rohstoff oder als Abfall eingestuft. Im Fall der Gmundner Zementwerke wäre eine Einstufung als Rohstoff möglich, sofern der Gehalt an Kohlenwasserstoffen (d.h. Öl) gering gehalten werden kann.

Österreichweit wird Walzzunder in den letzten Jahren immer häufiger als Sekundärrohstoff in der Zementindustrie eingesetzt (siehe Abbildung 4.18).

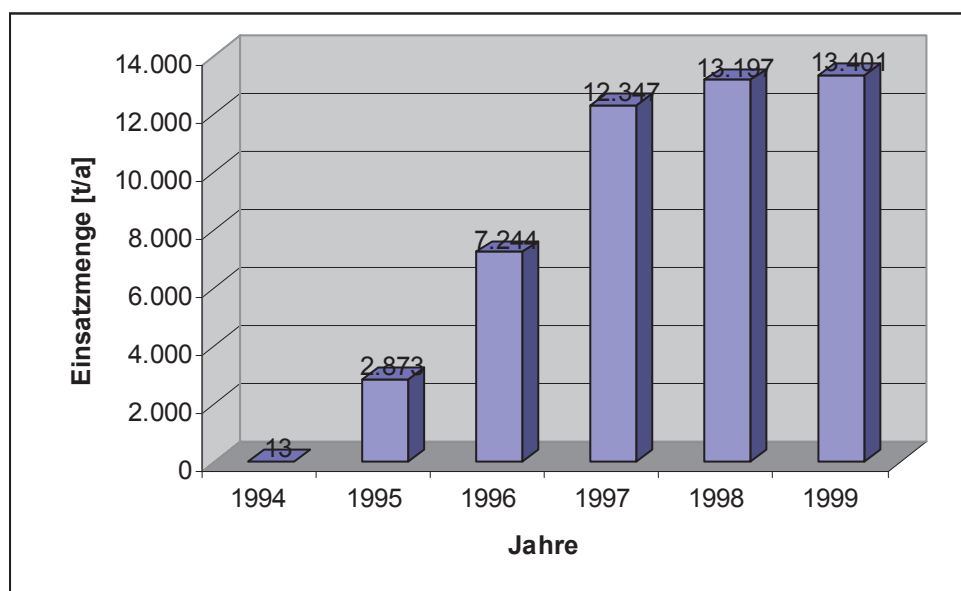


Abbildung 4.18: Einsatz von Walzzunder als Sekundärrohstoff in der österreichischen Zementindustrie [19]

4.4.2 BMG Metall und Recycling GmbH [20]

Die BMG Metall und Recycling GmbH in Arnoldstein ist ein Unternehmen mit dem Ziel der umweltschonenden Gewinnung von Blei aus Recyclingmaterialien. Als Sekundärhütte verarbeitet die BMG verbrauchte Blei-Akkumulatoren, Bleischrotte, und bleihaltige Reststoffe.

Altakkumulatoren als wichtigster Rohstoff werden in der Batterie-Aufbereitung in Schwefelsäure, verschiedene Kunststofffraktionen und bleihaltige Fraktionen (Gitter und Paste) getrennt. Die Säure wird gereinigt und findet anschließend beim Entschwefelungsprozess der Paste ihre Verwendung. Die bleihaltige Fraktionen werden in einem Schmelz- und anschließenden Raffinationsprozess zu normgerechten Blei- und Bleilegierungen verarbeitet.

Größter Abnehmer sind Akkumulatorenbetriebe, aber auch Kunden der Kabel- und der chemischen Industrie.

Der Betrieb mit 43 Beschäftigten erzeugt im Jahr etwa 24.000 t Blei sowie kristallines Natriumsulfat und Polypropylen zum Wiedereinsatz in der Kunststoffindustrie.

Der Ablauf der Aufbereitung von Bleiakkumulatoren ist in der Abbildung 4.19 dargestellt.

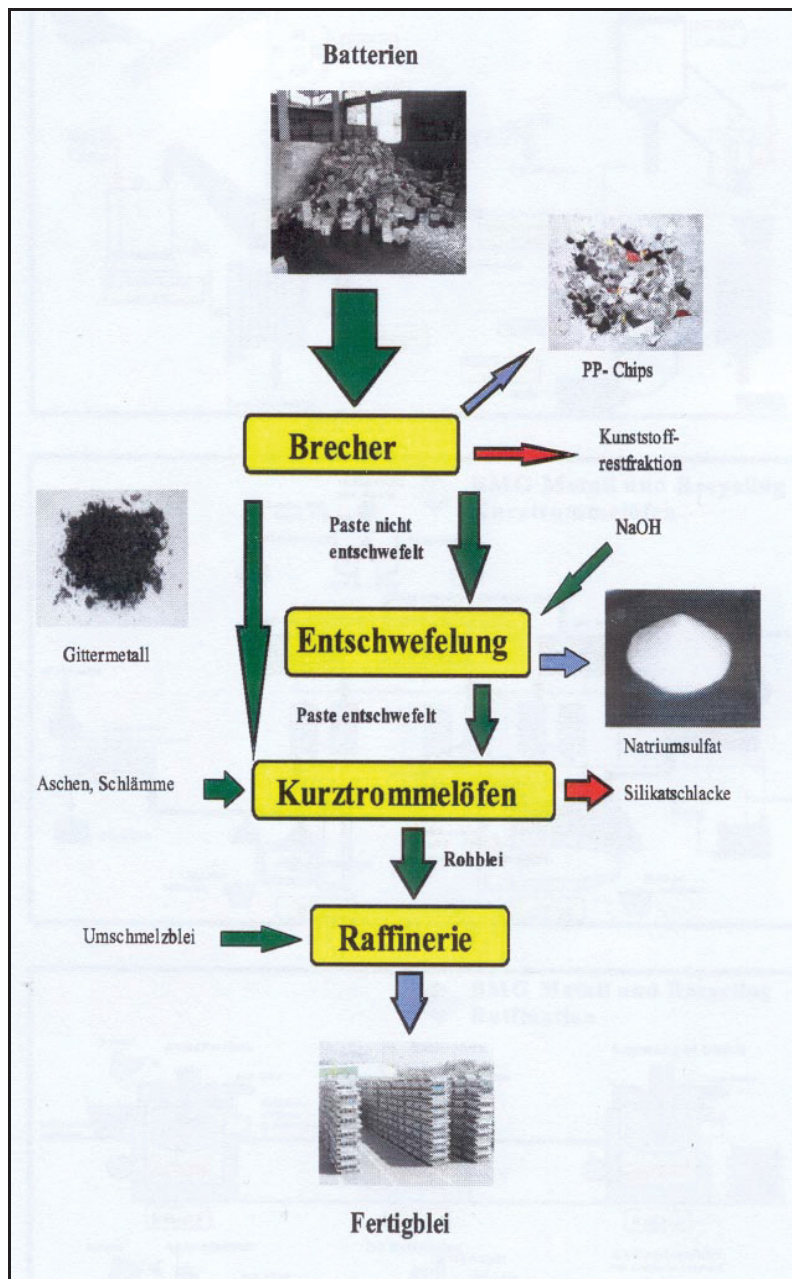


Abbildung 4.19: Ablaufschema der Aufbereitung von Bleiakkumulatoren zu Blei

Die Akkumulatoren werden in der Akkuaufbereitung (siehe Abbildung 4.19) in

- Schwefelsäure
- Kunststoffseparatoren
- Gehäusematerial und
- bleihaltige Fraktionen (Gitter und Paste)

getrennt.

Die anfallende Schwefelsäure wird zu Natriumsulfat verarbeitet, welches bei der Produktion von Waschmittel und Glas verwendet wird.

Das wiederverwertbare Gehäusematerial Polypropylen wird dem Recycling zugeführt, andere nicht verwertbare Materialien der Akkumulatoren, wie Hartgummi, PVC und Plastikmaterialien werden von konzessionierten Fachbetrieben einer fachgerechten Entsorgung übergeben bzw. zum Teil als Zusatzbrennstoff in den Kurztrommelöfen eingesetzt.

Das Gittermaterial und die Bleipaste werden in den Kurztrommelöfen zu Rohblei verarbeitet. Von den eingesetzten Gesamtroh- und Hilfsstoffen, ist ca. $\frac{1}{4}$ Gittermetall und ca. $\frac{1}{2}$ Paste. Danach werden in den Kesseln der Raffination aus Rohblei, entsprechend dem Kundenwunsch oder entsprechend der Norm, Blei und Bleilegierungen hergestellt. Die Verarbeitung der anfallenden Raffinationszwischenprodukte erfolgt in den Kurztrommelöfen.

Die einzelnen Anlagenteile setzen sich wie in Abbildung 4.20 zusammen.

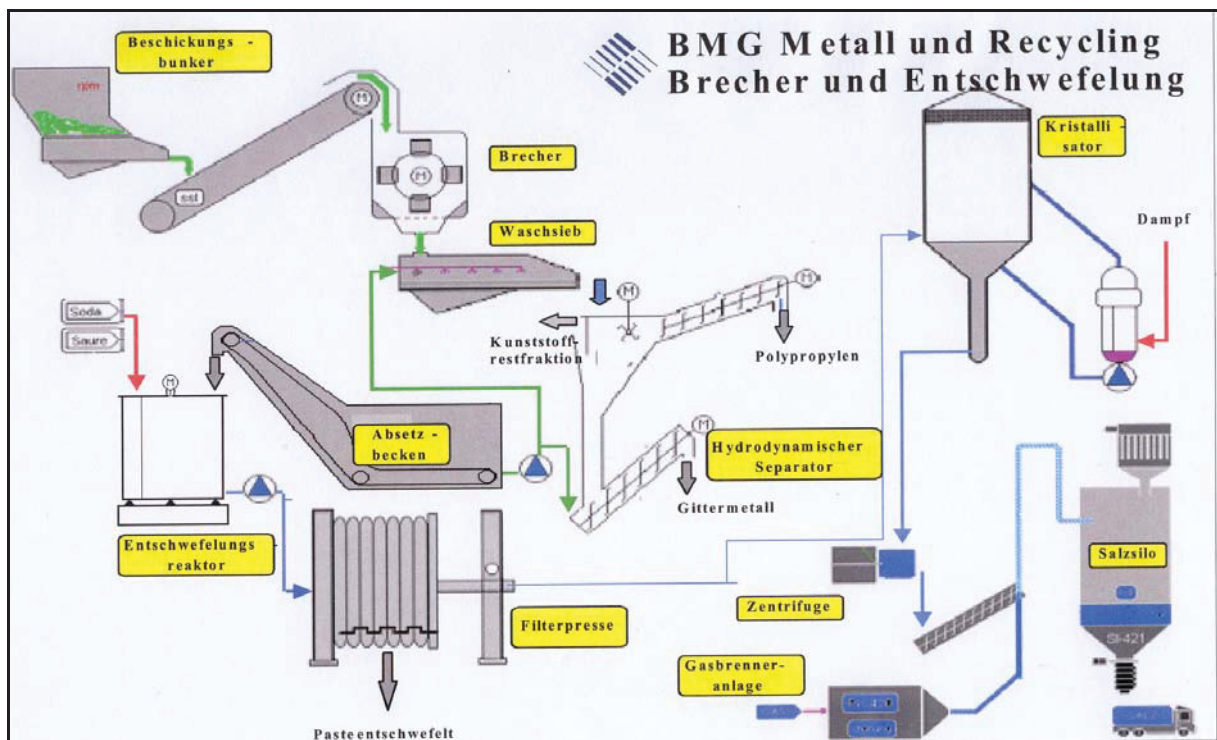


Abbildung 4.20: Aufbau des Bereichs Brecher und Entschwefelung

Die angelieferten Batterien werden in einem Bunker übernommen und gelagert. Die auslaufende Säure wird in einem Zwischenbunker gesammelt, über eine Filterpresse gereinigt und anschließend im Neutralisationsprozess bzw. im Entschwefelungsreaktor zugegeben. Nach dem Brecher liegt ein Gemenge aus Gittermetall, Paste, Kastenmaterial (Polypropylen, Hartgummi) und Kunststoffrestfraktion (Zellulose, PE, PVC) vor. Die anfallende Paste wird vor dem Einsatz in den Kurztrommelöfen entschwefelt.

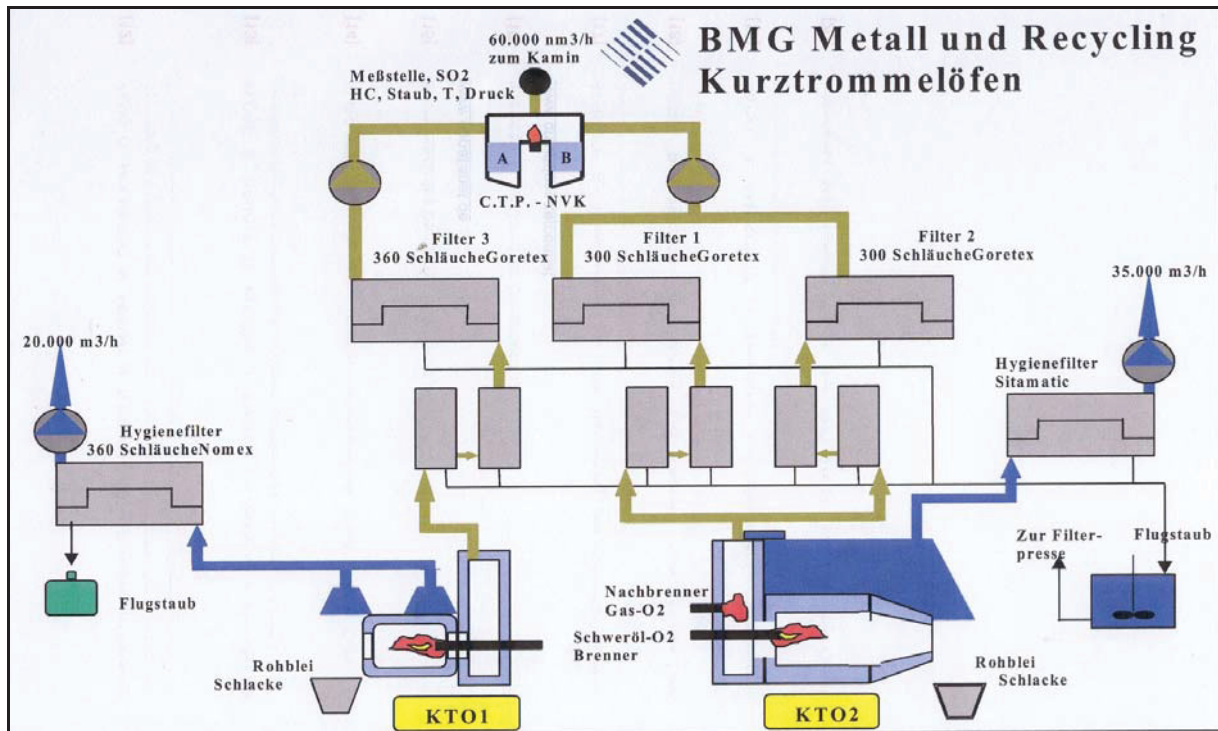


Abbildung 4.21: Aufbau des Bereichs der Kurztrommelöfen

Die BMG verfügt über zwei Kurztrommelöfen (siehe Abbildung 4.21), die mit Schwerölsauerstoffbrennern beheizt werden. In den Kurztrommelöfen werden die Produkte der Aufbereitung und andere bleihaltige Recyclingprodukte zu Rohblei geschmolzen. Dabei werden Bleioxide durch Koks reduziert und mit Hilfe von Zuschlagstoffen eine niedrigschmelzende deponierbare Silikatschlacke erzeugt. Die Abluft der Kurztrommelöfen wird über hochwertige Gewebefilter gereinigt und das Prozessgas über eine Nachverbrennungsanlage geführt. Die Emissionen werden an einer dauerregistrierenden Messstelle erfasst und ausgewertet.

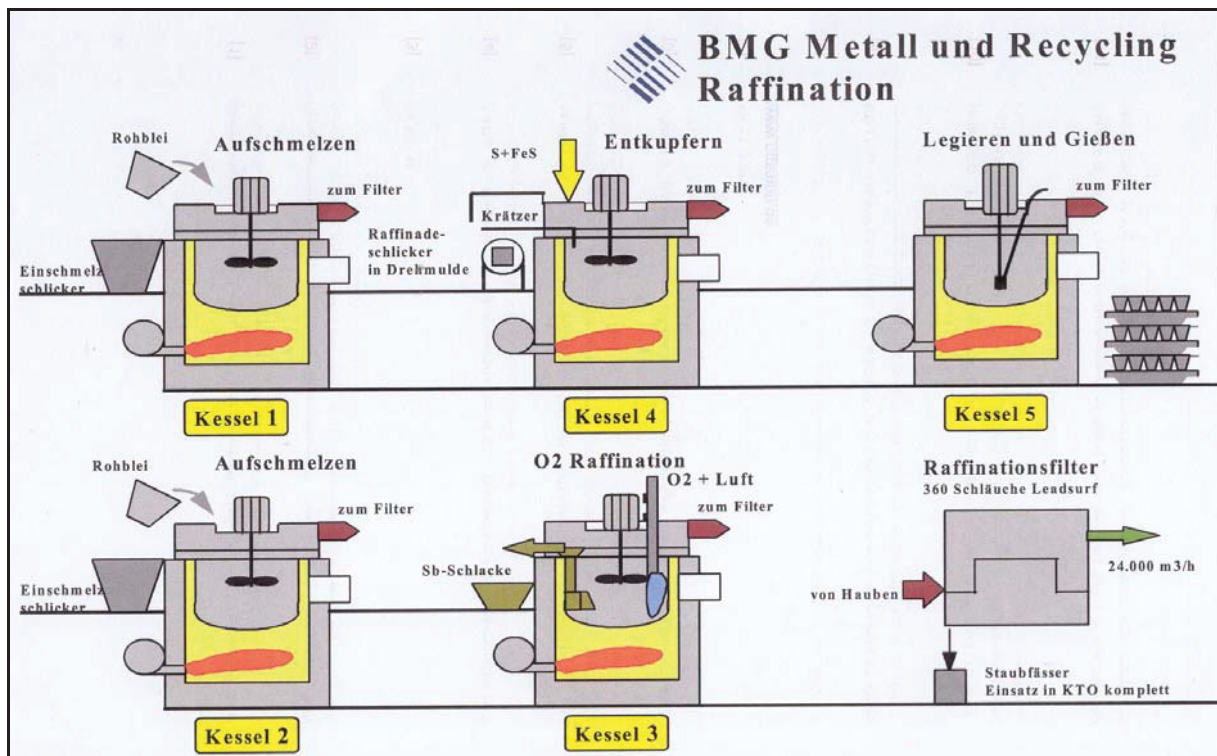


Abbildung 4.22: Aufbau der Raffinationsanlage

In der Raffinerie (siehe Abbildung 4.22) wird das in den Öfen produzierte Rohblei in zwei Kesseln wiederum geschmolzen und je nach weiterer Verwendung in den Bearbeitungskesseln behandelt. Je nach Kundenwunsch werden störende Elemente entfernt und gewünschte Elemente in die Bleischmelze legiert. Die nach Kundenvorgaben fertig legierte Bleischmelze wird über die Gießmaschine in Chargen zu 80 – 90 t, in Barrenform (40 – 44 kg) ausgegossen und zu Bündeln verpackt.

In diesem Aufbereitungsprozess der BMG wird der Walzzunder in den Kurztrommelöfen als Schlackenbildner eingesetzt. Er dient hierbei zur Reduktion des Schwefels in der Bleischmelze. Dafür werden zur Zeit zwischen 240 und 300 t jährlich verbraucht. Diese Einsatzmenge könnte später noch auf ca. 600 t erhöht werden, wobei für die Zukunft die derzeitigen Menge bleiben. Die Zusammensetzung des Walzzunders stellt in dieser Anlage kein Problem dar, da sämtliche Abgase über eine Nachverbrennungsanlage geleitet werden. Einzige Anforderung an den Zunder ist eine gute Mischbarkeit im Kurztrommelofen, was eine Rieselfähigkeit voraussetzt. Die Anlieferung erfolgt bei der BMG als Schüttgut auf LKW's. Auch die Genehmigung zur Behandlung des Zunders liegt unter der ÖNORM S2100 Nummer 35103 vor, wobei er sowohl als Rohstoff und auch als Abfall genehmigt ist.

4.4.3 voestalpine Stahl Donawitz [4] [21]

In der voestalpine Stahl Donawitz GmbH wird in zwei Hochöfen Roheisen hergestellt, welches über weitere Verfahrensschritte zu hochwertigen Stahlprodukten verarbeitet wird.

Zur Erzeugung von Roheisen im Hochofen sind verschiedenste Einsatzstoffe und auch Vorstufen nötig (siehe Abbildung 4.23).

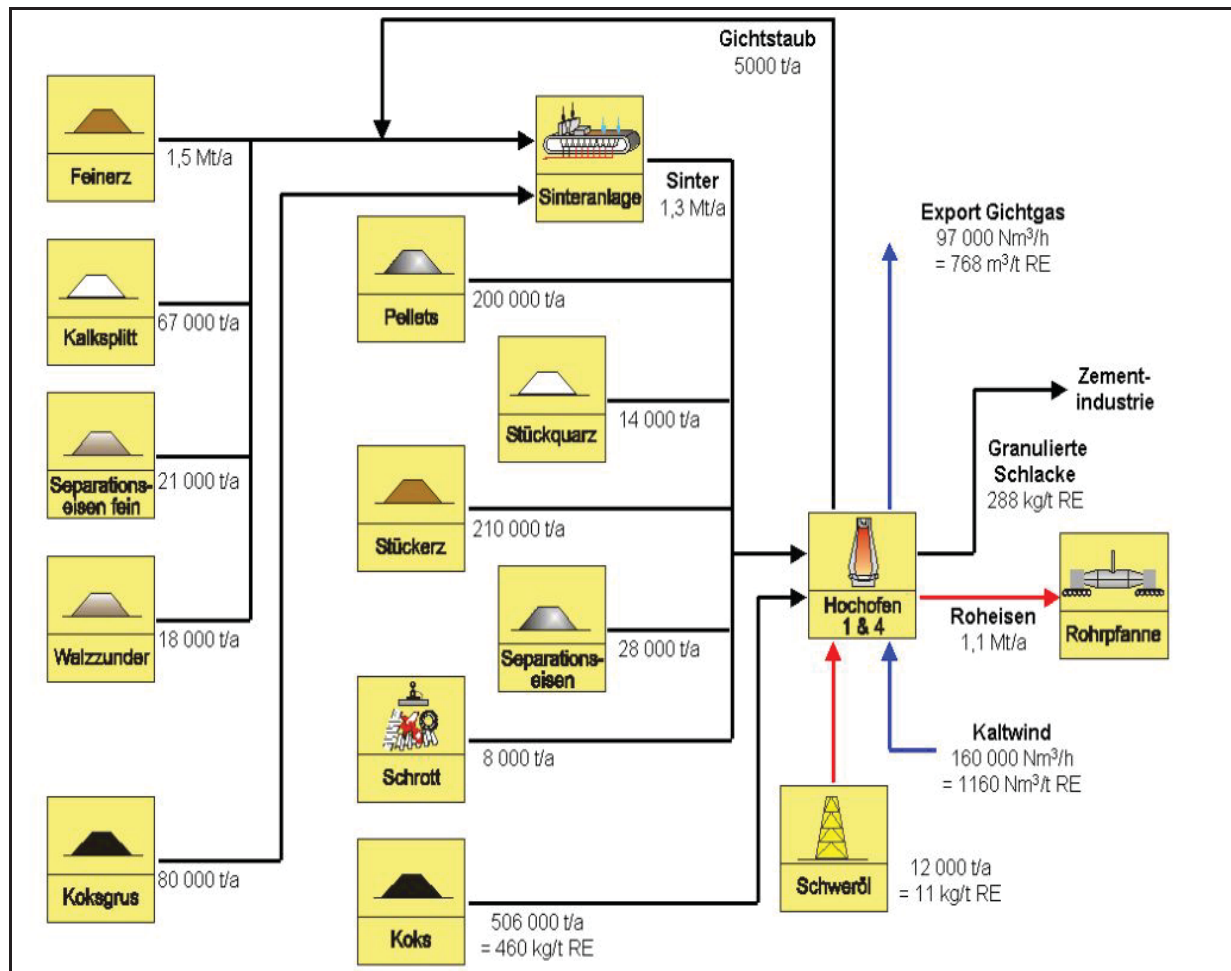


Abbildung 4.23: Verfahrensfließbild von Roheisenerzeugung im Hochofen

Für den Wiedereinsatz von Walzzunder ist die Sinteranlage, eine Vorbehandlungsstufe für den Hochofen, der interessanteste Einsatzort. Der in der voestalpine Stahl Donawitz GmbH in der Sinteranlage verarbeitete Walzzunder wurde analysiert und es ergab sich dabei im Durchschnitt eine Zusammensetzung die in Tabelle 4.11 dargestellt ist.

Tabelle 4.11: Durchschnittliche chemische Analyse des Eingesetzten Walzzunders in Gew.-%

H ₂ O	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Mn	P	S	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
5	71,58	1	0,37	0,3	0,42	0,72	0,086	0,054	0,270	0,080	0,030

Um diverse Kreislaufstoffe zu verarbeiten betreibt die Sinteranlage der voestalpine Stahl Donawitz GmbH eine Versuchsanlage nach dem Zweischichtsinter-Verfahren (siehe Abbildung 4.24). Dabei wird zunächst eine übliche Sintermischung auf den Rostbelag aufgegeben und gezündet. Eine zweite definierte Mischungsschicht aus Walzzunder, Separationseisen (Feineisen) und kohlenstoffhaltigen Stäuben wird auf die erste Sinterschicht aufgegeben und zu einem späteren Zeitpunkt gezündet. Wesentlich dabei ist der Zeitpunkt zur Zündung der zweiten Mischungsschicht, um eine maximale Umsetzung organischer Gaskomponenten in H₂O und CO₂ zu gewährleisten.

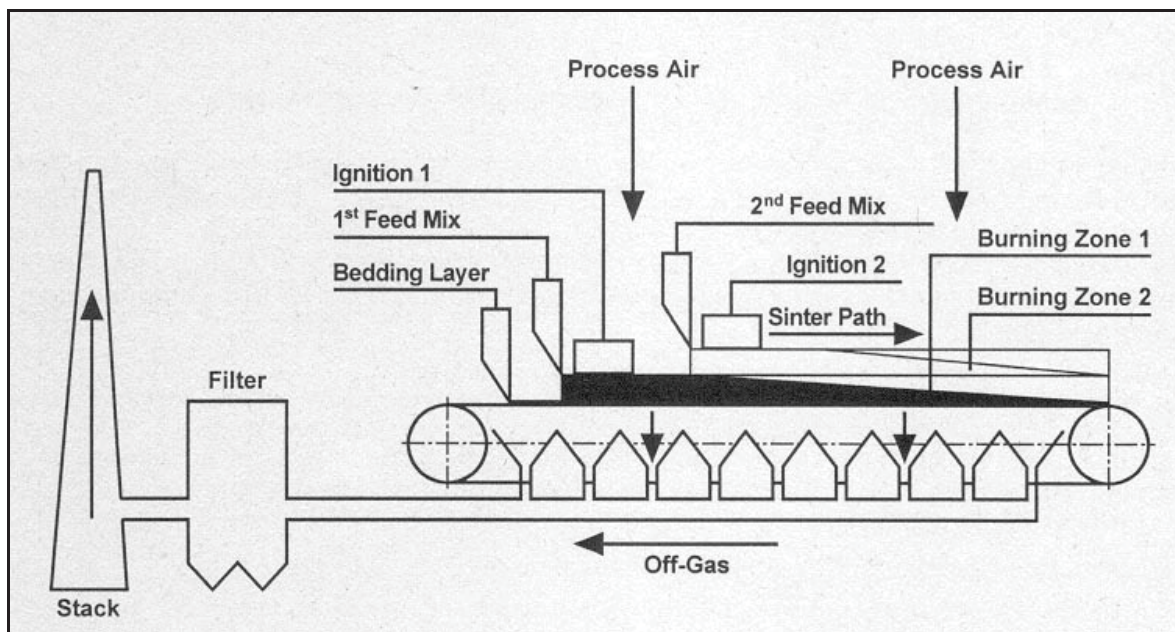


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Zweischichtsinterprozesses [4]

Der Zeitpunkt muss so gewählt werden, dass die Zündung der zweiten Sintermischung knapp vor dem thermischen Durchbrennpunkt der ersten Sinterschicht stattfindet. Beide Schichten glühen mit ihren Brennzonen von oben nach unten durch, wobei flüchtige Kohlenwasserstoffe der oberen Schicht verdampft und in der Brennzone der unteren Schicht vollständig verbrennt.

Der Ablauf der Sinteranlage der voestalpine Stahl Donawitz GmbH stellt sich wie in Abbildung 4.25 dar.

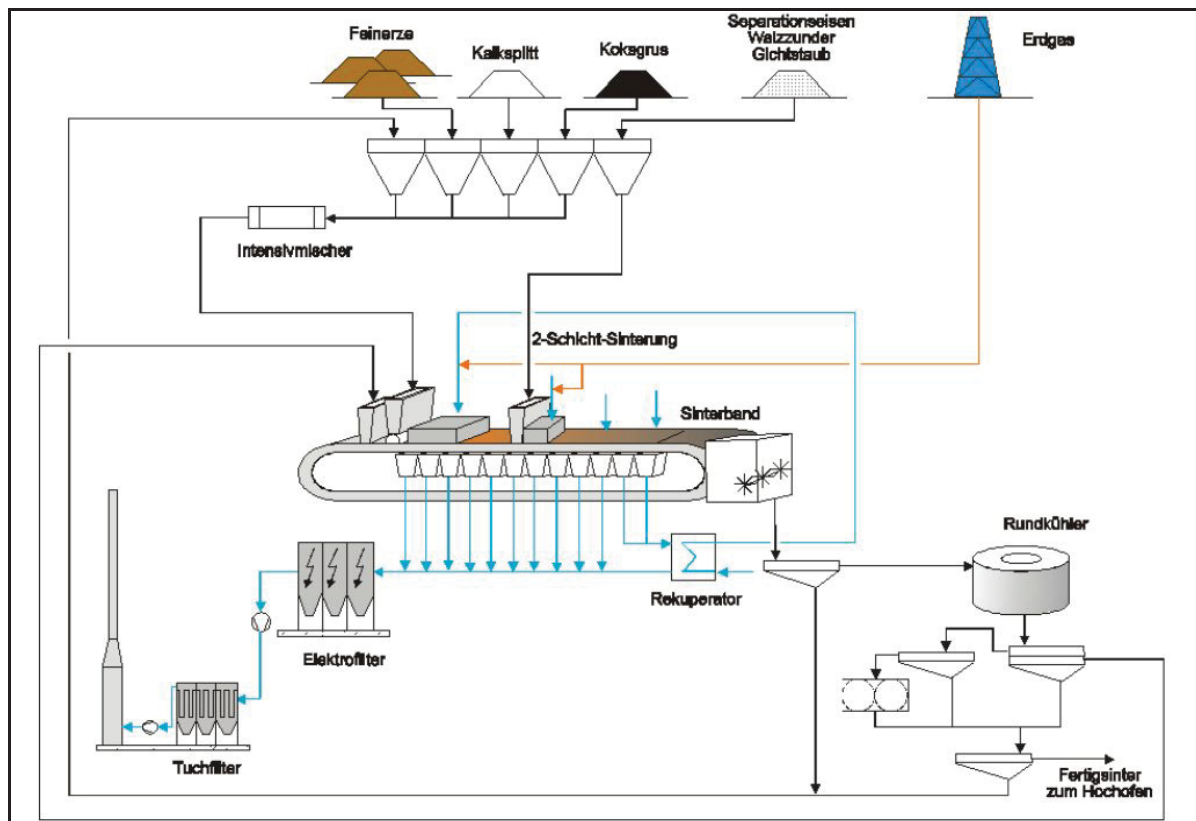


Abbildung 4.25: Verfahrensfließbild der Sinteranlage

In der voestalpine Stahl Donawitz GmbH wurden auch Versuche geplant den Zunder über den Hochofen zu verwerten. Hierbei könnte einmal der Walzzunder in Dosen vergichtet werden, was große Nachteile bei der Gasreinigung bringen würde, andererseits könnte er mit dem Roheisen in die Torpedopfanne eingebracht werden, was aber auf Grund des Wassergehaltes ein zu großes Explosionsrisiko während des Dauerbetriebes darstellen würde.

Der Walzzunder der derzeit in Donawitz verarbeitet wird stammt ausschließlich aus der konzern-eigenen Produktion und wird als Schüttgut per LKW oder in FAL-Waggons (siehe Abbildung 4.26) per Bahn angeliefert. So werden z.B. 90 % des Zunders, der im Betrieb Schiene entsteht, im Rahmen eines Zundermanagements wiederverwendet. Aufgrund dieses Managements können die Qualitätsanforderungen, von weniger als 0,2 % Ölgehalt und einem Eisengehalt von mehr als 70 %, für diese 90 % eingehalten werden, wobei die restlichen 10 % ein extrem verunreinigter Zunderschlamm ist und extern verwertet oder behandelt werden muss.



Abbildung 4.26: FAL-Waggon der ÖBB

Die zur Zeit eingesetzten Walzzundermengen könnten noch gesteigert werden, derzeit fallen aber im eigen Betrieb nicht mehr verwertbare Materialien an. Da der Zunder bei der internen Verwertung als Hüttenreststoff eingestuft ist, gibt es hier auch keine abfallrechtlichen Probleme.

4.4.4 Ziegelindustrie [21]

Auch in der Ziegelindustrie besteht Interesse daran, Walzzunder als Zuschlagstoff in der Produktion einzusetzen.

Der Produktionsablauf bei der Ziegelproduktion stellt sich wie folgt dar (Abbildung 4.27):

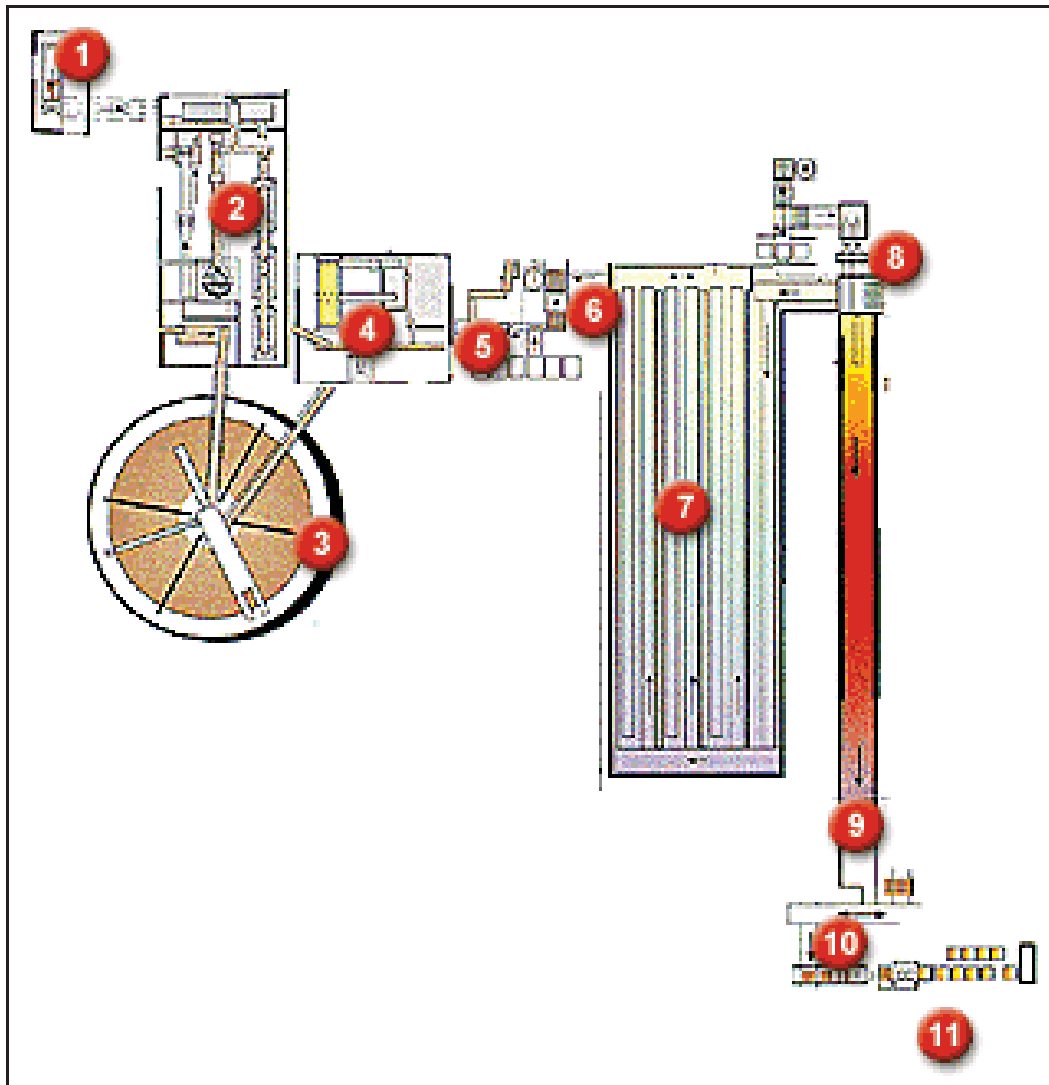


Abbildung 4.27: Produktionsablauf bei der Ziegelherstellung [21]

Lastkraftwagen liefern den Rohstoff von der Grube direkt zur Brecheranlage (1). Per Förderanlage wird er danach in die Aufbereitung transportiert, wo das Rohmaterial mit Hilfe von unterschiedlichen technischen Anlagen auf die spätere Formung, Trocknung und den Brennvorgang vorbereitet wird.

Vom Brecherhaus gelangen Lehm und Ton, je nach Sorte, in einen von fünf Kastenbeschickern (2). Dies ermöglicht eine genaue Dosierung der gewünschten Materialzusammensetzung. Anschließend wird im Kollergang (siehe Abbildung 4.28) das

Rohmaterial unter Zugabe von Wasser geknetet und zerkleinert. Das Vorwalzwerk erzielt eine Korngröße von 2,0 mm. Im Feinwalzwerk, wohin das Material über ein Förderband gelangt, wird eine Korngröße von 1,0 mm erreicht.

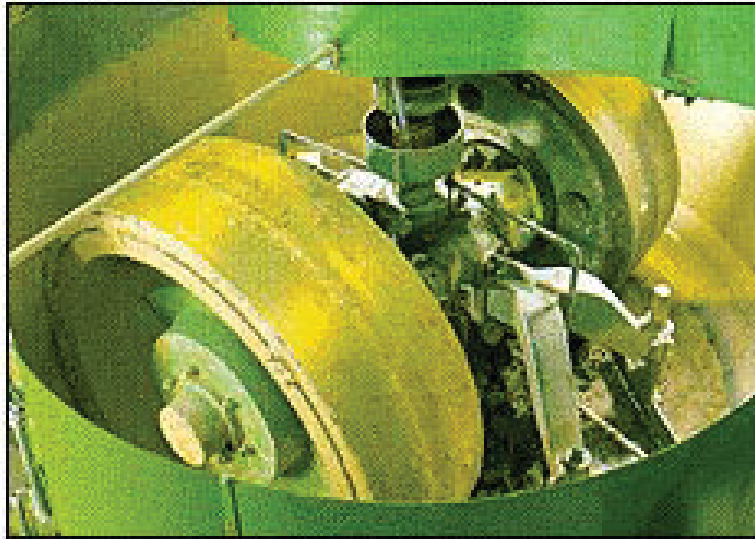


Abbildung 4.28: Kollergang

Mittels eines Förderbandes gelangt dann das für die Ziegelherstellung aufbereitete Rohmaterial in das Sumpfhaus.

Die Befüllung der 10.000 m³ fassenden Rundsumpfanlage (3) erfolgt elektronisch gesteuert mit einem optimierten Befüllsystem, um Materialdifferenzen auszugleichen. Der Zweck der dreiwöchigen Einlagerung des Tongemisches im Rundsumpfhaus ist zum einen die gründliche Mischung und zum anderen der dort stattfindende Mauckprozess.

Dabei wird eine optimale Durchfeuchtung des Materials gewährleistet. Die Entnahme erfolgt schichtweise mittels eines vollautomatisch gesteuerten Eimerkettenbaggers.

Aus produktionstechnischen Gründen und je nach vorgesehenem Endprodukt und den unterschiedlichen Qualitätsanforderungen werden Zuschlagstoffe (4), wie Sägemehl oder Granitsplitt, beigemischt.

So wird bei der Herstellung des hochwärmedämmenden Thermopor-Ziegels feingesiebtes Sägemehl als Porosierungsmittel zugefügt. Das abgesiebte Sägegut wird gehäckselt und in den Produktionsbetrieb rückgeführt. Somit ist gewährleistet, dass das gesamte Sägemehl ohne Abfall verwendet werden kann.

Für die Produktion von Schwerziegeln, Schallschutz-Ziegeln und Deckenziegeln ist die Zugabe von Granitsplitt zweckdienlich.

Über eine Förderbandanlage gelangt das Rohmaterial in das Pressenhaus zur Formgebung (5). Zwei Doppelwellenmischer (Abbildung 4.29) kneten und mischen das Material zum letzten Mal, bevor es in die Vakuumkammer des Pressenaggregates gelangt. Dort wird es noch entlüftet und mit Heißdampf erwärmt. Dadurch wird es geschmeidiger, also noch formbarer, gemacht.



Abbildung 4.29: Doppelwellenmischer

Die Schneckenpresse verdichtet das Material und presst es mit einem Druck von 12 bar durch ein Mundstück, dessen Form und Lochbild je nach Ziegelprodukt unterschiedlich ausgebildet ist.

Nach dem Austritt aus der Presse wird der Strang durch den Abschneider geteilt und damit gleichzeitig die Ziegelhöhe bestimmt.

Die gepressten Rohlinge werden für den weiteren Fertigungsprozess von Metalllatten aufgenommen, die über einen Querförderer transportiert (6) und vom Laderechen auf einem Trocknerwagen lagenweise gestapelt werden. Der Trocknerwagen wird über eine Drehvorrichtung und eine automatische Schiebebühne sehr vorsichtig in den Durchlauftrockner geschoben.

Die mit den feuchten Rohlingen beladenen Trocknerwagen durchfahren auf einem Vorlauf- und sechs Rücklaufgeleisen die Trockenanlage. Dabei wird den Rohlingen das

Anmachwasser, dessen Anteil bei 25 % liegt, schonend und kontrolliert entzogen. Durch das Trocknen verkleinert sich der Ziegel um 4 bis 5 %.

80 Umwälzventilatoren im Trockner sorgen für gleichmäßige Belüftung. Die notwendige Luft- und Energiemenge wird dem Durchlauftrockner (7) aus der Kühlzone des Tunnelofens im energiesparenden Wärmeverbundsystem zugeführt.

Der elektronisch gesteuerte Trockenprozess beginnt bei einer Lufttemperatur von ca. 30 °C, die kontinuierlich auf bis zu 125 °C gesteigert wird. Gleichzeitig nimmt die relative Luftfeuchtigkeit ab, bis der Trockenprozess vollzogen ist.

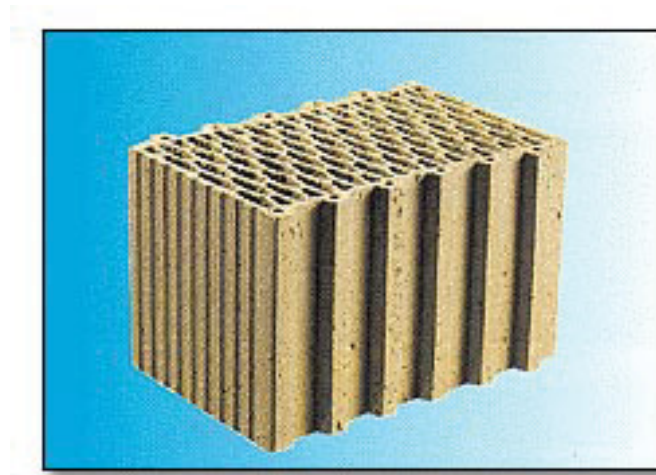


Abbildung 4.30: Getrockneter Ziegel

Nach dem Trockenvorgang werden die Formlinge mit einem Abräumgreifer entladen und lagenweise der Setzmaschine (8) zugeführt. Fünf Setzgreifer nehmen die Formlingslagen auf und setzen sie auf Tunnelofenwagen zu brenngerechten Paketen ab.

Die nun fertig beladenen Tunnelofenwagen werden automatisch vom Tunnelofen angefordert oder auf eines der Bereitstellgleise gefahren. Die Bereitstellgleise sind besonders außerhalb der Produktionszeiten wichtig, um auch nachts und an Wochenenden den Ofen kontinuierlich beschicken zu können und somit eine energiesparende Betriebsweise zu gewährleisten.

Die auf dem Tunnelofenwagen gestapelten Formlinge durchlaufen während des Brennprozesses im nahezu 100 m langen Tunnelofen (9) drei verschiedene Zonen. Zuerst die Aufwärm-, dann die Brenn- und letztendlich die Kühlzone. Der eigentliche Brennprozess liegt bei einer Temperatur von fast 1.000°C.

Der Tunnelofen (Abbildung 4.31) wird durch Erd- oder Flüssiggas betriebene Seiten- und Deckenbrenner beheizt. Die in der Kühlzone anfallende Abwärme wird dem Durchlauftrockner zugeleitet und zum Trocknen der Rohlinge genutzt.



Abbildung 4.31: Tunnelofen

Die eingesetzte Energie, Erd- oder Flüssiggas, ist Voraussetzung für eine äußerst saubere Verbrennung. Alle dabei in der Feuerzone etwa noch freiwerdenden Rauchgase werden in der Fluorkaskadenabsorberanlage gereinigt.

Ein hydraulischer Abnahmegreifer nimmt vom Ofenwagen komplette Ziegelpakete ab, um sie auf Holzpaletten zu setzen. Über ein Magazin gelangen die Paletten zur Entladestation (10). Für eine leichtere Verarbeitung der Ziegel auf der Baustelle ist eine lagenweise Abnahme der Ziegel vom Tunnelofenwagen und eine verarbeitungsgerechte Stapelung auf Paletten möglich.

Über eine Kettenbahn werden die Versandpakete durch die Verpackungsanlage transportiert und je nach Kundenwunsch in umweltverträgliche Folie eingeschweißt oder mit einem Umreifungsband verpackt.

Die Firma Kücher ist Betreiber einer Tongrube und Zulieferer der Ziegelindustrie. Von diesem Betrieb wurden Laborversuche zum Einsatz von Walzzunder als Zuschlagstoff durchgeführt, indem der Zunder dem Ton beigemischt wurde. Auch Großversuche werden derzeit angestrebt, um die Laborversuche zu verifizieren. Der Walzzunder soll zur Herstellung von Spezialziegeln verwendet werden.

Diese Spezialziegel sollen für den Schallschutz geeignet sein, wobei gleichzeitig auch der Wärmeschutz nicht verloren gehen darf. Um diese Eigenschaften zu gewährleisten, muss ein Ziegel mit hohem Lochanteil und großem spezifischen Gewicht hergestellt werden, was durch die Zugabe von Walzzunder in den Produktionsprozess erreicht werden soll.

Wenn der Zunder geringe Glühverluste, d.h. wenig organische und anorganische Anteile, und eine Korngröße kleiner 3 mm aufweist, dann können zwischen 3000 und 5000 t im Jahr verarbeitet werden. Die Anlieferung erfolgt als loses Schüttgut per LKW.

Der Walzzunder kann als Rohstoff eingestuft werden und wird als weiterer Zuschlagstoff wahrscheinlich auch keine eigene Betriebsbewilligung benötigen.

4.4.5 Montanwerke Brixlegg

Aufgrund der Qualitätsanforderungen bei den Montanwerken Brixlegg (Tabelle 4.12) ist dort eine Verwertungsmöglichkeit für Walzzunder aus zu schliessen.

Tabelle 4.12: Qualitätsanforderungen der Montanwerke Brixlegg in % Cu

Firma	Qualität
Dietiker	82,5 - 88,4
Foma	87,9
Dehaviland	88,8
Feinrohre	77,4 - 80,0

4.4.6 Kosten der Verwertung von Walzzunder

Abschließend soll noch die Kostenseite für die recherchierten Vertreter aus der Praxis betrachtet werden. Dabei wurden folgende Preise ermittelt (siehe Tabelle 4.13).

Tabelle 4.13: Preise für die Übernahme von Walzzunder

Branche	Preis in €/t
Zementindustrie	~ 40
Ziegelindustrie	~ 70
Bleihütte	~ 80

5 Ausblick

Einen so hoch eisenhaltigen Stoff wie Walzzunder einfach nur zu deponieren und keiner Verwertung zuzuführen ist ökologisch und volkswirtschaftlich gesehen in Zukunft nicht mehr tragbar. Einen Rohstoff in den bereits viel Energie in Form von Transport und Umwandlungsprozessen investiert wurde, lediglich auf die Deponie zu bringen ist mit dem heutigen Umweltgedanken nicht mehr zu vereinbaren. Einerseits entgeht der Industrie ein hochwertiger Eisenträger, andererseits ergeben sich zukünftig auch Probleme mit jenem Teil des Zunders dessen Kohlenwasserstoffgehalt über 2 % liegt, da eine Umsetzung des § 16 AWG schwierig ist, wonach keine gefährlichen Abfälle Obertage deponiert werden dürfen.

Die Zementindustrie bietet ein großes Potenzial (siehe Tabelle 5.1) für die Verwertung von Walzzunder, wobei die strengen Qualitätsanforderungen eingehalten werden müssen. So sind Chrom und Nickel unbedingt zu vermeiden.

Auch für Zunder mit höherem Ölgehalt gibt es in Österreich Verwertungsmöglichkeiten. So kann zum Beispiel die BMG höhere KW-Gehalte verarbeiten, da das verwendete Ofenaggregat eine Nachverbrennungsanlage besitzt.

Tabelle 5.1: Verwertungspotential der verschiedenen Branchen

Branche	Verwertungspotenzial in t/a
Zementindustrie	- 20000
BMG	- 1500
Ziegelindustrie	- 10000
Gesamt	~ 30 000

Die Stahlindustrie könnte zukünftig auch extern anfallende Walzzunder verwerten, da noch genügend Kapazitäten vorhanden sind. Eine diesbezügliche Verwertungsgenehmigung müsste aber erst beantragt werden.

Weiters ist es wichtig, schon an der Anfallstelle auf eine Trennung von stark und weniger stark mit KW verunreinigten Zunder zu achten, um die gering verschmutzten nicht durch Vermischung für eine Verwertung unbrauchbar zu machen.

Für höher KW-haltige Walzzunder muss zukünftig der Weg der thermischen Verwertung eingeschlagen werden.

6 Zusammenfassung

Im Jahr 2001 fielen in Österreich laut Bundesabfallwirtschaftsplan ca. 99.000 t Walzzunder bei Umformungsprozessen in der Eisen- und Stahlindustrie an. Obwohl Zunder ein Stoff mit hohem Eisengehalt ist, wird derzeit immer noch ein großer Anteil deponiert. Aufgrund des AWG, der immer höher werdenden Deponiepreise (ALSAG) und dem Deponierungsverbot ab 2004 wird es immer notwendiger nach möglichen Verwertungswegen für den Walzzunder zu suchen.

Einige bereits in Österreich bekannte Möglichkeiten sind die hütteninterne Verwertung. Dazu zählt das Verfahren der Entölung im indirekt beheiztem Drehrohrofen und Wiedereinsatz in der Sinteranlage sowie das Carbofer-Verfahren, bei dem ein Gemisch aus Walzzunder, EAF-Staub, Kohlenstaub und Kalk in den Elektrolichtbogenofen eingeblasen wird. Auch externe Aufbereitungsverfahren sind bekannt, wobei hier das Inmetco-Direktreduktionsverfahren als das wichtigste für eisenreiche Hüttenreststoffe, wie Walzzunder, zu nennen ist.

Auch international wurden einige mehr oder weniger erfolgreiche Verfahren zu Verwertung von Walzzunder entwickelt. So gibt es in Indien den Alinit-Zement, bei dessen Produktion Abfälle wie Flugasche, Kalkstaub und auch Walzzunder eingesetzt wird. An der TU Freiberg wurde eine andere Variante des Carbofer-Verfahrens gefunden, bei dem zum ölhaltigem Zunder noch eine Shredderleichtfraktion zugemischt und das Gemisch in den Hochofen eingeblasen werden soll. Ein Betrieb in Ägypten benutzt den Walzzunder zur Modifikation seines stark S-, Mn- und P-hältigen Roheisens, in Schweden werden Zunder aus der Rostfrei-Stahlproduktion in Form von Briketts im Lichtbogenofen recycelt. Auch Anlagen zur Entölung des Walzzunder in einem nassmechanischem Waschverfahren oder einem thermischen Verfahren, bei dem der Ölanteil verbrannt wird, sind bereits entwickelt.

In Europa stehen weiters diverse Patente für die Behandlung und Verwertung von Walzzunder zur Verfügung.

In Österreich beschäftigen sich seit einiger Zeit auch diverse Firmen mit Möglichkeiten zur Verwertung von Walzzunder. Mit manchen davon wurden bei Besichtigungen und Gesprächen deren Verwertungsansätze genauer erläutert.

Eine dieser Firmen sind die Gmundner Zementwerke. Diese setzen bereits versuchsweise Walzzunder anstelle von LD-Schlacke oder Kiesabbrand als eisenhaltigen Sekundärrohstoff in der Erzeugung von Portlandzement ein. Mit einer prognostizierten Kapazität von ca. 20.000 t pro Jahr ist die Zementindustrie der wichtigste Anwerter für eine zukünftige Verwertungsschiene des Zunders.

Ein weiterer Vertreter dieser österreichischen Firmen ist die BMG Metall und Recycling GmbH, welche Blei aus Recyclingmaterialien gewinnt. Die BMG setzt den Zunder in den Kurztrommelöfen als Schlackenbildner, zur Reduktion von Schwefel, ein. Hier können zwar nur geringere Mengen verarbeitet werden, aber es ist auch möglich Walzzunder mit höherem Ölgehalt zu verwenden, da die BMG über eine Nachverbrennungsanlage verfügt.

Auch die Voest Alpine Stahl Donawitz GmbH verwertet Walzzunder in ihrer Sinteranlage, es werden aber nur intern anfallende Zunder eingesetzt. Es gäbe zwar genügend Kapazität auch externe Zunder zu verwenden, aber es liegt zur Zeit noch keine Verwertungsgenehmigung vor.

Die Ziegelindustrie bildet auch einen Verwertungsweg für Walzzunder. Hier ist die Firma Kücher, ein Betreiber einer Tongrube, ein zukünftiger Ansprechpartner. In Zusammenarbeit mit der Ziegelindustrie waren Laborversuche zur Mischung von Ton und Walzzunder, zur Erzeugung von schweren Schallschutzziegeln, erfolgreich und sollen nun im Großmaßstab fortgeführt werden. Das vorhergesagte Verwertungspotential von ca. 10.000 t pro Jahr macht auch die Ziegelindustrie zukünftig zu einem wichtigen Verwertungsweg.

Betrachtet man die Kostenseite der eben erwähnten österreichischen Verwertungsmöglichkeiten so zeigt sich, dass hier deutlich niedrigere Preise verlangt werden als bei den Deponien.

Die Einstufung des Walzzunders als Abfall und somit die Notwendigkeit einer Abfallbehandlungsgenehmigung ist ein Grund für die bisherige Zurückhaltung der möglichen Verwerter von Zunder. Es besteht das Bestreben, für die Verwertung eine Einstufung des Zunders als Rohstoff zu erreichen. In Österreich gibt es dann gute Ansätze die anfallenden Walzzundermengen zu verwerten, wodurch auch die Einhaltung des AWG und Deponierungsverbotes von gefährlichen Abfällen (bei Walzzunder gefährlich: KW-Gehalt > 2 %) ab 2004 kein Problem mehr darstellen sollte.

Abschließend soll noch erwähnt werden, dass bereits umfangreiche Studien zu diesem Thema gemacht wurden, welche in dem Buch „Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie“ [22] festgehalten wurden.

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

- [1] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.): Bundes-Abfallwirtschaftsplan Bundesabfallbericht 2001, Wien, 2001
 - [2] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.): Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2001 – Teilband: Leitlinie zur Abfallverbringung und Handlungsgrundsätze, Wien, 2001
 - [3] GLAS, N.
Glas@ubavie.gv.at
 - [4] GARA, S., Schrimpf, S.: Monographie Band 92 – Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie, UBA Wien, 1998
 - [5] JANKE, D., KRÜGER, W., KALINOWSKI, W., SCHWAGER, M.: Verwertung von ölkontaminierten Walzunderschlämmen und Shreddermüll über Hochöfen, Freiberg, 1997
 - [6] DORALT, Werner (Hrsg.): Kodex des österreichischen Rechts – Abfallrecht, Wien, 2000
 - [7] Neuer EAK-Katalog: 19.11.2001
www.ngsmbh.de
 - [8] BUCHINGER, B.: Abfallbehandler und Deponien in Österreich 2002, Wien, 2002
 - [9] PRADIP, VAIDYANATHAN, D., KAPUR, P.C.: Production and properties of alinite cements from steel plant wastes, Cement and Concrete Research., Band 20 Heft 1, New York, 1990, 15-24
 - [10] HUNGER, J., LETZEL, D., KRÜGER, W., KALINOWSKI, W., BUCHWALDER, J., SCHWAGER, M., JANKE, D.: Verwertung von ölhaltigem Walzunder und Shredderleicht-Fraktion durch Einblasen in den Hochofen, Stahl und Eisen, Band 118 Heft 11, Düsseldorf, 1998, 79-86
 - [11] SHAKER, M.A.: Optimum Percentage of Burnt Lime and Mill Scale in the Slag for Modification of Pig Iron, Metallurgical transactions/B, Process Metallurgy, Band 23B Heft 1, New York, 1992, 96-101
-

- [12] YANG, Q., HOLMBERG, N., MENAD, N., BJÖRKMAN, B.: A Fundamental Study on Recycling of Wastes from Stainless Steel Plants via the Electric Arc Furnace, 58th Electric Furnace Conference and 17th Process Technology Conference, Orlando, 2000, 195-207
- [13] KLOSE, R., UPHOFF, R., KUCERA, J.: Entölung von ölhaltigem Walzzunder mit einem naßmechanischem Waschverfahren, Stahl und Eisen, Band 114 Heft 1, Düsseldorf, 1994, 83-86
- [14] FLIEGERT, D.: Walzzunderschlamm-Entölungsanlage, Stahl, Heft 1, Düsseldorf, 1993, 93
- [15] Internetseite des Deutschen Patentamts, 13.3.2002
www.depatistnet.de
- [16] Internetseite der Gmundner Zementwerke, 7.11.2002
www.gmundner-zement.at
- [17] SPRUNG, S.: Umweltentlastung durch Verwertung von Sekundärrohstoffen, Zement-Kalk-Gips, Düsseldorf, 1992
- [18] LIEBL, P., GERGER, W.: Nutzen und Grenzen beim Einsatz von Sekundärrohstoffen, Zement-Kalk-Gips, Gmunden, 1993
- [19] HACKL, A., MAUSCHITZ, G.: Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie, Weitra/Wien, 2001
- [20] Integriertes Managementhandbuch der BMG Metall und Recycling GmbH, 23.08.2002
- [21] Internetseite der Rötzer-Ziegelwerke, 28.01.2003
www.roetzer-ziegel.de/roetzer-ziegel/Ziegelproduktion/index.htm
- [22] RENTZ, O., PÜCHERT, H., PENKUHN, T., SPENGLER, T.: Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie, Karlsruhe, 1995
-

7.2 Verwendete Abkürzungen/Begriffe

AISAG	Altlastensanierungsgesetz
AG	Aktiengesellschaft
AOD	Argon-Sauerstoff-Kohlenstoffentziehung
AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
ATS	Österreichische Schillinge
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
ca.	cirka
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
D	Deutschland
dgl.	der gleichen
d. h.	das heißt
EAF	Elektrolichtbogenofen
EAK	Europäischer Abfallkatalog
EU	Europäische Union
€	Euro
Fe	Eisen
FeO	Eisen(II)-oxid
Inmetco	International Metals Reclamation Company
KW	Kohlenwasserstoff

LOI	Sauerstoffindex
MiMeR	Minerals and Metals Recycling Research Centre at Luleå University of Technologie
Mo	Molybdän
NE-Metalle	Nicht-Eisen-Metalle
Ni	Nickel
P	Phosphor
S	Schwefel
Si	Silizium
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt

7.3 Tabellen

Tabelle 2.1:	Spezifischer Walzzunderanfall von Strangguss und Walzwerk in kg/t Stahlprodukt	6
Tabelle 2.2:	Chemische Zusammensetzung von Walzzunder und Walzzunderschlamm in M%.....	7
Tabelle 2.3:	Chemische Zusammensetzung von Walzzunderproben aus der Edelstahlproduktion in mg/kg TS.....	8
Tabelle 2.4:	Chemische Zusammensetzung von Walzzunderproben aus der Stahldrahtproduktion in %	9
Tabelle 3.1:	Ausschnitt aus der ÖNORM S2100.....	12
Tabelle 3.2:	Ausschnitt aus der Anlage 2 der Festsetzungsverordnung des AWG.....	13
Tabelle 3.3:	Auszug aus dem EAK-Katalog	14
Tabelle 3.1:	Deponien und Preise für Walzzunder in Österreich	17
Tabelle 4.1:	Chemische Analyse von Stahlindustriemüll, der in der Arbeit aus Indien Verwendung fand.....	23
Tabelle 4.2:	Zusammensetzung von Alinit Zement im Vergleich zu Portland Zement ...	24
Tabelle 4.3:	Chemische Zusammensetzung des Carbofer-Gemisches bei einem Ölgehalt von 1,5%	25
Tabelle 4.4:	Chemische Zusammensetzung des Roheisens vor der Behandlung.....	28
Tabelle 4.5:	Chemische Zusammensetzung der Schmelzschlacke nach der Behandlung	29
Tabelle 4.6:	Materialzusammensetzung der Briquettes Typ A und B in Gewichts%.....	30
Tabelle 4.7:	Chemische Zusammensetzung der Briquettes und der Schlackenbildner in Gewichts%.....	30
Tabelle 4.8:	Einige der in den Tests verwendeten Materialien und die Zusammen- setzung der Elemente in der Metallcharge	32
Tabelle 4.9:	Wichtige Daten der Testergebnisse und einige mit den Tests verbundene Informationen.....	33
Tabelle 4.10:	Mittlere Analyseergebnisse des behandelten Walzzunderschlammes.....	39

Tabelle 4.11:	Chemische Analyse des Eingesetzten Walzzunders in Gew.-%	60
Tabelle 4.12:	Qualitätsanforderungen der Montanwerke Brixlegg in % Cu.....	68
Tabelle 4.13:	Preise für die Übernahme von Walzzunder.....	68
Tabelle 5.1:	Verwertungspotential der verschiedenen Branchen.....	69

7.4 Abbildungen

Abbildung 2.1:	Photo einer Walzzunderprobe	10
Abbildung 4.1:	Verfahrensrouten für die integrierte Reststoff- und Abfallbehandlung im Überblick: Aufbereitung und Behandlung von Stäuben und Walzzunder ...	18
Abbildung 4.2:	Verfahrensschema des indirekt beheizten Drehrohrofens	19
Abbildung 4.3:	Verfahrensschema des Carbofer-Verfahrenskonzeptes	20
Abbildung 4.4:	Verfahrensschema des INMETCO-Direktreduktionsverfahren.....	22
Abbildung 4.5:	Koksverbrauch und theoretische Verbrennungstemperatur als Funktion der spezifischen Carbofer-Einblasmenge bei einem O ₂ -Gehalt im Wind von 21 %	26
Abbildung 4.6:	Summengehalt an Cu, Cr und Ni in Abhängigkeit von Carboferinblasrate	27
Abbildung 4.7:	Einfluss der Temperatur auf den Entölungsgrad	36
Abbildung 4.8:	Abhängigkeit der Entölung von der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur T ₀	37
Abbildung 4.9:	Fließbild des Verfahrens.....	38
Abbildung 4.10:	Anlage zur Entölung von Walzzunderschlamm	40
Abbildung 4.11:	Verfahrensschema zur Reinigung von öl- und wasserhaltigen Walzzunderschlämmen	42
Abbildung 4.12:	Verfahrensschema zur Reinigung von fettigen Substanzen, insbesondere Öl, verschmutztem Walzzunder und zur Gewinnung von Erdöl aus ölhaltigen Mineralien.....	44
Abbildung 4.13:	Verfahrensschema zur Reinigung körniger Materialien von fettigen Substanzen, insbesondere Öl	46
Abbildung 4.14:	Verfahrensschema zum Aufbereiten von metallhaltigen Stäuben oder Schlämmen zum Einblasen in einen metallurgischen Prozess	47
Abbildung 4.15:	Verfahrensschema zur Entölung fettiger Substanzen	49
Abbildung 4.16:	Herstellungsprozess von Portlandzement bei den Gmundner Zementwerken.....	50
Abbildung 4.17:	Materialzufuhr in den Zementerzeugungsprozess	53

Abbildung 4.18: Einsatz von Walzzunder als Sekundärrohstoff in der österreichischen Zementindustrie.....	53
Abbildung 4.19: Ablaufschema der Aufbereitung von Bleiakkulatoren zu Blei	55
Abbildung 4.20: Aufbau des Bereichs Brecher und Entschwefelung	56
Abbildung 4.21: Aufbau des Bereichs der Kurtrommelöfen.....	57
Abbildung 4.22: Aufbau der Raffinationsanlage	58
Abbildung 4.23: Verfahrensfließbild von Roheisenerzeugung im Hochofen	59
Abbildung 4.24: Schematische Darstellung des Zweischichtinterprozesses.....	60
Abbildung 4.25: Verfahrensfließbild der Sinteranlage	61
Abbildung 4.26: FAL-Waggon der ÖBB.....	62
Abbildung 4.27: Produktionsablauf bei der Ziegelherstellung in der Draufsicht	63
Abbildung 4.28: Kollergang	64
Abbildung 4.29: Doppelwellenmischer	65
Abbildung 4.30: Getrockneter Ziegel.....	66
Abbildung 4.31: Tunnelofen.....	67

Anhang A

Fragebogen

- Wird in ihrem Betrieb schon Walzzunder eingesetzt?
 - Soll zukünftig Zunder eingesetzt werden?
 - Bei welchen Prozessen kann Walzzunder eingesetzt werden?
 - Welche Qualitätsanforderungen werden an den Zunder gestellt?
anorganische (z.B.: Schwermetalle) und organische (z.B.: Öl) Inhaltsstoffe
 - Welche Mengen werden übernommen bzw. könnten zukünftig übernommen werden?
 - Wie erfolgt die Anlieferung (Schüttgut, LKW, Bahn, verpackt)?
 - Welche Betriebsbewilligung liegt vor? Ist der Zunder als Rohstoff oder als Abfall eingestuft?
-

Anhang B: Fragebogenantwort der Voest Alpine Donawitz

- Wird in ihrem Betrieb schon Walzzunder eingesetzt?

Ja, derzeit an der Sinteranlage.

- Soll zukünftig Zunder eingesetzt werden?

Ja

- Bei welchen Prozessen kann Walzzunder eingesetzt werden?

Sinteranlage: Als Beimengung in der Basismischung oder als Bestandteil der Mischung für das ‚Top Layer Sintering‘

Hochofen: Derzeit nicht aktuell. Versuche wurden in der Vergangenheit durchgeführt: öliger Walzzunder in ‚Dosen‘ vergichtet hat Nachteile in der Gasreinigung, trockener Walzzunder ratierlich mit dem Roheisen in die Torpedopfannen eingebracht ist zu risikoreich.

- Welche Qualitätsanforderungen werden an den Zunder gestellt?
anorganische (z.B.: Schwermetalle) und organische (z.B.: Öl) Inhaltsstoffe

Derzeitiger Qualitätsstandard:

Fe >70%, Öl <0,2%, frei von artfremden Verunreinigungen (Müll, Schrott, Papier,...).

- Welche Mengen werden übernommen bzw. könnten zukünftig übernommen werden?

derzeit ca. 18.000 t/a, bis 36.000 t/a möglich

- Wie erfolgt die Anlieferung (Schüttgut, LKW, Bahn, verpackt)?

Als Schüttgut per LKW oder Bahn (FAL-Waggons)

- Welche Betriebsbewilligung liegt vor? Ist der Zunder als Rohstoff oder als Abfall eingestuft?

Zunder ist Hüttenwertstoff (=Rohstoff, kein Abfall)
