

Recy & DepoTech 2024

Valorisation of metallurgical slags: Recovery of valuable metals and production of a binder component by means of carbothermal reduction

Christoph Gatschlhofer¹, Anna Krammer¹, Klaus Doschek-Held¹, Florian Steindl²

¹ Montanuniversität Leoben – Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

² Technische Universität Graz – Institut für Angewandte Geowissenschaften

² Technische Universität Graz – Institut für Materialprüfung und Baustofftechnologie

Leoben, 14.11.2024

WO AUS FORSCHUNG ZUKUNFT WIRD

Hochtemperaturprozessstechnik



Prof. Dr. Harald Raupenstrauch

DI Dr. mont. Klaus Dorscheck-Held

Dr. mont. Zlatko Raonic

DI Anna Krammer

DI Christoph Gatschlhofer

DI Thomas Hochsteiner

Lehrstuhlleiter

Arbeitsgruppenleiter

Senior Scientist

Dissertantin

Dissertant

Dissertant

Inwertsetzung phosphorreicher Reststoffe und End-of-Life Lithium-Ionen Batterien

Inwertsetzung von Schlacken aus der Eisen- und Stahlindustrie und Mineralwolleabfälle

Inwertsetzung von Schlacken aus der Eisen- und Stahlindustrie und phosphorreiche Abfälle

Inwertsetzung von End-of-Life Lithium-Ionen Batterien

Simulation von Multikomponenten und Mehrphasensystemen

+43 3842 402 5800
harald.raupenstrauch@unileoben.ac.at

+43 3842 402 5831
klaus.dorscheck-held@unileoben.ac.at

+43 3842 402 5821
zlatko.raonic@unileoben.ac.at

+43 3842 402 5829
anna.krammer@unileoben.ac.at

+43 3842 402 5806
christoph.gatschlhofer@unileoben.ac.at

+43 3842 402 5826
thomas.hochsteiner@unileoben.ac.at

Hochtemperaturprozesstechnik

Unsere Projekte auf einem Blick:

ReMFra – Rückgewinnung von Zink aus Stahlwerksstäuben

RMB – Inwertsetzung von Stahlwerksschlacken

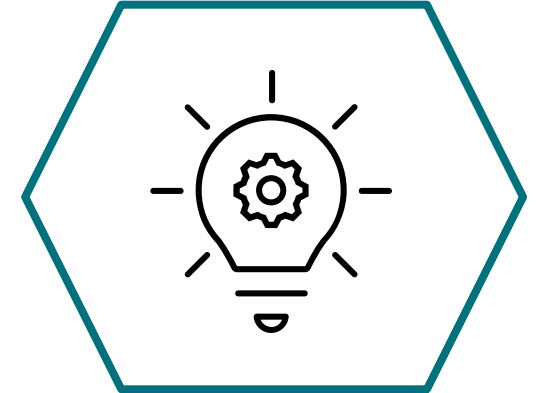
K1-MET P1.7 – Phosphorrückgewinnung aus Stahlwerksschlacke

FuLIBatter – Karbothermisches Recycling von Lithium-Ionen-Batterien

BitKOIN – Recycling von Mineralwolleabfälle

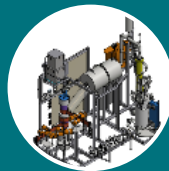
RecoPhos – Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammasche

H₂PlasmaRed – Stahlherstellung über Wasserstoffplasma-schmelzreduktion



Stahlwerksstaub

- Zn-Rückgewinnung



Klärschlammasche

- Metallrückgewinnung
- Phosphorrückgewinnung



Stahlwerksschlacken

- Metallrückgewinnung
- Inwertsetzung von Schlacken



Lithium-Ionen-Batterien

- Metallrückgewinnung
- Lithiumrückgewinnung



AGENDA



Hintergrund und Relevanz



Methodik und Materialien



Ergebnisse

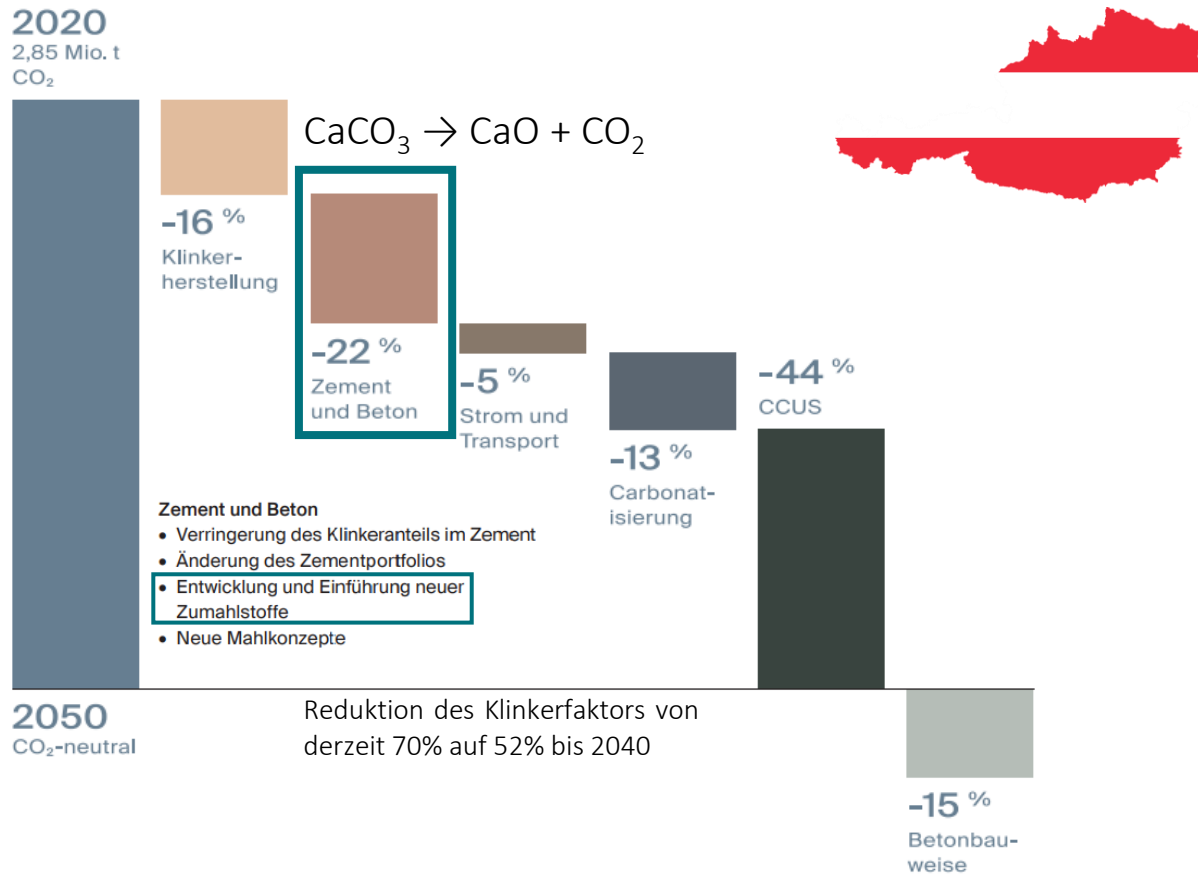


Ausblick



Hintergrund und Relevanz

Transformation der Zementindustrie



Vereinigung der Österreichischen Zementindustrie (VÖZ) (Hg.) (2022): Roadmap zur CO₂-Neutralität der österreichischen Zementindustrie bis 2050. Online verfügbar unter https://zement.at/downloads/downloads_2022/Roadmap_VOEZ_bis_2050.pdf, zuletzt geprüft am 08.11.2024.

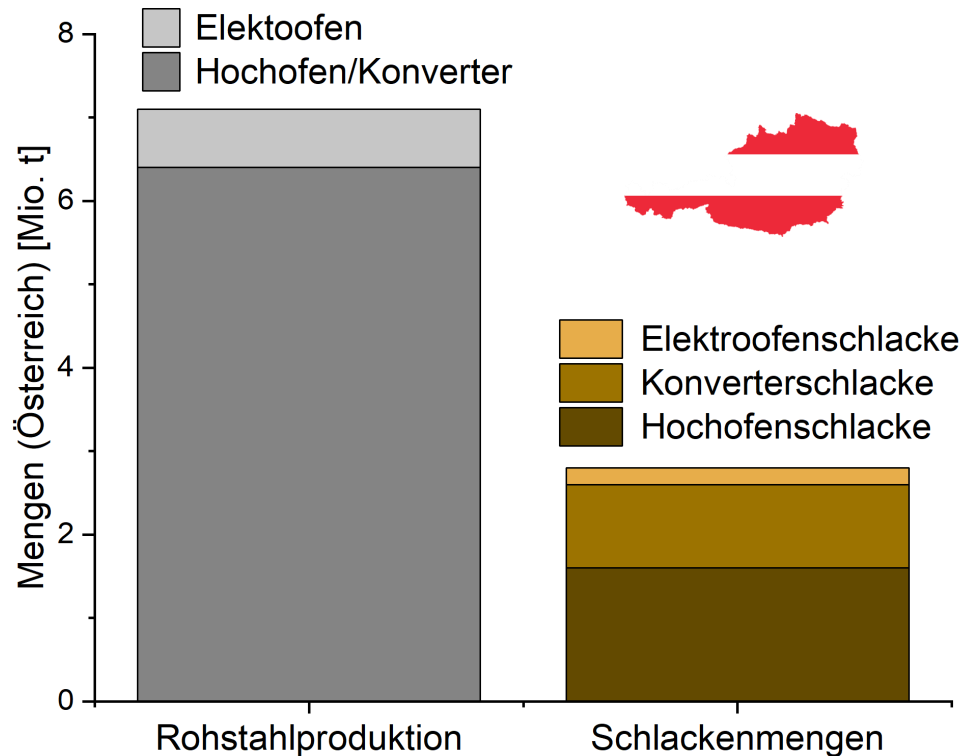
Transformation der Stahlindustrie



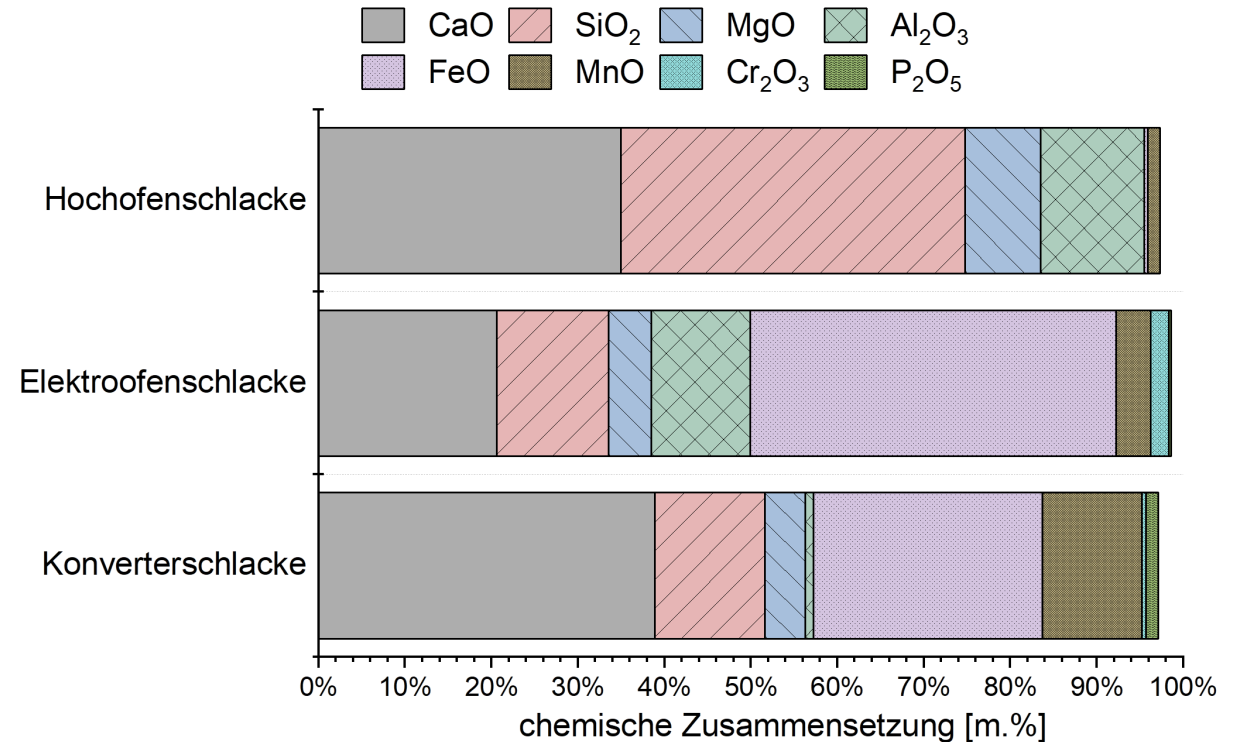
voestalpine AG (Hg.) (2023): greentec steel – UNSER WEG IN EINE GRÜNE ZUKUNFT. Online verfügbar unter https://www.voestalpine.com/group/static/sites/group/downloads/de/presse/20231110_FactSheet-greentec-steel_DE.pdf, zuletzt geprüft am 08.11.2024.



Hintergrund und Relevanz



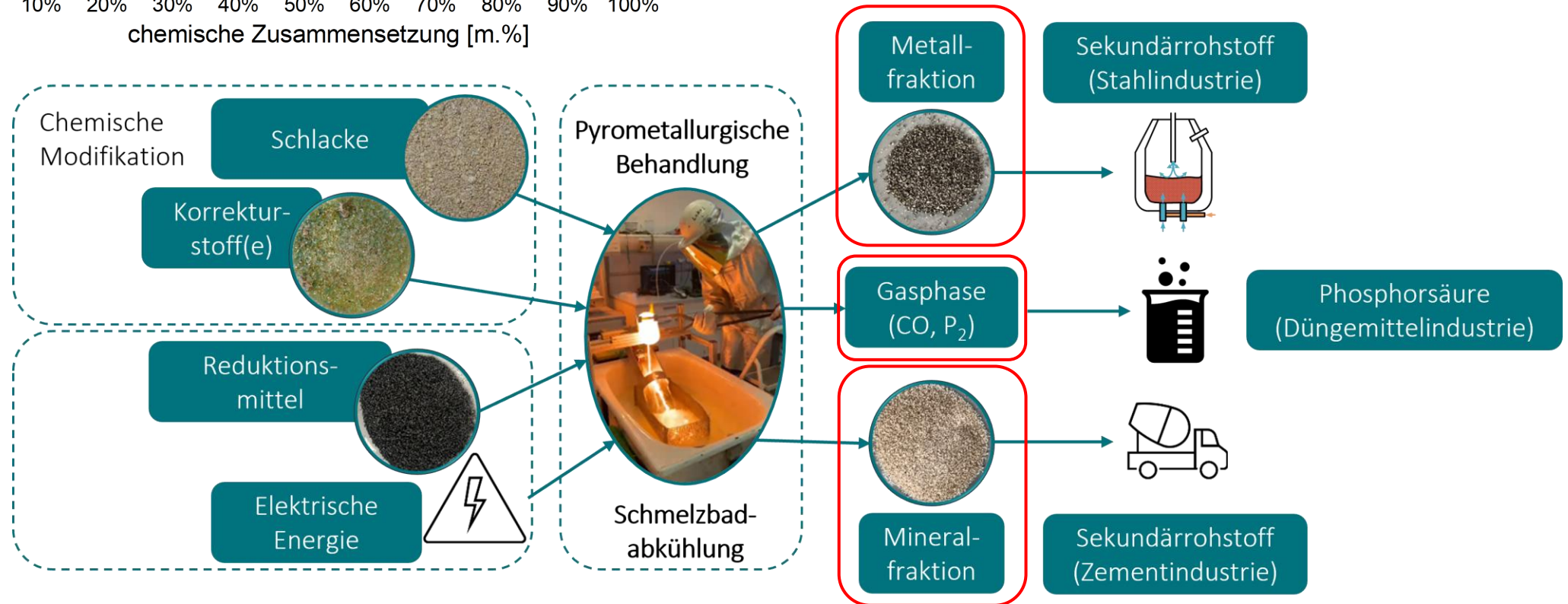
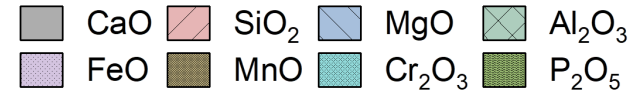
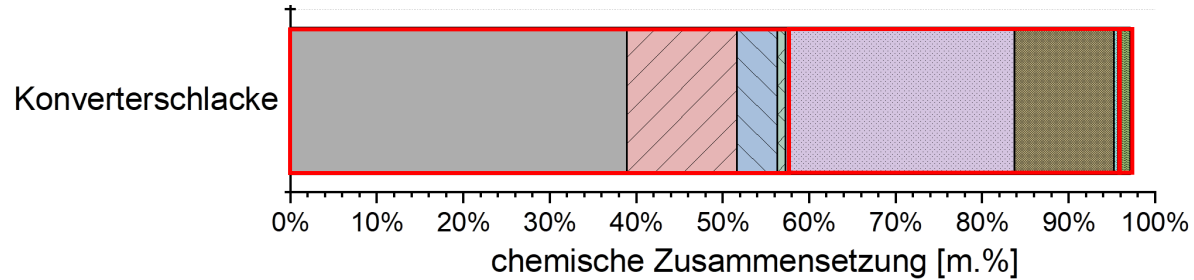
World Steel Association (Hg.) (2024): World Steel in Figures. Online verfügbar unter <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/World-Steel-in-Figures-2024.pdf>, zuletzt geprüft am 10.11.2024.
 worldsteel association. Steel industry co-products: Public policy paper. [July 09, 2024]; Available from: <https://worldsteel.org/publications/bookshop/steel-industry-co-products-ppp/>.



Daten aus: Krammer, Anna Christine; Doschek-Held, Klaus; Steindl, Florian Roman; Weisser, Katharina; Gatschlhofer, Christoph; Juhart, Joachim et al. (2024): Valorisation of metallurgical residues via carbothermal reduction: A circular economy approach in the cement and iron and steel industry. In: Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA 42 (9), S. 797–805. DOI: 10.1177/0734242X241240040.



Methodik und Materialien





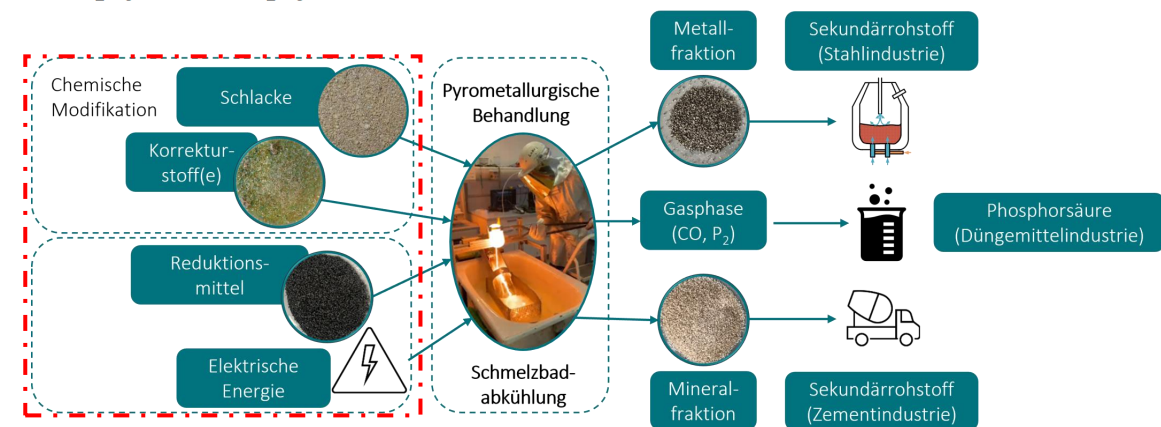
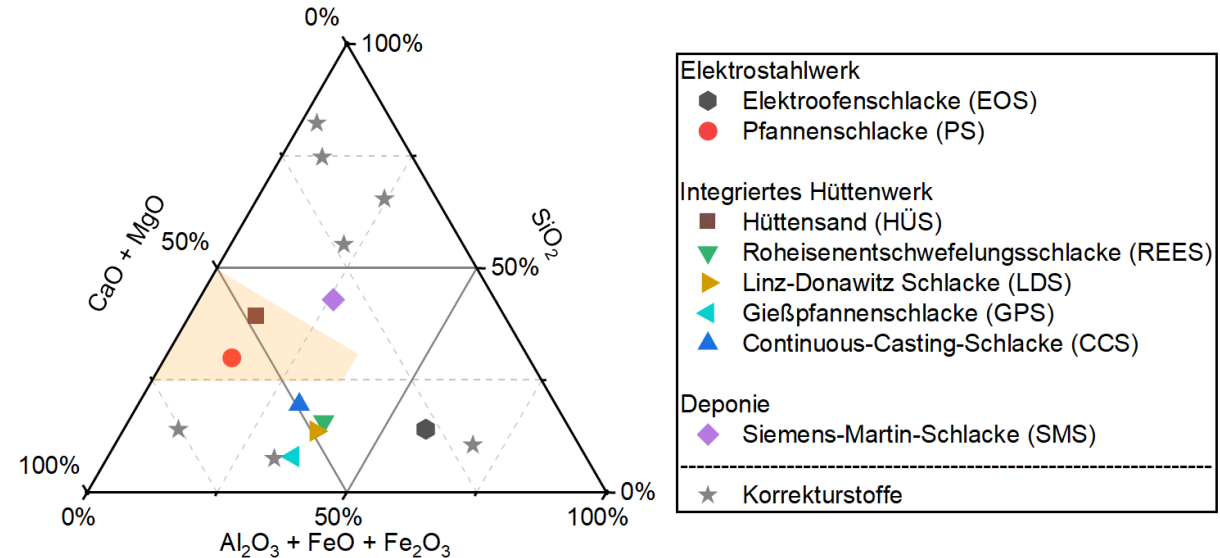
Methodik und Materialien

Chemische Modifikation

- Schlacken
 - Hochofenschlacke
 - Konverterschlacke
 - Elektroofenschlacke („2.0“)
 - Roheisenentschwefelungsschlacke
 - Sekundärmetallurgische Schlacken
 - Siemens Martin Schlacke (Deponie)

- Korrekturstoffe
 - Aschen
 - Abfälle aus Bau- und Abbruchtätigkeiten
 - Sekundärmetallurgische Abfälle
 - Glasabfall

- Reduktionsmittel



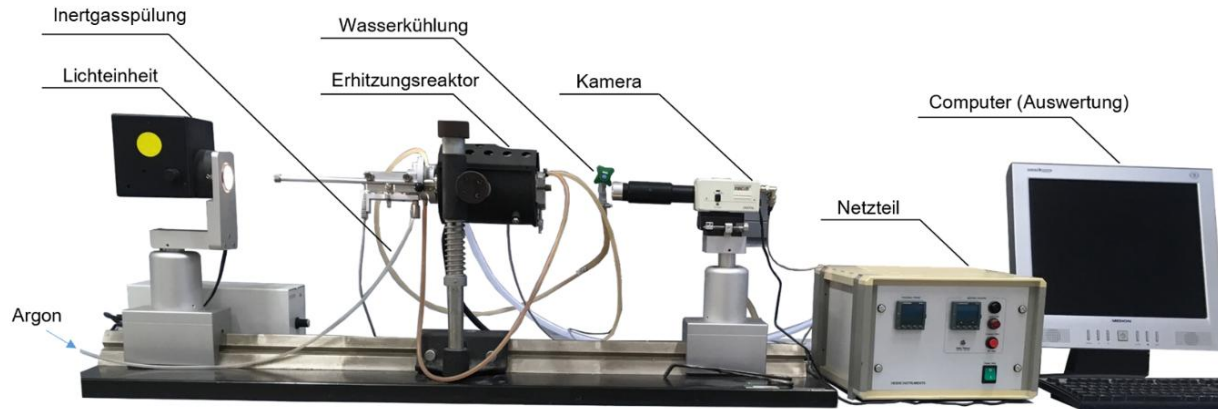


Methodik und Materialien

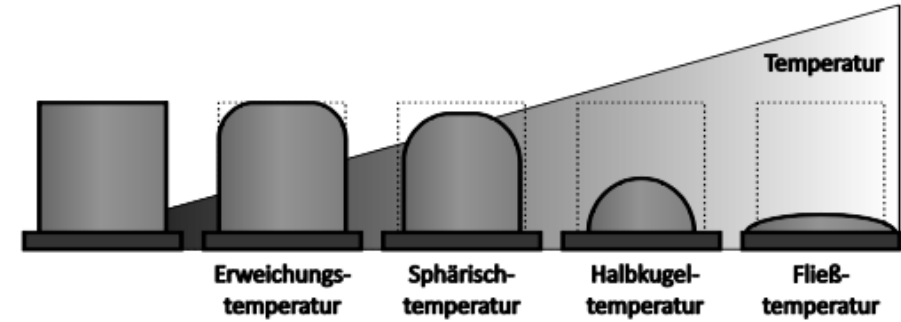
Charakterisierung der Einsatzstoffe und Mischungen auf Eignung (pyrometallurgischen Behandlung):

- chemische Charakterisierung
- physikalische Eigenschaften

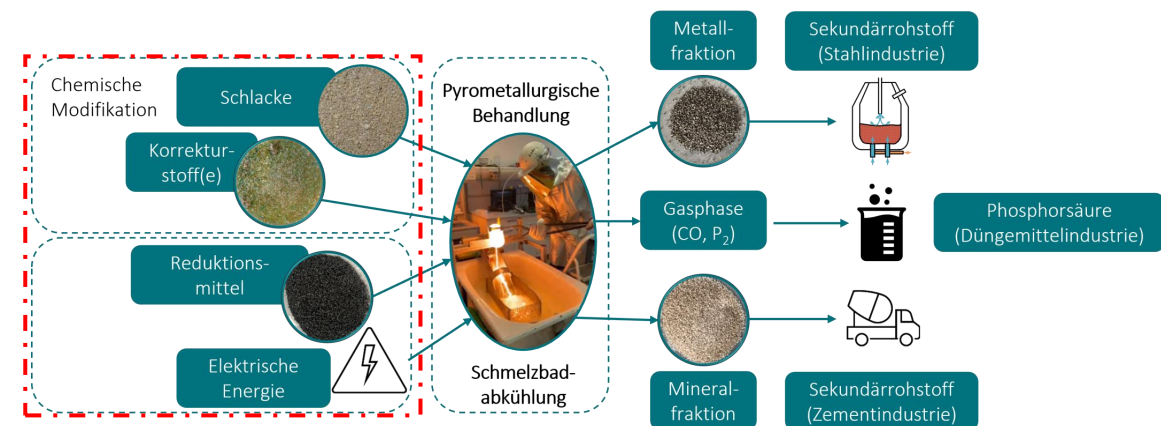
Thermo-optische Analyse nach DIN 51730



Messapparatur von Hesse Instruments (EM201 von E. Leitz Wetzlar)



Charakteristische Parameter nach DIN 51730





Methodik und Materialien

Charakterisierung der Einsatzstoffe und Mischungen auf Eignung (pyrometallurgischen Behandlung):

- chemische Charakterisierung
- physikalische Eigenschaften



Schmelzversuche

- Eignung von Tiegelmaterialeien
- Herstellung synthetischer Schlackensysteme

„Isotherme“ Reduktionsversuche (Entnahme von Proben)

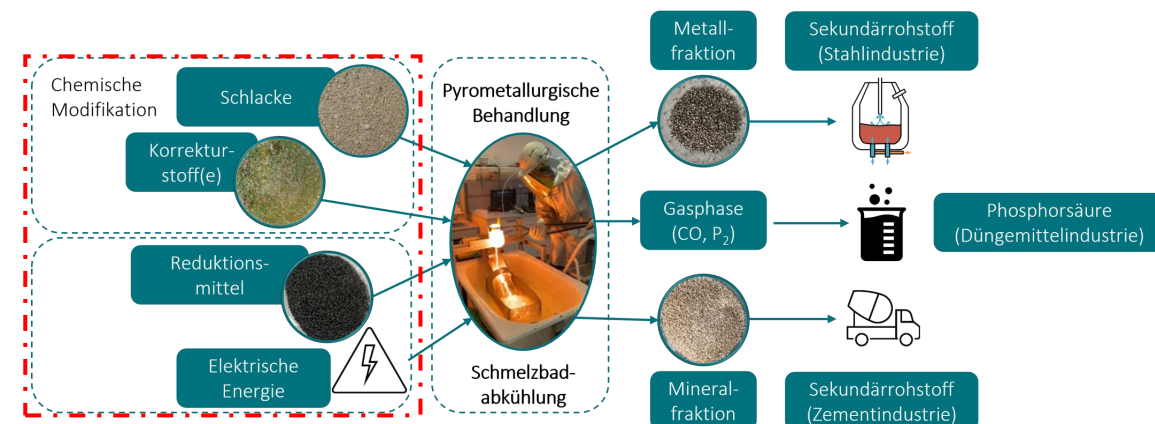
Elevatoröfen | Thermconcept Ofenlösungen



Linseis STA PT 1600: Hochtemperatur STA von -150°C bis 2400°C

Ermittlung von Phasenänderungen und -umwandlungen

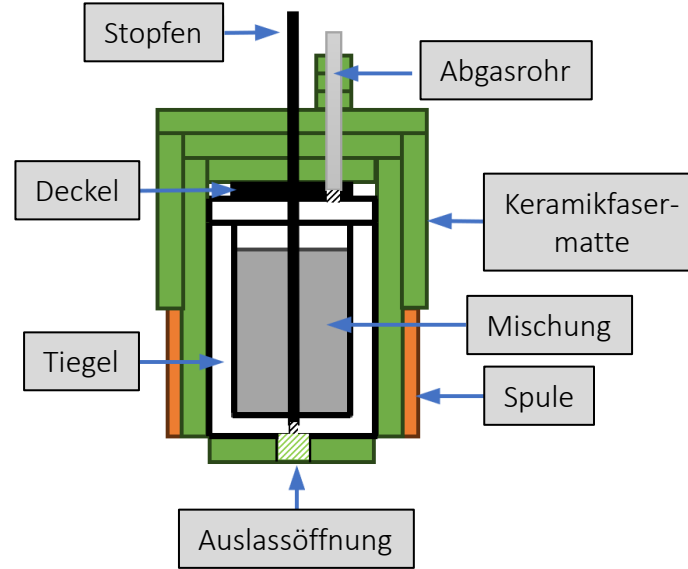
Identifikation des Ablaufs chemischer Reaktionen



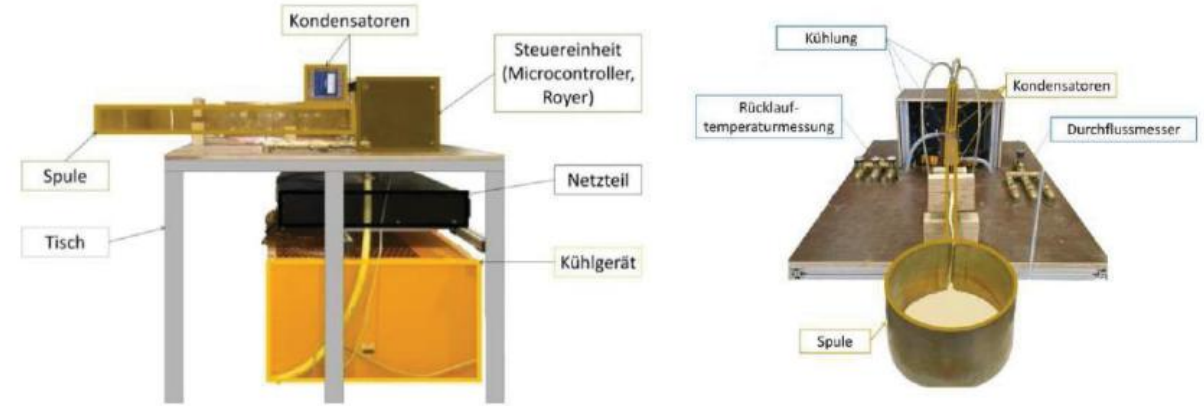


Methodik und Materialien

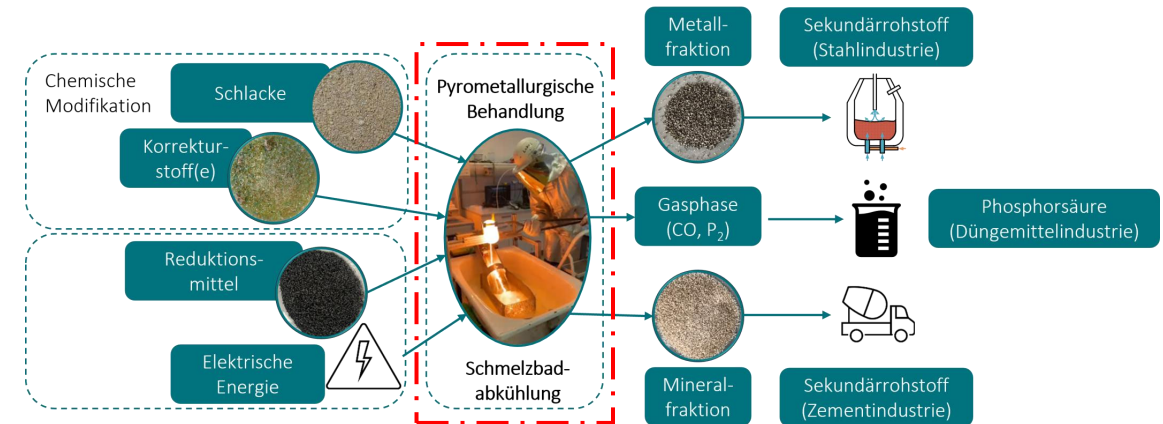
Pyrometallurgischen Behandlung:



E. Karner (2024): Thermochemische Behandlung von mit industriellen Reststoffen modifiziertem Rohphosphat. Projektarbeit. Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Thermo- und Prozess-technik.



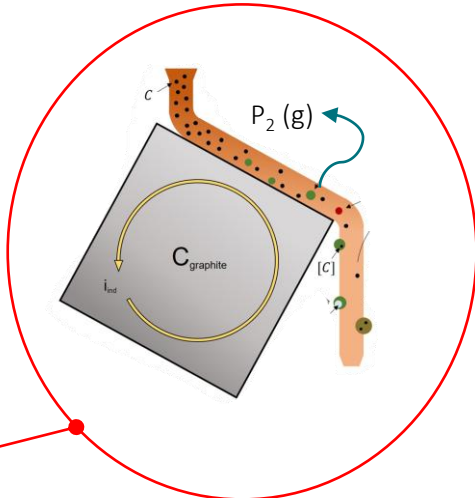
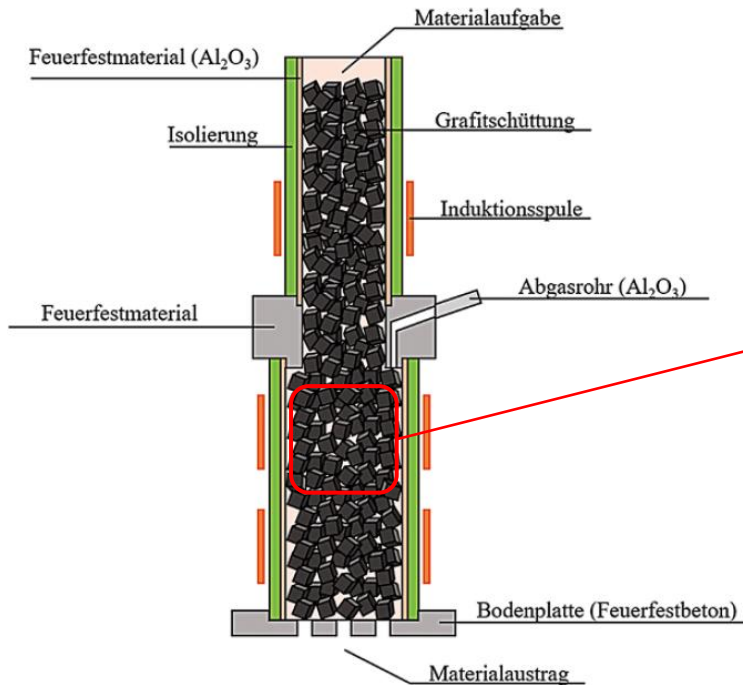
Windisch, S., Untersuchung der Möglichkeiten einer reduzierenden Behandlung von LD Schlacke in einem induktiv beheizten Koks Bett, Masterarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben [2018].





Methodik und Materialien

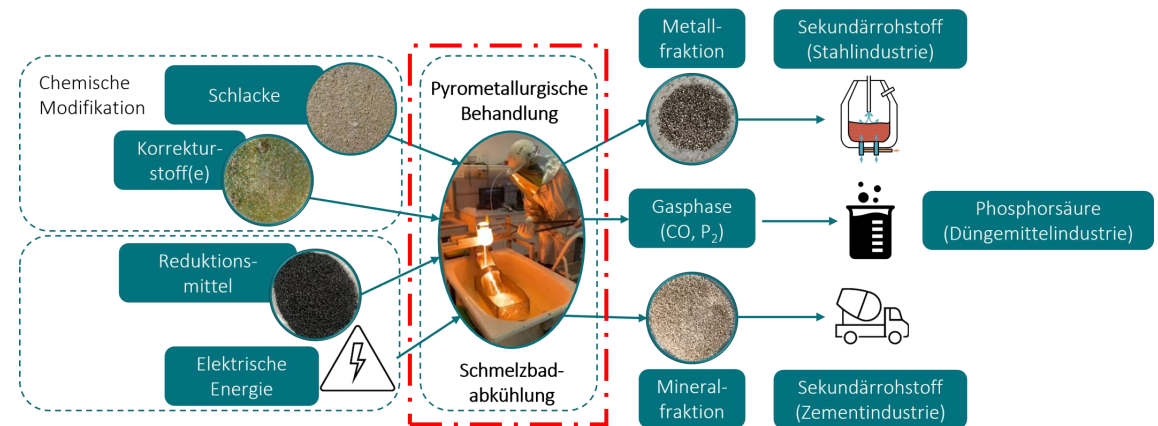
Pyrometallurgischen Behandlung:



Induktiv beheizter Schüttreaktor:

- Rückgewinnung von Phosphor über die Gasphase
- Erfüllung der Anforderungen hinsichtlich der Behandlung phosphor- und eisenreicher Einsatzstoffe
 - Vorteilhafter Wärmeeintrag
 - Geringe Diffusionswege gasförmiger Produkte
 - Abtransport der Gasphase innerhalb der Reaktionszone
 - Stark reduzierende Bedingungen
 - Einstellung eines radialen und vertikalen Temperaturprofils
 - Energiebereitstellung über elektrische Energie

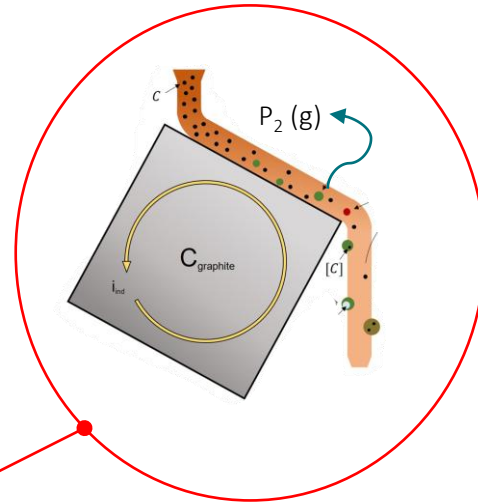
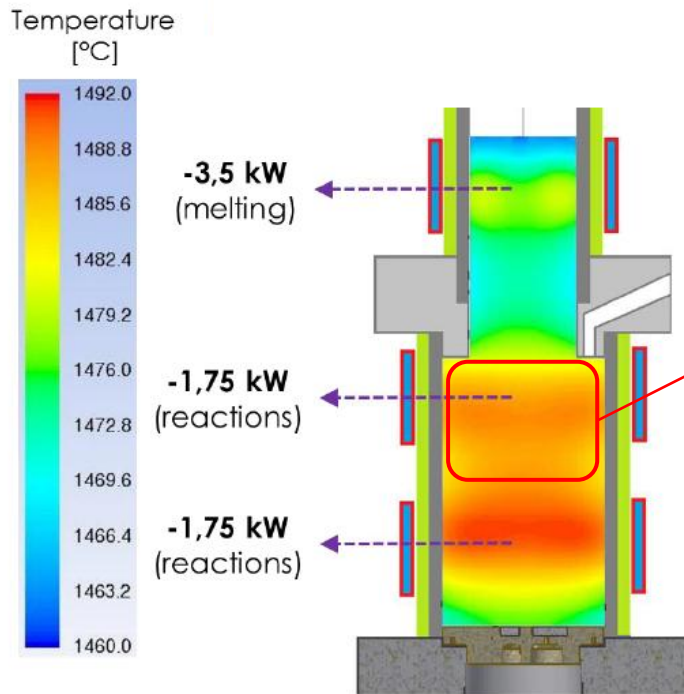
S. Windisch, C. Ponak, V. Mally, H. Raupenstrauch. Phosphorrückgewinnung aus Klärschlammaschen mit dem RecoPhos-Prozess. Österr Wasser- und Abfallw 2020;72(9-10):421–8.
 C. Ponak. Carbo-thermal reduction of basic oxygen furnace slags with simultaneous removal of phosphorus via the gas phase. Dissertation. Leoben; 2019.
 C. Ponak, V. Mally, S. Windisch, A. Holzer, H. Raupenstrauch. Phosphorus Gasification during the Reduction of basic Oxygen Furnace Slags in a Novel Reactor Concept. IAAM - VBRI Press 2020;11(7).





Methodik und Materialien

Pyrometallurgischen Behandlung:

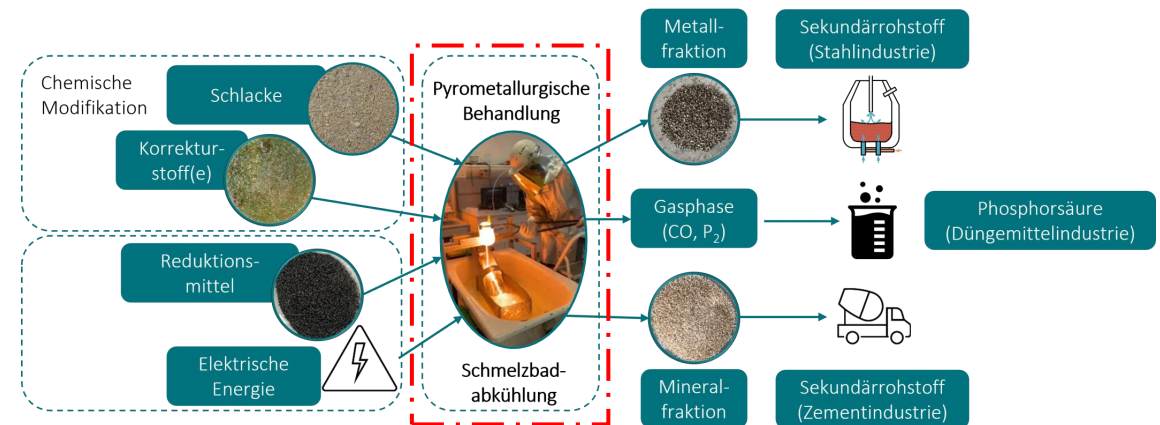


Induktiv beheizter Schüttreaktor:

- Rückgewinnung von Phosphor über die Gasphase
- Erfüllung der Anforderungen hinsichtlich der Behandlung phosphor- und eisenreicher Einsatzstoffe
 - Vorteilhafter Wärmeeintrag
 - Geringe Diffusionswege gasförmiger Produkte
 - Abtransport der Gasphase innerhalb der Reaktionszone
 - Stark reduzierende Bedingungen
 - Einstellung eines radialen und vertikalen Temperaturprofils
 - Energiebereitstellung über elektrische Energie

Raupenstrauch et al.: Apparatus and process for thermal treatment of raw material containing lithium compounds and phosphorous compounds, method of recovering lithium and/or phosphorous from residual material of lithium-ion batteries'. WO 2021/175703 A1

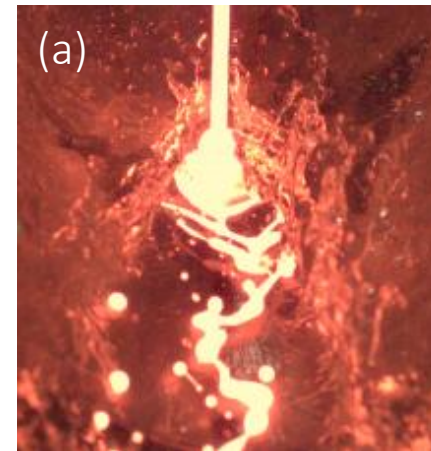
<https://patents.google.com/patent/WO2021175406A1/en>



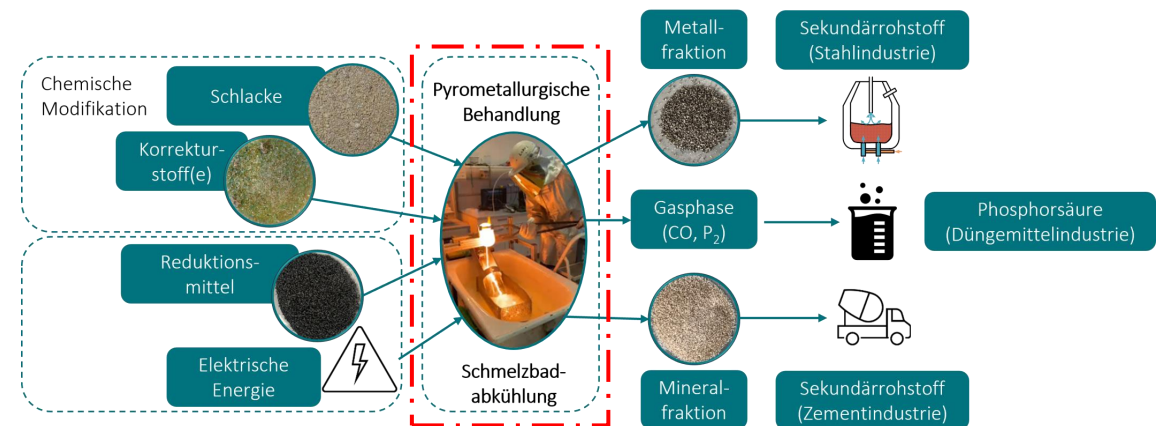
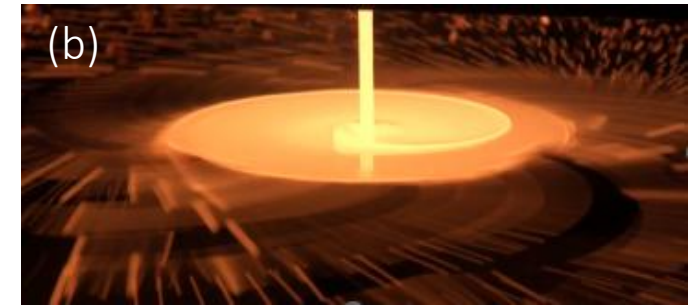


Methodik und Materialien

Schmelzbadabkühlung:



(a) Nassgranulation
(b) Trockengranulation





Methodik und Materialien

Aufbereitung des granulierten Materials:



Granulat

- Chemische Analyse der separierten Fraktionen:
- Elementaranalyse
 - Phasenanalyse

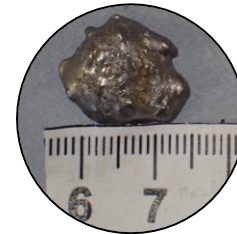
- Auf Basis der chemischen Analyse der separierten Fraktionen:
- Transferkoeffizienten

Trocknung

Siebung

Brechen

Magnetscheidung

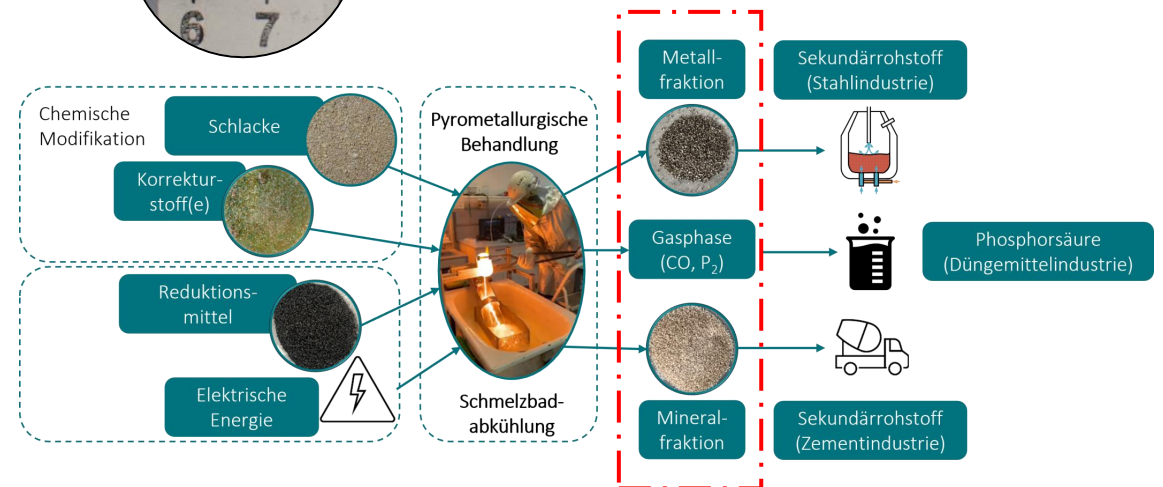


Grobe Metallfraktion

Mineralfraktion



Feine Metallfraktion





Ergebnisse



Metallfraktion

- Durchschnittliche Reduktionsraten: Fe > 95 %, Cr > 90 %, Mn ca. 50 %
- Herstellung einer eisenreichen Legierung (Fe-Gehalt > 80 %)
- Beschreibung der Affinität von Phosphor zu Eisen, Mangan und Chrom

Mineralfraktion

- Glasgehalt > 90 %
- Bindemittleignung vergleichbar mit Hüttensand (Aktivitätsindex und R³-Test)
- Nass- und Trockengranulation: Erleichterung der Fraktionstrennung in Mineral- und Metallfraktion

Gasphase

- Definition von Parametern zur Maximierung des Austrags gasförmigen Phosphors



Krammer, A. (2022). *Thermal treatment and cooling of metallurgical residues for use as a supplementary cementitious material*. Masterarbeit, Montanuniversität Leoben. / Doschek-Held, Klaus; Anna, Krammer; Steindl, Florian Roman; Gatschlhofer, Christoph; Wohlmuth, Dominik (2023): *Recycling of Metallurgical Residues by a Combined Process of Chemical Modification, Carbothermic Reduction and Phase Modification*. Zenodo. / Krammer, Anna; Doschek-Held, Klaus; Steindl, Florian Roman; Gatschlhofer, Christoph; Juhart, Joachim (2024): *Carbothermal Treatment Of Metallurgical Residues For Use As A Supplementary Cementitious Material*. Zenodo. / Krammer, Anna Christine; Doschek-Held, Klaus; Steindl, Florian Roman; Weisser, Katharina; Gatschlhofer, Christoph; Juhart, Joachim et al. (2024): *Valorisation of metallurgical residues via carbothermal reduction: A circular economy approach in the cement and iron and steel industry*. In: *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA 42 (9)*, S. 797–805. DOI: 10.1177/0734242X241240040. Christoph Gatschlhofer; Zlatko Raonic; Irmtraud Marschall; Anna Christine Krammer; Klaus Doschek-Held; Harald Raupenstrauch (2024): *Investigation of the phosphide formation for transition metals during carbothermal reduction of industrial and synthetic slags*. Manuskript vorgelegt als Veröffentlichung in: *Circular Economy and Sustainability*. C. Ponak. *Carbo-thermal reduction of basic oxygen furnace slags with simultaneous removal of phosphorus via the gas phase*. Dissertation. Leoben; 2019.

Ausblick

A
U
S
B
L
I
C
K



Verbesserung der Metallrückgewinnung: Untersuchung der Mangan Reduktion



Alternative Behandlungsverfahren und Kühlmethode sowie Maßstabsvergrößerung



Implementierung von maschinellem Lernen: Entwicklung eines Vorhersagemodells zur Schätzung der Reaktivität auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung und dem Glasgehalt



Weitere Charakterisierung der Eigenschaften der bisher ab-/zwischenlagerten Schlacken und neuer Schlackenarten (Bestimmung von Viskosität und Schmelzbereich)



Weiterentwicklung des MS Excel Solvers zu einem ganzheitlichen Prognosetool für alle anfallenden Fraktionen und deren Eigenschaften



Untersuchung des Einflusses von oxidischen „Schlüsselkomponenten“ auf die Reduktion von oxidischem Phosphor



Konzeptionierung und Bau einer Abgasstrecke zur Extraktion von Phosphor aus der Gasphase

Vielen Dank



Danksagung

Wir bedanken uns bei der K1-MET GmbH, Metallurgisches Kompetenzzentrum, für die finanzielle Unterstützung. Das Forschungsprogramm des K1-MET Kompetenzzentrums wird durch COMET (Competence Center for Excellent Technologies) das österreichische Programm für Kompetenzzentren, unterstützt. COMET wird vom Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie, dem Bundesministerium für Arbeit und Wirtschaft, den Bundesländern Oberösterreich, Tirol und Steiermark sowie der Steirischen Wirtschaftsförderungsgesellschaft (SFG) und der Standortagentur Tirol gefördert und von Upper Austrian Research GmbH kontinuierlich unterstützt. Daneben unterstützt das Projekt durch wissenschaftlichen Partner Montanuniversität Leoben, sowie den industriellen Partnern Primetals Technologies Austria, SCHOLZ Austria und voestalpine Stahl Linz mitfinanziert. Das Forschungsprojekt 'UpcycSlag-Binder - US-B' wurde durch den Zukunftsfonds Steiermark und dem Klimaschutzfonds der Stadt Graz gefördert und im Rahmen des Programms „Green Tech 100 - 1 Earth, 0 Carbon, 0 Waste“ Programms durchgeführt. Das Forschungsprojekt „Recover-Met-Binder - RMB“ wird vom Zukunftsfonds Steiermark gefördert und im Rahmen des Programms „Green Tech X“ durchgeführt.

Montanuniversität Leoben

Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Franz Josef-Strasse 18, 8700 Leoben

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch

tpt@unileoben.ac.at

Tel.: +43 3842 402 5801