

Einfluss einer vorgeschalteten thermischen Schrottbehandlung auf den Aluminium-Recyclingprozess unter Salz

Marion Thoraval, Regina Dittrich und Bernd Friedrich

| | | |
|--------|--|-----|
| 1. | Stand der Technik zur pyrometallurgischen Aufbereitung von Al-Schrott | 406 |
| 1.1. | Der thermische Vorbehandlungsprozess – Pyrolyse von organisch behafteten Aluminiumschrotten | 406 |
| 1.2. | Recycling im Drehtrommelofen..... | 406 |
| 2. | Charakteristik des untersuchten Materials | 407 |
| 3. | Thermische Vorbehandlung der Dosenschrotte | 408 |
| 3.1. | Versuchsaufbau und -durchführung | 408 |
| 3.2. | Gasanalytik: FT-IR Messmethode..... | 408 |
| 3.3. | Ergebnisse und Diskussion | 409 |
| 4. | Schmelzen der vorbehandelten Dosenschrotte unter Salz im kippbaren Labor-Drehtrommelofen (kDTO)..... | 411 |
| 4.1. | Versuchsaufbau..... | 411 |
| 4.1.1. | Ofenbeschreibung | 411 |
| 4.1.2. | Materialbeschreibung | 412 |
| 4.1.3. | Versuchsdurchführung..... | 413 |
| 4.2. | Ergebnisse | 413 |
| 4.3. | Diskussion | 417 |
| 5. | Zusammenfassung und Ausblick | 418 |
| 6. | Literatur | 419 |

In der sekundären Aluminiumproduktion werden unterschiedliche Schrottsorten geschmolzen. Diese weisen oft einen hohen unerwünschten Anteil an Organik auf. Diese Anhaftungen, beispielsweise Lack- oder Ölverbindungen, stellen einen beträchtlichen Kohlenstoffeintrag in die Prozessroute dar und können Auswirkungen auf die Menge und Qualität des erneut gewonnenen Aluminiums haben. Durch eine thermische Vorbehandlung können die organischen Substanzen pyrolytisch entfernt werden und dem nachgeschalteten Schmelzprozess zugefügt werden. In Abhängigkeit der thermischen Vorbehandlungsdauer und der Geometrie der eingesetzten Schrotte kann eine

Freisetzung von Pyrolysegasen in der Schmelzphase nicht ausgeschlossen werden. Es treten Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Organik auf, die zu ungewünschten Verunreinigungen führen. Schmelzverfahren wie der Mehrkammerofen oder der kippbare Drehtrommelofen vereinigen beide Prozessschritte: *Thermische Entfernung der Organik und Schmelzen der Schrotte*. [2, 3]

In dieser Arbeit werden die zwei Prozessschritte getrennt voneinander betrachtet. Im ersten Schritt werden lackierte Dosenschrotte in einem Pyrolysereaktor thermisch behandelt und anschließend im kippbaren Labor-Drehtrommelofen unter Salz (kDTO) geschmolzen. Der Vergleich zwischen der vorgeschalteten thermischen Vorbehandlung und dem Direkteinschmelzen der Dosenschrotte unter Salz zeigt den Einfluss der Organik auf die Krätzebildung und die Metallausbeute.

1. Stand der Technik zur pyrometallurgischen Aufbereitung von Al-Schrott

In diesem Kapitel werden die thermische Vorbehandlung (Pyrolyse) von organisch anhafteten Aluminiumschrotten und das anschließende Recycling im kippbaren Drehtrommelofen (kDTO) beschrieben.

1.1. Der thermische Vorbehandlungsprozess – Pyrolyse von organisch behafteten Aluminiumschrotten

Beim Recycling von organisch behafteten Aluminiumschrotten wird im Allgemeinen ein thermischer Vorbehandlungsschritt vor dem eigentlichen Schmelzprozess durchgeführt, um Reaktionen zwischen den organischen Komponenten und der Aluminiumschmelze zu verhindern. Ziel ist die Zersetzung der Organik in gasförmige Produkte und die energetische Nutzung der Gase im Schmelzprozess. Bei der Pyrolyse handelt es sich um eine thermische Zersetzung von langkettigen Polymerverbindungen in kleinere Moleküle unter Abwesenheit von Sauerstoff. Die organische Komponente zersetzt sich in flüchtige Kohlenwasserstoffe und einen festen Kohlenstoffrückstand, welcher auf der Schrottoberfläche verbleibt.

1.2. Recycling im Drehtrommelofen

Das Schmelzen von kleinstückigen und organischen Schrotten wird im (kipptbaren) Drehtrommelofen durchgeführt. Er hat den Vorteil, dass die Wärme durch die rotierende Trommel von der Ofenwand auf die Schmelze übertragen wird. Beim Einschmelzen ist die Zugabe von Schmelzsatz mittlerweile fester Bestandteil des Prozesses. Das Schmelzsatz enthält üblicherweise NaCl, KCl und Fluoridzusätze. Die Aufgaben des Schmelzsatzes sind das Lösen und Aufnehmen von Verunreinigungen, hauptsächlich Oxide, im Aluminiumschrott, sodass eine Koagulation der Aluminiumtropfen ermöglicht wird. Aufgrund der geringeren Dichte überdeckt die Salzsatzschmelze zusätzlich die Schmelze und schützt sie vor weiterer Oxidation. [2]

2. Charakteristik des untersuchten Materials

Dünnwandige Schrotte, wie die hier verwendeten Dosenschrotte mit Wandstärken zwischen 0,08-0,1 mm, werden im Allgemeinen zu Ballen/Paketen verdichtet. Je nach Verdichtungsgrad liegen die resultierenden Ballen/Paketdichten zwischen 0,5-1,2 g/cm³. Der Kompaktierungsgrad hat einen direkten Einfluss auf den Schmelzprozess. Stark verdichtete Pakete schwimmen im Gegensatz zu leicht verdichtetem Material nur bedingt auf der Schmelzoberfläche, die Metallverluste sind dadurch verringert.

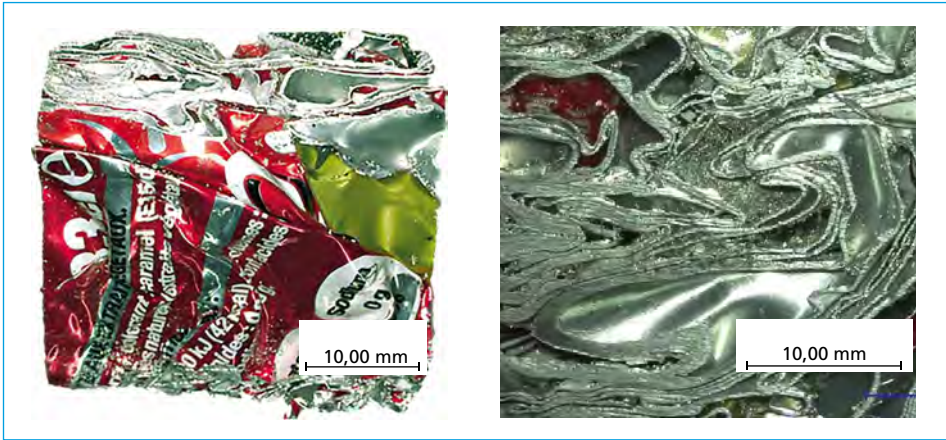


Bild 1: Gepresste Dosenschrotte links, vertikaler Schnitt durch ein Dosenpaket rechts

Bei den zur Laboruntersuchung verwendeten Schrotten handelt es sich ausschließlich um paketierte Dosenschrotte, Bild 1 (links), mit einer Dichte von 0,6 g/cm³ und leicht variierenden Abmessungen und Gewichten. Bild 1 (rechts) zeigt einen Schnitt durch ein Dosenschrottpaket. Gut erkennbar sind die Hohlräume, die durch das Paketieren verursacht werden. Die durchschnittlichen Abmessungen betragen 4 . 3 . 3 cm (H . B . T), das Gewicht liegt bei etwa zwanzig Gramm. Die Dosen bestehen aus zwei unterschiedlichen Aluminiumlegierungen: Der Dosendeckel besteht aus einer 5182-Aluminiumlegierung, welche einen hohen Magnesiumgehalt (4 bis 5 Prozent) aufweist. Für die Herstellung des Dosenkörpers wird eine 3104-Aluminiumlegierung verwendet, die sich gut verformen lässt. [4] Die Organikmasse der Beschichtung macht etwa zwei bis

| | Menge % | Chemische Formel | Name |
|------------------|------------|--|---------------------------------|
| Polyester | 56 | C ₁₂ H ₁₂ O ₄ , C ₁₀ H ₈ O ₄ | PBT, PET |
| Polyurethane | 17 | C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ | Hexamethylen-diisocyanat |
| Aminoharz | 16 | C ₁₅ H ₃₀ N ₆ O ₆ | Methoxymethylmelamin |
| Epoxidharz | 5 | C ₂₁ H ₂₅ ClO ₅ | Epichlorohydrin-bis-phenol A |
| Säurekatalysator | 1 | C ₃₂ H ₆₄ O ₄ Sn | Di Butyl Laurate |
| Pigmente | 5 | TiO ₂ | Titanoxid (weiß) |
| Wachs | | C ₂₈ H ₅₆ O ₂ | Montansäure |

Tabelle 1:

Chemische Zusammensetzung der Beschichtung

Quelle: Kvithyld A., Gaal S., Kowalewski P.: Gases evolved during decoating of aluminium scrap in inert and oxidizing atmospheres, Light Metals 2003: S. 1091-1095, 2003

drei Prozent des Dosengewichts aus. Die Beschichtung besteht aus einer Vielzahl von Komponenten, die sich in etwa, wie in Tabelle 1 dargestellt, aufteilen.

3. Thermische Vorbehandlung der Dosenschrotte

3.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche zur thermischen Vorbehandlung der Dosenschrotte fanden in der Labor-Pyrolyseanlage des IME in Aachen statt. Die Pyrolyseanlage, wie in Bild 2 dargestellt, besteht aus einem luftdicht verschlossenen Reaktor, einem on-Line Gasanalyse-System (FT-IR und paramagnetischer O_2 -Analysator) sowie einer Abgasreinigungsapparatur. Der Pyrolysereaktor wird in einen widerstandsbeheizten Ofen platziert und auf gewünschte Behandlungstemperatur aufgeheizt. Der Aufheizprozess wird über die Materialtemperatur reguliert. Die Zieltemperaturen werden zwischen 350 °C und 650 °C eingestellt. Um eine Sauerstofffreie und nicht reaktive Atmosphäre einzustellen, wird in den Reaktor Argon mit einem Durchfluss von 2 l/min gespült. Ein Teil des Abgases wird mittels einer Pumpe kontinuierlich abgezogen und in den Gasanalysator überführt. Um einen Unterdruck zu vermeiden, verlässt ein Teil des Gasstroms über einen Wäscher und einer Auffangflasche den Reaktor. Während des Versuchs werden kontinuierlich die Abgaszusammensetzung und die Materialtemperatur gemessen und aufgezeichnet. Die Messdaten werden alle zwanzig Sekunden vom System erfasst.

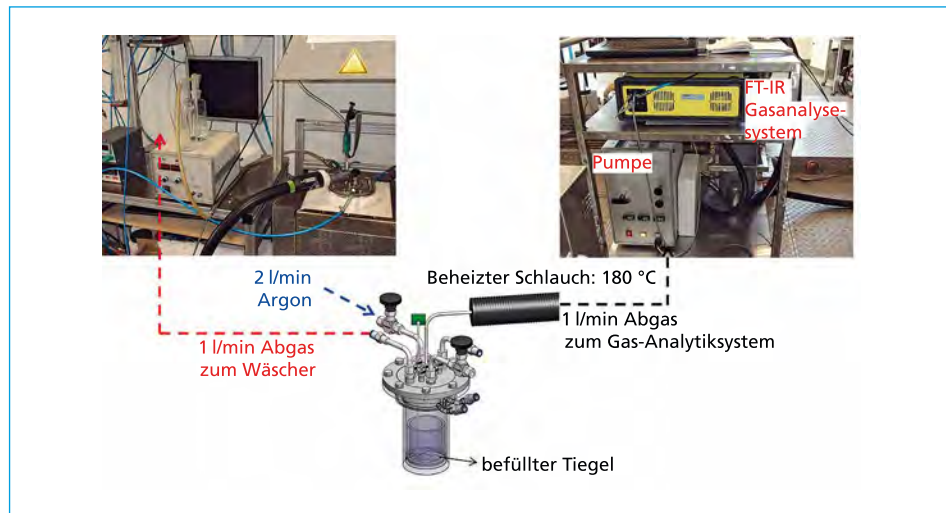


Bild 2: Versuchsaufbau der Labor-Pyrolyseanlage

3.2. Gasanalytik: FT-IR Messmethode

Mit Hilfe des Fourier-Transform Infra-Rot (FT-IR) Messverfahrens können die Konzentrationen von IR-aktiven Gasen, wie z.B. von gasförmigen Kohlenwasserstoffen die bei der Pyrolyse frei werden, selektiv gemessen werden.

Mehratomige Moleküle absorbieren Energie im Infrarotbereich. Jedes Gas zeigt ein spezifisches Spektrum mit charakteristischen Absorptionsbanden. Die Intensität der Absorptionen ist proportional der Gaskonzentration, so dass quantitativ gemessen wird. Prinzipiell sind alle Gase messbar die im Wellenlängenbereich von 700 bis 6.000 cm^{-1} absorbieren und eine Konzentration von etwa ein ppm oder höher aufweisen. Die IR-Methode kann allerdings keine diatomige symmetrische Moleküle wie O_2 , N_2 , H_2 sowie Edelgase messen. Für die qualitative und quantitative Bestimmung des Sauerstoffgehalts im Abgas wird ein paramagnetischer O_2 -Analysator verwendet.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Versuchsreihe ist die Bestimmung der optimalen Behandlungstemperatur bei der die Lackschicht vollständig entfernt wird. Hierbei wird die Behandlungstemperatur zwischen 350 bis 650 °C variiert. In Bild 3 sind die thermisch behandelten Schrottpakete dargestellt. Deutlich zu erkennen ist der unterschiedliche Entlackungsgrad der Schrottpakete. Die Proben mit niedriger Behandlungstemperatur zeigen dunkel Lackreste auf. Erst ab einer Temperatur von 550 °C ist eine vollständige Entfernung des Lacks kenntlich. Die verbleibenden Konturen sind auf die Metalloxide zurückzuführen, die bei der Pyrolyse auf dem Aluminium verbleiben. Der dunkel schwarze Rückstand in den Hohlräumen des Schrottes weist auf nicht reagiertem Kohlenstoff hin. Die Paketstruktur ist ein kritischer Faktor bei der thermischen Behandlung. Für die Entfernung des Kohlenstoffrückstands ist eine anschließende Verbrennung sinnvoll.

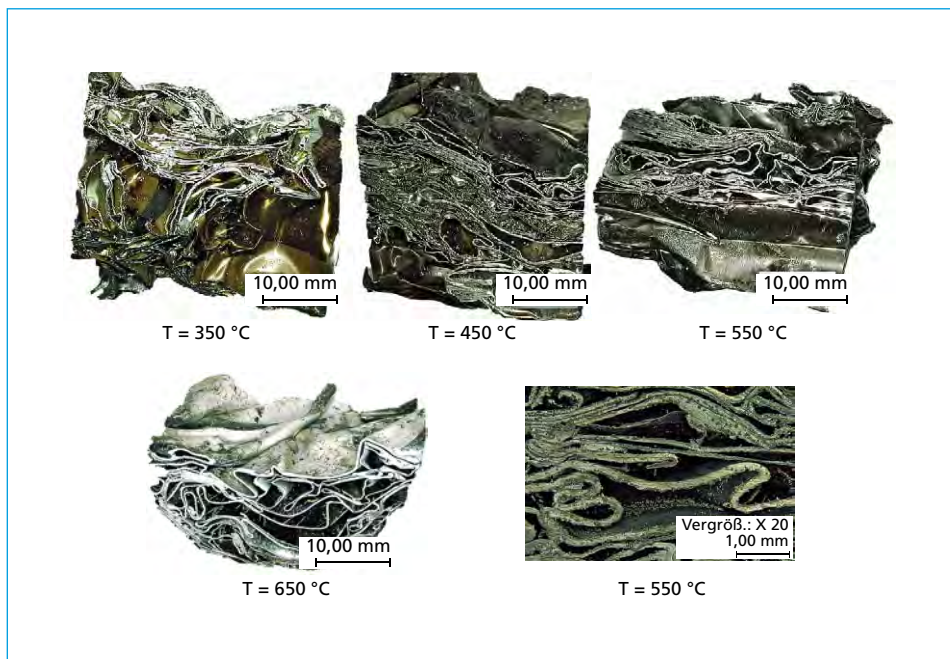


Bild 3: Pyrolysierte Schrott nach unterschiedlichen Behandlungstemperaturen

Während der thermischen Behandlung wird das Reaktorabgas auf mögliche gasförmige Pyrolyseprodukte mit Hilfe des FT-IR Gasanalysators gemessen. Die Entwicklung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist ein deutliches Indiz für Pyrolysereaktionen. Bei allen Messungen konnten Kohlenwasserstoffe detektiert werden. Es wird im Folgenden nur die Abgasanalyse vom Versuch mit einer Pyrolysetemperatur von 550 °C dargestellt und erläutert, da im anschließenden Prozessschritt *Schmelzen unter Salz* dieselbe Schrottcharge behandelt wird.

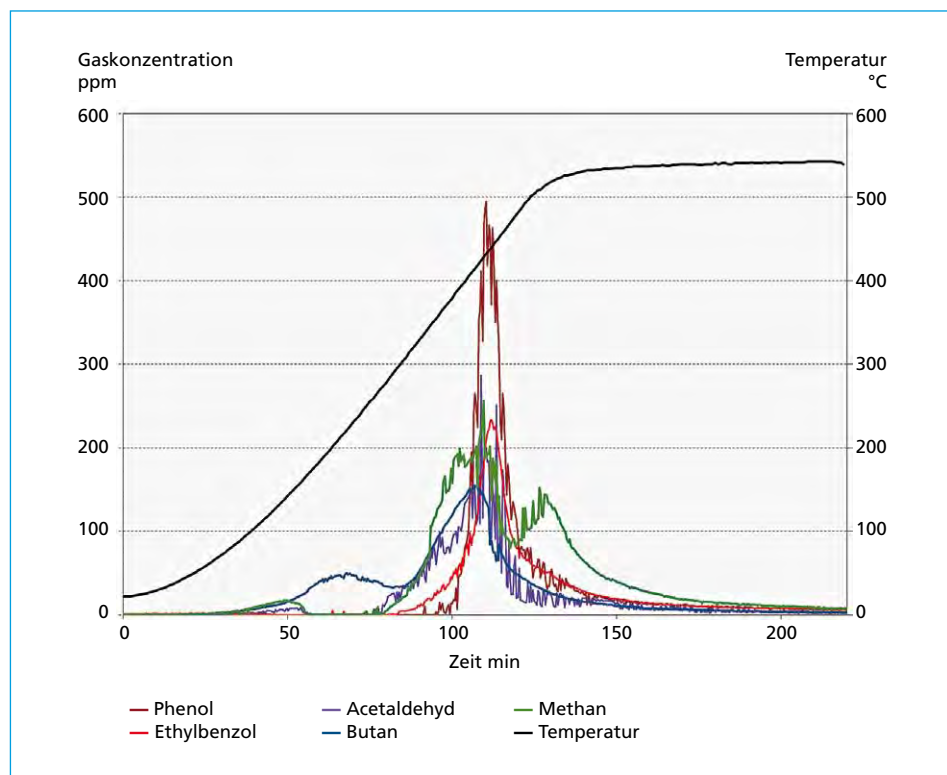


Bild 4: Konzentrationsverlauf der gasförmigen Pyrolyseprodukte bei einer Behandlungstemperatur von 550 °C

Bild 4 zeigt den Konzentrationsverlauf der gasförmigen Hauptpyrolyseprodukte und die Materialtemperatur während des thermischen Behandlungsprozesses.

Eine erste Detektion von Pyrolysegasen beginnt mit dem Erreichen von 200 °C. Nach Erhöhung der Temperatur auf 300 °C steigt die Butankonzentration an. Zeitgleich wird auch Methan (CH_4) und Acetaldehyd ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) detektiert. Nach einem steilen Anstieg von Phenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) und Ethylbenzol (C_8H_{10}) fallen diese stark ab um sich dann asymptotisch dem Nullwert anzunähern. Das Ausgasen dieser beiden Hauptkomponenten erfolgt bei einer Temperatur von 450 °C und innerhalb von zehn Minuten. Auch die Konzentration von Butan und Acetaldehyd fallen ab. Ausschließlich Methan wird nach Erreichen von 500 °C detektiert. Aus den Konzentrationsverläufen der Pyrolysegase

kann geschlossen werden, dass die Zersetzung der Organik in zwei definierten Temperaturbereichen abläuft. Der erste Zersetzungsschritt beginnt bei 300 °C und ist bei 450 °C abgeschlossen. Es folgt der zweite Spaltungsschritt bei einer Temperatur bei 500 °C und endet bei 550 °C. Um eine vollständige Entfernung der Organikschicht zu erzielen, ist eine Behandlungstemperatur von 550 °C notwendig.

4. Schmelzen der vorbehandelten Dosenschrotte unter Salz im kippbaren Labor-Drehtrommelofen (kDTO)

Der zweite Schritt des Prozesses besteht darin, die vorbehandelten Dosenschrotte unter Salz im kDTo zu schmelzen und somit den Einfluss der thermischen Schrottbehandlung auf dem Recyclingprozess zu bewerten.

4.1. Versuchsaufbau

4.1.1. Ofenbeschreibung

Der Mini kDTO ist ein Widerstandsofen im Labor-Maßstab und verfügt über ein Innenvolumen von 0,3 l. Der Ofen besteht aus einem Edelstahlrahmen (kubischer Kasten) indem sich ein Graphittiegel befindet. Eine schematische Querschnittszeichnung des Mini kDTOs ist in Bild 5 dargestellt.

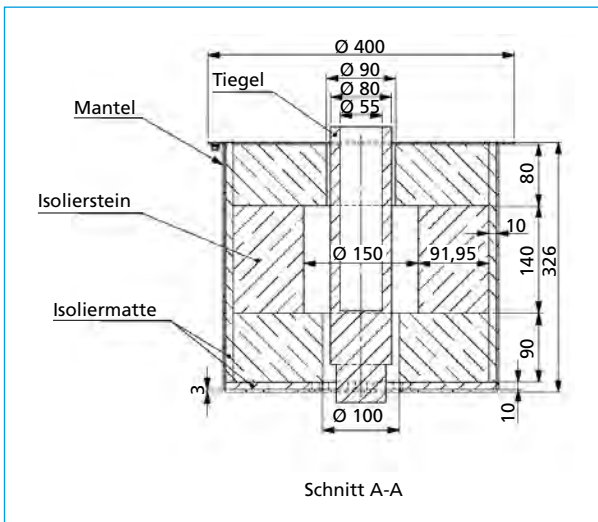


Bild 5:

Schematische Zeichnung des
Mini kDTOs (Länge in mm)

Für die Versuche wurde der Ofenrahmen um 65° zur Vertikale geneigt (Bild 6), um den Industriebedingungen zu gleichen und zusätzlich die Durchmischung zwischen den Schrotten und dem Salz zu verbessern. Der Graphittiegel (Bild 7) rotiert mit dreißig Umdrehungen pro Minute. Die Umdrehungszahl wurde unter Berücksichtigung der Froude-Zahl eines Industrie-Drehtrommelofens bestimmt [6].

Die Froude-Zahl wird durch folgende Gleichung berechnet:

$$N_{Fr}^2 = \frac{n^2 D \pi^2}{g}$$

mit N_{Fr} = Froude-Zahl, n = Umdrehungen pro Sekunde [s^{-1}], D = Innendurchmesser [m], g = Gravitationskonstante = $9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Im vorliegenden Fall hat die Froude-Zahl einen Wert von 55, der Graphittiegel im Mini kDTO hat einen Innendurchmesser von sechs Zentimeter. Dies hat nach der Berechnung zur Folge, dass die Drehzahl mit dreißig Umdrehungen pro Minute ziemlich hoch ist.

Um den Versuchsaufbau zu erleichtern, wurden die Versuche in einem Aluminium-oxidtiegel durchgeführt, denn der Graphittiegel ist schwer aus dem Ofen zu entnehmen und der Kohlenstoff könnte den Schrott oder das Salz kontaminieren. Der Aluminium-oxidtiegel wird direkt in den Graphittiegel eingefügt. Um den Sauerstoffgehalt maximal zu verringern (unter einem Prozent) und um die Metalloxydation zu vermeiden wird Argon über den Deckel in den Ofenraum eingeleitet.



Bild 6: Draufsicht auf den gekippten Mini kDTO



Bild 7: Vergrößerter Ausschnitt der Öffnung des Mini kDTOs: Drehtiegel aus Graphit als Außentiegel

4.1.2. Materialbeschreibung

Ein recyceltes äquimolares NaCl-KCl Salz wird als Schmelzsalz für den Recyclingprozess verwendet. Um die Koaleszenz der Aluminiumtropfen in der Salzschlacke zu fördern, wird Kryolith hinzugegeben. Besson [1] beschreibt das Koaleszenzoptimum bei 2 Gew.-%. Somit wurde dieser Wert auch für die Recyclingversuche ausgewählt. Unterschiedliche Salz-Schrott-Verhältnisse wurden erprobt: von keinem Salz bis zu Salzüberschuss, dadurch wurde der Einfluss der thermischen Vorbehandlung bestimmt.

Insgesamt gibt es acht verschiedene Zustände: unbehandelte oder pyrolysierte Dossenschrotte wurden unter Argon mit verschiedenen Salzzusätze im Mini kDTO geschmolzen. Die unterschiedlichen Zustände sind in Bild 8 zusammengefasst.

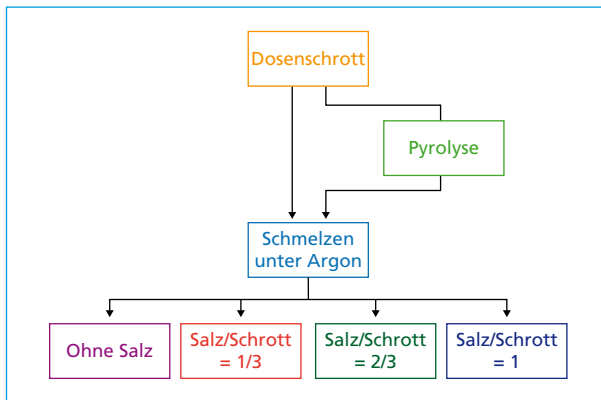


Bild 8:

Veränderliche Parameter der Schmelzversuche im Mini kDTO

4.1.3. Versuchsdurchführung

Jeder Schmelzversuch wurde im Temperaturbereich zwischen 750 °C und 770 °C durchgeführt. Als ersten Schritt wurde das Schmelzsalz im Ofen geschmolzen. Danach wurden 75 g an Dossenschrott im Ofen in zwei Schritten mit einem Abstand von zwei Minuten chargiert. Daraufhin bleibt der Tiegel 15 Minuten im Ofen. Schließlich wird der Tiegel in einer wassergekühlten Kokille mit Kupferspänen abgeschreckt, um die Wechselwirkungen zwischen dem Schmelzsalz und dem Metall zu stoppen.

Um das Metall von der Schlacke zu trennen wird die gekühlte Probe mit destilliertem Wasser gelaugt. Das Salz wird dadurch im Wasser gelöst und der Regulus sowie die restlichen Komponenten werden dann mit Hilfe von Filterpapier aus der Lösung getrennt. Die Zusammensetzung der gefilterten Lösung werden mittels ICP analysiert.

Die Rückstände auf dem Filterpapier werden bei 150°C getrocknet und anschließend gemahlen sowie gesiebt. Dadurch wird der Metallanteil von Verunreinigungen getrennt. Es wird angenommen, dass der Teil über 90 µm nur metallisch ist. Der ausgesiebte Teil unter 90 µm wird mit der RFA Methode sowie mit der Brom Methanol Methode analysiert. Durch die Analysen erhält man den metallischen Gehalt in der Probe. Der TOC-Anteil (gesamter organischer Kohlenstoff) in den Rückständen wird auch gemessen.

Der Regulus wird ebenso untersucht indem der Block geviertelt wurde und die innere Oberfläche mit einem optischen Mikroskop angeschaut wird. Für den Fall von einem kontaminierten Regulus wird der Block unter Salzüberschuss und unter Rührung wieder eingeschmolzen. So wird der metallische Block gereinigt und die Menge des Metallgehaltes bestimmt.

4.2. Ergebnisse

Die erhaltenen metallischen Blöcke sind sehr abhängig von den Versuchsbedingungen. In Bild 9 ist zu sehen, dass die Erscheinung des Blocks stark vom Salz/Schrott-Verhältnis abhängt. Ein heller und runder Regulus ist bei Salzüberschuss zu beobachten, eine

Verringerung des Salz/Schrott-Verhältnisses führt zu einem immer mehr ungleichmäßigeren und dunkleren Block. Ein schwarzer und spröder Regulus erhält man beim Schmelzen ohne Salzzusatz. Der Einsatz von thermisch vorbehandelten Schrotten weist auf keinen visuellen Unterschied hin.



Bild 9: Formen und Aussehen der Reguli nach den Schmelzversuchen

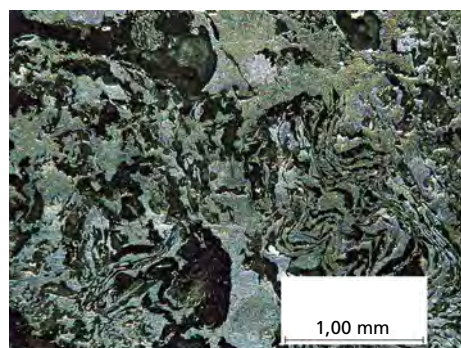


Bild 10: Mikrostruktur einer erstarrten Probe nach Schmelzen von unbehandeltem Schrott ohne Salz

Die mikroskopischen Untersuchungen der geviertelten Proben stellen interessante Unterschiede dar, welche vom Salz/Schrott-Verhältnis abhängig sind. Eine Probe, die aus einem Schmelzversuch mit einem niedrigen Salz/Schrott-Verhältnis entstanden ist, zeigt deutlich zwei Hauptphasen: Einmal das Metall und einmal eine schwarze Phase (Bild 10). Die zwei Phasen stellen Schichten dar, die an die ursprünglichen gepressten Dosen erinnern. Für ein hohes Salz/Schrott-Verhältnis ist die Mikrostruktur gleichförmiger, mit nur einer metallischen Phase.

Die Reguli, die zu einem Salz/Schrott-Verhältnis kleiner als 1/3 zugeordnet sind wurden deshalb wieder umgeschmolzen, um besser den Metallgehalt der Blöcke bestimmen zu können.

Das gesamte Metall einer Schmelze im Mini kDTO ist am Ende des Prozesses in zwei Teile getrennt: Einmal der Regulus, welcher den größten Anteil innehat und eine kleinere Fraktion, welche in der Schlacke verbleibt. Bild 11 gibt die unterschiedlichen Metallfraktionen entsprechend der Salz/Schrott-Verhältnisse und der Schrottvorbehandlung wieder.

Egal ob der Schrott vorbehandelt oder nicht der zurückgewonnene Metallanteil (Metall enthalten im Regulus) steigt mit Erhöhung des Salz/Schrott-Verhältnisses. Jedoch bringt eine thermische Vorbehandlung eine Gewichtszunahme des Regulus. Das beste Ergebnis im Recyclingprozess gehört also zu einem Einsatz eines hohen Salzanteils mit pyrolysierten Schrotten: 97 Gew.-% zurückgewonnenes Metall und kein Metall in der Salzschlacke.

Mithilfe einer Salz-Faktor-Steigerung wird die Ansiedlung von Metalltröpfchen in der Schlacke verhindert. Im Falle vom Schmelzen ohne Salz ist der Metallanteil in der Schlacke gering, da die Schlacke eigentlich zu den zerbrechlichen Regulusstücken gehört.

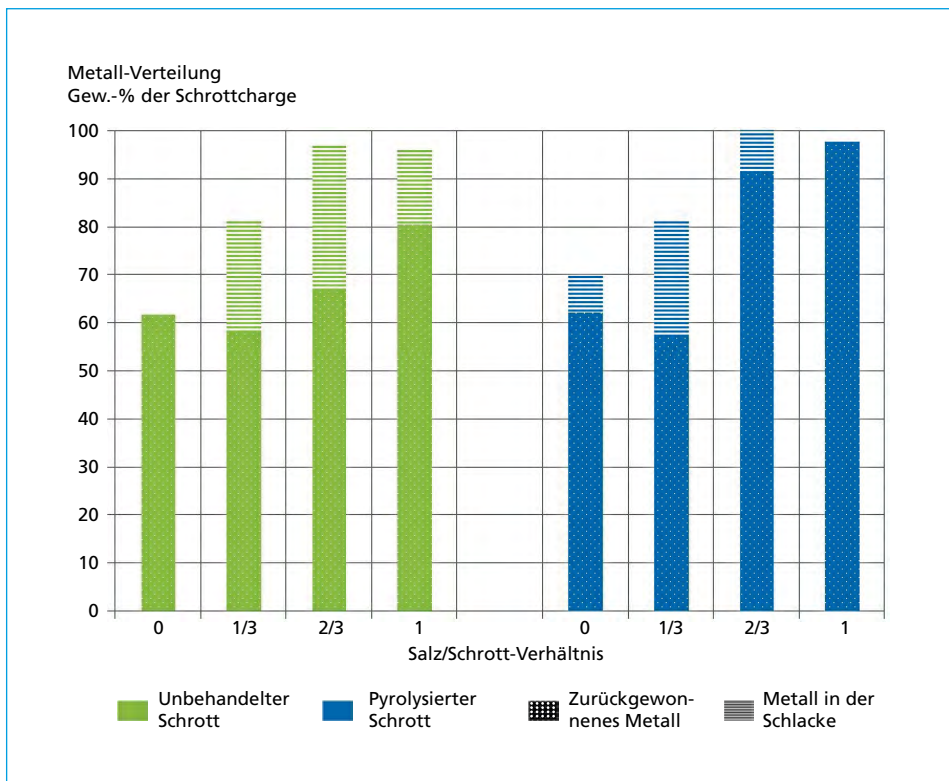


Bild 11: Metall-Verteilung nach dem Schmelzen der Schrotte

Der restliche Metallanteil ist als Aluminiumtropfen in der Salz/Oxid-Mischung (Salzschlacke) gefangen. Bild 12 zeigt die Schlackenzusammensetzung im Falle unbehandelter Schrotte entsprechend dem Salz/Schrott-Verhältnis. Es gibt keine Daten für den Fall ohne Salz, denn es gab nur ein Schlacke-Metallgemisch, welcher nicht untersucht werden konnte, da die Bildung eines richtigen Regulus ausblieb. Die Salzschlackenmenge nimmt mit steigendem Salz/Schrott-Verhältnis ab. Egal welcher Salzzusatz benutzt wurde, das Salz und das metallische Aluminium sind die Hauptkomponente der Salzschlacke. 3 bis 7 Gew.-% der Schlacke sind Oxide (Al_2O_3 , MgO und MgAl_2O_4) und der Kohlenstoffanteil ist mit etwa 0,5 Gew.-% sehr gering.

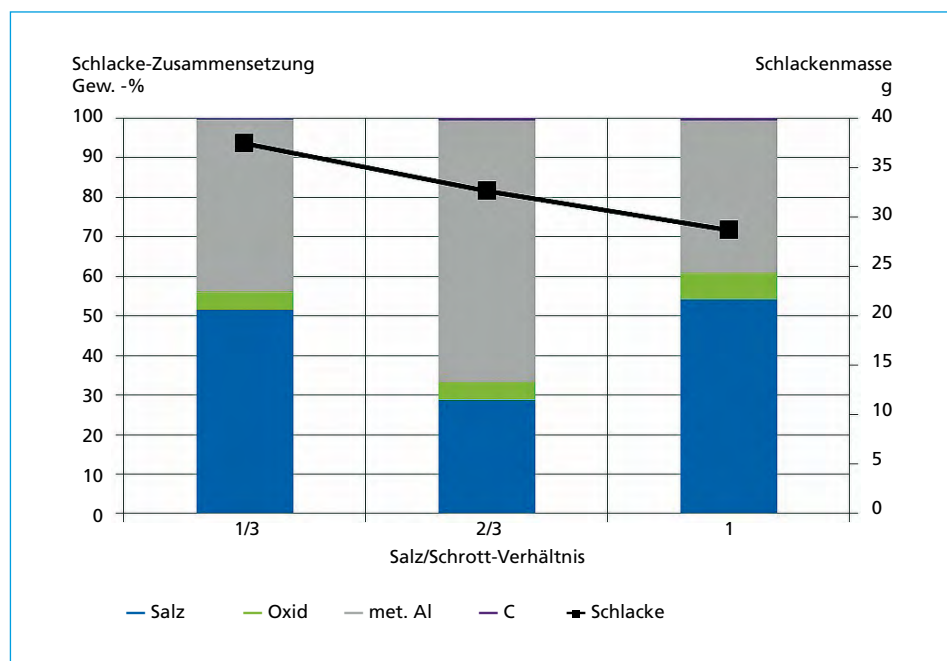


Bild 12: Schlacken – Hauptzusammensetzung von Schmelzen unbehandelter Schrotte

Bei pyrolysierten Schrotten ist eine Entwicklung der Schlacke zu bemerken (Bild 13). Der Salzgehalt der Schlacke steigt mit zunehmendem Salz/Schrott-Verhältnis linear an und erreicht 85 Gew.-% für einen hundert prozentigen Salzzusatz. In der gleichen Weise sinkt der Metallgehalt und der Oxidanteil erhöht sich mit einem Anstieg des Salzzusatzes. Der Fall ohne Salz ist ein Sonderfall, denn kein Flussmittel wurde benutzt. Wie beschrieben, besteht die Schlacke aus kleinen bröckeligen Stücken, welche aus Metall und einen geringen Anteil an Oxiden bestehen. Bei einem Salz/Schrott-Verhältnis von eins beträgt die Schlackenmasse etwa zwanzig Gramm.

Der Kohlenstoffanteil ist im Fall von pyrolysierten Schrotten etwas höher als bei unbehandelten Schrotten, der Wert kann eine Größe von bis zu einem Gewichtsprozent annehmen. Die höchsten Werte werden mit einem hohen Salzzusatz erzielt.

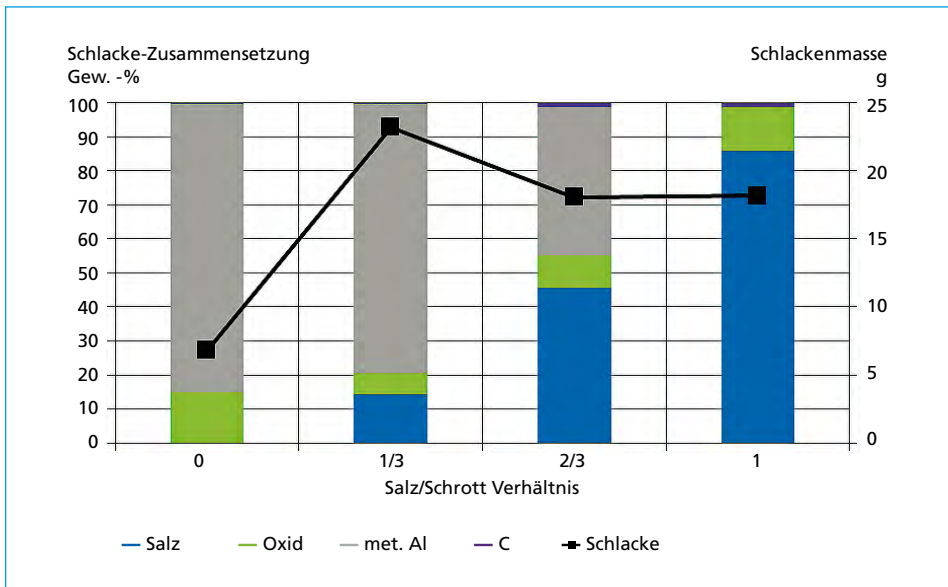


Bild 13: Schlacken – Hauptzusammensetzung von Schmelzen pyrolysierter Schrotte

4.3. Diskussion

Die Optik der Metallblöcke, die aus dem Recyclingprozess im Mini kDTO erhalten wurden, können vom ursprünglichen Ausgangspunkt des Schrottes erklärt werden. Im Falle von pyrolysierten Schrotten ist die Oberfläche von einigen Metallblöcken sehr dunkel. Die Farbe stimmt überein mit dem Ton des vorbehandelten Dosenschrottes. Diese Metallblöcke enthalten Pyrolysereste, welche hauptsächlich aus Oxiden und Kohlenstoff bestehen. Aufgrund der Pyrolysereste sind bei unbehandelten Schrotten manche Reguli auch schwarz. Dies kommt vor, wenn eine Pyrolyse beim chargieren des Schrottes im Mini kDTO unter Argonatmosphäre startet. Bei steigendem Salz/Schrott-Verhältnis werden die Reguli in beiden Fälle reiner, weil das Salz die Schrottcharge reinigt und die Verunreinigungen auffängt sowie den Schrott gegen die Ofenatmosphäre schützt.

Das zurückgewonnene Aluminium aus den Metallblöcken steigt mit der Erhöhung des Salz/Schrott-Verhältnisses, denn eine Chlorid-Salzmischung mit einem Zusatz an Kryolith fördert die Koaleszenz der Metalltropfen und reinigt den Schrott. Das Schmelzen unter keinem Salz führt Verunreinigungen im Regulus. Die Ausbeute des zurückgewonnenen Metalls ist mit vorbehandeltem Material höher, denn der Lack wurde bei der Pyrolyse entfernt und nur noch ein Kohlenstoffrest bleibt auf der Metalloberfläche übrig. Dieser Rest ist unbeständig sowie leicht durchzubrechen und lässt sich somit von der Metalloberfläche lösen. Ohne thermische Vorbehandlung wirkt der Lack als schützende Schicht, selbst das Salz kann diese nicht aufbrechen. Die Koaleszenz der Aluminiumtropfen zu einer Schmelze ist verhindert. Die Ofendrehung führt zu Rissen im Lack, somit können die Aluminiumtropfen koagulieren.

Der metallische Anteil in der Salzschlacke erhöht sich mit einem abnehmenden Salz/Schrott-Verhältnis aufgrund der Salzschlackeneigenschaften. Wenig Salz führt zu einer trockenen Salzschlacke mit einer hohen Dichte und Viskosität. Die Trennung zwischen Metall und Schlacke wird deshalb schwieriger und die Metallverluste werden dadurch erhöht. Der Salzgehalt in der Schlacke, der aus dem Recyclingprozess von pyrolysierten Schrotten entstanden ist, wächst wie erwartet mit dem Salz/Schrott-Verhältnis. Im Falle von unbehandelten Schrotten ist keine Entwicklung zu beobachten, bedingt dadurch dass die Lackschicht die Koaleszenz verzögert. Der Oxidanteil der Salzschlacken bleibt fast konstant, egal ob das Material vorbehandelt wurde oder nicht. Tatsächlich wurden die Versuche unter einer Argonatmosphäre im Mini kDTO durchgeführt, dadurch wird das Aluminium im Ofen nicht weiter oxidiert. Der Oxidgehalt ist etwas höher für die Verhältnisse 2/3 und 1, denn die Reinigung des Schrottes mit einem hohen Salzanteil ist besser. Der Kohlenstoffanteil folgt aus den festen Pyrolyserückständen. Beim Einsatz von pyrolysierten Schrotten ist der Kohlenstoff-Gehalt höher als bei unbehandelten Schrotten, welche erst am Anfang des Schmelzprozesses im Mini kDTO pyrolysiert werden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In einem vorgeschalteten thermischen Behandlungsverfahren wurden lackierte Dosenschrotte unter Variation der Temperatur pyrolysiert. Ziel der Versuche war die Bestimmung der optimalen Behandlungstemperatur bei der die Organikschicht entfernt wird. Eine Temperatur von 550 °C stellte sich für die Entfernung der Lackschicht als optimal heraus.

Im zweiten Schritt wurden pyrolysierte und unbehandelte Dosenschrotte unter Variation des Salz/Schrott-Verhältnisses im Labor-Drehtrommelofen geschmolzen. Die Schmelzversuche haben gezeigt, dass die Verwendung von pyrolysierten Schrotten eine höhere Metallausbeute erzielt. Bei einem niedrigen Salz/Schrott-Verhältnis nimmt die Ausbeute jedoch ab. In der Salzschlacke wurde ein geringer Anteil an Kohlenstoff gemessen, der als Pyrolyserückstand in den Prozess eingeführt wurde.

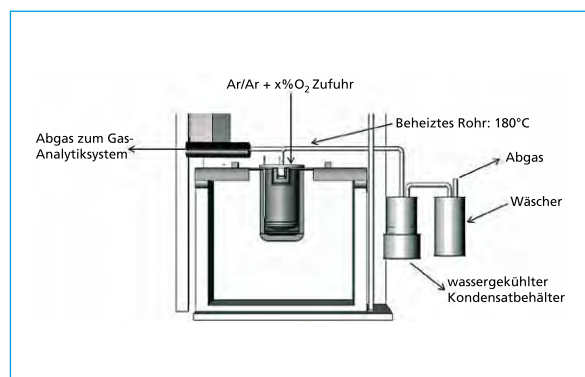


Bild 14:

Pyrolyse-Reaktor im
Technikums Maßstab

In einem nächsten Schritt soll der Einfluss von Sauerstoff auf die Entfernung des Kohlenstoffrückstands betrachtet werden. Hierbei wird der Sauerstoffanteil im zugeführten Gasstrom variiert. Anschließend werden die behandelten Schrotte im kippbaren Drehtrommelofen unter Salz eingeschmolzen.

Des Weiteren sollen die Pyrolyseversuche im Labormaßstab in einem neu entwickelten Technikums-Pyrolysereaktor übertragen werden. (Bild 14)

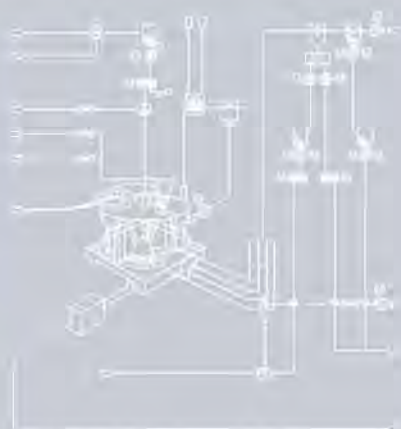
Danksagung

Die Forschungsergebnisse wurden im Rahmen des AMAP (Advanced Metals And Processes) Forschungscluster der RWTH Aachen, Deutschland durchgeführt.

6. Literatur

- [1] Besson, S., Pichat, A., Xolin, E., Friedrich, B.: Improving coalescence in Al-Recycling by salt optimization- Proceedings of EMC, Düsseldorf, 2011
- [2] Jaroni, B.: Einfluss von organischen Komponenten auf das Aluminiumrecycling, Dissertation, RWTH Aachen, 2014
- [3] Krone, C.: Energieeinsparung beim Umschmelzen von Aluminiumschrott, Gaswärme International, Vol. 4, S. 44-50, 2014
- [4] Krone K.: Aluminium-Recycling – Vom Vorstoff bis zur fertigen Legierung, Vereinigung Deutscher Schmelzhütten e.V., 2000
- [5] Kvithyld, A., Gaal S., Kowalewski P.: Gases evolved during decoating of aluminium scrap in inert and oxidizing atmospheres, Light Metals 2003: S. 1091-1095, 2003
- [6] Mitov, R.S.U.: Motion modes of the bed in tube rotary kilns and opportunities for mathematical description of the disperse material behavior – Advances in Natural Science: Theory & Applications, Vol. 1, Nr. 1, S. 1-19, 2013

Aschen • Schlacken • Stäube



Aschen • Schlacken • Stäube – aus Abfallverbrennung und Metallurgie –

ISBN: 978-3-935317-99-3

Erschienen: September 2013

Gebundene Ausgabe: 724 Seiten
mit zahlreichen
farbigen Abbildungen

Preis: 50.00 EUR

Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky • Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

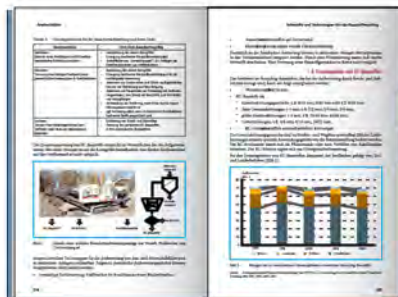
Der Umgang mit mineralischen Abfällen soll seit einem Jahrzehnt neu geregelt werden. Das Bundesumweltministerium hat die Verordnungsentwürfe zum Schutz des Grundwassers, zum Umgang mit Ersatzbaustoffen und zum Bodenschutz zur Mantelverordnung zusammengefasst. Inzwischen liegt die zweite Fassung des Arbeitsentwurfs vor. Die Verordnung wurde in der zu Ende gehenden Legislaturperiode nicht verabschiedet und wird daher eines der zentralen und weiterhin kontrovers diskutierten Vorhaben der Rechtssetzung für die Abfallwirtschaft in der kommenden Legislaturperiode sein. Die Reaktionen auf die vom Bundesumweltministerium vorgelegten Arbeitsentwürfe waren bei den wirtschaftlich Betroffenen überwiegend ablehnend. Die Argumente der Wirtschaft sind nachvollziehbar, wird doch die Mantelverordnung große Massen mineralischer Abfälle in Deutschland lenken – entweder in die Verwertung oder auf Deponien.

Weil die Entsorgung mineralischer Abfälle voraussichtlich nach rund zwei Wahlperioden andauernden Diskussionen endgültig geregelt werden soll, soll dieses Buch unmittelbar nach der Bundestagswahl den aktuellen Erkenntnis- und Diskussionsstand zur Mantelverordnung für die Aschen aus der Abfallverbrennung und die Schlacken aus metallurgischen Prozessen wiedergeben.

Die Praxis des Umgangs mit mineralischen Abfällen ist in den Bundesländern unterschiedlich. Bayern gehört zu den Bundesländern, die sich offensichtlich nicht abwartend verhalten. Der Einsatz von Ersatzbaustoffen in Bayern wird ebenso wie die Sicht der Industrie vorgestellt.

Auch in den deutschsprachigen Nachbarländern werden die rechtlichen Einsatzbedingungen für mineralische Ersatzbaustoffe diskutiert. In Österreich – hier liegt der Entwurf einer Recyclingbaustoff-Verordnung vor – ist die Frage der Verwertung von Aschen und Schlacken Thema kontroverser Auseinandersetzungen. In der Schweiz ist die Schlackenentsorgung in der Technischen Verordnung für Abfälle (TVA) geregelt, die strenge Anforderungen bezüglich der Schadstoffkonzentrationen im Feststoff und im Eluat stellt, so dass dies einem Einsatzverbot für die meisten Schlacken gleichkommt. Die Verordnung wird derzeit revidiert.

In diesem Buch stehen insbesondere wirtschaftliche und technische Aspekte der Entsorgung von Aschen aus der Abfallverbrennung und der Schlacken aus der Metallurgie im Vordergrund.



Bestellungen unter **www.vivis.de**
oder

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky