

Dr.-Ing. R.Deike, DEIKE iron metal services GmbH
Dipl.-Ing. J.Dings, DK Recycling und Roheisen GmbH

Der DK – Prozess

Das Recycling eisenhaltiger Reststoffe



**Recycling
und
Roheisen**

Der DK-Prozess

Die Herstellung von hochwertigem Gießereiroheisen aus eisenhaltigen oxidischen Reststoffen

Dr.-Ing. R.Deike, DEIKE iron metal services GmbH
Dipl.-Ing. J.Dings, DK Recycling und Roheisen GmbH

Der DK-Prozess

Die DK Recycling und Roheisen GmbH hat über Jahrzehnte hinweg auf der Basis eines klassischen Sinter- und Hochofenprozesses (**Bild 1**), wie er vom Prinzip her in jedem anderen integrierten Hüttenwerk betrieben wird, ein bisher einzigartiges Verfahren entwickelt, mit dem jährlich ca. 400.000 t von ihrer chemischen Zusammensetzung und Konsistenz her sehr unterschiedliche eisenhaltige oxidische Reststoffe in Form von Gießereiroheisen in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden.

Bei einer jährlichen Tonnage von ca. 400.000 t, die zum überwiegenden Teil per Lkw angeliefert wird, erfolgt die Beprobung der Lieferungen gemäß dem integrierten Qualitäts- und Umweltmanagement-System (DIN EN ISO 9001:2000 und ISO 14001) nach definierten Stichprobenplänen. Auf diese Weise werden bei der Verwertung von Reststoffen nicht zu vermeidende Variationen (**Bild 2**) in der chemischen Zusammensetzung erkannt, so dass dementsprechend bei der Zusammenstellung von Sintermischungen darauf reagiert werden kann. Durch die Dokumentation der Analysen in entsprechenden Datenbanken können die Anlieferungen eines Kunden zum Teil über Jahre hinweg rückverfolgt werden.

Die zu verarbeitenden Reststoffe werden in Abhängigkeit von dem zu produzierenden Roheisen nach bestimmten festgelegten Rezepturen gemischt und nach der Zugabe diverser Zuschläge (Koksgrus usw.) sowie der Einstellung eines optimalen Feuchtegehaltes auf ein kontinuierlich umlaufendes Sinterband gegeben. Im Verlauf des Sinterprozesses durchwandert eine schmale ca. 1450°C heiße Temperaturzone den ca. 35 cm dicken Sinterkuchen von oben nach unten, während sich der Sinterkuchen selbst auf dem Sinterband horizontal in Richtung Abwurfes bewegt.

Im Bereich der schmalen Hochtemperaturzone findet ein oberflächliches Anschmelzen der Eisenoxidpartikel und ein Aufschmelzen der gezielt eingestellten Schlackenphase mit ihrem geringeren Schmelzpunkt statt. Nachdem sich die schmale Hochtemperaturzone über einen Abschnitt des Sinterkuchens hinweg bewegt hat, verkleben die Eisenoxidpartikel durch die wieder erstarrende Schlackenphase, so dass aus dem anfänglich erdartigen Sinterkuchen ein steinartiges poröses Material geworden ist. Durch den Sinterprozess wird eine mineralogische Struktur (**Bild 3**) eingestellt, die durch definierte Gehalte und Zusammensetzungen an Schlackenphase sowie Eisenoxiden (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) bestimmt wird. Für das Recycling von eisenhaltigen oxidischen Reststoffen spielt die mineralogische Struktur des Sinters eine extrem wichtige Rolle, damit im weiteren Verlauf ein optimaler, auf die eingesetzten Rohstoffe abgestimmter Reduktionsprozess im Hochofen gewährleistet werden kann. Die analytische Zusammensetzung des Sinters wird mit einer automatischen Probenahme in Zeitintervallen von jeweils 3 h beprobt und mit modernen Methoden der statistischen

Prozesskontrolle (**Bild 4**) auf die Erfordernisse des Hochofens und des zu produzierenden Roheisens hin gesteuert. Im Verlauf des Sinterprozesses wird ein größerer Teil der in den Reststoffen enthaltenen Elemente wie Natrium, Kalium, Schwefel und Chlor über die Gasphase und die nachgeschalteten Filteranlagen entfernt. Nach Beendigung des Sinterprozesses wird der Sinter gebrochen, auf definierte Korngrößen gesiebt und über Förderbänder zum Hochofen transportiert. Da die Festigkeit des Sinters und die Korngrößenverteilung für den Reduktionsverlauf im Hochofen eine sehr wesentliche Rolle spielen, werden diese Parameter ebenfalls regelmäßig überprüft und entsprechend dokumentiert.

Die DK verfügt über zwei Hochöfen mit Arbeitsvolumina von 580 m³ bzw. 460 m³, von denen allerdings in der Regel nur ein Hochofen allein betrieben wird. Der Hochofen wird von oben vollautomatisch chargenweise mit Sinter, Zuschlägen und Koks befüllt. Im unteren Teil des Hochofens wird je nach Ofen über 12 bzw. 9 Blasformen mit Sauerstoff angereicherte heiße Luft (ca. 1000°C) eingeblasen, durch die der Koks vor den Blasformen zu CO verbrennt. Die im Sinter enthaltenen Eisenoxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) werden im Hochofen indirekt und direkt durch das entstehende CO bzw. den Kohlenstoff im Koks stufenweise reduziert, so dass sich am Ende dieses Prozesses flüssiges Roheisen gemeinsam mit der flüssigen Schlacke im Herd des Hochofens ansammelt. Durch den intensiven Kontakt mit der Schlacke werden aus dem Roheisen Verunreinigungen entfernt und das Roheisen wird dann diskontinuierlich in einem Rhythmus von 1,5 bis 2 h abgestochen.

Bei der DK wird aufgrund der Größe der Hochöfen das Roheisen in 25 t Pfannen abgestochen, wobei jede Pfanne vor dem Vergießen auf der Masselgießmaschine spektrometrisch analysiert wird. Anhand der chemischen Ist-Analyse wird das Roheisen dann, sofern keine weiteren Korrekturen notwendig sind, mittels der im Prozessrechner hinterlegten Soll-Analysen einer definierten, zu produzierenden Roheisensorte zugeordnet und im Roheisenlager unter der entsprechenden Sortennummer abgelegt. Aufgrund der kleineren Pfanngrößen ergibt sich eine relativ hohe Frequenz von Prüfungen der chemischen Analyse, so dass die DK in der Lage ist, im Rahmen ihres QS-Systems den Kunden auf Wunsch die Produktionsanalysen einer Roheisensorte mitzuliefern.

Die Gewinnung von Zink im Rahmen des DK-Prozesses

Infolge der Korrosionsschutzmaßnahmen im Bereich des Automobilbaus sind in den letzten Jahrzehnten aufgrund der hohen Recyclingraten im Eisen und Stahlbereich die Zinkgehalte, insbesondere in den LD-Stäuben und –Schlämmen auf eine Größenordnung von bis zu 10% angestiegen. Da einerseits die Zn-Gehalte in dieser Größenordnung zu gering sind, um den Zinkinhalt über konventionelle Zinkrecyclingprozesse wiederzugewinnen, andererseits die Zn-Gehalte für die Wiederverwertung in einem Hochofen eines integrierten Hüttenwerks zu hoch sind, war in der Vergangenheit auch für die DK die Verarbeitung von Stäuben und Schlämmen mit höheren Zn-Gehalten ein gewisses Problem. Aufgrund der Tatsache, dass Zink ähnlich wie die Alkalienelemente Natrium und Kalium in einem Hochofen bei den hohen Temperaturen vor den Blasformen in die Gasphase übergeht und anschließend bei den tieferen Temperaturen im oberen Teil des Hochofens wieder kondensiert, war die Verarbeitung von Einsatzstoffen mit höheren Zn-Gehalten auch in den kleineren Hochöfen der DK mit massiven Ansatzbildungen und daraus resultierenden Prozessstörungen verbunden. Durch eine intensive Prozesskontrolle von der Sinteranlage bis zu Hochofen und diverse metallurgische sowie prozesstechnische Maßnahmen konnte der Hochofenprozess im Rahmen eines längeren Entwicklungsprozesses dahingehend optimiert werden, dass heute bewusst zinkhaltige Reststoffe eingesetzt werden, so dass

über den Staubaustrag aus dem Hochofen und die anschließenden Trocken- und Nassreinigungsstufen des Abgases ein hochreines Zn-Konzentrat mit Zn-Gehalten in einer Größenordnung von ca. 65% gewonnen werden kann.

Zusammenfassung

In einer Zeit in der mit der VR China, Indien und anderen bevölkerungsreichen Schwellenländern über die Hälfte der Weltbevölkerung an der Nachfrage nach Rohstoffen beteiligt ist, wird die Frage der Verfügbarkeit von Ressourcen sehr viel schneller zu einer der zentralen Zukunftsfragen, als das vielleicht noch vor einem Jahrzehnt angenommen worden ist.

Im Zusammenhang mit der Verbesserung der Rohstoffeffizienz durch das verstärkte Recycling von Reststoffen kommt den Metallen, aufgrund ihrer nahezu unbegrenzten Wiederverwertbarkeit ohne Qualitätseinbußen in tatsächlich geschlossenen Kreisläufen, eine ganz besondere Bedeutung zu.

Mit den Erfahrungen einer über 130 Jahre alten Recyclingtradition hat die DK Recycling und Roheisen GmbH über zwei Jahrzehnte hinweg, auf der Basis eines klassischen Sinter- und Hochofenprozesses, ein Verfahren entwickelt, mit dem

aus eisenhaltigen oxidischen Reststoffen die Eisen- und Zinkinhalte wirtschaftlich verwertet werden können und das obwohl diese Art von Reststoffen, aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung in der Vergangenheit als eher minderwertig betrachtet wurde.

Bilder und Tabellen

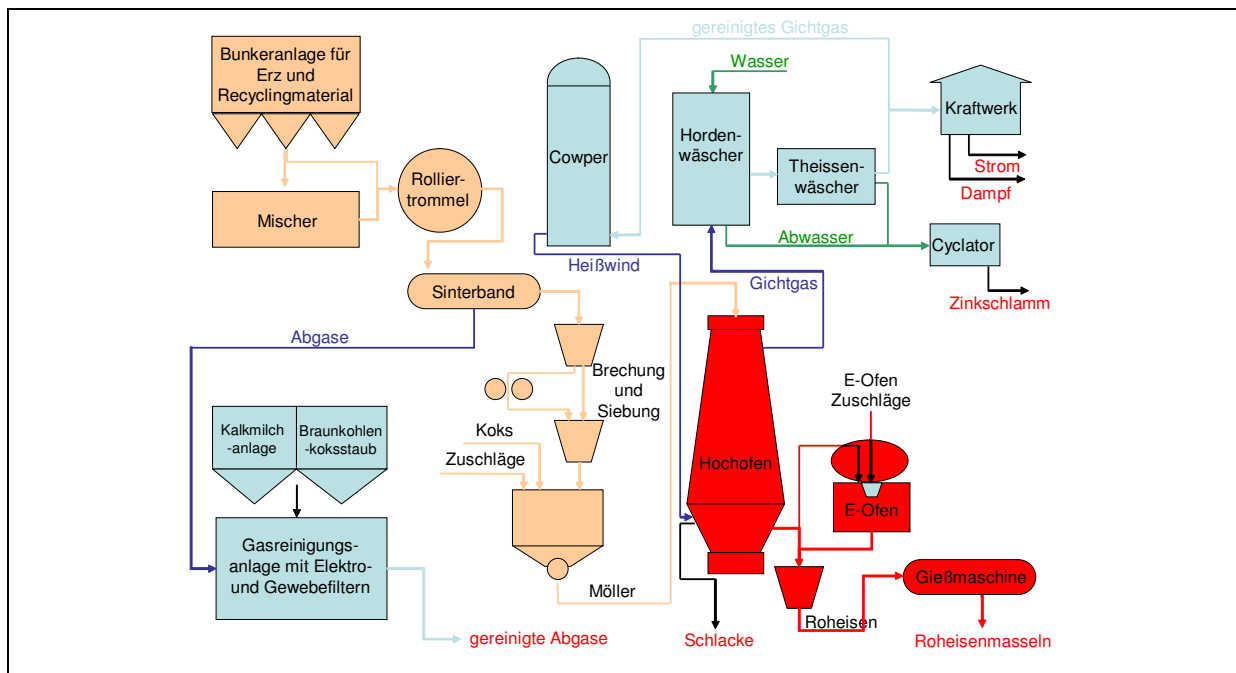


Bild 1: Verfahrensablauf des DK Prozesses.

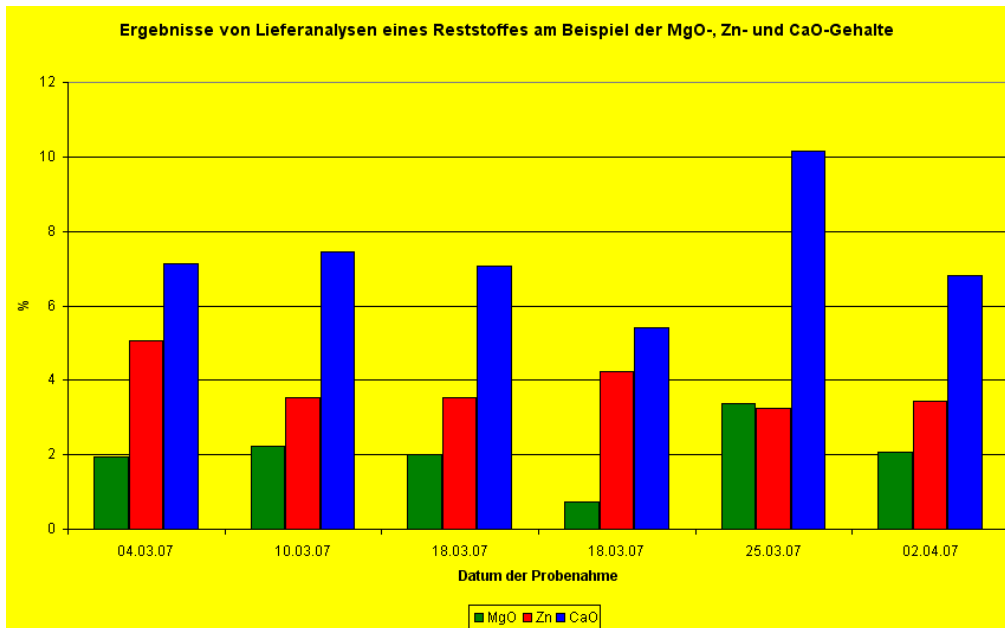


Bild 2: Typische Variationen der chemischen Zusammensetzung von angelieferten Reststoffen am Beispiel der MgO-, Zn- und CaO-Gehalte

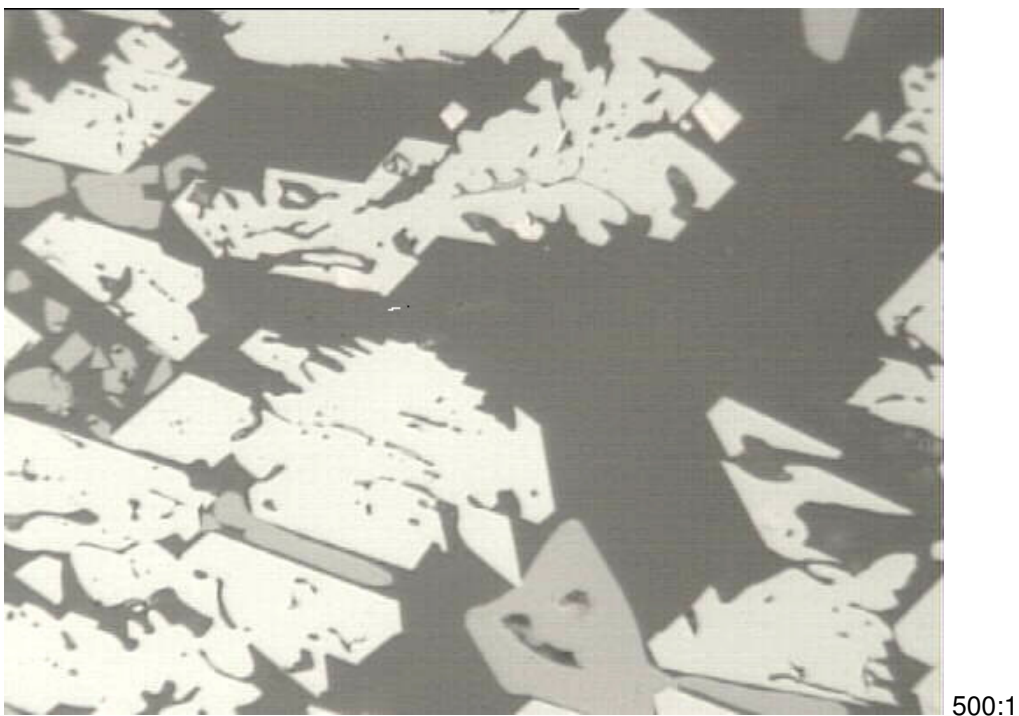


Bild 3: Gefügebild eines DK-Sinters (helle Phase = Hämatit Fe_2O_3 , mittelgraue Phase = Magnetit Fe_3O_4 , dunkelgraue Phase = Schlacke)

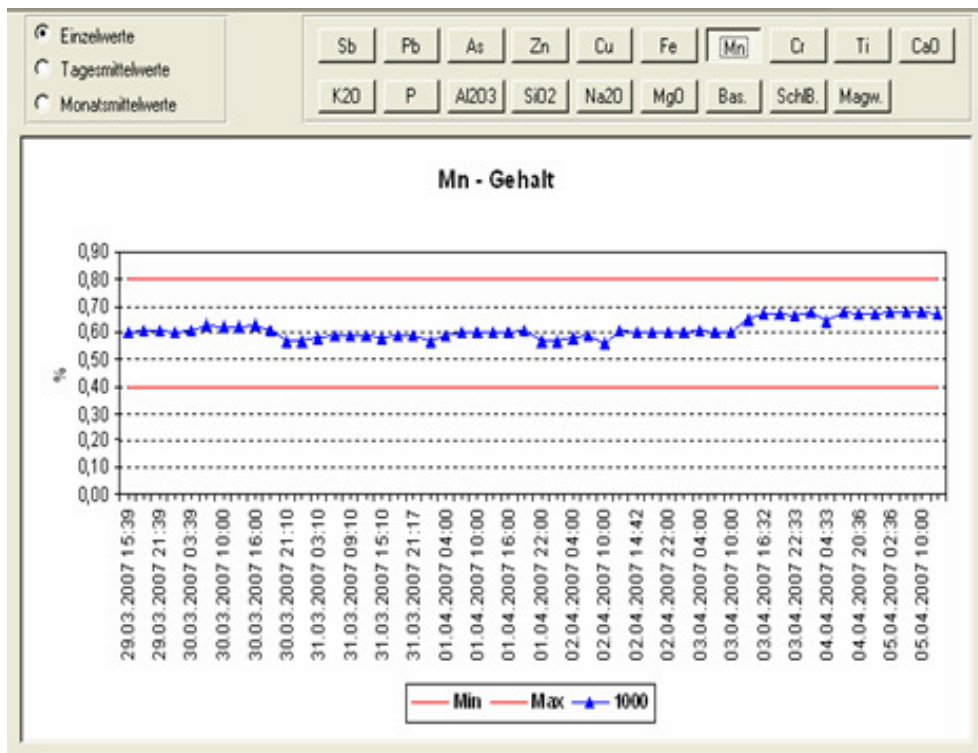


Bild 4: Beispiel einer Regelkarte zur statistischen Prozesskontrolle der analytischen Zusammensetzung des Sinters.

Type	H ₂ O	Fe	Mn	Cr	Zn	Cu	P	C	Cl	K ₂ O	Na ₂ O
HO-Gichtstaub	40	19	0,18	0,018	7,1	0,02	0,1	36	0,14	1,44	0,28
Oxygen-Staub	10-20	59	0,8	0,06	3,2	0,03	0,05	0,61	0,25	0,29	0,39
Strahistaub	0,8	74	0,7	0,21	0,78	0,11	0,053	1,6	0,03	0,09	0,16
Kupolofen-Staub	4,2	14	2,6	0,07	4,8	0,09	0,09	21	0,41	2,11	0,74
Cu-Schlamm	27	11	0,1	2,0	0,7	22,8	0,85	13,8	0,26	0,11	0,8
P-Schlamm	48,6	22	1,71	0,06	9,7	0,03	14,6	2,0	0,15	0,14	2,2

Tabelle 1: Die chemischen Zusammensetzungen diverser eisenhaltiger Reststoffe