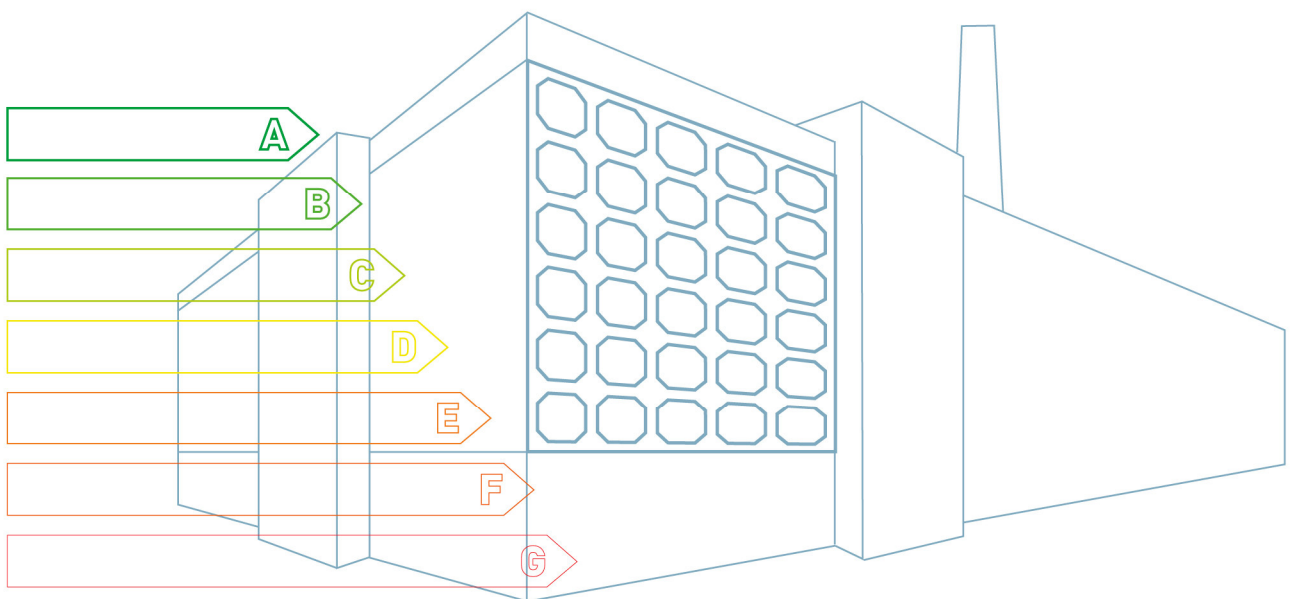




EMR

Energieeffizientes Metall-Recycling



VORWORT

Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.


Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A stylized, handwritten signature in black ink, consisting of several sweeping, connected strokes.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style that clearly reads 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

NEUE ENERGIEN 2020

Publizierbarer Endbericht – INDEX

Im Zuge des Projektes ergab sich eine Differenzierung der Arbeit in den Zink- und Magnesiumbereich, woraus eine getrennte Darstellung des publizierbaren Endberichtes folgt. Im Falle des Zinks entstanden im Laufe des Projektes mehrere Veröffentlichungen, welche dem gewünschten Endbericht entsprechen und aus diesem Grund in englischer Sprache ausgeführt sind.

Mass balances and economical estimations at the recycling of different heavy metal containing wastes

Introduction

As a base for the mass- and energy-balance it was necessary to perform intensive investigations in the characterization of the secondary raw material. With this, more detailed data about for example reduction- and smelting temperature or slag basicity were received. These investigations should be mentioned as important step for the project but are not described in the present paper. Rather it will give the fundamental knowledge for how to calculate and how to adjust the process to run in an optimal way. In Tab. 1 the chemical compositions of the analysed secondary raw materials are listed which can be seen as initial condition for the mass-balance.

Table 1: Chemical composition of the investigated materials in [%]

	SWS	WS	NLR	CUS
Zn	31.80	4.40	13.80	40.40
Pb	2.04	0.44	9.00	15.60
Cu	0.25	0.38	0.35	5.09
Fe-total	24.10	33.20	25.60	1.60
Sn	-	0.03	-	2.75
Ag	-	-	0.02	-
Ni	-	-	0.04	-
MnO	2.22	5.07	0.20	0.08
CaO	3.50	20.29	4.77	0.40
MgO	2.88	3.30	0.45	0.55
Al ₂ O ₃	1.12	3.10	2.26	0.51
SiO ₂	3.70	5.35	7.80	1.50
Na	1.50	0.34	0.07	0.43
K	1.25	0.09	0.31	0.69
Cl	2.08	<0.10	<0.10	5.46
F	0.13	0.19	0.05	0.87
Br	-	-	-	1.59
S	-	1.87	7.00	1.98
As	-	-	-	0.12
Cd	-	-	-	0.26
Hg	<0.005	-	-	-

Origin and formation of the residues

Dust from secondary copper metallurgy

Dusts out of the copper industry can result from the primary as well as the secondary industry. While in the primary metallurgy the impurities depend mainly on the copper concentrate, the dusts out of secondary metallurgy are influenced by the used scrap and respectively the quality of the other used materials, like electronic scrap, dust and sludge. As a consequence of the always more strongly increasing quantity of copper scrap, that also includes brass and the bronze, the residues out of the

secondary copper production are substantially more high in its zinc-, tin- and lead contents than that out of the primary industry. Because of charging plastics and/or electronic scrap, the occurrence of further heavy metals such as cadmium and mercury and/or halogen compounds accordingly is increased in comparison with the other examined secondary raw materials. According to literature statements, the quantity lies at 5 % until maximally 10 % dust per ton of charged material. In the case of an ISA-Smelter, these values can be correspondingly increased. In case of the subsequent converter process, the emissions are somewhat lower [1].

Dusts from Electric Arc Furnace (EAF) carbon steel production

Today up to 40 % of the steel production is done by the use of electric arc furnace technology. Thereby in the majority of cases 100 % scrap is used as input material an iron carrier. Due to the growing galvanization tendency especially in car industry during the last two decades the available steel scrap contains high amounts of zinc on its surface. This zinc is evaporated during the steel smelting process, re-oxidized on its way to the off gas system and can be found in the filter dust. Together with iron oxide which can also be found in the off gas in form of small droplets or particles it partly forms zinc ferrite. Some other volatile elements and compounds also can be found in these dusts. For example lead oxide as well as different compounds of halogens like fluorine and chlorine. Halogens are mainly introduced by plastics in the charged scrap and additives in steel processing in the case of fluorine. Beside this some slag components are also present. Typically 15 to 23 kg of dust is generated per ton of produced steel [2].

Waelz kiln slags

The waelz kiln today is one of the most applied technologies for the treatment of the above described EAF-dust. But because of different disadvantages of this process like a low product quality as well as high amounts of newly generated residues, the waelz slag, only about 40 % of the worldwide produced dust is recycled the remaining 60 % are dumped. In the waelz kiln the zinc oxide is reduced by the use of carbon at temperatures of about 1250 °C, where zinc is vaporized together with other volatile components, reoxidized and collected in the filter system. The remaining slag contains partly reduced iron oxides, SiO₂, CaO, MgO, MnO, zinc ferrite and some other compounds. Because the process runs at a high basicity lime is added and the CaO-content is relatively high. About 600 kg of waelz slag are generated per ton of treated steel mill dust. Currently for the treatment of this slag no industrial technology is existing, while the dumping costs are increasing continuously [2].

Neutral leaching residues

Neutral leaching residues from zinc metallurgy are, compared with the other residues, not generated in a pyrometallurgical process. Today the dominating process route in zinc metallurgy is the hydrometallurgy. Depending on the location conditions as well as the treated concentrate a great variety of process variations is in the line of duty. The concentrate carries always an easy to leach zinc oxide and heavily soluble zinc ferrite. Due to the parallel leaching of unwanted iron and linked to a necessary expensive iron precipitation, today the common way is a double stage process. The first step is a neutral leaching step with low acidity where the zinc oxide is dissolved. This brings a solution with a low content of impurities which is processed in electrolysis after purification. The remaining zinc ferrite is then processed in a hot acid leaching. An essential development of the last years is the renunciation of a two-

stage process for the benefit of a simpler single stage procedure, however with the disadvantage of the production of an additional product, the neutral leaching residue, which is seen in spite of high value metal salaries frequently more than a valuable product and less than a residue. The single stage process and some techniques for the treatment of the residue is found today in Eastern Europe, parts of North America as well as frequently in South East Asia [3].

The investigated process

The investigated process is a single step unit, which is heated by induction. Figure 1 show the basic flow when the residue is charged onto the molten bath of an induction furnace. For example also other facilities are possible for instance an electric arc furnace or a vertical retort.

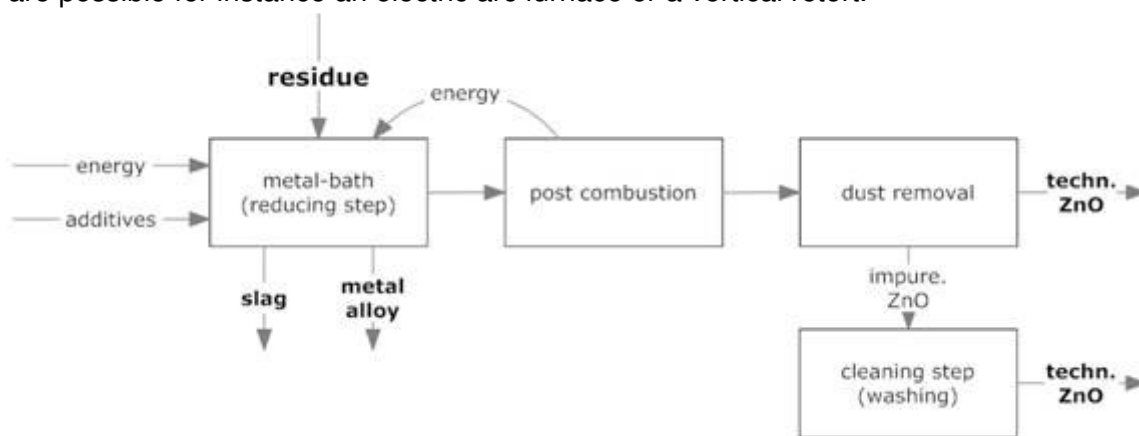
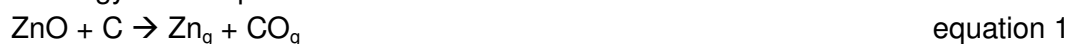


Fig. 1: Basic flow of the investigated one step process with an optional washing step

Beside the residue, slag forming agents to adjust the slag basicity are added, which is important to achieve a low melting slag, what influences the energy consumption. Moreover electrical energy is needed to heat up the charged material. Furthermore a reducing agent, which is petrol coke, is added to get a reducing bath and atmosphere. The basic reaction is the reduction of the zinc oxide (equation 1), which is very similar to the reactions which takes place in a waelz kiln. Compared to such a waelz kiln process, which is commonly used today for the treatment of steel mill dusts, the advantage of this process is the additionally recovery of other valuable metals like iron, copper, nickel or lead (equation 2 to 6). In case of the neutral leaching residue, silver would be recovered too and can be found in the metal alloy. Due to the direct blowing of air above the slag surface, about 25 % of the energy from post combustion, which is enforced in the same facility, can be used to keep the slag liquid and reduce the electric energy consumption.



After the volatile zinc leaves the furnace with the exhaust stream, it is re-oxidized in the post combustion zone and collected in the exhaust gas filters. A problem which occurs is the appearance of compounds containing halogens like fluorine, chlorine or bromine. They are collected as well as the zinc product in the filters. Due to the fact that this is not the case with every residue an optional washing step, for halogen loaded residues is taken in consideration. When such a secondary raw material is treated, e.g.

the copper dusts from secondary metallurgy as well as the electric arc furnace dusts, an added invest is included in the economy calculation for the washing facility.

Mass and energy balance

For the mass balance equilibrium compositions were calculated with a thermo chemical program. Due to the results the halogens were bound to lead, zinc, sodium, calcium and potassium. Also the metallic elements are, as a result of the process where they were generated, assumed to be oxides. The calculation of the reducing agent consumption is based on the equations 1 to 6. The second step was the calculation of the slag additives. This was performed on the basis of the phase diagram $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Because of a process temperature of 1450°C , where only a defined area in the diagram remains as liquid, the needed amount of each slag forming agent is calculated to be targeted in this area. The target values for the investigations were 68 % SiO_2 , 8 % Al_2O_3 and 24 % CaO . Most of the residues are higher in silicon oxide content than in calcium oxide. Due to the present ironoxide the slag melting point is relative low because of the fayalith, what is positive for the start of the process. Because of reducing conditions for the final slag not fayalith has to be taken into account but the ternary system described above. Nevertheless the needed amount of slag forming additives is low with the exception of the waelz kiln slag.

Figure 2 shows a mass balance, calculated for a copper dust from a secondary copper plant. Compared with the other investigated residues a very high recovered zinc value (404 kg) could be achieved, while the amount of recovered metal alloy is with an amount of 99kg rather low. A disadvantage is the high value for halogen compounds (272 kg) which can be found with the Zincoxide in the exhaust gas filter. It arises in an amount about 39.8 % of the collected material in the filter. As a result an additional washing step is needed to achieve a high quality of the product. An alternative to the washing step would be a first oxidizing step before the reducing metal bath or a subsequent one. With such a double stage process it would also be possible to remove the easily volatile halogen compounds from the charge but because of the higher energy demand it is a question of economy. The carry over is a result from the charging process. The amount of 7 kg is very low and represents only 1 % from the main product. A possibility to reduce the blown out material could be a moistening and pelletizing step. The achieved slag (130 kg) is stable in the composition and can be used for instance in cement industry or at least be dumped more easily. Even in this worst case, when the slag has to be land filled, the described treatment reduces the whole amount to remaining 13 %.

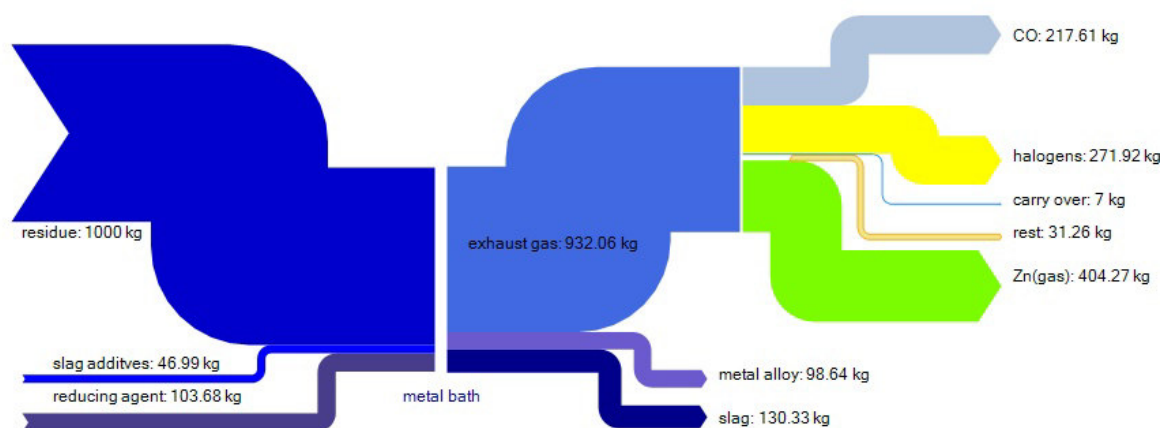


Fig. 2: Mass balance for copper dust from secondary metallurgy treated on a carbon containing liquid metal bath

Figure 3 shows a mass balance, calculated for a treated neutral leaching residue from a zinc plant. Due to the zincferrit in the residue the main component of the recovered metal alloy (383 kg) is iron as well as lead. On the one hand a positive aspect is the very low halogen amount (4.5kg which is 2.7% of the generated ZnO) in the product on the other hand the zinc content in the residue is low, which leads to a small amount of zinc oxide in the filter facility. The slightly higher consumption of reducing agents compared to the copper dusts is affected by the high amounts of iron oxide (Fe_2O_3) which is in a chemical compound with the zincoxide, forming zincferrit ($ZnFe_2O_4$). Accompanied with the reducing agent consumption is always the amount of carbon monoxide, which is burned to carbon dioxide as well as the zinc-gas to zincoxide in the post combustion zone, to make use of the chemical energy for the process.

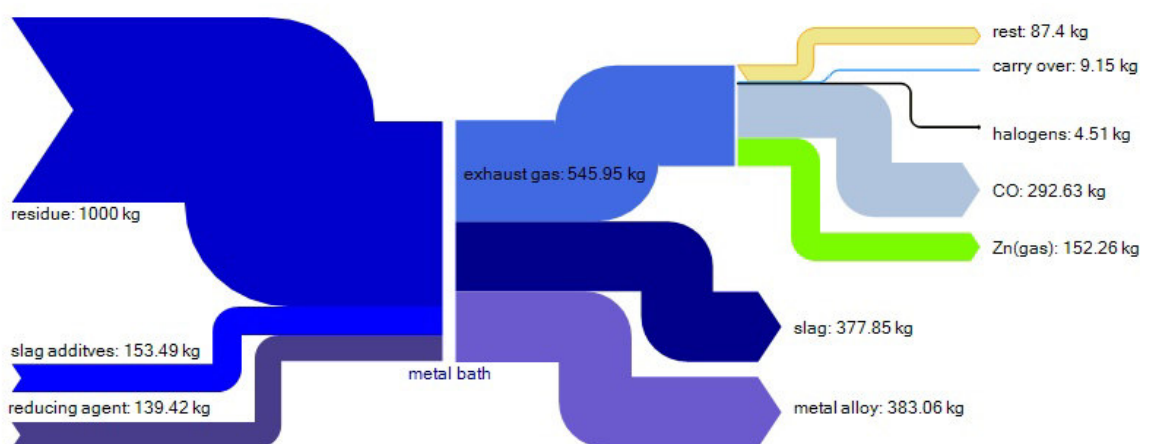


Fig. 3: Mass balance for neutral leaching residue treated on a carbon containing liquid metal bath

Figure 4 gives an overview over the mass balance of a treated electric arc furnace dust on a carbon containing metal bath. The reactions are very similar to that of the waelz kiln process where the zincoxide is reduced and is recovered in the exhaust gas filter. The advantage compared to the waelz process is the additional recovery of other valuable metals which can be found in the metal alloy (246 kg). In case of the EAF-dust the main component in the alloy is iron. The slag amount which is generated (272 kg) is much lower than the generated amount in an alternative treatment, e.g. the waelz kiln process, which generates about 600kg per ton residue. The halogen compounds in the filter counts 13.7 % of the generated filter cake, which leads to a needed washing step. This cleaning step of the product is only a good option when the halogen compounds are mainly chlorine compounds. An alternative treatment could be a clinker process, which is more cost intensive but removes chlorine as well as fluorine compounds.

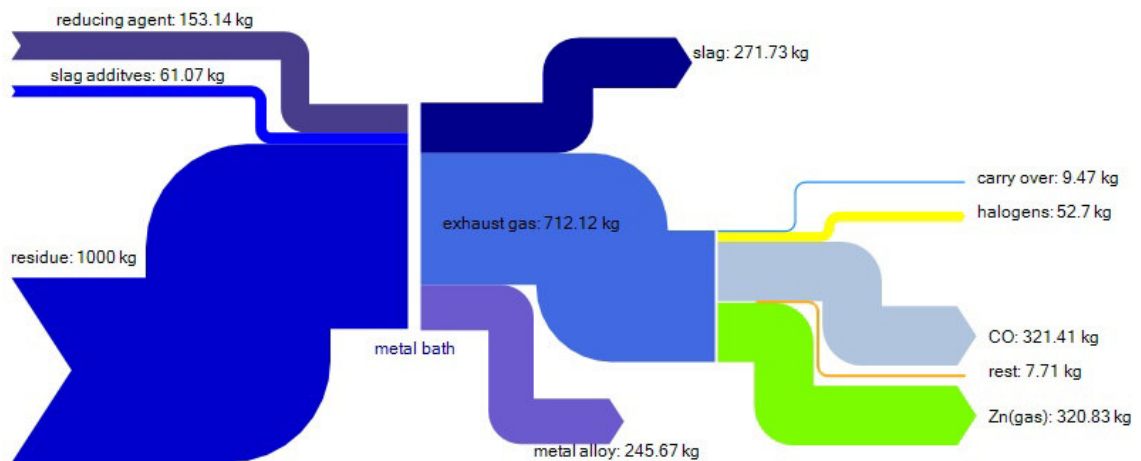


Fig. 4: Mass balance for electric arc furnace dust treated on a carbon containing liquid metal bath

Another possible residue to be treated is the, as already mentioned, waelz kiln slag which is formed in a treatment process of EAF-dusts or neutral leaching residues. In Figure 5 a mass balance of such a waelz slag is shown. Actually it isn't a real slag because it has never been liquid during the preliminary process. It is rather sintered and some components were volatilized, e.g. the halogen compounds and the zinc oxide. Due to that the residue is bigger in grain size. Furthermore the iron content is enriched and the zinc oxide content is very low compared to EAF-dusts. This brings the advantage of a very low amount of halogen compounds (4.9 kg) in the residue but with that a very low economical potential due to the low zinc amount (52.6 kg), which is the main cash cow of the process. Moreover the high quantity of generated slag (1165 kg) is a negative aspect. This is caused by the aspired target in the slag phase diagram. Because of the alkaline waelz process characteristic of the pre-process a high amount of slag forming additives is needed. A possible way to make this treatment more economic would be a direct combination with the waelz process and an adoption of the waelz process to more acidic conditions to achieve a better initial situation.

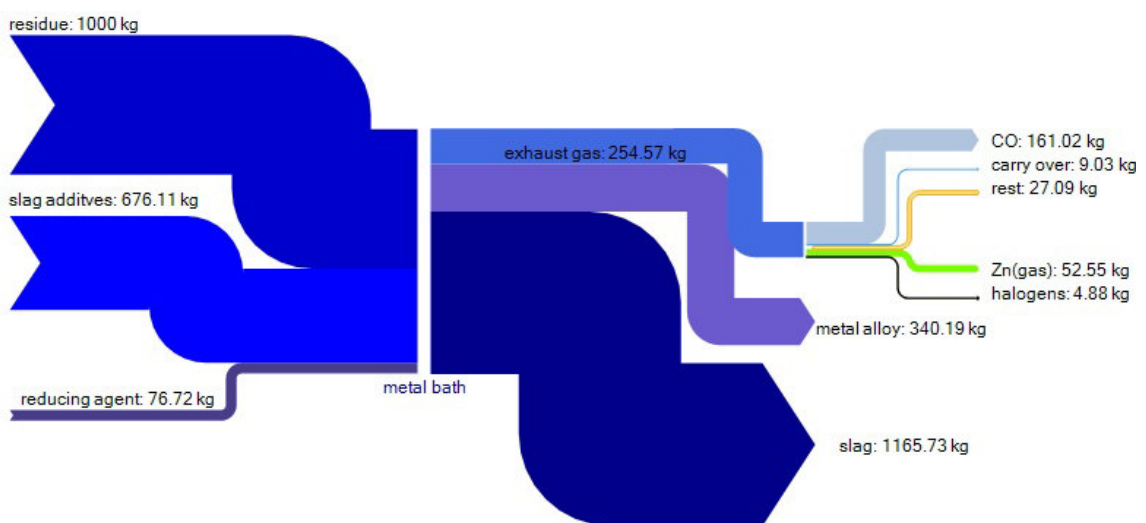


Fig. 5: Mass balance for waelz kiln slag treated on a carbon containing liquid metal bath

The following picture (Fig. 6) shows a synopsis of three values of the mass balance. The first, zinc-gas [kg] and the second, the metal alloy [kg] are forming the axes of the figure. These two are accountable

for the main revenues of the investigated process. The third parameter is the amount of halogen compounds which lowers the achievable price for the zinc product and causes losses.

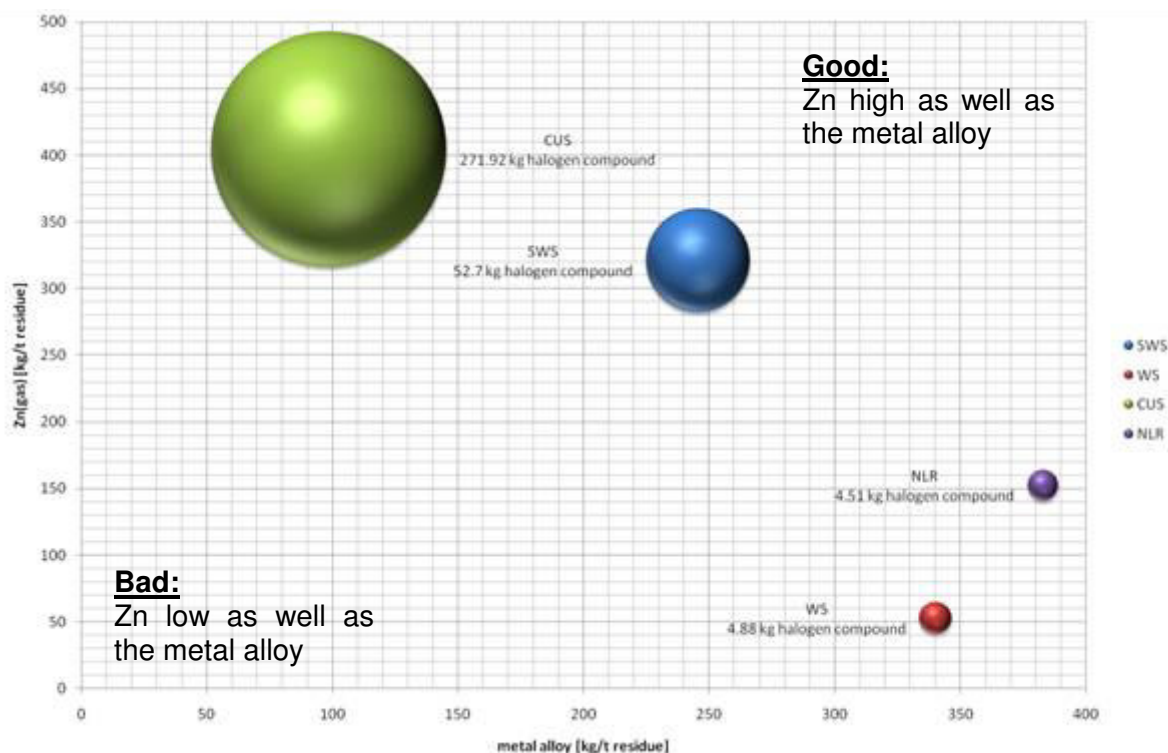


Fig. 6: Zn(gas)-metal alloy-halogen compounds

As can be found the copper dust (CUS) as well as the electric arc furnace dust (SWS) has a high potential due to the high zinc as well as other valuable metal content. By the same token they have a high halogen loading which leads to the need of an additional washing step. The other two residues, the leaching residue (NLR) and the waelz kiln slag (WS), have low halogen contents and need no additional treatment, which is a positive point but beside they carry only low valuable metals. Basically the picture allows a good overview. But in case of the metal alloy it only shows the amount, while the type of the alloy is not taken into consideration. For example a lead-copper alloy shows a much higher value compared to an iron alloy. Also different halogen compounds are typical for these residues, where some of them can be removed easily, while others need more expensive purification steps. These facts are of course considered in the following described economical studies.

Table 2 shows the calculated energy consumption for the recycling process. The main part of the consumed energy is for heating up the residue, slag additives, reduction agents and furnace losses. Additionally the variance is not very high. This leads to the conclusion that the energy consumption is not heavily dependent on what residue is treated. But due to the fact that this model is calculated for an induction furnace the energy consumption is awfully well influencing the economy of the whole process.

Table 2: Energy consumption

	SWS	WS	CUS	NLR	
energy consumption	1563	1438	1300	1423	[kWh/ton residue]

Literature

- [1] Piret, N.L.: Criteria for Optimization of Recycling Processes of Primary and Secondary Copper. Proc.: Third International Symposium. Recycling of Metals and Engineered Materials. (1995) 189-214.
- [2] Rütten, J.: Application of the Waelz Technology on Resource-Resource-Recycling of Steel Mill Dust. SEAIQ Quarterly, 2006, Vol. 35, No. 4, 13-19.
- [3] Chang, Y.C.: Treatment of Zinc Residues by Ausmelt-Technologies at Osan Zinc Refinery. Proc.: REWAS`99-Global Symposium on Recycling, Seoul (1999), 621-638.

Energieeffizientes Metallrecycling (EMR) - Machbarkeitsstudie

Richard Kretz, Iris Baumgartner und Bernhard Kretz, LKR

Einleitung

Aufgrund seiner geringen Dichte ist Magnesium heute ein wichtiger Leichtbauwerkstoff. Vor allem beim Bau von energiesparenden Fahrzeugen wie Hybrid- und Elektroautos und bei Zweirädern wird seine Bedeutung stark zunehmen. Große Mengen an Magnesium werden zur Herstellung von elektronischen Geräten (Mobiltelefone, Kameras, Taschencomputer etc.) eingesetzt. Obwohl diese Geräte recht kurzlebig sind, ist das Kreislaufsystem, also das organisierte Wiedereinbringen des Magnesiums in die Herstellung von neuen Magnesiumteilen, nicht so gut organisiert, wie das bei anderen Metallen bereits der Fall ist.

Wegen der stabilen Bindung des Mg in den Rohstoffen muss zur Gewinnung des Leichtmetalls viel Energie aufgebracht werden. Etwa 35 kWh an Energie sind erforderlich, um 1 kg des Metalls herzustellen. Andererseits sind nur etwa 1 bis 2 kWh erforderlich, um 1 kg metallisches Magnesium wieder zu schmelzen. Diese Differenz im Energiebedarf zeigt deutlich, welche Bedeutung dem Recycling von magnesiumhaltigen Reststoffen zukommt. Neben dem Ressourcen schonenden Umgang mit Rohstoffen und Energie ist die Gewinnung von Materialien aus Reststoffen ein wesentliches Element des nachhaltigen Wirtschaftens. Kommende Regulative werden das Verbringen von Reststoffen auf Deponien oder das thermische Entsorgen von Materialien aller Art auch wirtschaftlich benachteiligen, so dass auch die Rückgewinnung von Metallen nicht nur aus ökologischen sondern auch aus ökonomischen Gründen verfolgt werden muss.

Magnesium wird von dieser Entwicklung besonders betroffen sein, weil manche Stoffe aus der Mg-Verarbeitung nur schwer in den Materialkreislauf zurückgebracht werden können. Flüssiges Magnesium ist brennbar und es bildet rasch stabile Oxide. Die bei der flüssigen Verarbeitung anfallenden Schlacken sind schwierig zu trennende Gemenge aus Oxiden und Metall, wobei der Metallgehalt sehr hoch ist (bis zu 80 %). Diese Schlacken werden heute noch oft auf Deponien verbracht, weil sie normalerweise keine giftigen Stoffe enthalten und Magnesium wird auch als Dünger eingesetzt.

Wenn es gelingt, durch neue Methoden zur Magnesiumgewinnung aus Schrotten und magnesiumhaltigen Reststoffen die bisherigen Nachteile zu eliminieren, kann der Forderung nach energieeffizienten „Zero-Emission“ Recyclingverfahren nachgekommen werden. Die Prozessfenster sollen dabei im Hinblick auf eine später zu entwickelnde Pilotanlage noch beherrschbar sein.

In dieser Machbarkeitsstudie wurden die derzeit anfallenden Reststoffmengen ermittelt und die aktuellen Recyclingmethoden betrachtet. Der Fokus für künftige Recyclingverfahren lag in der Wiedergewinnung von metallischem Magnesium aus jenen Reststoffen, die heute noch nicht in den Materialkreislauf zurückgebracht werden.

Produktion und Einsatz von Magnesium

Die weltweite Magnesiumproduktion betrug im Jahr 2008 etwa 722.000 Tonnen und im Jahr 2009 etwa 615.000 Tonnen [1]. Der Rückgang von 2008 auf 2009 war auf die allgemeine Finanz- und Wirtschaftskrise zurückzuführen.

In Abbildung 1 sind die Anteile der Magnesium verbrauchenden Industriezweige dargestellt [2, 3, 4]. Wie daraus ersichtlich ist, findet mehr als die Hälfte des erzeugten Magnesiums seine Anwendung in Bereichen, die es dem normalen Mg-Recyclingprozess entziehen. Knapp 40 % werden als Legierungselement in der Aluminiumindustrie verwendet und direkt dort rezykliert und 15-20 % werden bei der Stahl- und Eisenentschwefelung, bei der Produktion von Gusseisen und bei sonstigen Prozessen verwendet.

Der Hauptteil des potentiell zu rezyklierenden Materials stammt aus der Gießereiindustrie (überwiegend Druckguss), die mit ca. 42 % bzw. 300.000 Tonnen im Jahr 2008 mittlerweile der größte Abnehmer für Magnesium ist.

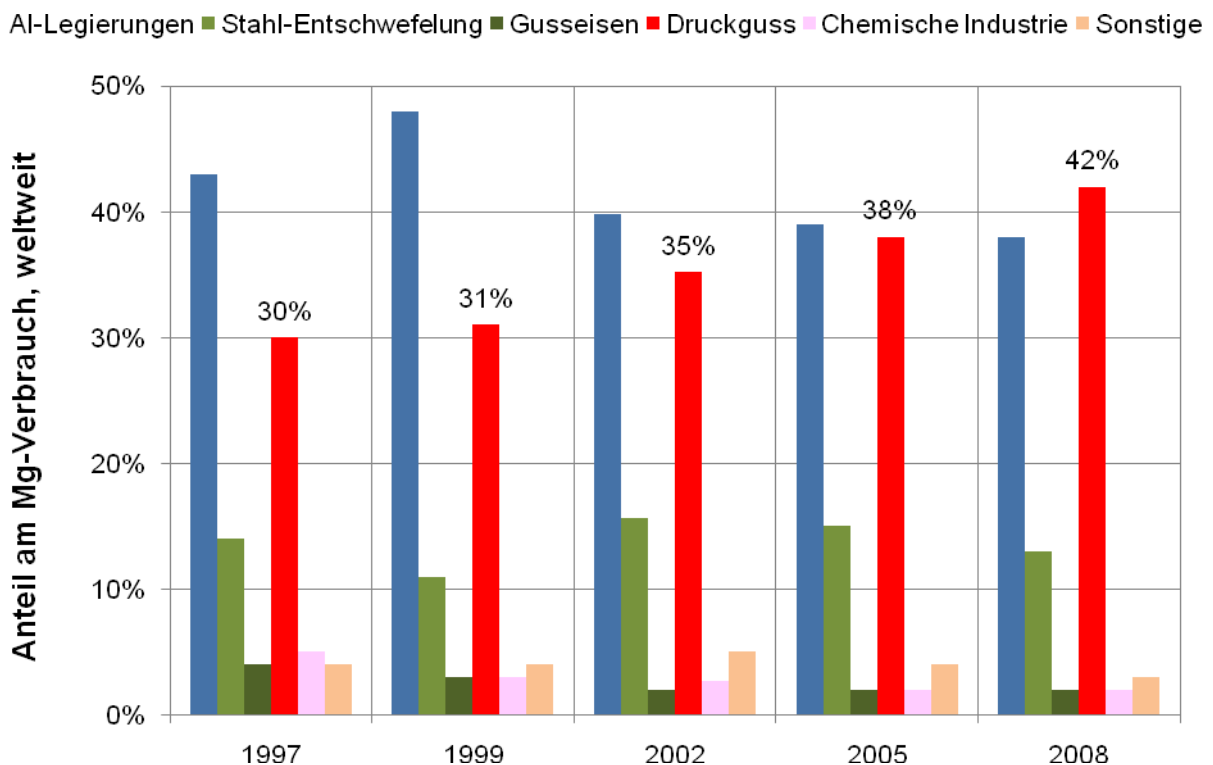


Abbildung 1: Einsatzgebiete des Magnesiums, gemessen am weltweiten Verbrauch

Magnesiumschrott und magnesiumhaltige Reststoffe

Für die Klassifizierung der Magnesium-Reststoffe sind unterschiedliche Einordnungstabellen in Gebrauch, die sich geringfügig in ihrer Zuordnung zu den verschiedenen Klassen unterscheiden. Die im Rahmen dieser Studie verwendete Klassifizierung ist in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1: Klassifizierung der Reststoffe [5, 6, 7, 8, 9]

Klasse	Art	Beispielhafte Quellen	Verunreinigung	maximaler Mg-Anteil
1a	Hochwertiger sauberer Schrott	Ausschussteile, Abgüsse	sehr gering, Oxide, kein Cu und Messing	>99 %
1b	Sauberer Schrott mit großer Oberfläche	dünnwandige Ausgüsse, übergeflossenes Material	sehr gering, Oxide, kein Cu und Messing	>95 %
2	Sauberer Schrott mit Stahl/Al Eingüssen, Ausschussteile	Ausschussteile PCS, ELV ohne Cu und Messing	Fe, Al, kein Cu und Messing	>95 %
3	Ausschussteile, grundiert, lackiert, mit/ohne Eingüsse aus Fe/Al	Ausschussteile Sonderfall: PCS, ELV	Fe, Al, Sonderbehandlung bei Cu und Messing	>95 %
4	Unsauberer Materialschrott, ölig, nass, schmierig	nicht aus Mg bestehende Krätze, Al-Legierungen, Cu-haltige Legierungen	Si, Al, Cu, Öl, Öl/Wasser-Emulsionen	>95 %
5a	Metall- und Feilspäne, Bearbeitungsabfälle, trocken, sauber	Drehen, Fräsen, Sägen, Strahlen, Gießläufe, Flitter		>95 %
5b	Metall- und Feilspäne, Bearbeitungsabfälle, ölig und/oder nass	Drehen, Fräsen, Sägen, Strahlen, Gießläufe, Flitter	Öl, Öl/Wasser-Emulsionen	>95 %
6a	Salzfreie Rückstände, trocken, Si-frei	Tiegelschlacke, Krätze, Schlamm aus Teilebearbeitung	Oxide, Nitride, Intermetallische Verbindungen	60-80 %
6b	Salzhaltige Rückstände, trocken, Si-frei	Salzschlacke, schwarze Krätze	Salze, Oxide, Nitride, Intermetallische Verbindungen	10-40 %

Reines Kreislaufmaterial, das ist Material der Klasse 1a und 1b, kann direkt eingeschmolzen werden, wenn es sich um kompakte Stücke handelt, die nicht oder nur geringfügig verunreinigt sind.

Betrachtet man den Stofffluss beim Magnesium Druckguss nach Ditze [10], so ist bei der Annahme von Durchschnittswerten mit einem Ausbringen von ca. 51 % (Gussteile) zu rechnen. 41 % der eingesetzten Legierung fallen als Kreislaufmaterial (Klasse 1) an und etwa 8 % des Einsatzes als Reststoffe der Klassen 4 und 6. Setzt man hier die europäischen bzw. die weltweiten Druckguss-Produktionsmengen an, so fallen in Europa jährlich etwa 22.000 Tonnen und weltweit ca. 42.000 Tonnen an Reststoffen an, die bislang nicht – oder nur in geringem Ausmaß – in den Materialkreislauf zurückgeführt werden. Aus Tabelle 1 ist auch ersichtlich, dass diese Reststoffe bzw. Schrotte der höheren Klassen einen sehr hohen Magnesiumanteil aufweisen. Unter Anbetracht des Energieinhaltes von Leichtmetalllegierungen ist das Recycling dieser Stoffe ein Gebot der Stunde.

Eine spezielle Bedeutung wird künftig aber auch der Verwertung von Schrott aus Konsumgütern, dem so genannten „Post-Consumer-Scrap“ (PCS) aus dem Bereich der Elektronik und aus dem Fahrzeugbereich zukommen.

Recyclingverfahren für Magnesium

Magnesium-Reststoffe werden heute im industriellen Maßstab primär durch Umschmelzen mit oder ohne Flussmittel recycelt. Beim flussmittelfreien Umschmelzen werden die Verunreinigungen durch Zugabe von Gasen entfernt. Dabei ist eine Schutzgasatmosphäre notwendig, um ein Oxidieren des Magnesiums zu unterbinden.

Beim Einsatz flussmittelfreier Umschmelzverfahren können Legierungselemente, welche mit den Flussmitteln Salze bilden würden, erhalten werden. Allerdings können nur hochwertige oder geringfügig verunreinigte Abfälle mit dieser Methode recycelt werden [11]. Dagegen ist es mit flussmittelbasierten Umschmelzmethoden möglich, alle schmelzbaren Abfälle zu recyceln, wobei es notwendig sein kann, diese vorher zu reinigen oder auf andere Art vorzubehandeln. Die Entfernung von Verunreinigungen und der Schutz der Schmelze vor Oxidation erfolgt hier durch die Zugabe von Reinigungs- und Abdecksalzen [12, 13]. Auch diese Methode besitzt einige Nachteile, so kann es etwa zur Freisetzung korrosiver Gase kommen [14].

Eine Route, die bislang weniger Beachtung fand, ist die Destillation von Metallen aus Reststoffen. Wegen ihres hohen Dampfdrucks können Magnesium und Zink durch Verdampfen und Kondensieren aus Stoffgemengen heraus destilliert werden [15]. Destillationsverfahren werden in Kombination mit Reduktionsprozessen bisher nur für die Erzeugung von Primärmagnesium verwendet. Zwei deutliche Vorteile zeichnen die Destillation aus:

- Es können alle Arten von Mg-haltigen Reststoffen recycelt werden
- Legierungselemente bleiben beim Destillieren erhalten

Die Möglichkeit, teure Legierungselemente zu erhalten, gewann gerade in der jüngeren Vergangenheit an Bedeutung, weil Elemente der seltenen Erden wie Yttrium, Cer oder Neodym einerseits Legierungsbestandteile hochwertiger Magnesiumwerkstoffe, aber weltweit knapp und sehr teuer sind. Die Destillation kann so zu einem wirtschaftlichen Prozess werden, auch wenn der technische und energetische Aufwand gegenüber den anderen Verfahren beim Destillieren relativ hoch ist.

Destillationsversuche am LKR haben gezeigt, dass auch stark verunreinigte Magnesiumabfälle destilliert und sogar aus dem festen Zustand verdampft (sublimiert) werden können und dass dabei sehr reines Magnesium entsteht. Der geringe Zinkanteil ist vernachlässigbar, wenn das gewonnene Material im Gießbereich verwendet werden soll, denn viele Gusslegierungen weisen einen deutlichen Zinkanteil auf.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht allerdings auch hervor, dass die Metallausbringung bei verunreinigten Stoffen deutlich sinkt. In Abbildung 2 ist die Magnesiumausbringung bei den Destillationsversuchen dargestellt.

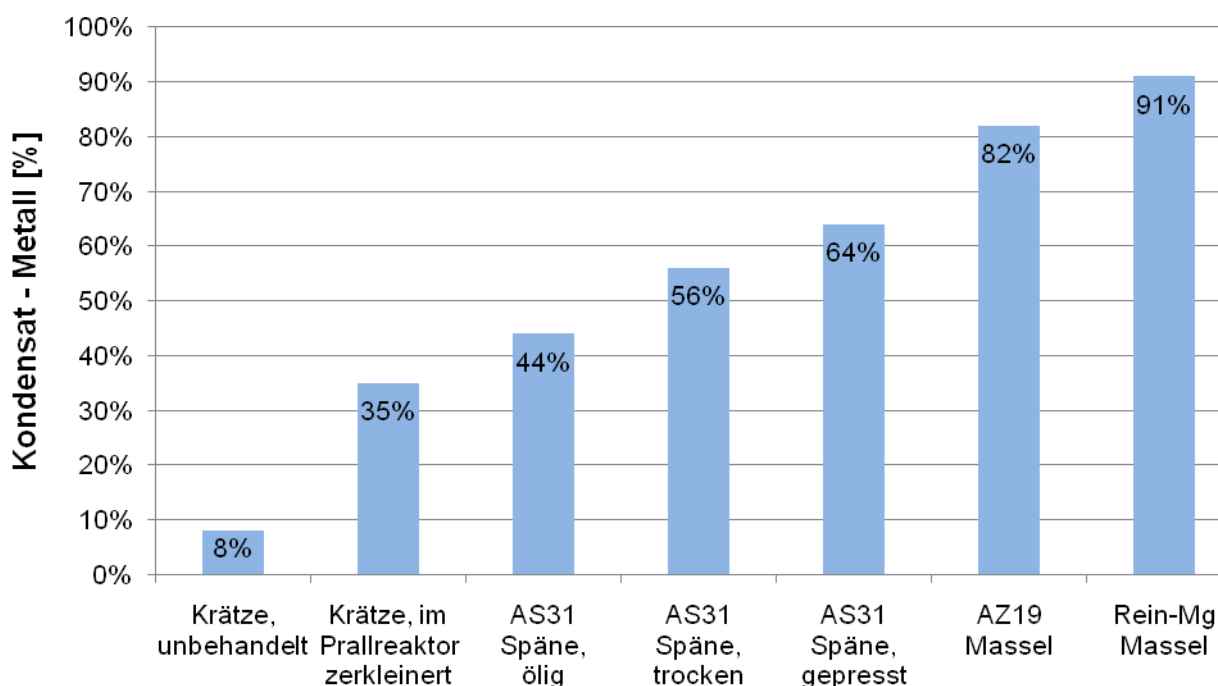


Abbildung 2: Magnesiumausbringung beim Destillieren verschiedener Fraktionen

Durch Vorbehandlung in einem Prallreaktor konnte aber die Ausbringung bei Krätze von 8% auf 35% erhöht werden. Zudem wurde auch klar, dass die Geometrie der Retorte und der Aufbau des Kondensators noch optimiert werden müssen. Wie die Analyse des ausgebrachten Metalls zeigte, bestand dieses aus fast reinem Magnesium. Lediglich bei der Destillation einer Legierung mit höherem Zinkanteil (AZ91) wurde auch im ausgebrachten Metall ein erhöhter Zinkgehalt festgestellt. Die Rückstände waren bei diesen Versuchen hauptsächlich pulverförmig und bestanden aus Oxiden, Kohlenstoff, Aluminium, Silizium, Mangan und unlöslichen Komponenten.

Energiebilanzen

Ein Vergleich der technischen Aufwände der verschiedenen Recyclingverfahren zeigt, dass das Destillations- und das Sublimationsverfahren, verglichen mit den herkömmlichen Recyclingmethoden einen hohen Aufwand erfordern. Für die Destillation ist zwar kaum eine Vorbehandlung der Abfälle notwendig, dem stehen aber die aufwändige Vakuumerzeugung, der Kondensator und die temperaturbeständige Abdichtung des Tiegels gegenüber. Hinzu kommt der Nachteil in der Energiebilanz gegenüber den Schmelzmethoden, wie dies in Abbildung 3 für ideale Prozessbedingungen und in Abbildung 4 für realistische Bedingungen dargestellt ist.

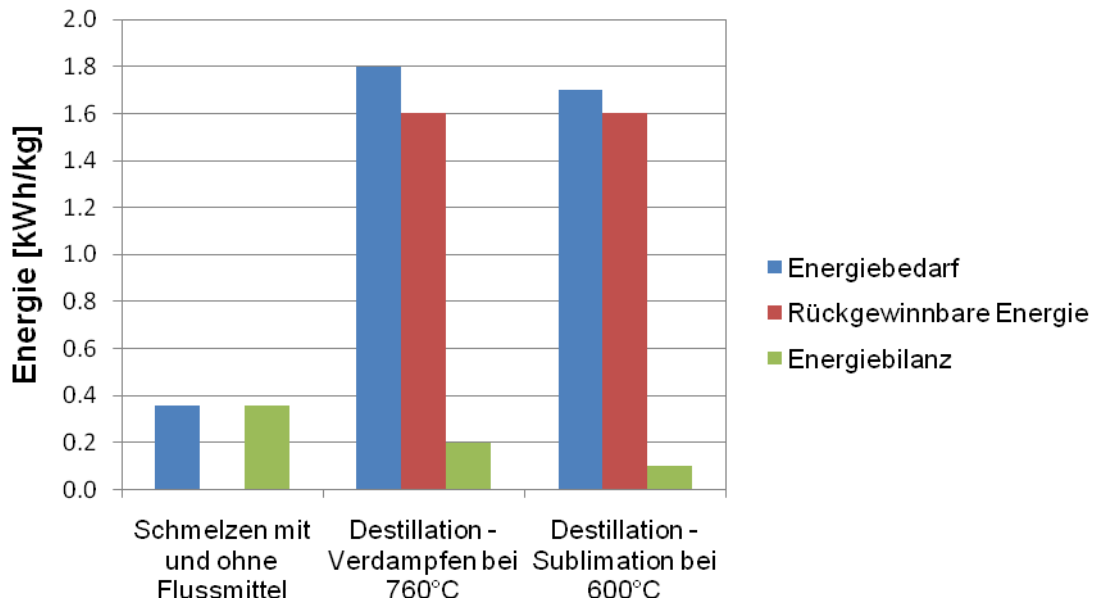


Abbildung 3: Energiebilanzen von Recyclingmethoden bei idealen Prozessbedingungen

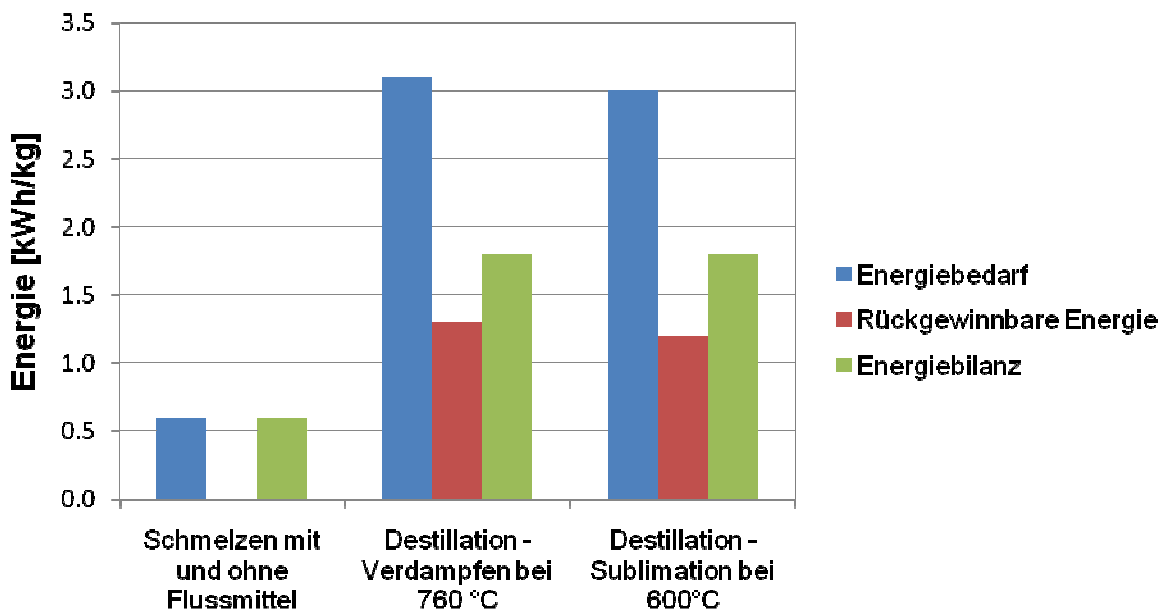


Abbildung 4: Energiebilanzen von Recyclingmethoden bei realistischen Prozessbedingungen

Diese Energiebilanzen weisen noch deutliche Unsicherheiten auf, weil zahlreiche Annahmen für ihre Berechnung getroffen werden mussten. Die Berechnungen der benötigten Energien der einzelnen Recyclingverfahren zeigen aber, dass die Rückgewinnung von Kondensationsenergie bei der Destillation von Reststoffen für eine wirtschaftliche Prozessführung unumgänglich ist.

Machbarkeit und Herausforderungen

Grundsätzlich hat sich gezeigt, dass es gut möglich ist, Magnesium durch Verdampfen und anschließendes Kondensieren zu rezyklieren. Die bisherigen Untersuchungen erfolgten allerdings nur im Labormaßstab. Zudem lag das Hauptaugenmerk der experimentellen Arbeiten darauf, die Anwendbarkeit des Destillationsverfahrens für Magnesium und Magnesiumabfälle nachzuweisen.

Für die Entwicklung eines ökologischen und ökonomischen Destillationsverfahrens zum Rezyklieren von magnesiumhaltigen Reststoffen ist es jedoch unbedingt erforderlich, noch offene Fragen zu klären. Die wichtigsten Themen bzw. Arbeitspakete eines Entwicklungsprojekts betreffen dabei:

- Anlagentechnik mit Wärmerückgewinnung (Stofffluss, Kondensator, Abdichtung etc.)
- Prozessparameter (Vakuum, Temperaturen)
- Einsatzmaterial (Art und Menge der zulässigen Verunreinigungen)

Anlagentechnik mit Wärmerückgewinnung

Es muss eine Destillationsanlage entwickelt werden, die im Wesentlichen aus einem „heißen“ Verdampfungsraum und einem „kalten“ Kondensator besteht. Der Stofffluss vom Verdampfer zum Kondensator spielt dabei eine wichtige Rolle. Das verdampfte Magnesium sollte sich möglichst nur am Kondensator absetzen. Ein Zurückfallen kondensierter Metallpartikel in den Verdampfungsraum würde den Energiebedarf erhöhen und die Metallausbringung verringern. Der Kondensator muss eine möglichst wirksame Rückgewinnung und Nutzung der Kondensationsenergie ermöglichen, weil das Destillationsverfahren sonst einen sehr hohen Energiebedarf erfordert. Es ist unbedingt notwendig, die Frage der Wärmerückgewinnung unter Einbindung entsprechender Experten experimentell zu prüfen und den optimalen Aufbau zu finden.

Prozessparameter, Vakuum

Für ein effizientes Recycling mittels Destillation oder Sublimation wäre ein kontinuierlicher Betrieb optimal. Allerdings hat sich im Laufe der Diskussionen mit dem Projektpartner Rauch gezeigt, dass es zu aufwändig und unwirtschaftlich ist, die Apparatur derart zu gestalten, dass ein kontinuierlicher Betrieb möglich ist. So müsste u.a. ein komplexes Schleusensystem installiert werden.

In den gegenwärtigen Betrachtungen wird deshalb ein (diskontinuierlicher) Batch-Prozess bevorzugt, bei dem das Ein- und Ausbringen des Materials möglichst schnell erfolgen soll. Dies kann so erfolgen, dass z.B. ein zweiter Tiegel mit vorgewärmtem Ausgangsmaterial bereit steht, wenn der erste Tiegel leer wird. Ebenso kann mit mehreren Kondensatoren gearbeitet werden, die bei der Kondensat-Entnahme schnell ausgetauscht werden können. Eine gute thermische Isolierung des verwendeten Tiegels und vor allem die Nutzung der Kondensationsenergie sollten den Energiebedarf möglichst niedrig halten. Die zugeführten Abfälle sollten vorgeheizt werden.

Vakuumerzeugung

Eine wichtige Voraussetzung für ein wirtschaftliches Recyclingverfahren ist eine effiziente Vakuumerzeugung. Nach der Optimierung der Prozessparameter kann die Wahl eines Vakuumsystems erfolgen, wobei erforderlicher Druck, Fördervolumen, Pumpenleistung und mögliche Bauarten für Vakuumpumpen diskutiert werden müssen. Eine entscheidende Rolle wird auch die Abdichtung der Anlage spielen. Hitzebeständige Dichtungen müssen die Anlage zuverlässig gegen Eindringen von Falschlucht schützen.

Einfluss von Verunreinigungen

Der große Vorteil von Destillation und Sublimation liegt darin, dass grundsätzlich alle Arten von magnesiumhaltigen Stoffen ohne Vorbehandlung rezykliert werden können. Die bisherigen Versuche am LKR haben jedoch gezeigt, dass die Metallausbringung bei manchen Abfällen relativ niedrig ist. Der Einfluss von Verunreinigungen auf den Energiebedarf und damit die Effizienz des Verfahrens muss abgeschätzt werden.

Bei zinkhaltigen Legierungen (z.B. AZ91) ist zudem ein geringer Anteil Zink im Kondensat enthalten, weil Zink einen höheren Dampfdruck besitzt als Magnesium. Wird das gewonnene Magnesium für Gusslegierungen verwendet, stellt das Zink kein Problem dar, da diese Legierungen zumindest etwa 1 % davon enthalten.

Ausblick

Die Anwendung von Magnesium wird nicht zuletzt durch den Preis des Leichtmetalls gefördert oder auch gebremst, siehe Abbildung 5 [16].

Durch die Preisentwicklung und den Wettbewerb mit Aluminium aber auch mit verschiedenen Kunststoffen (z.B. CFK) ist eine Entwicklung des Trends schwer abschätzbar. Es steht aber außer Frage, dass der Zwang zum Leichtbau im gesamten Umfeld der Mobilitätstechnologien für den verstärkten Einsatz von Magnesium spricht.



Abbildung 5: Preisentwicklung bei Magnesium

Jüngste Prognosen aus der Automobilindustrie deuten auf eine Steigerung des Magnesiumanteils von 7,5 kg (2006) auf 20 kg pro Fahrzeug im Jahr 2013 hin [17]. Das bedeutet, dass schon im Jahr 2013 der weltweite Mg-Druckgusseinsatz im Automobilbereich auf ca. 400.000 Tonnen ansteigt.

Außerhalb der Druckgussindustrie fallen Reststoffe in Form von PCS (Post Consumer Scrap) und ELV (End of Life Vehicles) an. Für Abbildung 6 wurden aus dem prognostizierten Schrottaufkommen für Deutschland [18] die Werte über die Bevölkerungsanzahl der Mitgliedsländer für die gesamte EU hochgerechnet. Der Bereich Elektronik umfasst u.a. Video- und Fotokameras, Laptops und Mobiltelefone, während Werkzeuggehäuse und Rennräder unter Sonstiges fallen. Auch diese Abbildung zeigt einen deutlichen Anstieg der Magnesiumreststoffe in den nächsten Jahren. Bedingt durch den komplexen Verbau von verschiedenen Materialien auf engstem Raum werden derzeit noch nicht alle Reststoffe verwertet.

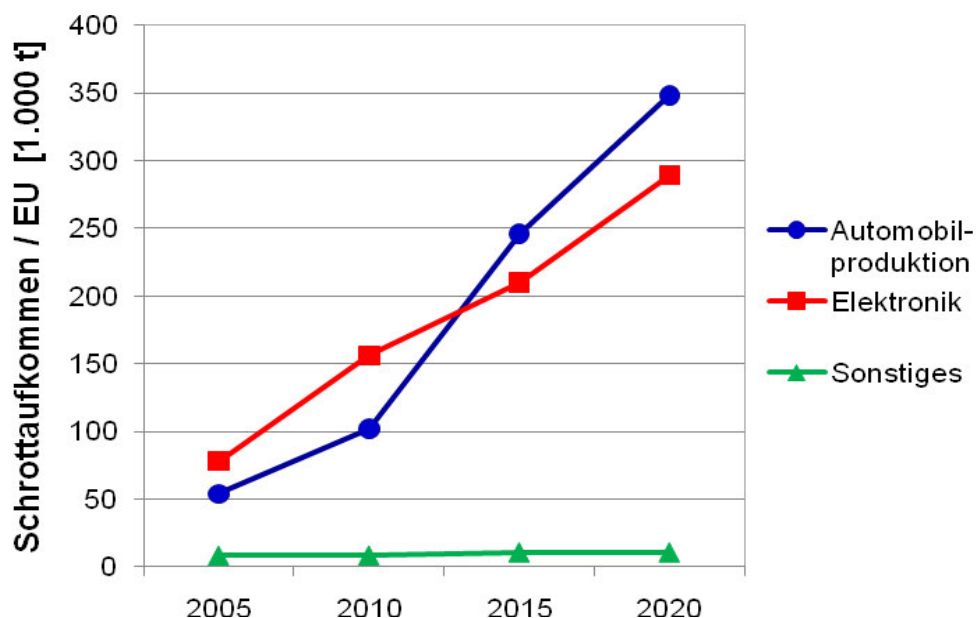


Abbildung 6: Prognostizierte Entwicklung des PCS/ELV-Mg-Schrotts innerhalb der EU

Die Entwicklungspotentiale für das Recycling von Magnesium-Reststoffen liegen also einerseits in der Automobilindustrie, die verstärkt auf den Einsatz von Magnesium setzt und beim Aufarbeiten von Konsumgütern der Elektronikbranche. Die Gewinnung von Wertstoffen wie z.B. Wasserstoff ist noch in einer frühen Entwicklungsphase.

Zusammenfassung

Zur Herstellung von einem Kilogramm Magnesium wird ein Energiebetrag von ca. 35 kWh benötigt. Im metallischen Magnesium steckt also eine große Energiemenge, die verloren geht, wenn es verbrennt oder auf Deponien langsam zu Mg-Oxid zerfällt. In allen Bereichen des Lebens, aber vor allem im Bereich der Mobilität, muss künftig sehr viel Energie eingespart werden, um Klimaziele zu erreichen und um neue Energieversorgungssysteme zu installieren.

Im Sinne eines nachhaltigen Wirtschaftens ist es dringend anzustreben, in den Produktionsketten, beim Weiterverarbeiten und nach dem Gebrauch der Magnesiumprodukte möglichst wenig vom metallischen Werkstoff zu verlieren. Gerade der Anstieg des Magnesiumverbrauchs in der Fahrzeugindustrie und in der Elektronikbranche zwingt auch hier zu effizienten Methoden des Metallrecyclings.

Die Machbarkeitsstudie vergleicht gängige Rückschmelzverfahren mit dem Konzept, das Leichtmetall durch Destillation aus Reststoffen der Magnesiumverarbeitung zu gewinnen. Die wesentlichen Vorteile der Destillation liegen darin, dass nahezu alle magnesiumhaltigen Pressstoffe eingesetzt werden können, auch wenn diese stark verunreinigt sind und dass wertvolle Legierungselemente wie seltene Erden erhalten bleiben und nicht verloren gehen.

Eine wesentliche Voraussetzung für einen energieeffizienten und damit wirtschaftlichen Recyclingprozess ist aber die Rückgewinnung der hohen Verdampfungsenergie, die für den ersten Schritt der Destillation erforderlich ist. Diese Rückgewinnung ist theoretisch möglich, aber in der Praxis nur durch eine spezielle Anlagentechnik möglich.

Diese Anlagentechnik steht derzeit noch nicht zur Verfügung, aber es bestehen Ideen und Ansätze dazu. Unter Einsatz vorhandener Expertisen wird Rückgewinnung und damit ein wirtschaftliches Destillationsverfahren möglich sein. Eine optimale technische Lösung für eine Destillationsanlage muss also entwickelt und experimentell überprüft werden.

Quellen

- [1] IMA, International Magnesium Association, 1000 N Rand Rd, Wauconda, IL 60084 USA [www.intlomag.org/files/yend2009.pdf, /yend2008r.pdf]
- [2] Ditze, A., Scharf, C., Magnesium Recycling – the amount of scrap is rising: What is to be done with it?, 14th Magnesium Automotive and User Seminar, 2006
- [3] Erhard, N., Fink, R., Tagungsband 14. Magnesium Automotive User Seminar, Aalen 2006
- [4] Statistik der Weltgussproduktion – 2008, Giesserei-Rundschau 57 (1), 2010
- [5] Ditze, A., Scharf, C., Magnesium Recycling – the amount of scrap is rising: What is to be done with it?, 14th Magnesium Automotive and User Seminar, S. 9-12, 2006
- [6] Ditze, A., Scharf, C., Recycling of Magnesium, Papierflieger Verlag, S. 11, 2008
- [7] Ditze, A., Scharf, C., Recycling of Magnesium, Papierflieger Verlag, S. 33, 2008
- [8] Fragner, W., Gruber, M., Macher, G., New ways of treating magnesium recycling by-products in a feasible manner, Magnesium Technology 2005, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2005
- [9] www.magnesium-elektron.com/data/downloads/260.pdf, 05.11.2010
- [10] Ditze, A., Scharf, C., Recycling of Magnesium, Papierflieger Verlag, S. 12, 2008
- [11] Ditze, A., Scharf, C., Recycling of Magnesium, Papierflieger Verlag, S. 91, 2008
- [12] Friedrich, H.E., Mordike, M.L., Magnesium Technology, Springer, S. 645-647, 2006
- [13] Friedrich, H.E., Mordike, M.L., Magnesium Technology, Springer, S. 637-643, 2006
- [14] Ditze, A., Scharf, C., Recycling of Magnesium, Papierflieger Verlag, S. 101-103, 2008
- [15] Kretz, R., Rettenbacher, G.: Distillation as a means of magnesium reclamation of contaminated metal mixtures, EMC European Metallurgical Conference 2009, Vol.4 p.1325-1337
- [16] http://www.rene-europe.eu/fileadmin/templates/rene/img/newsletter/IKB_RENE_Rohstoffreport_Juni_2010.pdf, 30.08.2010

- [17] Hördler, M., Gebauer-Teichmann, A., Fehlbier, M., Mg-Anwendungen und Trends bei Volkswagen Kassel, Magnesium Abnehmer-seminar, 14.09.-16.09.2010, Essen
- [18] Ditze, A., Scharf, C., Magnesium recycling – the amount of scrap is rising: What is to be done with it? 14th Magnesium Automotive and User Seminar, S. 8, 2006

IMPRESSUM

Verfasser

Montanuniversität Leoben,
Nichteisenmetallurgie
Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben
Tel.: +43(0)3842 402 5203
Fax: +43(0)3842 402 5202
E-Mail:
juergen.antrekowitsch@unileoben.ac.at
Web: www.nichteisenmetallurgie.at

Projekt- / Kooperationspartner

- Ing. RAUCH Fertigungstechnik GesmbH
- LKR Leichtmetallkompetenzzentrum
Ranshofen GmbH

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
E-Mail: office@klimafonds.gv.at
Web: www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Weder der Klima- und Energiefonds noch die Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sind für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH