

CITplus, das Magazin für die Mitglieder von ProcessNet, wird herausgegeben von GDCh, Dechema und VDI-GVC

Edelmetalle aus Aschen

Thermische Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände als Vorstufe zur Edelmetallrückgewinnung



Dr.-Ing. Gebhard Schetter,
Dipl.-Ing. Ruppmann
Verbrennungsanlagen
GmbH, Stuttgart



Dipl.-Ing. Henning Burk,
Dipl.-Ing. Ruppmann
Verbrennungsanlagen
GmbH, Stuttgart



Dipl.-Kfm. Lothar Leiderer,
RECOM Metallgesellschaft
mbH, Aschaffenburg



Betr.-Ing. Franz J. Seliger,
RECOM Metallgesellschaft
mbH, Aschaffenburg

Zur Edelmetallraffination anstehende Produktionsrückstände mit organischen Reststoffen bedürfen in der Regel zunächst einer thermischen Vorbehandlung in einer dafür geeigneten Veraschungsanlage. Derartige Anlagen unterliegen den Emissionsanforderungen der 17. BImSchV. Von der Firma Ruppmann Verbrennungsanlagen wurde 2007 bei der Firma RECOM Metallgesellschaft in Aschaffenburg eine neue Veraschungsanlage installiert und in Betrieb genommen. Die gewonnenen Aschen können direkt der Edelmetallrückgewinnung zugeführt werden. Dieser Beitrag diskutiert die Besonderheiten der Verbrennungsführung sowie der Auslegung der Rauchgasbehandlungsbaugruppen.



Die Behandlungsanlage wurde gemäß 4. BImSchV, als Anlage der Nr. 8.1. (Spalte 1a) zur Beseitigung fester, flüssiger oder in Behälter gefasster gasförmiger Abfälle durch thermische Verfahren genehmigt. Demnach unterliegt sie den Anforderungen der 17. BImSchV, wobei aufgrund des Umstandes, dass bei allen Einsatzstoffen die Summe aller halogenorganischer Inhaltsstoffe, angegeben als Chlorgehalt, weniger als 1 Gewichts-% beträgt, die Nachverbrennungstemperatur von mindestens 850°C über zwei Sekunden einzuhalten ist.

Aufgrund des bei einem stündlichen Durchsatz des Behandlungsgutes von 2 x 30 kg/h geringen Auslegungsrauchgasvolumenstromes von 2.200 Nm³/h, wurde vor dem Hintergrund der Verhältnismäßigkeit und unter Anwendung von §19, Abs. 1 der 17. BImSchV auf Sekundärmaßnahmen zur Rauchgasentstickung verzichtet, zumal die eingesetzte Anlagentechnik dem Stand der Technik für derartige Kleinanlagen entspricht.

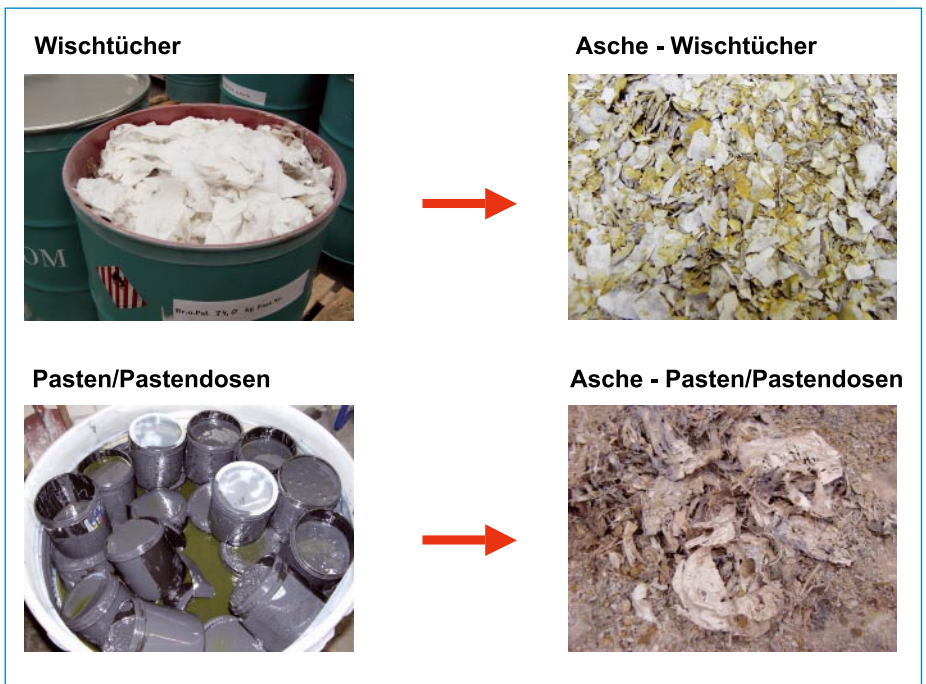


Abb. 1: Die thermisch zu behandelnden Einsatzstoffe sowie die resultierenden Ascheprodukte.

Ofensystem für den Batch-Betrieb

In Scheideanstalten zur Edelmetallrückgewinnung ist dem Produkt „Asche“ und damit den wiederverwertbaren Edelmetallen besondere Bedeutung zuzumessen. Vor diesem Hintergrund muss eine eindeutige Zuordnung zwischen Einsatzstoff und Ascheprodukt gewährleistet sein. Daher kommen meist nur Ofensysteme zur Anwendung, in denen die zu behandelnden Rückstände in einem Behältnis (Schale oder Wanne) aufgegeben und die verbleibende edelmetallreiche Asche wieder entnommen wird. Das Ofensystem ist demnach für den Batch-Betrieb zu konzipieren. Im vorliegenden Fall kam ein als Doppelbeschickungs-ofen konzipiertes Mehrkammerofensystem zum Einsatz.

Es ist mit zwei Frontbeschickungsöffnungen ausgerüstet, über die das Behandlungsgut an der Frontseite aufgegeben wird. Zu diesem Zweck öffnet sich der Ofenschieber kurzzeitig vollautomatisch. Die befüllte Wanne oder das lose Produkt wird manuell eingeschoben, auf einer indirekt beheizten Herdplatte abgelegt und nach Verschließen des Ofenraumes mit Unterstützung des Hauptbrenners verbrannt. Nach Abschluss des Veraschungsprozesses wird die Asche manuell entnommen.

Die thermische Behandlung des Einsatzgutes (Veraschung) erfolgt unter intensivem Wärmeaustausch mit den Feuerraumwänden und dosierter Verbrennungsluftzugabe über Primärluftdüsen, die in den Feuerraumwänden integriert sind. Das im Feuerraum entstehende Rauchgas gelangt in die Nachbrennkammer. In Abhängigkeit des Verbrennungsablaufes werden die sich einstellenden Nachverbrennungstemperaturen und CO-Ausbrandkonzentrationen über die



Abb. 2: Doppelbeschickungs-ofen, geeignet für den Batch-Betrieb

Luftüberschusszahl beeinflusst und nach Bedarf durch Stützfeuerung unterstützt.

Der Ofenaufbau erfolgt in traditioneller Ofenbauweise in mehreren Schichten, die auf die jeweiligen Temperaturbedingungen abgestimmt sind. Die Qualitäten des Schichtaufbaus reichen von Feuerfestmaterial an der rauchgasberührten Innenseite, Isoliersteinen und -gießmassen bis hin zu Isolier- und Dämmmatten. Die verbrennungstechnisch erforderlichen Turbulenz-zonen sind entsprechend den Verbrennungsanforderungen gestaltet bzw. modelliert.

Bausteine der Rauchgasbehandlung

Das aus dem Doppelofen austretende Rauchgas wird zunächst in einem doppelkanalig ausgeführten Wärmetauscherturm abgekühlt. Die dabei frei werdende Wärmemenge

wird über Wärmetauscherbündel einem geschlossenen Wasser-Glykolkreis zugeführt und von dort über einen Rückkühler an die Umgebung abgegeben. Die gekühlten Rauchgase werden nach dem Wärmetauscherturm

Gekrätz: Materialien für Edelmetall-Recycling

Unter Gekrätz werden Rückstände aus Metallschmelzen verstanden, die mit reichlichen Mengen nutzbarer Metalloxide versetzt sind. Dazu gehören beispielsweise

- Leiterplatten, ICs und Steckverbindungen
- schadstoffbeladene Katalysatoren,
- Galvanikreste, Filter, Harze,
- Dentalrückstände, Zahngold, Filterbeutel,
- Gold-, Silber-, Platinrückstände aus der Schmuckindustrie.

Inhaltsstoff	Einheit	17. Bundes-Immissions-schutz-Verordnung (17. BImSchV) vom 14.8.2003		Emissionsmessungen (TÜV Süd)		
		Tages-mittelwert	Halbstunden-mittelwert	1 28.10.2008	2 29.10.2008	3 30.10.2008
Sauerstoffgehalt (O ₂)	Vol %			14,7	14,2	14,3
Kohlendioxid (CO ₂)	Vol %			3,9	4,3	4,5
Kohlenmonoxid (CO)	mg / Nm ³	50	100	9	8	7
Gesamtkohlenstoff (C _{ges})	mg / Nm ³	10	20	1	1	2
Stickstoffoxide (NO _x), als NO ₂	mg / Nm ³	200	400	92	129	117
Schwefeloxide (SO _x), als SO ₂	mg / Nm ³	50	200	3,9	1,5	7,4
Chlorverbindungen, als HCl	mg / Nm ³	10	60	3,4	3,6	4,6
Fluorverbindungen, als HF	mg / Nm ³	1	4	< 0,3	< 0,5	< 0,3
Gesamtstaub	mg / Nm ³	10	30	< 0,3	< 0,2	< 0,2
Quecksilber (Hg) ¹⁾	mg / Nm ³	0,03	0,05	< 0,0014	< 0,0017	< 0,0015
Cadmium (Cd)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Thallium (Tl)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Summe Cd/Tl ^{1) 2)}	mg / Nm ³		0,05	< 0,0017	< 0,0018	< 0,0016
Antimon (Sb)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Arsen (As)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Blei (Pb)	mg / Nm ³			0,0017	< 0,0009	0,0038
Chrom (Cr)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Cobalt (Co)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Kupfer (Cu)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Mangan (Mn)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Nickel (Ni)	mg / Nm ³			< 0,0008	0,0009	< 0,0008
Vanadium (Va)	mg / Nm ³			< 0,0008	< 0,0009	< 0,0008
Zinn (Zn)	mg / Nm ³			< 0,0009	0,0009	0,0014
Summe Schwermetalle ^{1) 2)}	mg / Nm ³		0,5	< 0,009	< 0,009	< 0,012
Benzo(a)pyren (BAP)	mg / Nm ³			< 0,0004	< 0,0011	< 0,001
Summe As, Cd, Co, Cr, BAP ^{1) 2)}	mg / Nm ³		0,05	< 0,0038	< 0,0047	< 0,0041
Dioxine und Furane (PCDD/F) ^{1) 3)}	ng-TEQ / Nm ³		0,1	0,0504	0,0151	< 0,0019

Hinweise: Alle Messwerte sind gemäß 17. BImSchV auf 11 % O₂, tr. normiert
¹⁾ Messung inkl. Nachweisgrenze
²⁾ Mittelwert über Probenahmezeit
³⁾ Mittelwert über Probenahmezeit, gemäß NATO / CCMS

Tabelle 1: Abnahmemessungen

in einen gemeinsamen Rauchgaskanal zusammengeführt und der Rauchgasreinigung zugeleitet. Zur Regelung des individuellen Ofenunterdrucks bei unterschiedlichen Feuerleistungen beider Ofenteilsysteme sind zusätzliche Rauchgasregelklappen vor der Rauchgaszusammenfügung installiert.

Eine besondere Bedeutung kommt der Rauchgasabkühlung vor allem vor dem Hintergrund der Dioxinminderung zu, da in diesem Temperaturbereich unter Sauerstoffüberschussbedingungen die PCDD/F-Bildung nach der de novo Synthese erfolgen kann. Aus umfangreichen Untersuchungen an Abfallverbrennungsanlagen ist bekannt, dass sich im Verlauf der Abkühlung zunächst PCDF-Kongenerne bilden bevor PCDD-Kongenerne entstehen. Eine schnelle Rauchgasabkühlung kann diese Rückbil-

dungseffekte wesentlich behindern, weshalb der Wärmetauscherturm derart konstruiert ist, dass die Rauchgasabkühlung bei einer Verweilzeit von etwa 0,5 s erfolgt.

Für die Rauchgasreinigung stehen grundsätzlich mehrere Verfahrensbausteine zur Verfügung. Als besonders geeignet erweist sich für Kleinverbrennungsanlagen das vielfach eingesetzte und erprobte Adsorptionsverfahren nach dem Flugstromprinzip. Dabei werden Additive in den Gasstrom eingedüst, die ihrerseits organische Schadstoffe sowie nicht-organische Verbindungen, wie SO_x, HCl, HF und Schwermetalle adsorbieren. Um die Durchmischung der Additive mit dem Rauchgas und damit die Effektivität der Schadstoffabscheidung zu steigern, kommt ein Multizyklonreaktor, bestehend aus mehreren Zyklonen, zur Anwendung.

Abfallgruppen bei RECOM

Die RECOM Metallgesellschaft behandelt thermisch unterschiedliche Stoffe, die in die nachstehenden Abfallgruppen aufgelistet sind:

- Verpackungen, die Rückstände gefährlicher Stoffe enthalten oder durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind (AVV: 150110),
- Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung, die durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind (AVV: 150202),
- Verpackung aus Kunststoff (AVV: 150102),
- Aufsaug- und Filtermaterialien, Wischtücher und Schutzkleidung mit Ausnahme derjenigen, die unter AVV 150202 fallen (AVV 150203).

Die zu behandelnden Rückstände untergliedern sich im Wesentlichen in Wischtücher, Pastenreste und -schlämme, die in der Automobil- und Elektronikindustrie eingesetzt werden, bzw. aus Behältnissen, die mit diesen Pastenresten versehen sind. Das Heizwertband erstreckt sich von etwa 15 MJ/kg (Wischtücher aus Papier ohne Lösungsmittelanteil) bis ca. 45 MJ/kg (Wischtücher getränkt mit Lösemittel).

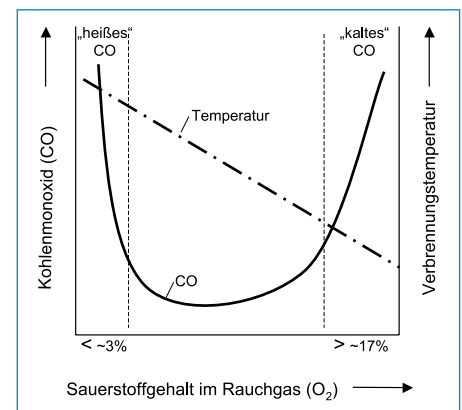


Abb. 3: Einfluss der Luftüberschusszahl (Sauerstoffgehalt) auf die Veranschlagung

Schließlich durchströmt das mit den Additiven durchmischte Rauchgas einen Gewebefilter. Dort werden die festen Inhaltsstoffe, Stäube und die mit Schadstoffen beladenen Additive, abgeschieden und einer Verwertung unter Tage zugeführt.

Prozesssteuerung

Die Prozesssteuerungsstrategie ist auf folgende Zielsetzungen ausgerichtet:

- Sicherheitsvorrichtungen zum Schutz des Betriebspersonals,
- Prozesssteuerung zur Einhaltung der genehmigungsrechtlichen Auflagen, insbesondere der Emissionsgrenzwerte,
- Sicherheitseinrichtungen zum Schutz der technischen Bausteine.

Diese steuerungstechnischen Bausteine setzen sich ihrerseits aus Haupt- und Nebenregelkreisen zusammen, die in einer speicherprogrammierbaren Steuerung realisiert sind. Aufgrund der positiven Erfahrungen in mehreren Kleinverbrennungsanlagen ist die Sauerstoffmessung zur Sekundärluftregelung im gekühlten Rauchgasstrom nach dem Wärmetauscherturm installiert. Der geringe messtechnische Zeitverzug (~0,5 sec.), der infolge der Rauchgasströmung durch den Wärmetauscher auftritt, wird durch die geringe Verschmutzungsneigung der Messsonde kompensiert. Hinzu kommt, dass die Standzeit durch die Platzierung der Messsonde in einem Temperaturbereich von etwa 160 °C wesentlich erhöht wird.

Bedingt durch den Einsatz eines Doppelfofens und eines doppelkanaligen Wärmetauscherturms bietet sich zur sicheren Rauchgasabführung eine Vordruckregelung an, die auf die Saugzugdrehzahl wirkt. Gleichzeitig wird der Ofenunterdruck im jeweiligen Ofenteilsystem über die Regelklappen nach dem Wärmetauscherturm gesteuert.

Zur Unterstützung des Betreibers bei Betriebsstörungen wird der Prozess visualisiert. Die Prozessvisualisierung ist hierbei auf die Produktbearbeitung sowie die Bedürfnisse des Betreibers angepasst.

Inbetriebnahme und Abnahmemessungen

Nach rund viermonatiger Bauzeit mit anschließender zweiwöchiger Inbetriebnahme hat die Anlage am 8. August 2007 den kommerziellen Betrieb aufgenommen und läuft, bei einer mittleren wöchentlichen Betriebsdauer von 80 Stunden, seitdem störungsfrei. Sie wird im Rahmen der festgelegten Wartungs- und Servicestrategie einer halbjährlichen Wartung unterzogen, die bei Bedarf durch Fernwartungsunterstützung unter Nutzung der Modemverbindung des Visualisierungsrechners ergänzt wird.

Auf Veranlassung von RECOM wurden in der Zeit vom 28. bis 30. Oktober 2008 die Abnahme-Emissionsmessungen durch den TÜV Süd durchgeführt. Die ermittelten Reingasemissionskonzentrationen sind in Tabelle 1 den Vorgaben der 17. BImSchV gegenübergestellt. In der Summe lässt sich festhalten, dass alle Grenzwertvorgaben auch ohne kostenintensive Sekundärmaßnahmen zur Rauchgasentstickung mit erheblichem Sicherheitsabstand eingehalten wurden. Die installierte Veraschungsanlage liefert somit einen wesentlichen Beitrag zum Umweltschutz

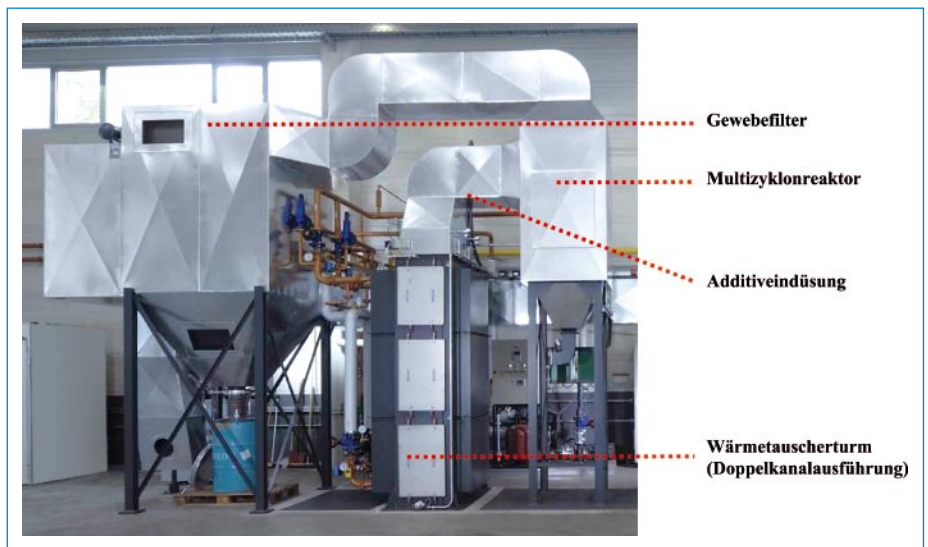


Abb. 4: Bausteine der Rauchgasbehandlung

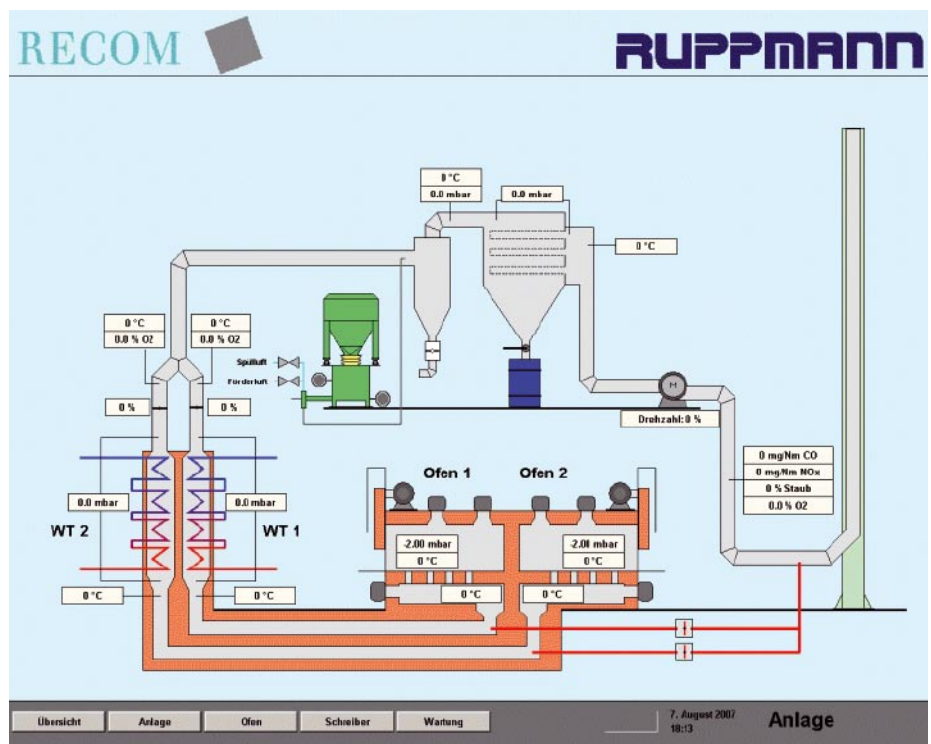


Abb. 5: Prozessvisualisierung

Zusammenfassung

Mit der bei der RECOM Metallgesellschaft in Aschaffenburg installierten Veraschungsanlage wird ein wichtiger Beitrag zur wirtschaftlichen und umweltgerechten thermischen Aufbereitung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände geleistet. Die gewonnenen Aschen können direkt der Edelmetallrückgewinnung zugeführt werden. Das seit mehreren Dekaden für derartige Anwendungsfälle erprobte und unter neuesten Aspekten der Verbrennungstechnik konzipierte Ofensystem mit nach geschalteter Rauchgasbehandlung erfüllt in besonderem Maße die Vorgaben des Emissionsschutzes. So wurde im Rahmen der Abnahmemessun-

gen nachgewiesen, dass die Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV nicht nur eingehalten, sondern erheblich, meist um mehr als eine Zehnerpotenz unterschritten werden. Damit steht ein gleichermaßen ausgereiftes und zukunftsträchtiges System zur thermischen Behandlung edelmetallhaltiger Produktionsrückstände zur Verfügung.

Kontakt

Dr. Gebhard Schetter
 Dipl.-Ing. Ruppmann
 Verbrennungsanlagen GmbH, Stuttgart
 Tel.: 0711/7156013
 Fax: 0711/7222722
 info@ruppmann.de
 www.ruppmann.de