

Carsid SA, Belgien – Prozesskontrolle mittels ProcessLab

Bestimmung von Cyanid in Prozesswässern der Stahlindustrie



Kurzporträt der Carsid SA

Die belgische Carsid SA ist mit ihren 1200 Mitarbeitern und einer Jahresproduktion von 2.1 Millionen Tonnen Stahl einer der grössten Stahlproduzenten Belgiens. Die Carsid SA gehört zur internationalen Duferco-Novolipetsk-Gruppe und hat ihren Firmensitz in Marcinelle, einem Stadtteil von Charleroi (ca. 60 km südlich der Belgischen Hauptstadt Brüssel). Am dortigen Standort wird in einem Hochofen Rohstahl in Form von Brammen¹ hergestellt, der dann in den belgischen Werken La Louvière und Clabecq der Duferco-Gruppe und anderen Werken der Novolipetsk Steel weiterverarbeitet beziehungsweise veredelt wird.



Die Carsid SA in Marcinelle ist einer der grössten Stahlproduzenten Belgiens.

Die Ausgangsmaterialien der Roheisenherstellung

Ausgangsprodukte für die industrielle Stahlherstellung mittels Hochofen sind Eisenerz, Kohle und Zuschlagstoffe (Hilfsstoffe).

Das verwendete Eisenerz besteht grösstenteils aus Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3) und Siderit (FeCO_3), enthält also Eisen (Fe^{2+} und Fe^{3+}) in Form von Eisenoxiden und Eisencarbonat. Als Reduktionsmittel dient Koks, den Carsid in der werkseigenen Kokerei durch Pyrolyse von Kohle herstellt. Eisenerze enthalten im Hochofen nicht schmelzbare, nicht eisenhaltige Begleitminerale (Gangart, taubes Gestein) wie beispielsweise Kalkstein (CaCO_3) oder Feldspat unterschiedlicher Zusammensetzung: $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4)(\text{Al}, \text{B}, \text{Si})_4\text{O}_8$. Durch Beimischung von Zuschlagstoffen kann ein Grossteil dieser Mineralien im Hochofen in eine schmelzbare Form überführt werden, die als dünnflüssige, praktisch eisenfreie Calcium-Aluminium-Silikat-Schlacke auf dem Roheisen aufschwimmt. Ist die Gangart «sauer» (also Al_2O_3 - und SiO_2 -haltig) so wird Kalkstein oder Calciumoxid als basischer Zuschlagstoff beigemischt. Eine «basische» (CaCO_3 -haltige) Gangart erfordert saure Zuschlagstoffe wie Feldspat.

Vor seiner Verwendung im Hochofen muss das Eisenerz durch Sintern in eine gasdurchlässige, reduktionsfähige Form, den so genannten Möller, gebracht werden. Vor dem Sintern werden die Zuschlagstoffe beigemischt, die dann mit dem Eisenerz «verbacken».

¹ Bramme: Rechteckiger, länglicher und relativ dünner Stahlblock aus einer Brammenstrangiessanlage. Als Halbzeug kann er z.B. durch Walzen weiterverarbeitet werden.

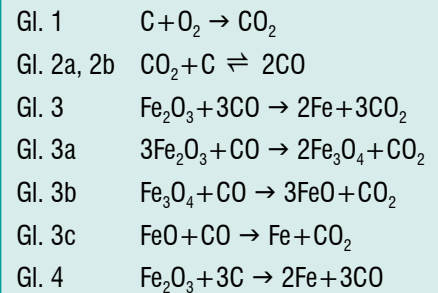
Die Herstellung von Roheisen

Der bis zu 40 Meter hohe Hochofen wird von oben abwechselnd mit Schichten aus Koks und Möller beschickt (begichtet). Im unteren Teil, der Schmelzzone des Hochofens, wird 900...1300 °C heiße Luft aus den Winderhitzern eingeblasen². Dabei reagiert Koks mit Sauerstoff aus der Luft stark exotherm zu Kohlendioxid CO₂ (Gl. 1) wodurch Temperaturen bis 1900 °C erreicht werden. CO₂ reagiert sofort zu Kohlenmonoxid CO weiter (Gl. 2a, Hinreaktion). Das Boudouard-Gleichgewicht (Gl. 2a und 2b, Hin- und Rückreaktion) liegt bei hohen Temperaturen fast vollständig rechts und bei tieferen Temperaturen fast vollständig links. Das heiße CO steigt in die Schicht mit gesinterem Eisenerz auf und reduziert es zu Eisen und CO₂ (Gleichung 3 bestehend aus 3a, 3b und 3c). Das CO₂ steigt in die nächste Koksschicht, wird dort erneut zu CO reduziert (Gl. 2a), das erneut Eisenoxid reduzieren kann. Dieser Prozess wiederholt sich mehrmals. Nach oben hin nimmt die Temperatur im Hochofen ab; ein Teil des CO reagiert dabei wieder zu CO₂ und Kohlenstoff (Gl. 2b). Dieser fein verteilte Kohlenstoff vermag Eisen direkt zu reduzieren (Gl. 4) und löst sich teilweise darin. Das flüssige Roheisen wird am Boden des Hochofens (sog. Gestell) gesammelt. Auf dem Roheisen schwimmt die Schlacke, welche es vor Oxidation durch die eingeblasene Luft schützt. Die heiße Roheisenschmelze kann durch den Roheisenstich zur Weiterverarbeitung entnommen werden. Das Hochofenprozessgas (Gichtgas) verlässt den Hochofen am oberen Ende.



Flüssiges Roheisen fließt aus dem Roheisenstich.

Reaktionsgleichungen zur Herstellung von Roheisen:



Der Hochofen von Carsid in Marcinelle. Quelle: I.T.S.

Die Konvertierung von Roheisen zu Stahl

Roheisen ist auf Grund seines Kohlenstoffgehalts von ca. 3...5% sowie anderen Verunreinigungen spröde, es enthält Silizium, Mangan, Phosphor, Schwefel usw. aus Gangart oder Zuschlagstoffen. Vor dem Walzen muss es zu Stahl (Kohlenstoffgehalt <2.0%) weiterverarbeitet werden. Im Konverter wird flüssiges Roheisen und Eisenschrott unter Zusatz von Kalkstein als Schlackenbildner durch Einblasen von Sauerstoff «aufgefrischt». Der Gehalt an Kohlenstoff, Silizium, Phosphor und Schwefel wird dadurch erniedrigt. Legierte Stähle können durch Zugabe von Stahlveredlern erhalten werden. In einer Brammenstrangiessanlage wird der Stahl zu einem Strang gegossen und sogleich in Brammen zerteilt, die als Halbzeug dienen.

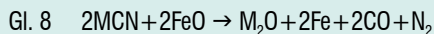
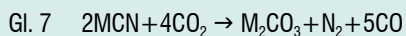
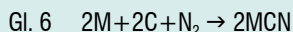
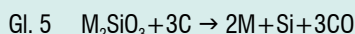
Die Entstehung von Cyaniden

Im Hochofen entstehen auch geringe Mengen an Cyaniden. Alkalimetalle (hauptsächlich Natrium und Kalium) spielen dabei eine wichtige Rolle [1...4]. Die im Koks und den sauren Zuschlagstoffen (Silikaten wie z.B. Feldspat) enthaltenen Oxide, Carbonate, Silikate der Alkalimetalle werden im Gestell des Hochofens bei Temperaturen von weit über 1300 °C reduziert (Gl. 5) und verdampft. Natrium- und



Eine rotglühende Bramme verlässt die Brammenstrangiessanlage.

² Die Winderhitzer dienen der Wärmerückführung; es handelt sich um Regeneratoren, in denen das Gichtgas zur Erhitzung der eingeblasene Luft verwendet wird.

Reaktionsgleichungen zur Cyanidbildung und zum Cyanidzerfall (M=K, Na):

Kaliumdampf reagieren mit Stickstoff aus der eingeblasenen Luft sowie Kohlenstoff aus dem Koks zu Natriumcyanid und Kaliumcyanid (Gl. 6). Im Gestell liegen Natrium- und Kaliumcyanide gasförmig vor (Siedepunkt (NaCN) = 1530 °C; Siedepunkt (KCN) = 1625 °C) und steigen mit der eingeblasenen Heissluft auf. Dabei gelangen sie in kältere Zonen (T < 1000 °C), kondensieren und können durch Reaktion mit Kohlendioxid unter Carbonatbildung zerfallen³ (Gl. 7). Ein Teil des Alkalicyanids reduziert Eisenoxid unter Bildung von Alkalioxid (Gl. 8). Ein weiterer Teil des Alkalicyanids verlässt den Hochofen mit dem Gichtgas.

Entfernung von Cyanid aus Gichtgas

Gichtgas besteht aus 40...60% Stickstoff, 20...30% Kohlenmonoxid, 20...25% Kohlendioxid, 2...4% Wasserstoff, Staub aus mitgerissenen Partikeln der Beschickung sowie kleinen Mengen anderer im Hochofen gebildeter Verbindungen wie Alkalicyaniden. Es kann zur Energiegewinnung verwendet und/oder durch den Winderhitzer geleitet werden. Nach der Abtrennung von Gichtstaub wäscht Carsid das Gichtgas mit Wasser aus dem Fluss Sambre⁴. Nach der Gichtgasreinigung enthält das Waschwasser gelöstes Cyanid und Schwermetallcyanokomplexe (z.B. von Eisen). Das Waschwasser kann mehrmals zur Reinigung von Gichtgas eingesetzt werden.

Gelöstes (freies) Cyanid ist ausserordentlich giftig: Es wird leicht vom Körper aufgenommen und blockiert dort die Zellatmung, indem es irreversibel an den Eisen(III)-enthaltenden Cofaktor der Cytochrom-c-Oxidase bindet. Cyanid ist auch ein starkes Fischgift. Die Massnahmen zum Umweltschutz haben bei Carsid einen hohen Stellenwert. Prozesswasser (dazu gehört auch Waschwasser) wird nur in den Fluss zurück geleitet, wenn es die Vorschriften erfüllt, das heisst unter anderem, wenn es den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert von 2 mg/L freiem Cyanid nicht überschreitet. Andernfalls wird das freie Cyanid zuerst (durch Oxidationsverfahren oder der Zugabe von Formaldehyd) in eine unschädliche Form umgewandelt, bevor es dann gefahrlos eingeleitet werden kann.

Aufgabenstellung an die Analytik von Metrohm

Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass Prozesswasser, das wieder in die Sambre eingeleitet werden soll, bezüglich Cyanid-Konzentration überwacht werden muss. Im Zuge der kontinuierlichen Prozessverbesserung und auch um noch schneller auf Prozessveränderungen reagieren zu können, sollte eine neue Analysenmethode eingesetzt werden, die die benötigten Messwerte noch schneller als zuvor ermittelt. Daraus ergab sich die Forderung nach einer Messung direkt vor Ort im Prozess, ohne die Probe zum analytischen Labor zu transportieren und dann dort messen zu lassen. Gleichzeitig sollte die Methode aber auch robust sein und den gestiegenen Anforderungen zur Messung geringer Konzentrationen gerecht werden. Ausserdem sollte die ermittelte Cyanid-Konzentration direkt an die Leitwarte weitergemeldet werden, um von dort aus gegebenenfalls geeignete Massnahmen einleiten zu können.

Die bisher angewendete colorimetrische Bestimmungsmethode konnte nur von qualifiziertem Laborpersonal im chemischen Labor durchgeführt werden und wurde den neuen Vorgaben nicht mehr gerecht.

Das Analysensystem von Metrohm im Überblick

Beim eingesetzten ProcessLab-System handelt es sich um ein modular aufgebautes Analysensystem, das massgeschneidert für die jeweils gewünschte Applikation zusammengestellt wird. Es ist somit optimal auf die Anforderungen abgestimmt und erlaubt einfach und schnell Messungen direkt am Standort des zu überwachenden Prozesses. Das ProcessLab-System arbeitet voll automatisiert; auf Laborpersonal kann verzichtet werden. ProcessLab besteht aus einem Analysenmodul mit den entsprechend integrierten Komponenten sowie einem TFT-Bildschirm zur Steuerung des Gesamtsystems.

³ Das Carbonat sinkt im Hochofen in wärmere Zonen ab und kann zusammen mit dem Stickstoff aus der eingeblasenen Luft sowie Kohlenstoff aus dem Koks erneut Cyanid und Kohlendioxid bilden.

⁴ Wasser dient auch zur Kühlung des Hochofens.

Mit Hilfe des in ProcessLab integrierten Input/Output-Controllers lassen sich die gemessenen Analysenwerte leicht und komfortabel an die Leitwarte übermitteln. Die gemessenen Cyanid-Konzentrationen werden als Analogsignal 4...20 mA an die Leitwarte übermittelt. Auf Basis dieser Messwerte werden in der Leitwarte alle weiteren Prozessschritte vollautomatisch eingeleitet und gesteuert.

Methodenbeschreibung

Die Bestimmung des Cyanidgehalts in Prozesswasser mit ProcessLab basiert auf der Standardadditionsmethode unter Verwendung einer ionenselektiven Cyanid-Elektrode (Cyanid-ISE). ProcessLab legt im Titriergefäß automatisch eine definierte Menge Wasserprobe vor und entnimmt davon ein Aliquot in eine Probenschleife. Die restliche Probe wird abgelassen und das Titriergefäß gereinigt. Die abgemessene Probe wird aus der Probenschleife in das gespülte Titriergefäß zurücktransferiert und mit TISAB-Lösung (NaOH, 0.1 mol/L) als Hilfsreagenz versetzt. Der Gehalt der vorgelegten Wasserprobe an Cyanid wird mit Hilfe der Standardadditionsmethode durch Zugabe von Cyanid-Standardlösung berechnet.

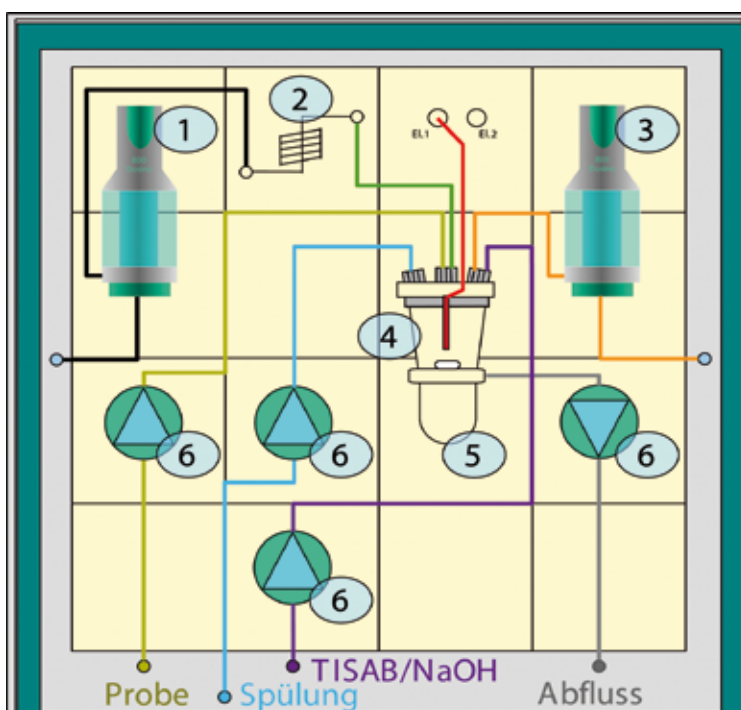
Mit dem hier vorgestellten ProcessLab lässt sich der Cyanidgehalt über den ganzen in den Prozesswässern auftretenden Konzentrationsbereich bestimmen: vom stark kontaminierten, unbehandelten Rohabwasser bis hin zum aufbereiteten Abwasser, das wieder in den Fluss eingeleitet wird.

Die in aufbereiteten Prozesswässern enthaltenen Cyanidmengen sind normalerweise so gering, dass sie unterhalb der Nachweisgrenze der ionenselektiven Cyanid-Elektrode liegen. Um eine Messlösung zu erhalten, deren Cyanidgehalt im nutzbaren linearen Bereich der ionenselektiven Cyanid-Elektrode liegt, wird die ursprüngliche Wasserprobe durch Zugabe einer bekannten Menge an Cyanid-Standardlösung versetzt (Schritt 1). Die Messlösung enthält somit Cyanidionen unbekannter, sehr geringer Konzentration aus der Wasserprobe sowie eine genau bekannte Menge an Cyanidionen aus der Standardlösung, welche nach der Bestimmung vom Messresultat wieder subtrahiert werden muss. Die Cyanidkonzentration der Messlösung wird mit Hilfe der Standardadditionsmethode durch Zugabe weiterer Cyanid-Standardlösungen ermittelt (Schritt 2).

Gesteuert von *tiamo*[™], der Geräte- und Steuersoftware von ProcessLab, laufen alle Arbeitsschritte vollständig automatisiert ab. Dabei geht es um das Abmessen der richtigen Probenmenge, das Zudosieren der Cyanid-Standards und Hilfsreagenzien, das Ermitteln der Cyanid-Konzentration mittels direktpotentiometrischer Bestimmung mit einer Cyanid-ISE, das Leeren und Reinigen des Titriergefäßes am Ende jeder Messung sowie weitere Schritte zur Vorbereitung des Systems auf die nächste Messung.



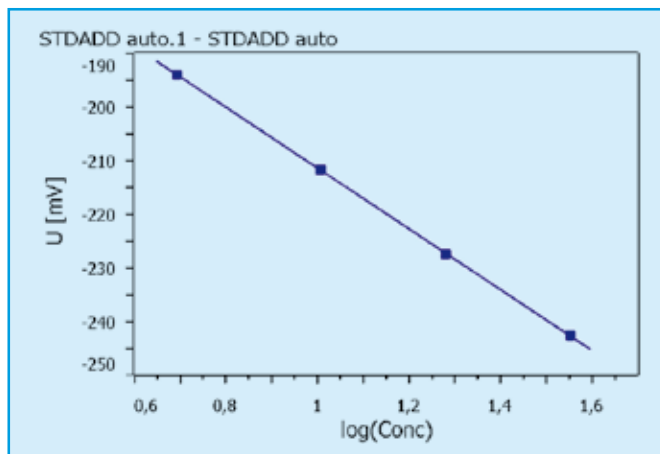
Frau Lecut betreut das ProcessLab System. Links im Bild erkennt man das Analysenmodul mit Komponenten zur Cyanid-Messung, rechts im Bild die Bedieneinheit.



Die Komponenten des ProcessLab-Systems:

- 1: Dosino zur Probenabmessung
- 2: Probenschleife
- 3: Dosino für die Zugabe der Standardlösung
- 4: Titriergefäß mit ISE
- 5: Magnetrührer
- 6: Peristaltikpumpen

Im Folgenden ist exemplarisch eine Standardadditionskurve sowie die daraus resultierende Konzentrationsbestimmung dargestellt.



Messresultate der Standardadditionen als Grafik.

Results report				
STDADD auto				
Slope	-56,6 mV			
E (0)	154,8 mV			
F (-1)	14,5 ppm			
Variance	0,008			
	dV [mL]	U [mV]	dU [mV]	t [s]
Sample		-194,0		97
Increment 1	0,312	-211,7	-17,7	165
Increment 2	0,552	-227,4	-15,7	253
Increment 3	1,077	-242,6	-15,2	416
Results				
slope	-57 mV			
Conc CN	14,5 mg/L			

Messwerte und Resultat des Standardadditionsverfahrens.

Durch Zugabe von Standardlösung wurde in Schritt 1 der Cyanidgehalt der Wasserprobe um 15,0 mg/L CN⁻ erhöht. Die Gehaltsbestimmung dieser Messlösung mit der Standardadditionsmethode ergibt einen Wert von 14,5 mg/L CN⁻. Für den Cyanidgehalt der Wasserprobe wird somit rechnerisch ein Zahlenwert von -0,5 mg/L erhalten, was auf die Messunsicherheit zurückzuführen ist. Damit ist klar, dass der Gehalt der Wasserprobe unter dem gesetzlich geforderten Grenzwert liegt und somit wieder in den Fluss eingeleitet werden darf.

Fazit

Das eingesetzte ProcessLab-System erfüllt alle gestellten Anforderungen: schnelle und einfache Analytik vor Ort, richtige und reproduzierbare Messung auch kleiner Cyanid-Konzentrationen sowie die automatische Weiterleitung der Messergebnisse an die Leitwarte zur weiterführenden Prozesssteuerung. Die Carsid SA schätzt ausserordentlich, dass ProcessLab die Analysen vollautomatisch durchführt und somit auf geschultes Laborpersonal für die Routineanalysen verzichtet werden kann.

Informationen zum Autor:

Wir danken Frau Lecut (analytisches Labor Carsid), recht herzlich für die freundliche Unterstützung bei der Verfassung des Artikels für die Metrohm Information.

Literaturverzeichnis zur Bildung und zum Zerfall von Cyaniden

- [1] I. Olexiy, *Metallurgische Grundlagen zur Optimierung von Hochofenschlacken mit Bezug auf die Alkalikapazität*, Dissertation (2002). Fakultät für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- [2] A.T. Brysch, *Laser-Emissionsspektrometrie für die Partikelanalyse von Prozessgasen bei der Roheisenerzeugung*, Dissertation (2004). Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen.
- [3] T. Mansfeld, A. Hädicke, *Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz, Band 16: Mobilität und Mobilisierbarkeit von eisenkomplexierten Cyaniden*, Broschüre (2003), Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen.
- [4] A.A. EL-Geassy, K.A. Shehata, M. Nasr and S.S. Fakhoury, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 26 (1986) 865–874.