

DIPLOMARBEIT

Thema:

Technische Eignung und wirtschaftliche Betrachtung der Aufarbeitung komplexer Sekundärrohstoffe



Ersteller:

Stefan Steinlechner

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch

Leoben, November 09

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit wurde im Jahr 2009 in Zusammenarbeit mit der Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Besonderer Dank gilt dem Leiter der Nichteisenmetallurgie, Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Zugleich danke ich meinem Betreuer Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch für die Übertragung und Betreuung dieser Diplomarbeit. Weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen an der Nichteisenmetallurgie, welche durch Anregungen, Hilfestellungen und angeregte Diskussionen einen wesentlichen Beitrag zu dieser Diplomarbeit leisteten.

Schließlich möchte ich diese Zeilen nutzen, um meiner Familie für die Ermöglichung und Unterstützung meines Studiums zu danken.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Datum

Stefan Steinlechner

Technische Eignung und wirtschaftliche Betrachtung der Aufarbeitung komplexer Sekundärrohstoffe

Sowohl in der Stahl- als auch in der Nichteisenmetallurgie fällt heute eine Vielzahl komplexer Reststoffe an, die nur in ungenügender Art und Weise einem Recycling zugeführt werden. Diese Materialien sind durch die enthaltenen Wertmetalle Zink, Blei und Eisen sowie zum Teil Kupfer gekennzeichnet. Weiters zeigt sich eine komplizierte Morphologie sowie eine feine Verteilung der Teilchen. Die niedrigen Aufarbeitungsquoten sind häufig auf die schlechte Qualität des erzeugten Produktes und die im Recyclingprozess erneut anfallenden hohen Rückstandsmengen zurückzuführen. Zumeist wird hierbei nur ein einziges Wertmetall rückgewonnen und die übrigen vernachlässigt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es eine Auswahl von vier dieser Sekundärrohstoffe zu charakterisieren. Dabei ist das Augenmerk im Besonderen auf das Schmelz- und Reduktionsverhalten sowie dem Phasenaufbau zu richten. Zu den hierbei anzuwendende Methoden zählen neben der chemischen Analytik die Mikrosonde, das Rasterelektronenmikroskop, die Röntgendiffraktometrie sowie Untersuchungen im Hochtemperatur-Schmelzmikroskop. Die zu untersuchenden Materialien sind:

- Filterstaub aus der Kupfersekundärindustrie
- Stahlwerksstäube aus dem Elektrolichtbogenofen
- Schlacken aus dem Wälzprozess
- Neutrallaugungsrückstände aus der Zinkmetallurgie

Basierend auf einer ausführlichen Literaturrecherche, der erfolgten Charakterisierung sowie thermodynamischen Berechnungen ist ein Modell für ein Reduktionsverfahren zu erarbeiten, welches die Grundlage zur Erstellung von Sankey-Diagrammen für die jeweiligen Massen- und Energieströme bildet. Als Prozess soll ein induktiv beheiztes Eisenbad gewählt werden, da sich hierbei die Möglichkeit ergibt, nicht nur Zink im Abgas, sondern auch Eisen und dessen Legierungselemente im Schmelzbad rückzugewinnen.

Mit Hilfe von Daten aus der Literatur, Informationen von Referenzanlagen und im engen Kontakt mit Industrieanlagen bauenden Unternehmen, ist eine wirtschaftliche Betrachtung der angestrebten Verarbeitungsrouten durchzuführen.

Die Ergebnisse der Arbeit sind für die einzelnen Reststoffe entsprechend gegenüberzustellen sowie damit eine Entscheidungsgrundlage für die Weiterentwicklung des untersuchten Prozesses zu bilden und eine Auswahl der geeigneten Materialien für ein wirtschaftliches Recycling zu ermöglichen.

Leoben, im Jänner 2009

Kurzfassung

Aufgrund der immer strenger werdenden Umweltauflagen sowie der Forderung nach immer größeren Recyclingraten und um dem Gedanken des nachhaltigen Wirtschaftens gerecht zu werden, wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl von Recyclingverfahren entwickelt. In vielen dieser wird nur eine der enthaltenen Wertkomponente rückgewonnen, weshalb die Wirtschaftlichkeit oft stark von dem jeweiligen Metall- sowie dem Energiepreis abhängig ist. Zusätzlich wird häufig aufgrund schlechter Produktqualität, verursacht durch unerwünschte Begleitelemente, der Gewinn vermindert.

Auf dieser Erkenntnis basierend wird in der Arbeit ein Prozess betrachtet, in dem es möglich ist, neben der Wertkomponente Zink, auch andere Metalle zu recyceln. Ein weiterer wichtiger Punkt stellt die Qualität des Hauptproduktes Zinkoxid dar. Das ausgewählte Verfahren ist ein induktiv beheiztes Metallbad, auf dem pyrometallurgisch zinkhaltige Sekundärrohstoffe aus verschiedensten Bereichen der Eisen- als auch der Nichteisenmetallurgie aufgearbeitet werden. Untersucht wurden Stäube aus der Kupfersekundärindustrie, Elektrolichtbogenofenstäube aus der Massenstahlerzeugung, Neutrallaugungsrückstände sowie die Wälzschlacke. Dies stellt eine interessante Auswahl der möglichen Sekundärmaterialien aus der metallherstellenden Industrie dar. Sie umfasst nicht nur verschiedene Industriezweige, sondern auch die Bereiche Pyro- und Hydrometallurgie. Im speziellen Fall der Wälzschlacke wird ein Material betrachtet, welches bereits einen Aufarbeitungsschritt durchlaufen hat.

Zur Beurteilung der Reststoffe erfolgte als primärer Schritt eine detaillierte Charakterisierung. Diese gibt Auskunft über den morphologischen Aufbau, die Schmelzbarkeit, die Reduzierbarkeit sowie eventuell notwendige Zuschlagstoffe.

Basierend auf dieser Charakterisierung, thermodynamischen Berechnungen und chemischen Analysen wurde eine Massen- und Energiebilanz für eine Behandlung am Metallbad erstellt. Weiters erfolgte die Darstellung des Energiebedarfs für das Erwärmen der Einsatzstoffe, das Decken der Verluste sowie das Aufrechterhalten der Reaktionsbedingungen. Darauf aufbauend wurde eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt. Basis dafür bildeten bereits bekannte Projekte, Informationen von im Industriebau tätigen Unternehmen sowie Angaben aus einschlägiger Literatur.

Grundsätzlich zeigt sich das Konzept als wirtschaftlich, wenn durch sinnvolle Prozessführung sowohl die Anzahl der rückgewonnenen Metalle als auch die Qualität der Produkte hoch ist, ohne den Energie- und Investitionsaufwand drastisch zu erhöhen. Im Besonderen sind es die hoch zinkhaltigen Stahlwerksstäube sowie die Stäube aus der Kupfersekundärmetallurgie, welche auf Basis der vorliegenden Arbeit großes Potenzial erwarten lassen.

Abstract

The number of recycling processes for the treatment of secondary raw materials increased during the last decades due to upcoming environmental legislations as well as the need for high recycling rates which come along with the request for sustainable production. In most of them only one valuable metal is recovered. This causes that the economic of the process is highly depended on the price for the metal and the energy price. Furthermore in most cases a low quality product caused by impurities is obtained which lowers the benefit.

In awareness of the just mentioned facts, this master thesis considers a process wherein more than one metal can be recycled. Another important aspect is the quality of the main product zinc oxide. The investigated method is a treatment on an inductively heated metal bath, in this case an iron bath, which is the base for the pyrometallurgical treatment of zinc containing raw materials. Such typical complex wastes arise from the ferrous- as well as the nonferrous-metallurgy, for instance dusts from copper secondary industry, electric arc furnace dusts from carbon steel production, neutral leaching residues from zinc industry and the waelzslag. This gives an interesting assortment of available residues from metal producing industries. These secondary raw materials came on the one hand from different industries and on the other hand from pyro- as well as hydrometallurgical processes. In the special case of the waelzslag, a material which passed already a recycling step is the matter of investigation.

As a first step it was necessary to perform intensive investigations in the characterization of the secondary raw material, which shows the morphologic phases, the melt ability, the reduction behaviour and the needed additives.

Based on the characterization, thermodynamic calculations and the chemical analysis a mass- and an energy-balance for the treatment on an inductive heated metal bath were created. Furthermore a description for the energy consumption is given, which includes the covering of the losses, the warm-up of the feedstock as well as the energy for the chemical reactions. Based on the mass balance as well as the energy balance a view on the economy of the described process was carried out. This was based on information from process development companies, currently carried out projects just as finished ones and literature surveys.

As a matter of principle the treatment seems to be economical in case of a suggestive process control, the recycling of more than one metal and a high quality product without increasing the energy demand and investment costs. Especially the high zinc bearing electric arc furnace dusts from carbon steel production and the dusts from copper secondary industry are showing a high potential concerning an economical recycling.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	ZINKHALTIGE SEKUNDÄRROHSTOFFE	3
2.1	Auswahl der Reststoffe.....	4
2.2	Entstehung der Sekundärrohstoffe	5
2.2.1	Stahlwerksstaub (SWS).....	6
2.2.2	Wälzschlacke (WS)	7
2.2.3	Neutrallaugungs-Rückstand (NLR).....	9
2.2.4	Stäube aus der Kupfersekundärindustrie (CUS).....	11
2.3	Mengenmäßiger Anfall der sekundären Rohstoffe in Europa (EU27).....	13
2.4	Derzeitige Aufarbeitungsmethoden.....	16
2.4.1	Stahlwerksstaub (SWS).....	16
2.4.2	Wälzschlacke (WS)	20
2.4.3	Neutrallaugungsrückstand (NLR).....	21
2.4.4	Stäube aus der Kupfersekundärindustrie (CUS).....	23
3.	CHARAKTERISIERUNG DER SEKUNDÄRROHSTOFFE	25
3.1	Analysen	25
3.2	Erhitzungsmikroskop-Versuche	26
3.3	Differenzialthermoanalyse mit simultaner Thermo-Gravimetrie.....	29
3.4	Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde.....	31
3.5	Pulver-Röntgendiffraktometrie	32
3.6	Charakterisierung des Stahlwerkstaubes (SWS)	33
3.7	Charakterisierung der Wälzschlacke (WS)	38
3.8	Charakterisierung des Neutrallaugungsrückstandes (NLR)	42
3.9	Charakterisierung des Staubes aus der Kupfersekundärindustrie (CUS).....	48
4.	PROZESSBESCHREIBUNG	54
5.	MASSEN- UND ENERGIEBILANZ	56
6.	MARKT UND ANWENDUNGSBEREICHE VON ZINKOXID.....	64
6.1	Anwendungsgebiete von Zinkoxid	64

6.2	Erzeugung von Zinkoxid	65
6.3	Zinkoxidhandel	66
6.4	Potenzial für zukünftige Anwendungen	67
7.	WIRTSCHAFTLICHKEIT	68
8.	ZUSAMMENFASSUNG	82
9.	LITERATURVERZEICHNIS	85
10.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	88
11.	TABELLENVERZEICHNIS	91

Abkürzungen

WS	Wälzschlacke
SWS	Stahlwerksstaub
NLR	Neutrallaugungsrückstand
CUS	Kupferstaub
EMI	Erhitzungsmikroskop
HK	Holzkohle
EAF	Electric-Arc-Furnace (Elektrolichtbogenofen)
KRS	Kayser Recycling System
ZEK	Zink-Eisen-Konzentrat
LD	Linz-Donawitz
ELBO	Elektrolichtbogenofen
IS-Ofen	Imperial Smelting
PVC	Polyvinylchlorid
TBRC	Top Blown Rotary Furnace
REM	Raster Elektronen Mikroskop
EDX	Energiedispersives Röntgenspektrum
WDX	Wellenlängendispersives Röntgenspektrum
NV	Nachverbrennung

1. Einleitung

Viele Industriezweige sind heute aufgrund fehlender oder unzureichend wirtschaftlicher Aufbereitungsverfahren gezwungen, metallhaltige Reststoffe (Sekundärrohstoffe) zu deponieren. Durch die immer strenger werdenden Umweltauflagen und die steigenden Kosten für diese Sonderdeponierung sowie die fehlende Kapazität für eine innerbetriebliche Lagerung, erlangen Aufbereitungsverfahren einen immer höheren Stellenwert. Ein möglicher Sekundärrohstoff ist beispielsweise unter anderem der Stahlwerksstaub, welcher zumeist erhebliche Mengen an Zink und Eisen enthält. Gegenwärtig sind die Stäube aus der Stahlindustrie ein wesentlicher Kostenfaktor, unabhängig ob sie deponiert oder aufgearbeitet werden. Da die Stäube Schwermetalle sowie Halogenverbindungen enthalten, die teilweise wiederum eluierbar sind, gelten sie als gefährlicher Abfall und verursachen somit erhebliche Schwierigkeiten in der Entsorgung. Neben der Stahlindustrie trifft diese Problematik auch verstärkt die Nichteisenindustrie, in der eine Vielzahl von Reststoffen anfällt, welche noch wesentliche Anteile an wieder gewinnbaren Metallen, wie Zink, Eisen, Kupfer, Blei u. a. enthalten. Die Aufarbeitung dieser Stoffe ist häufig noch eine vergleichsweise junge wissenschaftliche Disziplin und wird großteils erst seit einigen Jahren forciert. Antrieb dafür sind zum einen die steigenden Preise für Metalle in den letzten Jahren, zum anderen der immer größer werdende Metallbedarf und damit die Nachfrage nach den Rohstoffen. Dabei ist auch die Entwicklung des asiatischen Raumes wichtig, in dem der Metallbedarf noch beträchtlich steigen wird und somit durch die Größe und den voraussichtlichen Bedarf immer mehr an Einfluss am Markt gewinnt.

Betrachtet man diese wertmetallhaltigen Reststoffe, so ist zu erkennen, dass die Filterstäube, Schlacken, Schlämme und Krätzen aus den unterschiedlichsten Industriezweigen, trotz weit über der Abbauwürdigkeit liegenden Zink-, Blei- und anderen Wertmetallgehalten, nur teilweise recycelt werden. Obwohl bereits eine Vielzahl von Prozessen zur Aufbereitung erforscht wurde, ist seit langem beispielsweise das Wälzverfahren für die Aufarbeitung hoch zinkhaltiger Stahlwerksstäube „Stand der Technik“. Ein Nachteil dieser Technologie liegt in der Verunreinigung des erzeugten Zinkkonzentrates mit Halogenen. Diese gelangen durch den Einsatz kontaminierter Schrotte in den jeweiligen metallurgischen Prozessen. Dieses Problem der Verunreinigungen tritt gleichermaßen bei den anderen untersuchten Reststoffen auf. So zeigen Stäube aus der Kupferindustrie ebenfalls beträchtliche Mengen an Halogenen. Betrachtet man die Wälzschlacken, so sind die Gehalte an Halogenen verglichen mit den anderen Sekundärmaterialien geringer. Ursache dafür ist der bereits durchlaufene Wälzrohrprozess, in dem ein Großteil der störenden Verbindungen schon verflüchtigt wurde.

Daraus ergibt sich auch ein wesentliches Ziel der in Entwicklung befindlichen Recyclingverfahren, die Gewinnung eines möglichst reinen Produktes, ohne Verunreinigungen (Halogenverbindungen und Schwermetallen), die den Gewinn sowie die Marktfähigkeit deutlich

schmälern. Um einen entsprechenden Prozess wirtschaftlich betreiben zu können, müssen nicht nur qualitativ hochwertige Produkte erzeugt, sondern auch möglichst wenig Emissionen verursacht werden. Weitere Zielsetzungen und Anforderungen sind ein niedriger Energieverbrauch, geringe Investitionskosten und laufende Aufwendungen, geringe Rückstandsmengen und die Rückgewinnung einer Vielzahl enthaltener Metalle.

Im Laufe der Optimierung bzw. Entwicklung von Verfahren zur Aufarbeitung zeigt sich rasch, wie komplex der Aufbau und die Eigenschaften der Rohstoffe sind und das aus heutiger Sicht nicht nur eine innovative Prozessidee erforderlich ist, sondern auch, resultierend aus den Anforderungen an das Verfahren, die genaue Charakterisierung der Sekundärrohstoffe einen grundlegenden Schritt darstellt.

In dieser Diplomarbeit werden vier Sekundärrohstoffe aus unterschiedlichen Bereichen der Metallurgie betrachtet. Es handelt sich dabei um Neutrallaugungsrückstände, Wälzschlacken, Stäube aus der Kupferindustrie und Stahlwerksstäube. Da die Reststoffe aus pyro- sowie hydrometallurgischen Verfahren entstammen, die Entstehung der Sekundärrohstoffe von Fall zu Fall unterschiedlich ist und im Verlauf der Bildung viele Einflussfaktoren mitspielen, handelt es sich um komplexe Materialien, deren Aufbau und Phasen großteils noch nicht bestimmt sind. Grund für die Auswahl der Materialien war die Gemeinsamkeit der Halogenproblematik und die ähnlich vorliegende saure Charakteristik der Schlackenbestandteile, ausgenommen der basischen Wälzschlacke. Ein weiterer gemeinsamer Punkt ist die Prozessführung, die für die Aufarbeitung möglich ist, und der Aspekt, dass es sich weitgehend um die gleichen rückzugewinnenden Wertmetalle handelt. Um die Materialien bewerten zu können, ist ein wesentlicher Bestandteil die Bestimmung der Morphologie und der damit verbundenen Eigenschaften, wie Aufschmelzverhalten und die Verflüchtigung etwaiger Verbindungen.

Thema der vorliegenden Diplomarbeit ist es deshalb, ausgesuchte Reststoffe einer Charakterisierung zu unterziehen und auf deren Basis eine Beurteilung durchzuführen. Weiters wird aufbauend auf den Ergebnissen der Charakterisierung eine Massen- und Energiebilanz für einen Reduktionsprozess mittels Metallbad erarbeitet und eine wirtschaftliche Beurteilung der Eignung der Sekundärmaterialien als Einsatz für den Prozess erfolgen.

2. Zinkhaltige Sekundärrohstoffe

Zinkhaltige Reststoffe stammen aus allen Bereichen der Metallurgie. In Tab. 2-1 ist eine mögliche Einteilung in Rückstands- und Rücklaufmaterialien dargestellt. Wesentliche Faktoren für die Einteilung sind die Gehalte an Wertkomponenten und die Anwesenheit von Störelementen.

Tab. 2-1: Zinkhaltige Reststoffe unterteilt in Rückstandsmaterialien und Rücklaufmaterialien [1]

<u>Rücklaufmaterialien</u>	<u>Rückstandsmaterialien</u>
<u>Produktionszwischenprodukte:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Neutrallaugungsrückstände - Flugstäube aus <ul style="list-style-type: none"> - Primär- und Sekundär-Kupferhütten - Bleihütten - Elektroöfen - Lösungen aus Prozesskreisläufen - Krätze - Schlacken aus Kupfer- und Bleihütten 	<ul style="list-style-type: none"> - Eisenfällungsprodukte aus der Zinkmetallurgie - Laugerückstände aus der Drucklaugung von Zinkkonzentrat - Stäube und Schlämme aus der Eisenmetallurgie - Wälzschlacken - Zinkhaltige Abwässer - Zinkaschen aus der Feuer- verzinkung - Krätze - Zinkhaltige Hüttenschlacken aus der Kupfer- und Bleiindustrie
<u>Zinkverarbeitungsschrotte:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Neu-Druckgusschrotte - Zinkaschen - Hartzink - Kugelmühlenstaub 	
<u>Verbraucherschrotte:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Alt-Druckgusschrotte - Alt-Zink - Gemischte Schrotte (aus Shredder) - Alte Druckplatten 	

Zur Zeit sind nur ca. 30 % des erzeugten Zinks aus Recyclingmaterialien gewonnen, gleichzeitig werden Reststoffe mit beträchtlichen Mengen an Wertmetallen, die oft weit über der Abbauwürdigkeit von Erzen liegen, deponiert. Grund hierfür ist einerseits die Anwesenheit von Störelementen, wie den Halogenverbindungen, andererseits das Fehlen eines wirtschaftlichen Aufarbeitungsverfahrens. Ziel muss es also sein, mehrere Wertmetalle simultan rückzugewinnen und gleichzeitig möglichst wenig bzw. keine neuen problematischen Rückstände zu generieren.

Prinzipiell stehen aktuell drei Möglichkeiten der Behandlung dieser Reststoffe zur Verfügung. Neben der Deponierung, die oftmals als gefährlicher Reststoff stattfinden muss und somit hohe Kosten verursacht, die Inertisierung mit anschließender Deponierung, welche zwar günstiger ist, jedoch einen zusätzlichen Prozessschritt nötig macht. Für die Aufarbeitung der Sekundärrohstoffe ist eine genaue Charakterisierung hinsichtlich technologischer Eignung für den jeweiligen Aufarbeitungsprozess als auch eine wirtschaftliche Betrachtung nötig um eine Aussage über die Wiederverwendbarkeit dieser „Materialien“ und die Wirtschaftlichkeit möglicher Prozesse treffen zu können.

2.1 Auswahl der Reststoffe

In Tab. 2-1 ist eine große Anzahl von zinkhaltigen Reststoffen ersichtlich. Wie in einem späteren Kapitel noch genauer beschrieben, wird ein reduzierender Prozessschritt zur Aufarbeitung der verschiedenen Sekundärmaterialien betrachtet. Um die Ergebnisse besser bewerten zu können, wurde bei der Auswahl der Sekundärmaterialien darauf geachtet, dass diese gewisse Parallelen aufweisen.

Tab. 2-2: Wertmetallinhalte sowie Problemelemente in den Sekundärrohstoffen

	SWS (Stahlwerksstaub)	WS (Wälzschlacke)	NLR (Neutrallaugungsrückstand)	CUS (Kupferstaub)
<u>Wertmetalle</u>	[%]	[%]	[%]	[%]
Zn	31,8	4,4	13,8	40,4
Pb	2,04	0,44	9,0	15,6
Cu	0,25	0,38	0,35	5,09
Fe _{ges}	24,1	33,2	25,6	1,60
Sn	-	0,03	-	2,75
<u>Schlacke</u>				
	sauer	basisch	sauer	sauer
<u>Problemstoff</u>	Halogenverbindungen			
Summe Halogenverb.	2,21	< 0,29	< 0,15	7,92

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die in Tab. 2-2 angeführten vier Reststoffe genauer betrachtet. Beim ersten Material handelt es sich um einen typischen Stahlwerksstaub (SWS) aus einem Elektrolichtbogenofen. Prinzipiell kommen zwei Stäube in Frage, jener aus dem Stahlherstellungsprozess mittels Sauerstoffaufblasverfahren (LD-Prozess) sowie Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen. Da sich die beiden jedoch im Aufbau als auch im Zinkgehalt stark

unterscheiden, fiel die Auswahl aufgrund des hohen Zinkgehaltes auf den EAF-Staub, der wiederum eine ökonomische Aufbereitung wahrscheinlicher macht. Ein weiterer Sekundärrohstoff ist die Schlacke (WS) aus dem Wälzverfahren. Beim Wälzprozess handelt es sich bereits um ein bestehendes Aufbereitungsverfahren für Stahlwerksstäube (SWS). Die Wälzasche ist jener Reststoff, welcher sich auf den ersten Blick aufgrund des etwas niedrigeren Zinkgehaltes und der basischen Schlacke nicht optimal in die Reihe eingliedert. Dazu sei erwähnt, dass eine alleinige Rückgewinnung des Zinks in Form von Zinkoxid einen Nachteil des Wälzverfahrens darstellt, weshalb der Wertmetallinhalt (vorwiegend Eisen) der Schlacke beträchtlich ist und damit die Verwendung als Einsatzstoff als sinnvoll erscheinen lässt. Eine wesentliche Parallele der Stahlwerksstäube mit den beiden verbleibenden „Rohstoffen“, den Neutrallaugungsrückständen (NLR) und den Stäuben aus der Kupfersekundärmetallurgie (CUS), ist die sich bildende Schlacke. Die saure, fayalitische Schlacke ist in der Metallurgie weit verbreitet und bietet den Vorteil eines niedrigen Schmelzpunktes (je nach Verunreinigungsgehalt kann der Fließpunkt auch Schwanken). Dies hat eine einfachere Prozessführung zur Folge und lässt aufgrund der ähnlichen Basizität eine annähernd identische Prozessführung zu. Ein ebenfalls wichtiger Punkt ist das Vorhandensein ähnlicher Problemstoffe, welche hauptsächlich die Halogenverbindungen sind. Sie werden größtenteils mit dem Wertmetall Zink verflüchtigt und sammeln sich im Zinkoxid-Produkt an. Dies hat eine Wertminderung zur Folge und soll damit wenn möglich vermieden werden. Beziehungsweise erfordert dies eine Vorbereitung der Einsatzstoffe oder bedarf einer nachgeschalteten Behandlung, welche auf Grund der ähnlichen Problemstoffe gleich sein kann.

2.2 Entstehung der Sekundärrohstoffe

Da die Auswahl der untersuchten Materialien sowohl aus der Eisen- als auch der Nichteisenindustrie stammen, weiters sich in ihrem Entstehen dahingehend unterscheiden, dass sie teilweise in pyro- sowie hydrometallurgischen Verfahren ihren Ursprung finden und darüber hinaus im Falle der Wälzschlacke schon einen Aufarbeitungsschritt durchlaufen haben, ist ihr Aufbau bzw. ihre Zusammensetzung vielfältig. Die Prozesse, in denen die Reststoffe erzeugt werden, sind meist diskontinuierlich und bedingen damit eine variierende Zusammensetzung dieser. Weiters unterscheiden sich die Sekundärmaterialien in ihren Entstehungsmechanismen bezüglich der vorliegenden Phasen bzw. deren Morphologie. Im Falle der Stäube ist dies eine Kombination aus Gas-Gas-, Gas-Fest- und Fest-Flüssig-Reaktion sowie einem Teil mechanischen Staubübertrag, der als Beispiel beim Chargieren unvermeidbar ist. Zusätzlich können chemische und physikalische Umwandlungen im Abgasstrom stattfinden. Als Folge weisen derartige Reststoffe eine breite Variation von Morphologien und Korngrößen auf. Sehr oft enthalten sie gleichzeitig mehrere Wertmetalle, welche rückgewonnen werden können und damit einen ökonomischen Vorteil verschaffen, daneben jedoch hohe

Anforderungen an den Aufarbeitungsprozess stellen. Aus diesem Grund ist die Bezeichnung „komplexer“ Reststoff mehr als zutreffend und es soll die Betrachtung der Entstehung und deren Charakterisierung ein grundlegender Schritt sein.

2.2.1 Stahlwerksstaub (SWS)

Das Recycling von Stahlschrott erfolgt heute hauptsächlich im Elektrolichtbogenofen (ELBO), sowie als Kühlschrott (15 - 25 %) in den Sauerstoffblaskonvertern. Aufgrund der Menge an eingesetzten Schrott im Sauerstoffblaskonverter ist der Zinkgehalt erheblich geringer als jener der Elektrolichtbogenöfenstäube. Wegen des höheren Wertmetallinhaltes werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen genauer betrachtet.

In der Europäischen Union hat die Stahlherstellung einen hohen technischen Standard erreicht. Die Gewinnung von Rohstahl verbuchte in den letzten Jahren vor der eingetretenen Wirtschaftskrise steigende Zahlen. So ist in Abb. 2-1 auch erkennbar, dass die heutige Rohstahlerzeugung über die Elektrostahlroute bereits 40 % beträgt.

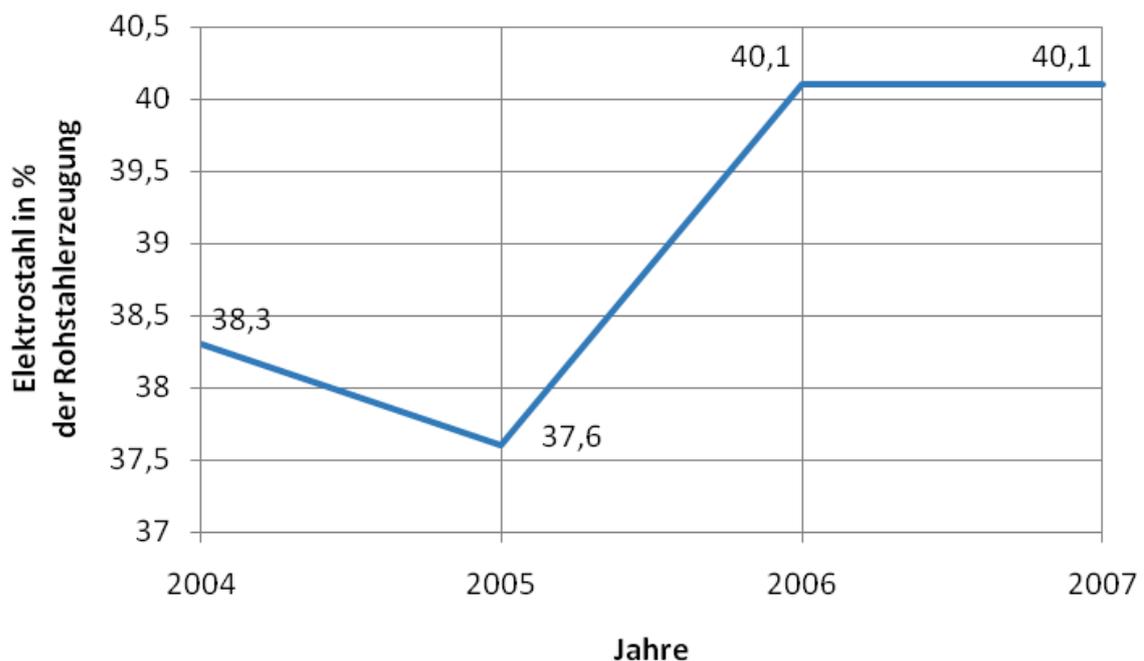


Abb. 2-1: Anteil der Elektrostahlerzeugung an der Gesamtrohstahlerzeugung in den EU 27 (von 2004 bis 2007) [2]

Abb. 2-2 zeigt die Stoffflüsse eines ELBO-Aggregates von einem typischen Massenstahlhersteller. Wie zu erkennen ist, werden für die Produktion einer Tonne Rohstahl 1165 kg Schrott und 380 kWh elektrische Energie benötigt. Zusätzlich sind Brenner beziehungsweise Lanzen nötig, um Sauerstoff, Brenngase oder feste Bestandteile einzublasen.

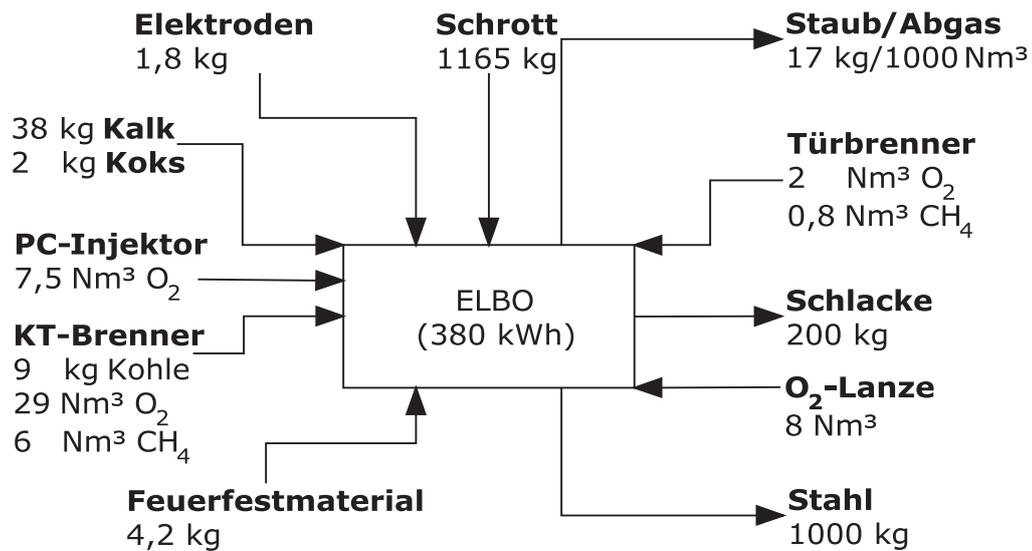


Abb. 2-2: Stofffluss eines EAF bezogen auf 1 Tonne Rohstahl [3]

Die Hauptverschmutzung, welche bei der Stahlerzeugung für die Atmosphäre auftritt, ist neben der Staubbelastung des Abgases hauptsächlich das freigesetzte Kohlendioxid und flüchtige organische Komponenten. In der Literatur angegebenen Werte der Staubfracht im Abgas variieren von 12 kg/t [4] bis 20 kg/t Stahl [1]. Im dargestellten Fall werden 17 kg/t erzeugtem Rohstahl in der Filteranlage aufgefangen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften gilt der Filterstaub als gefährlicher Abfall und muss dementsprechend weiterverarbeitet werden. Dazu gibt es, wie schon angeführt, im Wesentlichen drei bestehende Möglichkeiten. Einerseits die Deponierung unter Tage oder jene über Tage mit vorhergehender Inertisierung, andererseits die Aufarbeitung in einem Recyclingprozess.

Weltweit werden jährlich über 50 % des Staubes deponiert, was eine Ausschleusung aus dem Zinkkreislauf von rund 750.000 t pro Jahr bedeutet. Die häufigsten Verfahren zur Aufarbeitung sind das Wälzrohr und der Drehherd. Mehr als 80 % des nicht deponierten Staubes werden über das Wälzverfahren aufgearbeitet. Wesentlicher Nachteil ist, dass nur Zink als Produkt rückgewonnen wird, während andere Wertmetallkomponenten wie Eisen, Blei, Kupfer und dergleichen in der Wälzschlacke verbleiben. Deshalb wäre eine alternative Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben auf einem reduzierenden Metallbad als mögliche und sinnvolle Alternative zum momentan dominierenden Wälzrohrverfahren anzudenken [5].

2.2.2 Wälzschlacke (WS)

Wie bereits bei den Stahlwerksstäuben ausgeführt, entsteht bei deren Aufarbeitung und auch bei jener anderer Reststoffe im Wälzrohrverfahren eine Wälzschlacke, die aufgrund der im

Wälzrohr nicht rückgewonnenen Wertmetallkomponenten einen möglichen Sekundärrohstoff, für den hier betrachteten Prozess (reduzierendes Eisenbad) darstellt.

Die Menge des anfallenden Stahlwerkstaubes beläuft sich in Westeuropa auf circa 750.000 t Filterstaub, wobei die immer fortschrittlicher werdenden Filteranlagen und die steigende Stahlproduktion die Menge in Zukunft steigen lassen werden. Europaweit fallen ca. 250.000 t Wälzschlacke an, welche momentan deponiert wird. Abb. 2-3 zeigt den prinzipiellen Ablauf eines SDHL-Wälzprozesses, welcher nach Ihren Erfindern (Saage, Dittrich, Hasche und Langbein) benannt ist. Die verschiedenen zinkhaltigen Reststoffe, größtenteils Stahlwerksstaub, werden mit Koksgruß und Schlackenbildner in Silos gelagert oder pelletiert und in das Wälzrohr eingebracht. Dabei sollte aus Gründen der Prozessführung die Zusammensetzung möglichst gleichbleibend sein [6, 7].

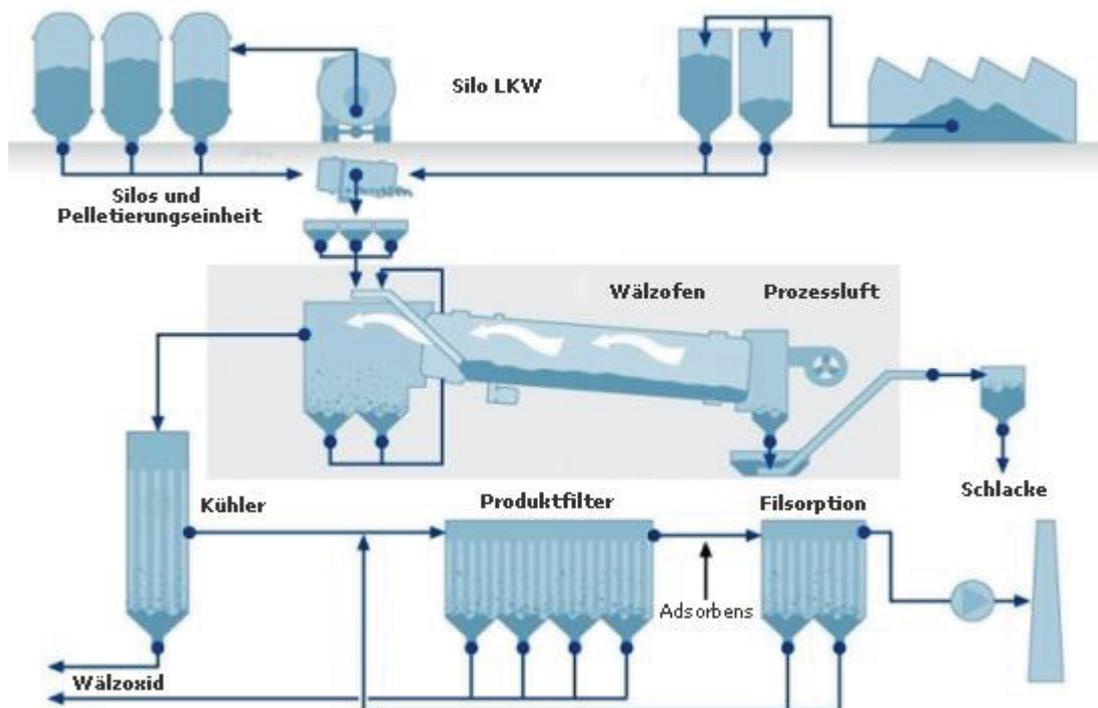


Abb. 2-3: Prozessschema des SDHL-Wälzprozesses [30]

Die chargierten Reststoffe wandern dabei im Gegenstrom durch den Ofen und werden zuerst vom heißen Ofengas erwärmt und getrocknet. In der Reduktionszone wird das Zinkoxid und auch teilweise das Bleioxid reduziert und das Zink dabei gasförmig in den Abgasstrom transportiert. Über dem Material findet sich eine dünne reduzierende Schicht, die dann in eine oxidierende übergeht. Im Abgasstrom wird das Zink und Kohlenmonoxid unter Luftüberschuss nachverbrannt und liefert so die nötige Wärme für den Wälzprozess. Das Zinkoxid ist bei den vorherrschenden Temperaturen fest und wird als Staubbiladung mit dem Abgas aus dem Ofen ausgetragen und in Filteranlagen aufgefangen. Das am Ofenende ausgetragene zurückbleibende Material wird Wälzschlacke genannt. Wie Abb. 2-4 zeigt, wird sehr oft ein

Waschschritt nach dem Drehrohr angeschlossen. Grund dafür ist die Entfernung von Halogenverbindungen, die sich im Zinkoxid-Produkt wiederfinden und den Wert des Produktes mindern.

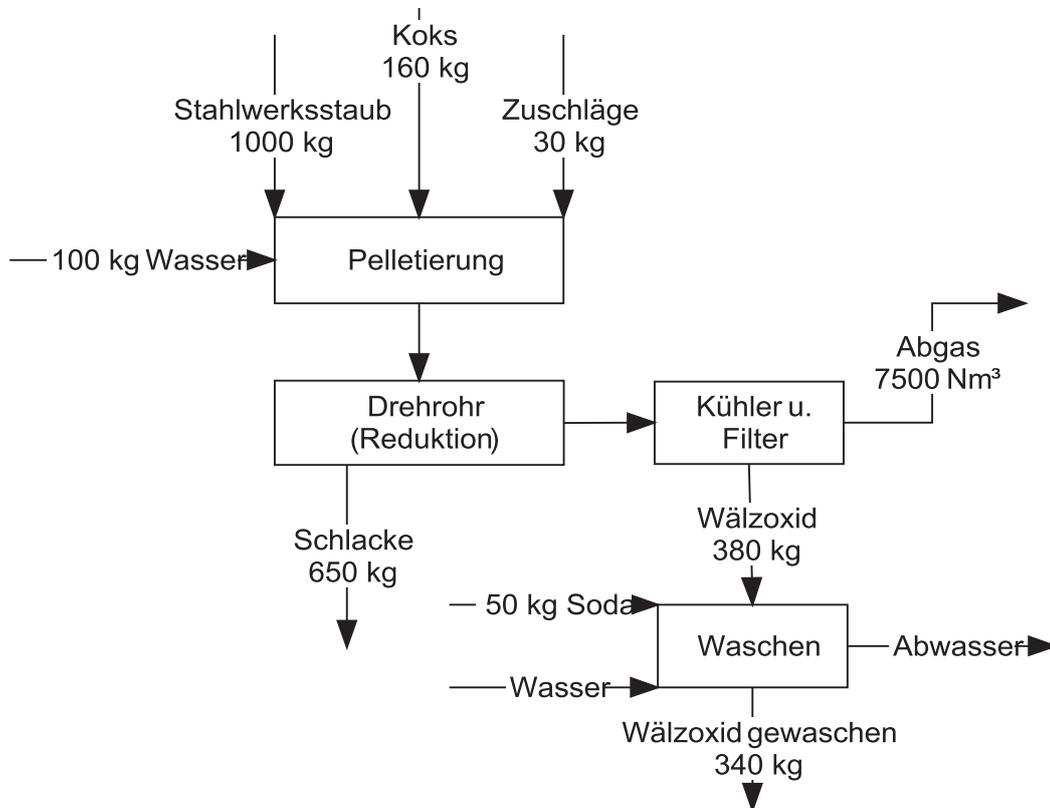


Abb. 2-4: Entstehung des Sekundärrohstoffes Wälzschlacke (Prozessablauf) [8]

Wesentliches Nebenprodukt beim Recycling mit 650 kg pro t eingesetztem Stahlwerksstaub ist die Wälzschlacke. Aufgrund der hohen Wertmetallinhalte scheint eine Aufarbeitung der Schlacke jedoch sinnvoll und soll deshalb in dieser Arbeit als möglicher Sekundärrohstoff untersucht werden.

2.2.3 Neutrallaugungs-Rückstand (NLR)

Beim Sekundärrohstoff Neutrallaugungs-rückstand handelt es sich, verglichen mit den anderen, um einen nicht aus der Pyrometallurgie stammenden Reststoff.

Grundsätzlich ist bei der Zink-Primärmetallurgie wie in Abb. 2-5 dargestellt eine Unterscheidung zwischen Zinkerz und Blei-Zinkerz nötig. Im Falle des untersuchten Neutrallaugungs-Rückstandes handelt es sich um die hydrometallurgische Route der Zink-Gewinnung ohne die Heiß-Saure-Laugung (im Bild links dargestellt). Da die Neutrallaugung nur das Zinkoxid löst und nicht den Zinkferrit, welcher durch den Röstprozess in der Wirbelschicht entsteht, sind im Neutrallaugungs-rückstand noch erhebliche Mengen an Zink, Eisen und anderen Wertelementen

enthalten. Im Falle einer Hütte mit Heiß-Sauren-Laugung wird dieser Rückstand im Rahmen dieses Schrittes aufgearbeitet. Eine wesentliche Entwicklung der letzten Jahre ist der Verzicht auf einen zweistufigen Prozess zugunsten einer einfacheren einstufigen Verfahrensweise, jedoch mit dem Nachteil der Erzeugung eines zusätzlichen Produktes, dem Neutrallaugungsrückstand, welches trotz hoher Wertmetallgehalte häufig mehr als Reststoff und weniger als verwertbares Produkt gesehen wird. Diese Vorgehensweise findet sich heute in Osteuropa, Teilen Nordamerikas sowie häufig in Südostasien

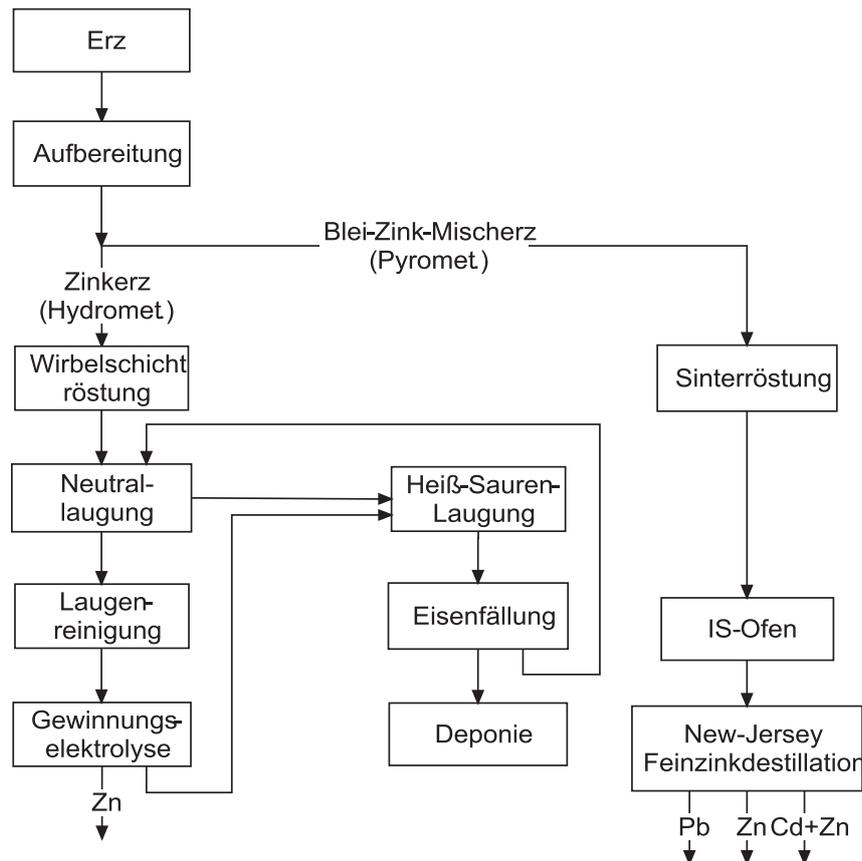
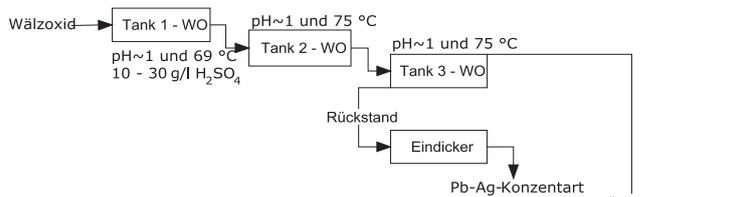


Abb. 2-5: Fließschema einer Zinkhütte mit Heiß-Sauren-Laugung

Der untersuchte Rückstand NLR stammt von der Hütte Ruhr-Zink, bei der sich der Neutrallaugungsschritt wie in Abb. 2-6 dargestellt, einteilen lässt. Beinahe die Hälfte des erzeugten Zinks wurde hier durch den Einsatz von Wälzoxid gedeckt, welches aus der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben im Wälzrohr entsteht. Das Wälzoxid wird in einem vorhergehenden Schritt in einem Autoklaven bei etwa 120 °C unter Druck gewaschen, um die Fluor- und Chlorverbindungen weitgehend zu entfernen. Üblicherweise wird das gewaschene Wälzoxid direkt eingesetzt und nicht im Röstaggregat einer Oxidation unterzogen. Wie in Abb. 2-6 zu sehen, wird das gelöste Zinkoxid als Lösung aus Tank „3-WO“ in Tank 4 der Konzentratlaugungskette eingebracht. Der Laugegehalt des Rückstands wird mittels Eindicker verringert und man erhält einen blei- und silberreichen Rückstand, welcher an die Bleiindustrie

verkauft wird. Dabei handelt es sich um Bleisulfat mit Anteilen von Silber. Es ist darauf zu achten, dass pH-Wert und Temperatur ständig kontrolliert werden, da bei zu schwacher Laugung Zink verloren geht und bei zu starker mehr Röstgut benötigt wird, wodurch ebenfalls Zinkverluste auftreten. Das Konzentrat wird in einer eigenen Laugungskette gelöst. In den ersten Tanks erfolgt die Laugung des Konzentrates und es ist darauf zu achten, dass die Kieselsäure nicht gelartig ausfällt, sondern sich kristallin ausscheidet, um eine Filtration zu ermöglichen. In den Tanks 4 bis 6 wird Sauerstoff zugegeben, damit Eisen aufzuoxidieren und als Goethit (FeOOH) in den Neutrallaugungsrückstand geführt werden kann. Der pH-Wert soll bei etwa 5 liegen, wobei auch teilweise Germanium und Arsen ausfallen. Ist die Zugabe von Sauerstoff nicht ausreichend, so wird mit MnO_2 oxidiert. Da bei den hinteren Tanks keine Röstgutzugabe mehr erfolgt, um den pH-Wert einzustellen, sind drei Tanks in Serie geschaltet, damit dem Eisen genug Zeit für das Ausfällen gegeben wird. Die Rohlaugung aus dem Tank 6 enthält noch Elemente wie Cd, Cu, Ni, Co und dergleichen. Sie wird in die Laugenreinigung weitergepumpt. Der Rückstand gelangt in einen Eindicker um von überschüssiger Lauge befreit zu werden. Der Zink-Eisen-Rückstand (ZEK Zink-Eisen-Konzentrat) ist der in dieser Arbeit untersuchte Neutrallaugungsrückstand.

Wälzoxid wird gelöst



Konzentrat wird gelöst

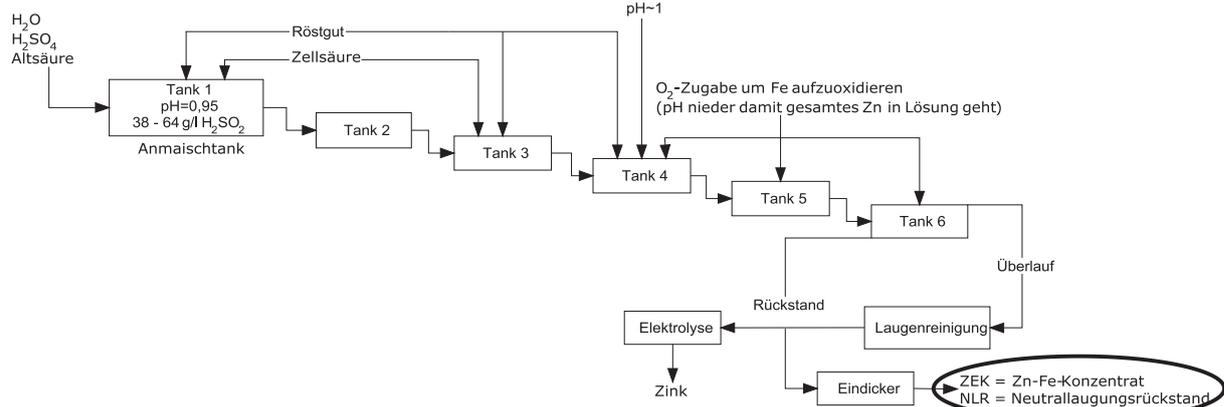


Abb. 2-6: Laugungsschema einer Zinkhütte (Entstehung des NLR=ZEK)

2.2.4 Stäube aus der Kupfersekundärindustrie (CUS)

Stäube aus der Kupferindustrie können sowohl aus der primären als auch der sekundären Industrie stammen. Während in der Primärmetallurgie die Verunreinigungen hauptsächlich vom Kupferkonzentrat abhängen, ist in der Sekundärmetallurgie der eingesetzte Schrott bzw. die

Qualität der anderen Einsatzstoffe, wie Elektronikschrott, der Schlämme und dergleichen ausschlaggebend. Als Folge der steigenden Mengen an Kupferschrotten, die auch die des Messings und der Bronze umfassen, sind die Stäube aus der Sekundärkupfererzeugung wesentlich höher in ihren Zink-, Zinn- und Bleigehalten als jene aus der Primärindustrie. Bedingt durch das Chargieren von PVC und Elektronikschrott ist, im Vergleich zu den anderen untersuchten Sekundärrohstoffen, der Anteil an Halogenverbindungen entsprechend erhöht [9]. In Abb. 2-7 ist ein Fließschema eines generellen Ablaufes einer sekundären Kupferhütte zu sehen. Die Sekundärmetallurgie produziert erhebliche Mengen an Flugstaub. Im ersten reduzierenden Schritt werden Zink und Blei teilweise verflüchtigt, teilweise verschlackt und Bleiverbindungen zum Teil zu metallischem Blei reduziert. Die hohen Gehalte an Blei und Zink sind durch den Einsatz von Messing (Schrott I) verursacht. Bronzen werden üblicherweise in den oxidierenden Schritt chargiert (Schrott II). Hochqualitativer Schrott (Schrott III), wie zum Beispiel Kabelschrott, können direkt in den Anodenofen zugegeben werden. Die Stäube aus dem reduzierenden Schritt sind hier mit Flugstaub I bezeichnet, während die Flugstäube aus dem oxidierenden Schritt als Flugstaub II bezeichnet sind. Aufgrund des niederqualitativen Schrottes, welcher in den Schachtofen (reduzierender Schritt) chargiert wird, kann es zum Miteintrag von PVC kommen, weshalb hier der Halogen-Anteil üblicherweise höher ist als im Konverterstaub. Laut Literaturangaben ist die Menge an emittiertem Staub zwischen 5 % bis maximal 10 % des eingesetzten Schachtofenmaterials. Im Falle des Konverters sind die Emissionen etwas geringer [9].

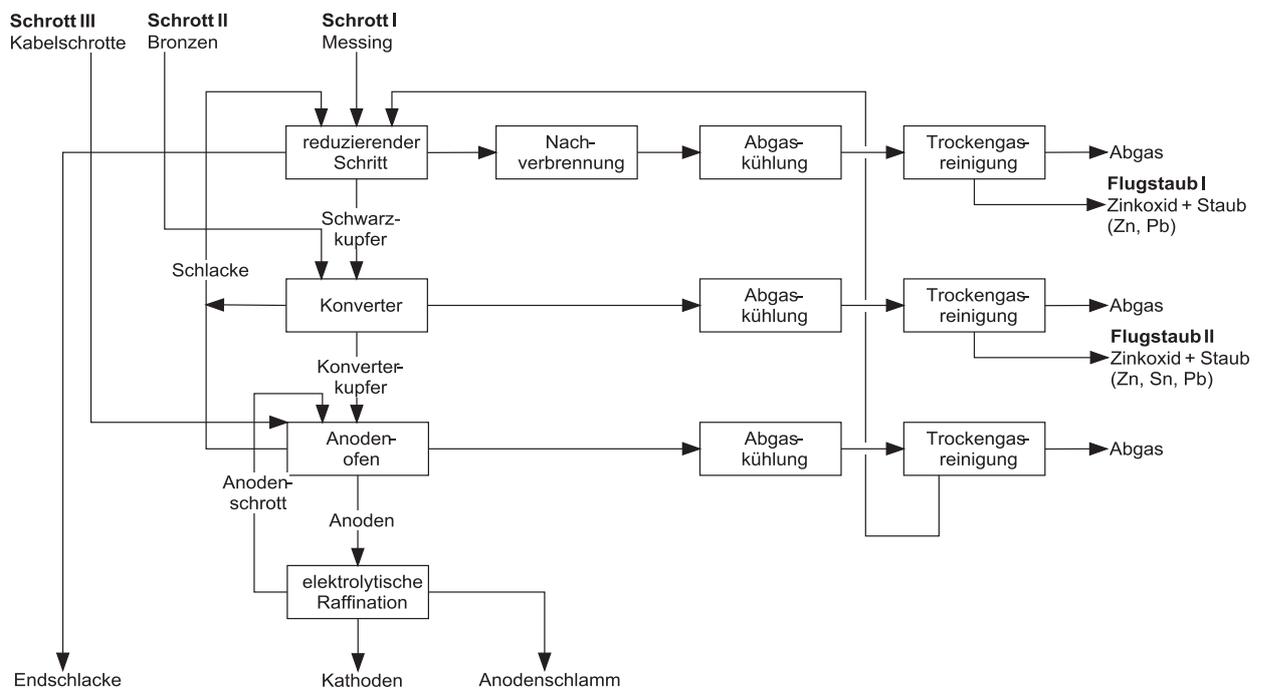


Abb. 2-7: Genereller Prozessablauf einer Kupfersekundärhütte [9]

Betrachtet man den Verfahrensstammbaum aus dem der untersuchte Sekundärrohstoff (CUS) stammt, so ist zu erkennen, wie in Abb. 2-8 dargestellt, dass der Reduktionsschritt und der Konverter durch ein Aggregat ersetzt sind. In diesem Fall werden der Reduktions- und der Konvertierungsprozess im selben Aggregat in zwei Stufen durchgeführt. In den angewendeten ISASmelter werden Schlämme, diverse Rückstände, Legierungsschrotte sowie Elektronikschrotte chargiert und aus dieser das „Konverterkupfer“ gewonnen. Dieses gelangt in den Anodenofen, in dem sich die Feuerraffination anschließt und nachfolgend in ein Gießkarussell, wo Anoden für die Elektrolyse gegossen werden. In diesem Prozess entstehen zwei Stäube, jener vom ISASmelter und jener vom Anodenofen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das KRS-Oxid, sprich der Staub des ersten Aggregates, untersucht.

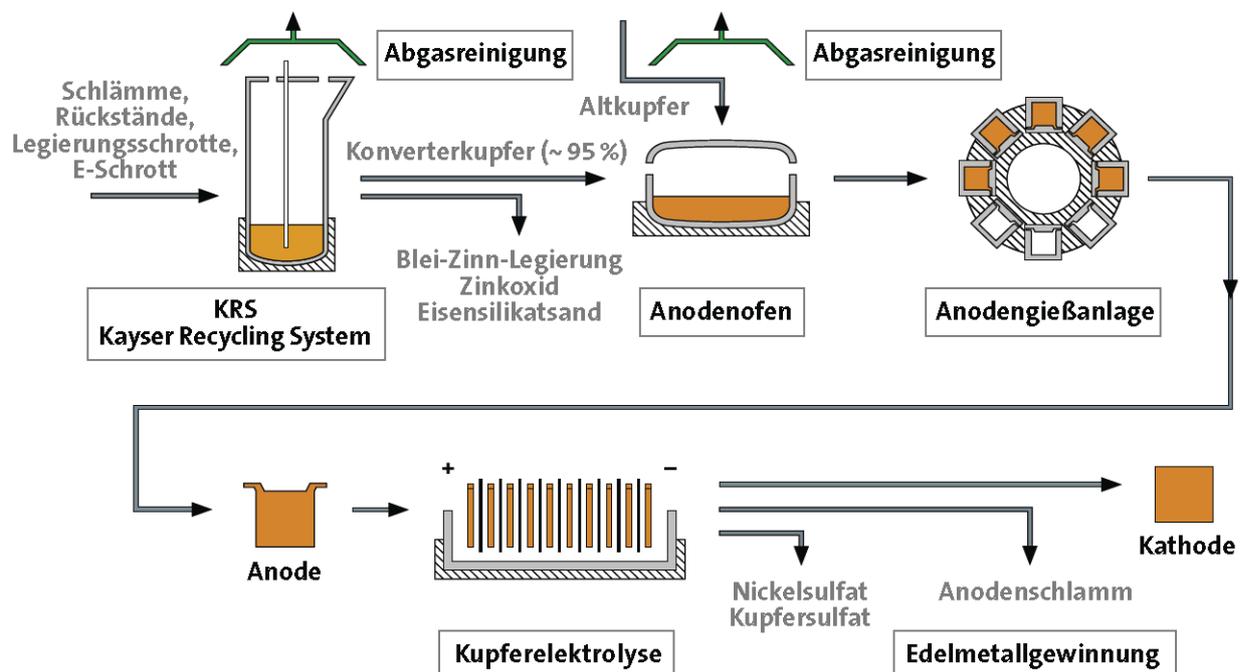


Abb. 2-8: Entstehung des Sekundärrohstoff CUS (Prozessablauf) [10, 11]

Das Einsatzmaterial in den ISASmelter (KRS) betrug im Jahr 2006/07 208.000 t und es wurden 14.000 t KRS-Oxid, d. h. Filterstaub erzeugt. Das entspricht einer emittierten Menge von etwa 63 kg pro eingesetzter Tonne Material [12].

2.3 Mengenmäßiger Anfall der sekundären Rohstoffe in Europa (EU27)

Ein wichtiger Aspekt für ein neues Verfahren ist unter anderem eine Marktanalyse, welche nicht nur die Absatzmöglichkeiten aufzeigen soll, sondern auch die Verfügbarkeit der Rohstoffe für

den Prozess. Deshalb ist es Ziel dieses Kapitels, der vorliegenden Arbeit, den Anfall der betrachteten Reststoffe in der Europäischen Union (Abb. 2-9) abzuschätzen.



Abb. 2-9: Übersicht der EU27 [32]

Stahlwerksstaub aus der Elektrostahlherstellung:

In Tab. 2-3 ist die weltweite als auch die europäische Rohstahlerzeugung dargestellt. Die bereits in einem vorigen Kapitel angegebenen Werte der Staubfracht im Abgas variieren in der Literatur von 12 kg/t Stahl [4] bis 20 kg/t Stahl [1].

Tab. 2-3: Rohstahlerzeugung in EU27 bzw. weltweit [2]

Weltweit	2004	2005	2006	2007	2008	Jahr
Rohstahlerzeugung	1069	1147	1251	1345	1330	[Mio. T.]
davon Elektrostahl	353	365	393	421		[Mio. T.]
EU 27	2004	2005	2006	2007	2008	Jahr
Rohstahlerzeugung	202,3	195,5	206,8	209,6	198,6	[Mio. T.]
davon Elektrostahl	77,4	73,5	83,0	84,1		[Mio. T.]
Elektrostahl	38,3	37,6	40,1	40,1		[%]

Für die Abschätzung des Staubanfalles in Europa je Tonne Rohstahl wird mit einem Anfall von 17 kg/t gerechnet [3].

Daraus ergibt sich für das Jahr 2007 ein jährlicher Anfall von Stahlwerksstaub aus der Elektrostahlroute von 1.429.700 t. Aufgrund der bestehenden Aufbereitungsverfahren, hauptsächlich das Wälzverfahrens, wird ein Teil der anfallenden Stäube aufgearbeitet, jedoch

mit einigen prozesstechnischen Nachteilen, welche im nachfolgenden Kapitel angesprochen werden.

Wälzschlacken:

Die nachfolgende Tab. 2-4 gibt einen Überblick von den in Europa vorhandenen Wälzrohre und deren Kapazitäten.

Tab. 2-4: Wälzrohre in Europa [5, 6, 7]

Wälzrohr	Firma	Kapazität [t]
<u>Deutschland</u>		
Freiberg	BUS/Befesa	90.000
Freiberg	BUS/Befesa	120.000
Duisburg	BUS/Befesa	100.000
Goslar	Harz-Metall GmbH (Recylex)	75.000
<u>Frankreich</u>		
Fouquières-lès-Lens	Recytech/Befesa, Recylex	120.000
<u>Italien</u>		
Portoscuso	Porto Vesme S.R.L. (EAFD)	100.000
Portoscuso	Porto Vesme S.R.L. (Pb-S.)	90.000
Ponte Nossa	co.ge.fin. gruppo colombo	150.000
<u>Spanien</u>		
Bilbao	Aser/Befesa	165.000
<u>Bulgarien</u>		
Plovdiv	KCM S.A. (Zn-Fe-Rückstand)	20.000
Plovdiv	KCM S.A. (Zn-Fe-Rückstand)	20.000
Plovdiv	KCM S.A. (Zn-Fe-Rückstand)	20.000
Plovdiv	KCM S.A. (Zn-Fe & EAFD)	12.500
Plovdiv	KCM S.A. (standby)	(6.000)
<u>Polen</u>		
Bukowno	ZGH „Boleslaw“ S.A. (Zn-Fe)	40.000
Bukowno	ZGH „Boleslaw“ S.A. (Zn-Fe)	40.000
Bukowno	ZGH „Boleslaw“ S.A. (EAFD)	45.000
Bukowno	ZGH „Boleslaw“ S.A. (Zn-Fe & EAFD)	24.000 16.000

In Summe ergibt dies eine Kapazität von 1.247.500 t behandeltem Reststoff. In Folge des Aufarbeitungsprozesses entstehen 650 kg Wälzschlacke je 1 t behandeltem Reststoff [8].

Das bedeutet, dass jährlich in Europa 810.875 t Wälzschlacke entstehen, die nur zum geringen Teil Verwendung im Wegebau finden, jedoch größtenteils deponiert werden müssen und für eine alternative Aufarbeitung zur Verfügung stehen würden.

Neutrallaugungsrückstand:

Bedingt durch die Schließung der Hütte Ruhr-Zink in Datteln im Jahr 2008 ist die Zinkproduktion in Europa deutlich gesunken, weshalb auch die Kapazität an Neutrallaugungsrückständen in Westeuropa zur Zeit praktisch null ist.

Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie:

In 2006 wurden rund 17,4 Mio. t Kupfer weltweit produziert, davon 3.276.700 t in Europa. Mit einem Recyclinganteil von 31,94 % ergibt sich eine Sekundärkupfererzeugung von 1.107.600 t. Laut Literaturangaben liegt die Menge an emittiertem Staub zwischen 5 % bis maximal 10 % des eingesetzten Schachtofenmaterials. Im Falle des Konverters sind die Emissionen etwas geringer, weshalb hier mit einem Prozentsatz von 7 % gerechnet wird [9, 13, 14].

Daraus ergibt sich ein geschätzter jährlicher Anfall von 373.890 t Staub aus Kupfersekundärhütten in Europa.

2.4 Derzeitige Aufarbeitungsmethoden

Die anfallenden Reststoffe werden teilweise deponiert oder weiterverarbeitet und stellen Kuppelprodukte dar, die somit je nach Metallpreis gewisse Erlöse erzielen können. Nachfolgend soll ein Überblick über die bestehenden Aufarbeitungsverfahren der untersuchten Sekundärmaterialien gegeben werden.

2.4.1 Stahlwerksstaub (SWS)

Wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, ist in der Eisen- und Stahlindustrie zwischen niederzinkhaltige (LD) und hochzinkhaltige Stäube (EAF) unterschieden. Zum Teil wird durch Rückführung der Stäube in das Stahlherstellungsaggregat eine Aufkonzentrierung flüchtiger Elemente sowie eine geringfügige Rückgewinnung des Eisens erreicht. Der verfahrenstechnische Aufwand rechtfertigt aber häufig die Staubminimierung nicht, weshalb diese Vorgehensweise lediglich selten Anwendung findet. Ist jedoch ein entsprechender Prozentsatz an Begleitelementen vorhanden, so muss der Staub ausgeschleust werden. Wegen ihrer Entstehung scheint der Einsatz bzw. das Recycling in der Eisenmetallurgie sinnvoll, ist jedoch aufgrund der Anreicherung von Zink, Blei, Natrium, Kalium, Halogenen und Schwefel zumeist nicht möglich. Aufgrund der hohen Wertmetallinhalte und der Einstufung des Stahlwerksstaubes als gefährlicher Stoff, ist eine Vielzahl von Aufarbeitungsverfahren

entstanden. Dies trifft vor allem für die hoch zinkhaltigen Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen zu. Einige werden kommerziell verwendet, wohingegen andere noch im Pilotmaßstab sind bzw. sich aufgrund der Technologie und Wirtschaftlichkeit nicht durchsetzen konnten.

Grundsätzlich besteht eine Vielzahl von möglichen Aufarbeitungsmethoden, welche nachfolgend aufgelistet sind:

- pyrometallurgische
- hydrometallurgische
- pyro- und hydrometallurgisch kombinierte Verfahren
- Stabilisieren / Verglasen / Deponieren
- Einsatz in der Düngemittelindustrie [1]

Die meisten wirtschaftlich betriebenen Technologien zur Aufarbeitung der EAF-Stäube sind pyrometallurgischer Natur, weshalb hier im Speziellen auf die kommerziell angewendeten eingegangen werden soll. Hierzu zählen das Drehrohr (Wälzprozess), der Drehherd, das Primusverfahren (Etagenofen) und das ErasMetal-Verfahren (Plasma-Technologie).

Wälzverfahren:

Beim Wälzverfahren handelt es sich um den dominierenden Prozess bei der Staubaufarbeitung. Aufgrund der steigenden Qualität in der Abgasreinigungstechnik sowie der Anlagentechnik können neben EAF-Stäuben auch andere zinkhaltige Einsatzstoffe, wie Schlämme und Gießereistäube und auch Neutrallaugungsrückstände verarbeitet werden. Eine Verfahrensbeschreibung wurde in Kapitel 2.2.2 gegeben. Deshalb soll an dieser Stelle lediglich kurz auf die Vor- und Nachteile der Technologie eingegangen werden. Der Hauptvorteil ist die Etabliertheit des Prozesses, die hohe Flexibilität hinsichtlich der möglichen Einsatzstoffe und der geringe Energiebedarf verglichen mit anderen Aufarbeitungsmethoden. Hauptnachteil und auch Triebfaktor für die Neuentwicklung von Verfahren sind die hohen Rückstandsmengen (Wälzschlacke bis zu 700 kg/t Einsatz) und einhergehend die alleinige Rückgewinnung des Zinks sowie partiell des Bleis. Ein weiterer Minuspunkt ist die aufwendige Nachbehandlung des Zinkoxidproduktes, um die Chloride, welche mit ins Abgas gehen, zu entfernen. Obwohl die Wälztechnologie das vorherrschende Verfahren darstellt, erzielt das Produkt ohne Nachbehandlung nur geringe Preise, darüber hinaus erfolgt keine Eisenrückgewinnung aus dem Einsatz (hohe Rückstandsmengen und ökonomische Verluste). Daraus resultierend ergibt sich eine notwendige hohe jährliche Durchsatzmenge, um einen wirtschaftlichen Betrieb zu ermöglichen. Dies bedingt wiederum hohe Abgas- und Schlackenmengen, welche es aus umwelttechnischer Sicht zu bewältigen gilt.

Drehherd:

Bedingt durch die ähnliche Prozessführung des Drehherds verglichen mit dem Wälzrohr ergeben sich dieselben ablaufenden Reaktionen. Wie in Abb. 2-10 gezeigt, wird das zinkhaltige

Einsatzmaterial mit dem Reduktionsmittel und dem Binder agglomeriert, d. h. pelletiert oder brikettiert und dann ein- oder zweischichtig auf den rotierenden Drehherd aufgegeben. Während beim SDHL-Verfahren des Wälzrohres eine Oxidation des metallischen Eisens stattfindet, um Energie rückzugewinnen, erfolgt beim Drehherd der Versuch das Eisen völlig zu Eisenschwamm zu reduzieren. Aufgrund der Einsatzstoffe ist dieser jedoch verunreinigt und findet nur schwer Absatz. Ein weiterer Nachteil besteht in der pyrophoren Eigenschaft des Eisenschwammes, das heißt, dass er durch die große Oberfläche bei Anwesenheit von Sauerstoff auch bei Raumtemperatur zum Oxidieren neigt und damit schwierig zu Handhaben ist. Ähnlich wie beim Wälzrohr ist ein hoher Jahresdurchsatz nötig, um den Prozess wirtschaftlich betreiben zu können. Erschwerend kommt noch die niedrige Qualität und die Verunreinigung des Produktes mit Halogenen hinzu, welche in einem Reinigungsschritt entfernt werden müssen. Gleich wie bei der Drehrohrtechnologie treten auch beim Drehherd große Mengen an Abgas auf. Wegen des angestrebten Eisenschwammproduktes ist die Aufgabe von hoch eisenhaltigen und damit nieder zinkhaltigen Reststoffen sinnvoll. Aufgrund des hohen Zinkgehaltes der Lichtbogenofenstäube wird deshalb ein Großteil der Stahlwerksstäube, 82 % weltweit und etwa 90 % im westlichen Europa, im Wälzrohr aufgearbeitet sowie etwa 3 bis 5 % mittels Drehherdtechnologie.

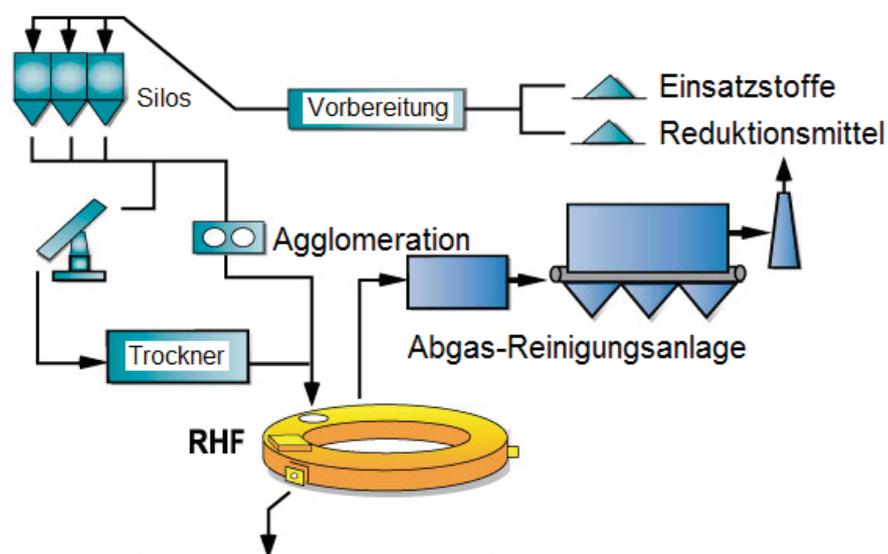


Abb. 2-10: Prozessschema einer Drehherdanlage zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben [15]

Primusverfahren:

Der Etagenofen wurde früher für das Rösten von sulfidischen Erzen verwendet, jedoch wegen der aufwändigen Technik bzw. der geringen Durchsätze außer Betrieb gesetzt. Aus der Idee diese weiter für die Aufarbeitung von EAF-Stäuben zu nutzen, entwickelte sich die Primustechnologie. Sie ist eine Kombination aus Etagen- und Elektroniederschachtofen. Das Fließschema des Prozesses zeigt Abb. 2-11. Es wurde versucht, in den Etagen

unterschiedliche Atmosphären einzustellen, um in den verschiedenen Lagen, die der Staub durchlaufen muss, selektiv Halogene zu verflüchtigen, Zinkoxid sowie Eisenoxid zu reduzieren und gemeinsam zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch, dass dies schwierig ist und nach zahlreichen Umplanungen wird Zink gemeinsam mit den Halogenverbindungen im Etagenofen und teilweise im Elektrolichtbogenofen (ELBO) verflüchtigt. Das Eisenoxid kann im ELBO gewonnen werden. Das Hauptproblem ist das verunreinigte Zinkoxid, welches einer separaten Reinigung unterzogen werden kann, jedoch nur für Chloride erfolgreich durchgeführt wird. Ein großer Vorteil ist die Rückgewinnung des Eisens und anderer Wertmetalle, welche als Roheisen gewonnen werden. Weitere Nachteile sind die hohen Abgasmengen und der relativ hohe Energieverbrauch. In Europa wurde eine Primusanlage in Luxemburg betrieben, jedoch vor wenigen Monaten (Frühjahr 2009) die Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben gestoppt.

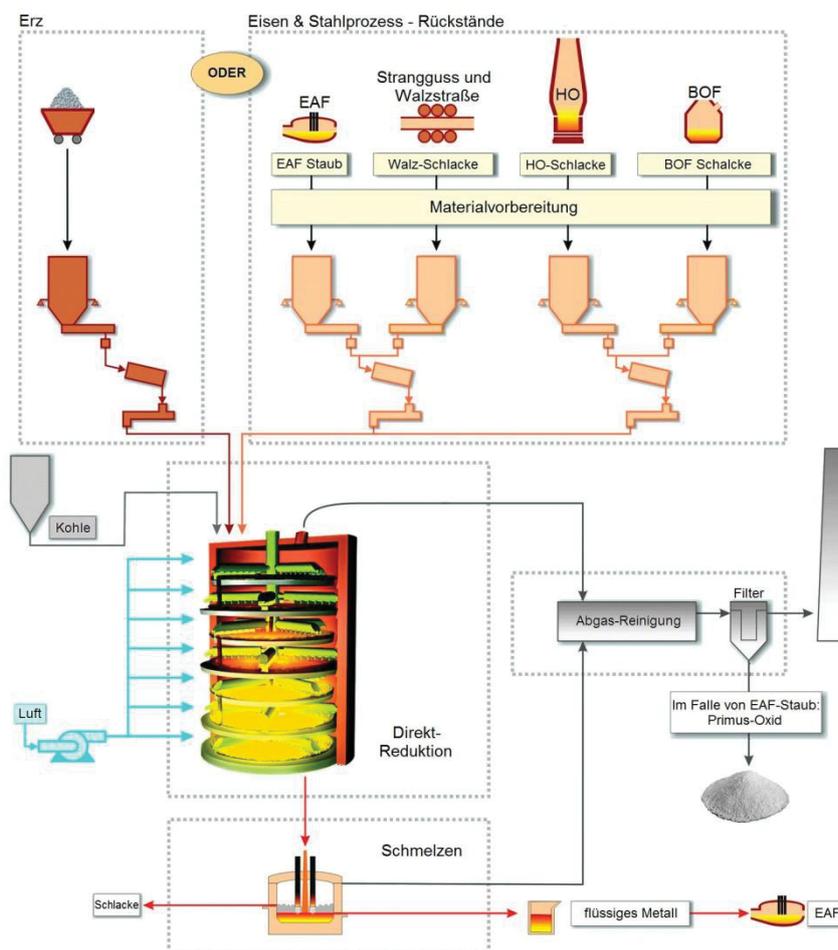


Abb. 2-11: Prozessschema einer Primus Anlage [16]

Plasmaverfahren:

Eine weitere Möglichkeit ist die Plasmatechnologie. Bisher war hierbei die Zinkrückgewinnung jedoch von sekundärem Interesse. Seit einiger Zeit wird von der Firma ErasMetal eine Variante betrieben, welche EAF-Stäube verarbeitet und mit einer jährlichen Kapazität von

40.000 Tonnen Zinkoxid als Hauptprodukt gewinnt. Auch hier wird zur Reduktion Kohlenstoff, Öl oder ein anderes Reduktionsmittel in die Plasmabrenner injiziert. Sie dienen auch der Bereitstellung der nötigen Wärme. Wie in Abb. 2-12 zu sehen, werden die Reststoffe mit den Zuschlagstoffen von oben in den Ofen chargiert und gelangen in die schäumende Schlacke. Prinzipiell ist der Prozess in Hinblick auf das chargierte Material sehr flexibel. Eine weite Variationsbreite der chemischen Zusammensetzung beziehungsweise Feuchtigkeit ist erlaubt. Da jedoch ein stabiles Einsatzmaterial vorteilhaft ist, wird es vor dem Chargieren mit Zuschlagstoffen, Reduktionsmitteln und bestimmten Feuchtigkeitsgehalt vorgemischt. Die ablaufenden Reaktionen entsprechen weitestgehend jenen des Wälzrohres, das heißt Zinkoxid wird reduziert und mit dem Kohlenmonoxid im Abgasstrom wieder oxidiert. Als Nebenprodukt wird eine FeO-haltige Schlacke erzeugt. Ein Vorteil des Verfahrens ist, wie in Abb. 2-12 dargestellt, dass ein Reinigungsverfahren in die Anlage integriert ist, jedoch nur sinnvoll bei Chlorverbindungen angewendet werden kann. Liegen andere Halogene vor, so finden sich diese zum Teil im Produkt und schmälern den Marktwert. Der Nachteil des hohen Energieverbrauches bringt den Vorteil der Ermöglichung des Einsatzes komplexer Reststoffe (Cr-, Ni-hältig) mit sich [17, 31].

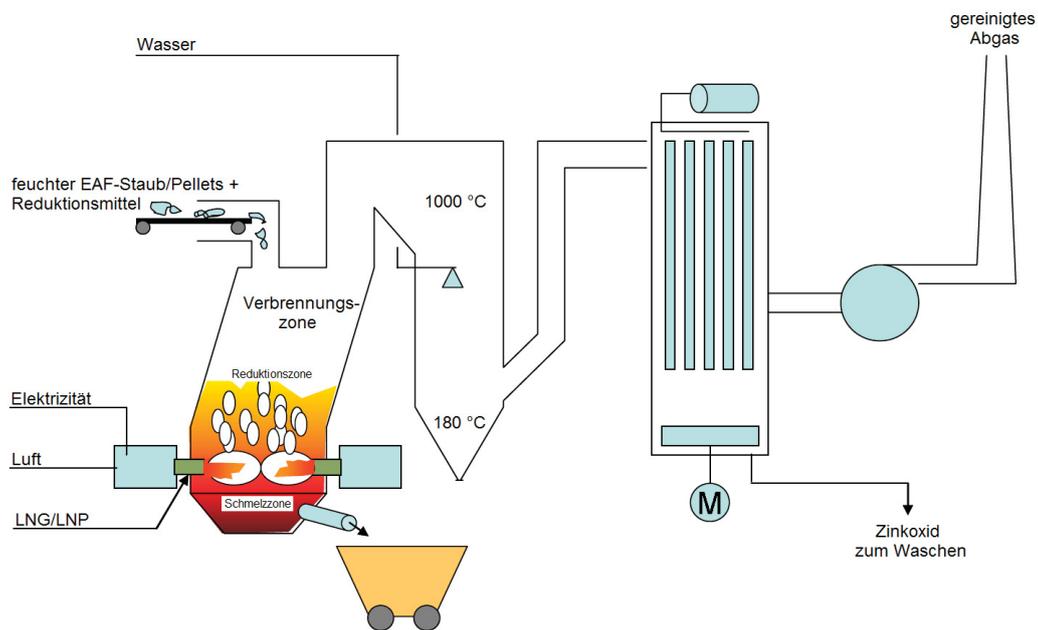


Abb. 2-12: Schema eines Aufarbeitungsverfahrens nach dem Eras Metal-Prozess [17]

2.4.2 Wälzschlacke (WS)

Die Wälzschlacke wird hauptsächlich deponiert, teilweise erfolgt der Einsatz im Straßen- und Wegebau.

2.4.3 Neutrallaugungsrückstand (NLR)

Im Regelfall wird der Neutrallaugungsrückstand aufgrund seiner Wertmetallinhalte, insbesondere dem Zink, einer weiteren Behandlung unterzogen. Die Deponierung stellt im europäischen Raum einen Sonderfall dar. In Abb. 2-13 sind die industriell angewendeten Methoden zur Neutrallaugungsrückstands-Aufarbeitung gezeigt. Das Verfahren kann pyro- oder auch hydrometallurgisch stattfinden. Im hydrometallurgischen Bereich ist die Behandlung des Rückstandes mittels Jarosit- beziehungsweise Goethit-Verfahren, die am häufigsten anzufindende Methode. Die hier behandelte Lauge beinhaltet wegen des gelösten Zinkferrits, neben dem Zink, auch erhebliche Mengen an Eisen. Nachteil der hydrometallurgischen Variante ist wiederum der anfallende Eisen-Rückstand, der Zinkverluste und Deponieprobleme verursacht. Der zu deponierende Rückstand beträgt 0,96 t pro elektrolytisch gewonnener Tonne Zink beim Jarositverfahren und 0,70 t im Falle des Goethit.

Wie in Abb. 2-13 erkennbar, gibt es eine Vielzahl von pyrometallurgischen Varianten der Aufarbeitung. Je nach angestrebter Produktgüte und verursachten Kosten kommen andere Verfahrenskombinationen zur Anwendung. Das Wälzverfahren wurde bei den Aufarbeitungsmethoden der Stahlwerksstäube bereits beschrieben und soll hier nur mehr ergänzt werden. Bekannt ist das Verfahren für die Aufarbeitung der Flugstäube aus der Stahlindustrie, aufgrund des metallurgischen Hintergrundes ist das Verfahren jedoch genauso für die Verarbeitung von zinkhaltigen Neutrallaugungsrückständen und die Entzinkung von Bleischachtofenschlacken geeignet. Vorteil des Rückstandes aus der Zinkhydrometallurgie sind die niedrigen Halogengehalte, welche einen einfachen Wiedereinsatz des Wälzoxids in die hydro- beziehungsweise pyrometallurgische Zinkgewinnung ermöglichen [18].

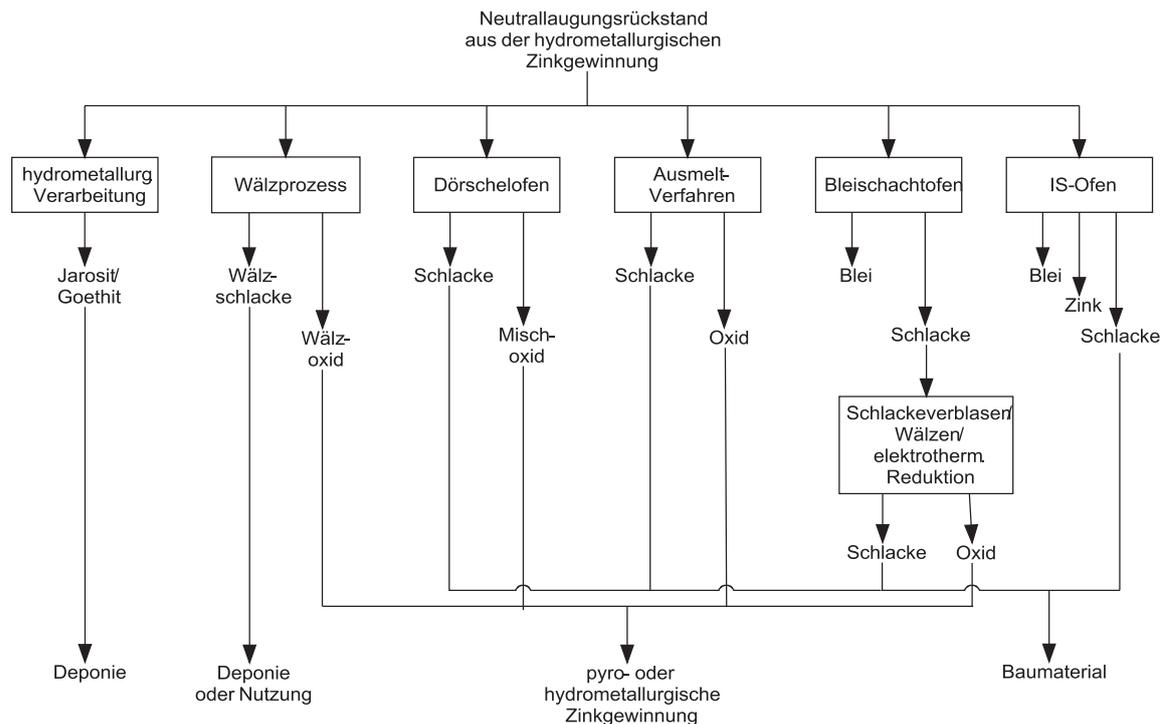


Abb. 2-13: Industriell eingesetzte Verfahren zur Neutrallaugungsrückstands-Aufarbeitung [18]

Der Dörschelofen ist auch unter der Bezeichnung Drehflammpfen bekannt und arbeitet ähnlich wie das Wälzrohrverfahren. Das Zink und Blei wird verflüchtigt, während die Ofenbeschickung aufschmilzt und eine flüssige Schlacke bildet.

Die Siros melt-Technik basiert auf einem Schmelzbad in einem konverterähnlichen Gefäß. Sowohl im Ausmelt- als auch im ISA-Smelt-Verfahren werden die Einsatzstoffe ein- bzw. zweistufig verarbeitet. Dabei wird das chargierte Gut oxidierend eingeschmolzen und in einem zweiten Schritt, im selben oder auch in einem zweiten Aggregat, reduzierend behandelt. Das Zinkoxid wird reduziert und über die Gasphase in den Abgasstrom transportiert und aufgefangen. Die entstehende Schlacke kann im Baubereich Anwendung finden [18].

Im Falle des Bleischachtofens sowie des IS-Ofens dienen Sekundärmaterialien und Zink-Blei-Konzentrate als Charge. Vor dem Chargieren des IS-Ofens werden die Einsatzmaterialien brikettiert oder bei schwefelhaltigen Einsatzstoffen durch Sintern stückig gemacht. Während des Sinterns entweichendes SO_2 dient üblicherweise der Schwefelsäureproduktion. Gleich wie bei den anderen Verfahren wird Zink über die Gasphase gewonnen, jedoch hier metallisch kondensiert und einer eventuellen New-Jersey-Raffination zugeführt. Die Schlacken finden aufgrund der niedrigen Eluatwerte Einsatz im Straßen- und Wegebau. Beim Bleischachtofen handelt es sich um das übliche Aggregat in der Bleigewinnung. Es wird vorwiegend flüssiges Blei gewonnen (Werkblei), während durch nur schwach reduzierende Bedingungen das Zink zu einem großen Anteil in die Schlacke geht. Aufgrund der hohen Zinkgehalte der Schlacke des Bleischachtofens ist auch hier eine Aufarbeitung sinnvoll. Dies kann in einem Ausmeltreaktor,

im Wälzrohr oder auch durch ein Schlackenverblasen bzw. einer elektrothermischen Reduktion erfolgen.

Weitere Vorschläge für eine mögliche Aufarbeitung sind der Literatur zu entnehmen und umfassen unter anderem folgende Punkte:

- QSL-Verfahren
- TBRC-Konverter
- Schmelzzyklon
- Flammreaktor
- Halbschachtofen
- Sulfatisierende Röstung (Wirbelschicht)
- Chlorierende Röstung (Etagenofen)
- Elektroofen

Ebenfalls erwähnt wird die mögliche Aufarbeitung mittels Flotation [18].

2.4.4 Stäube aus der Kupfersekundärindustrie (CUS)

Aufgrund des Einsatzes von Messing in der Kupfer-Sekundärmetallurgie befinden sich erhebliche Mengen an Zink- bzw. Bleioxiden im Abgas. Ebenfalls sind Halogenverbindungen aufgrund des Chargierens von Elektronikschrott beziehungsweise Einbringen von PVC vorhanden. Ein möglicher Weg des Recyclings ist die Verwertung in der Kupfer- bzw. Bleiprimärindustrie, wenn nicht zu hohe Verunreinigungsgehalte vorliegen. Wie Abb. 2-7 zeigt, fallen unterschiedliche Stäube, je nach Prozessstufe und eingesetztem Material an. Besonders beim Einsatz von niederwertigen Schrotten kann es zu Verunreinigungen durch PVC kommen, was der Hauptgrund für das Auftreten der Halogenverbindungen ist. Meist muss deshalb eine Nachverbrennung sowie eine geeignete Kühlung des Abgases durchgeführt werden, um die Bildung von Dioxine zu verhindern. Zusätzlich findet sich auch Schwefel in Form von Bleisulfaten im Abgas.

Der direkte Einsatz in die hydrometallurgische Zinkgewinnung ist aufgrund der hohen Verunreinigungsgehalte und der Kosten, die für die Entfernung entstehen würden, nicht möglich. Trotzdem haben sich andere hydrometallurgische Weiterverarbeitungsmethoden entwickelt und werden auch kommerziell eingesetzt. Als Produkt entstehen dabei kristallines Zinksulfat, Zinksulfat in Lösung, Zinkhydroxid oder auch metallisches Zink oder Zinkoxid. Tab. 2-5 zeigt, dass nur die Zinksulfat- und Zinkhydroxidherstellung kommerzielle Anwendung findet. Nach dem Laugen wird schrittweise eine Reinigung durchgeführt, um am Ende eine Zinksulfatlösung oder nach einem Kristallisations-Schritt Zinksulfatkristalle zu erhalten [9, 19, 20].

Tab. 2-5: Mögliche hydrometallurgische Verarbeitung von zinkhaltigen Kupfersekundärstäuben
(Lab=Labormaßstab, Com= kommerziell, Pil=Pilotanlage, Ein=Eingestellt, Auf=Aufkommend) [9, 21]

Produkt	Laugungsmittel	Benennung	Status
Krist. Zinksulfat Zinksulfat-Lösung Zinkhydroxid	Schwefelsäure	-	Com.
Zinksulfat für die elektrolyt. Gewinnung	Schwefelsäure	-	Lab.
Metallisches Zink	Schwefelsäure	Zinkelektrolyse	Com. Ein.
Metallisches Zink	Ammoniumchlorid	Ezinex-Prozess	Pil. Auf.
Metallisches Zink	Schwefelsäure	H-Mar-Prozess	Pil. (Com.)
Zinkoxid	Schwefelsäure	Zincex-Prozess	Pil. (Com.)
Zinkoxid	Ammoniumchlorid	US Bur Mines	Lab.
Zinkoxid	Ammoniumcarbonat	AAC-Laugung	Pil.
Zinkpulver	Natriumhydroxide	Caustic-Laugung	Lab.

Eine weitere Möglichkeit der Aufarbeitung ist die reduzierende pyrometallurgische Behandlung, wobei Na_2CO_3 für die Abbindung des Schwefels in der Schlacke zugegeben wird, um die Verflüchtigung des Zinns gering zu halten. Zinkoxid wird dabei verdampft und im Abgas reoxidiert, um dann im Filter aufgefangen zu werden. Nachteil dieses Verfahrens sind die nicht stabilen Schlacken, welche einer Inertisierung unterzogen werden, um sich für eine Deponierung bzw. alternativ einem Recycling im Schachtofen zu eignen [9].

3. Charakterisierung der Sekundärrohstoffe

Die untersuchten zinkhaltigen Sekundärrohstoffe sind eine Auswahl aus einer Vielzahl von möglichen Reststoffen. Sie sollen einen Überblick geben und variieren somit in ihrer Zusammensetzung zwischen niedrigen Zinkgehalten und hoch zinkhaltige Reststoffen. Grundlage für die weiteren Charakterisierungen stellt eine chemische Analyse des jeweiligen Sekundärrohstoffes dar, die von der Firma „amco united samplers and assayers GmbH“ durchgeführt wurde. Die erstellte Charakterisierung umfasst folgende Punkte:

- Chemische Analyse des Reststoffes
- Ermittlung des Schmelzverhaltens mit Hilfe eines Hochtemperatur-Erhitungsmikroskops
- Untersuchung des Verhaltens während des Erhitzens mit der Differentialthermoanalyse bzw. Thermogravimetrie
- Morphologische Untersuchungen zur Bestimmung der Verbindungen und des Aufbaues erfolgten mittels Rasterelektronenmikroskopie REM, Mikrosonde und Röntgenfluoreszenzanalyse RDA/XRF

3.1 Analysen

Die chemischen Analysen zeigen, dass sich hauptsächlich Zink und Eisen als Wertmetall in den untersuchten Materialien finden lassen (Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Analysen der Reststoffe (alle Angaben in %)

	SWS	WS	NLR	CUS	Analysennorm
Zn	31,8	4,40	13,80	40,40	AM_SL.05 (XRF)
Pb	2,04	0,44	9,00	15,60	DIN EN ISO 11885
Cu	0,25	0,38	0,35	5,09	DIN EN ISO 11885
Fe-gesamt	24,10	33,20	25,60	1,60	DIN EN ISO 11885
Sn		0,03		2,75	DIN EN ISO 11885
Ag			0,02		DIN EN ISO 11885
Ni			0,04		DIN EN ISO 11885
MnO	2,22	5,07	0,20	0,08	DIN EN ISO 11885
CaO	3,50	20,29	4,77	0,40	DIN EN ISO 11885
MgO	2,88	3,30	0,45	0,55	DIN EN ISO 11885
Al ₂ O ₃	1,12	3,10	2,26	0,51	DIN EN ISO 11885
SiO ₂	3,70	5,35	7,80	1,50	AM_SL.05 (XRF)
Na	1,50	0,34	0,07	0,43	DIN EN ISO 11885
K	1,25	0,09	0,31	0,69	DIN EN ISO 11885
Cl	2,08	< 0,1	< 0,1	5,46	Am_NL.15.02 (Argentometrie)
F	0,13	0,19	0,05	0,87	Am_NL.10.01 (Ionenselektiv)
Br				1,59	DIN EN ISO 10304-2 (D20)
S		1,87	7,0	1,98	AM_EG.11.01 (IR)
As				0,12	DIN EN ISO 11885
Cd				0,26	DIN EN ISO 11885
Hg	< 0,005				AM_SL.05 (XRF)

Im Falle des Kupferstaubes ist wie in Tab. 3-1 ersichtlich auch Kupfer, Blei und Zinn in erwähnenswerten Mengen enthalten.

Daraus ergeben sich erhebliche Mengen an Wertmetall im Reststoff (siehe Tab. 3-2). Hier angeführt sind nur jene, welche mengenmäßig für eine Rückgewinnung in Frage kommen. Vergleicht man den Wertmetallgehalt mit den Abbauwürdigkeiten der Metallerze, so ist zu erkennen, dass diese teilweise höher, zum Teil sogar höher als in den Konzentraten liegen und damit eine Wiederverwertung der Sekundärrohstoffe sinnvoll macht.

Tab. 3-2: Menge rückgewinnbarer Wertmetalle der verschiedenen Reststoffe in kg

	SWS	WS	NLR	CUS
Zn	318	44	138	404
Pb	20,4	4,4	90	156
Cu	2,5	3,8	3,5	50,9
Fe	241	332	256	16

3.2 Erhitzungsmikroskop-Versuche

Das Erhitzungsmikroskop wird für gewöhnlich genutzt, um das Asche-Schmelzverhalten von festen Brennstoffen zu untersuchen. Für diesen Fall gilt die Norm DIN51730 aus dem Jahr 2007. Für die Untersuchung von komplex zusammengesetzten Sekundärrohstoffen ist keine Norm vorhanden. Trotzdem ist mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse eine wertvolle Aussage über das Verhalten der Materialien während des Erhitzungsvorganges möglich. Dabei können nachfolgend erklärte Zustände ermittelt werden [22]:

Erweichungstemperatur: Erkennbar ist das erste Erweichen an leicht rundlich werdenden Kanten oder durch ein leichtes Blähen des Probekörpers.

Sphärischtemperatur: Die Grundfläche ist gleich breit wie die Höhe des Probenkörpers und die Probe hat eine kugelähnliche Form.

Halbkugeltemperatur: Der Probekörper hat eine halbkugelähnliche Form und ist halb so hoch wie breit.

Fließtemperatur: Sie ist dann erreicht, wenn die Probe auf ein Drittel der Höhe der Halbkugelhöhe zerfließen ist.

Erweichungsbereich: Als Erweichungsbereich wird das Gebiet zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur bezeichnet.

Schmelzbereich: Dies ist der Bereich zwischen Halbkugeltemperatur und Fließtemperatur

Üblicherweise sintert die Asche direkt vor dem Erweichen, dies kann bei komplex zusammengesetzten Sekundärrohstoffen der Fall sein, ist jedoch nicht der Regelfall.

In Abb. 3-1 ist ein typischer Probekörper, wie er auch für die nachfolgend angeführten EMI-Versuche verwendet wurde, gezeigt. Er wird auf einem Aluminiumoxid-Plättchen im Ofen platziert. Die maximale Ofentemperatur beträgt 1750 °C, das entspricht in etwa einer Probentemperatur von 1650 °C. Es ist auch möglich mit unterschiedlichen Gasen zu Spülen, damit die gewünschte Atmosphäre vorherrscht.

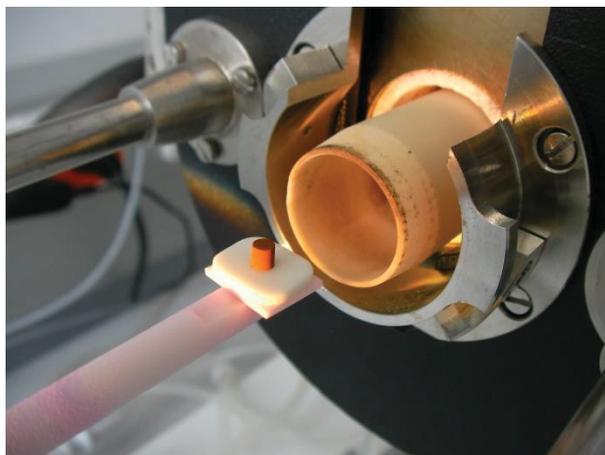


Abb. 3-1: Probekörper für einen Erhitzungsmikroskopversuch

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Schattenbildes des Probenkörpers, welches durch eine Lampe erzeugt und mit einer Kamera digitalisiert wird, um auf einem Computer mit der entsprechenden Software ausgewertet zu werden.

Bevor an den Sekundärmaterialien Versuche durchgeführt wurden, erfolgten zahlreiche Vorversuche für die Festlegung eines geeigneten Aufheizprogrammes. Hierzu wurde eine Mischung mit 50 % Hochofenschlacke, 30 % Fe_2O_3 und 20 % ZnO hergestellt. Um die verschiedenen Reduktionsmittel zu testen, erfolgten Versuche mit Petrolkoks, Holzkohle und Wasserstoff als Reduktionsmittel. Für die Berechnung wurde Formel 3-1 sowie Formel 3-3 und ein Stöchiometriefaktor von 1,5 verwendet. Als C_{fix} für Holzkohle ist 80 % beziehungsweise für Petrolkoks ein C_{fix} von 90 % berücksichtigt. Im Fall des Petrolkoks sowie der Holzkohle wird die Ofenröhre mit CO_2 gespült damit eine reduzierende Atmosphäre, ähnliche jener des betrachteten Prozesses, vorherrscht. Zusätzlich fand eine Variation der Aufheizgeschwindigkeiten statt, für die Ermittlung eventuelle Einflüsse. Das Aufheizprogramm wurde in jenem Bereich in dem das Aufschmelzen üblicherweise stattfindet (> 1000 °C) dahingehend adaptiert, dass die Vorversuche mit 2 K/min, 5 K/min und 10 K/min erfolgten. Dabei zeigten sich wie in Abb. 3-2 ersichtlich, sowohl im unteren Bereich (< 1000 °C) als auch darüber keine signifikanten Unterschiede.

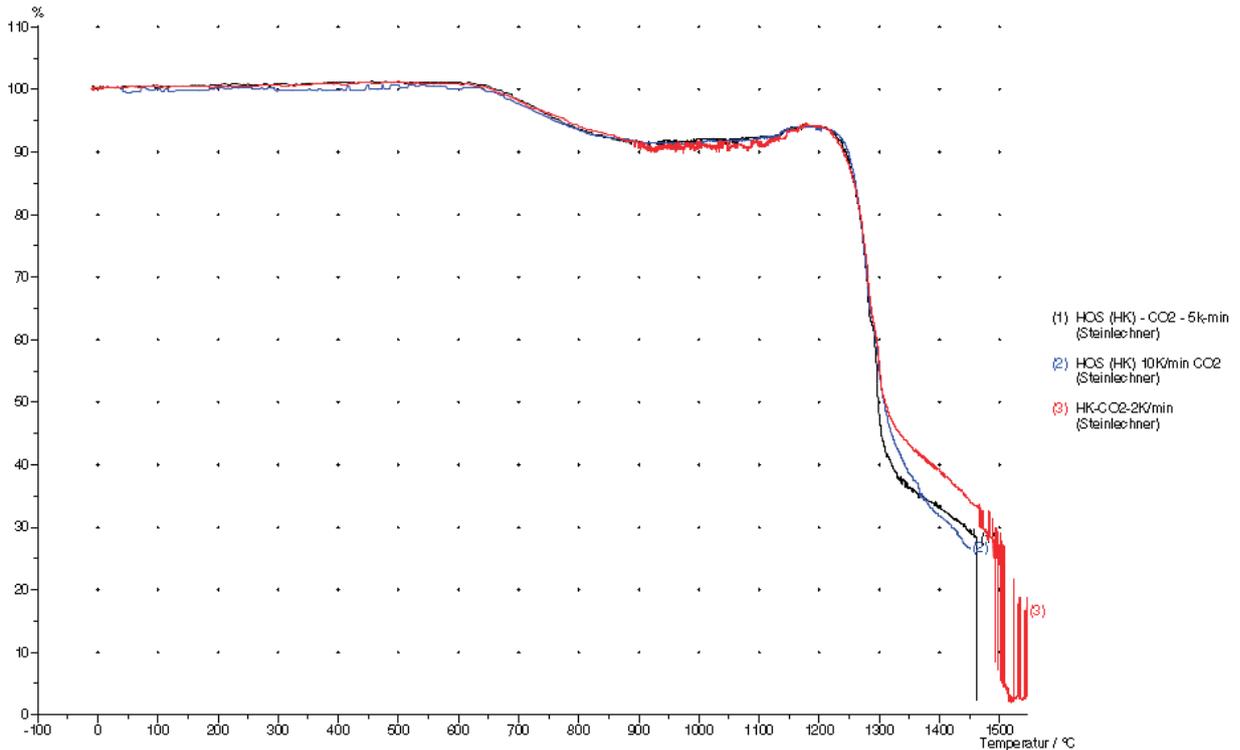


Abb. 3-2: EMI-Vorversuche (Fläche über Temperatur) 60 K/min (von 0 °C bis 900 °C)

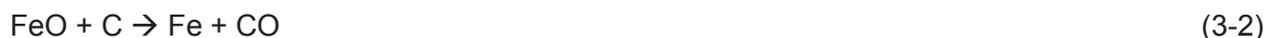
Um bei den Aufheizraten im sicheren Bereich zu liegen, wird in den charakteristischen Bereichen mit 5 K/min Aufheizgeschwindigkeit gearbeitet. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde bis 900 °C mit 60 K/min aufgeheizt und dann mit 5 K/min weitergeheizt bis die Fließtemperatur bzw. das Limit des Ofens (1750 °C) erreicht war. Da die reduzierende Atmosphäre im betrachteten Prozess ebenfalls durch Koks als Reduktionsmittel zu Stande kommt, ist bei den nachfolgenden Versuchen mit den Sekundärmaterialien nicht Wasserstoff als Reduktionsmittel sondern Holzkohle zur Verwendung gekommen.

Tab. 3-3 zeigt die durchgeführten Versuche mit den Sekundärmaterialien und den Randbedingungen. Bei den Versuchen 5 bis 8 wird zur Probe Holzkohle (HK) gemischt und mit Kohlendioxid gespült, um eine reduzierende Atmosphäre, ähnlich der im angestrebten Recyclingprozesses verwendeten, zu erzeugen.

Tab. 3-3: Erhitzungsmikroskopversuche und deren Randbedingungen

Versuch	Probenmaterial	Atmosphäre	Anteil HK
1	SWS	Luft ruhend	
2	WS	Luft ruhend	
3	NLR	Luft ruhend	
4	CUS	Luft ruhend	
5	SWS + HK	CO ₂ -gespült (0,056 l/min)	0,2691 g/g SWS
6	WS + HK	CO ₂ -gespült (0,056 l/min)	0,135 g/g WS
7	NLR + HK	CO ₂ -gespült (0,056 l/min)	0,245 g/g NLR
8	CUS + HK	CO ₂ -gespült (0,056 l/min)	0,1883 g/g CUS

Da der Prozess bei höheren Temperaturen stattfindet, wird bei den Reaktionen Kohlenmonoxid als Produkt vorausgesetzt, welches sich nach Boudouard bei diesen Temperaturen bildet. Nachstehend sind die Reaktionen angeführt, die bei der Berechnung der Menge an Holzkohle berücksichtigt wurden.



Da das Ofenvolumen 0,56 l beträgt, wurde eine Spülrate von 0,56 l CO₂/min eingestellt, um die Atmosphäre im Ofenraum mindestens einmal pro Minute auszutauschen. Nicht Berücksichtigung fand die Ausdehnung des Gases bei den Ofentemperaturen, wodurch es schon in weniger als einer Minute zum Austausch der vollständigen Ofenatmosphäre kommt.

3.3 Differenzialthermoanalyse mit simultaner Thermo-Gravimetrie

Abb. 3-3 zeigt die STA 409 PC der Firma Netzsch. Das Gerät erlaubt die simultane thermogravimetrische und kalorimetrische Analyse von Proben in einem Arbeitsbereich bis 1650 °C. Der Aufbau ist vertikal mit oberhalbiger Probenanordnung, das heißt, dass die Waage von der Probe geschützt angeordnet, im unteren Teil des Instrumentes zu finden ist. Ebenfalls bildet der Aufbau einen Schutz gegenüber dem heißen Bereich, in dem sich die Proben befinden. Der Probentiegel als auch der Referenztiegel sind mit Thermoelementen ausgestattet, um direkt die Temperatur der Probe messen zu können. Der komplette Aufbau ist vakuumdicht und ermöglicht so die Verwendung verschiedenster Atmosphären.

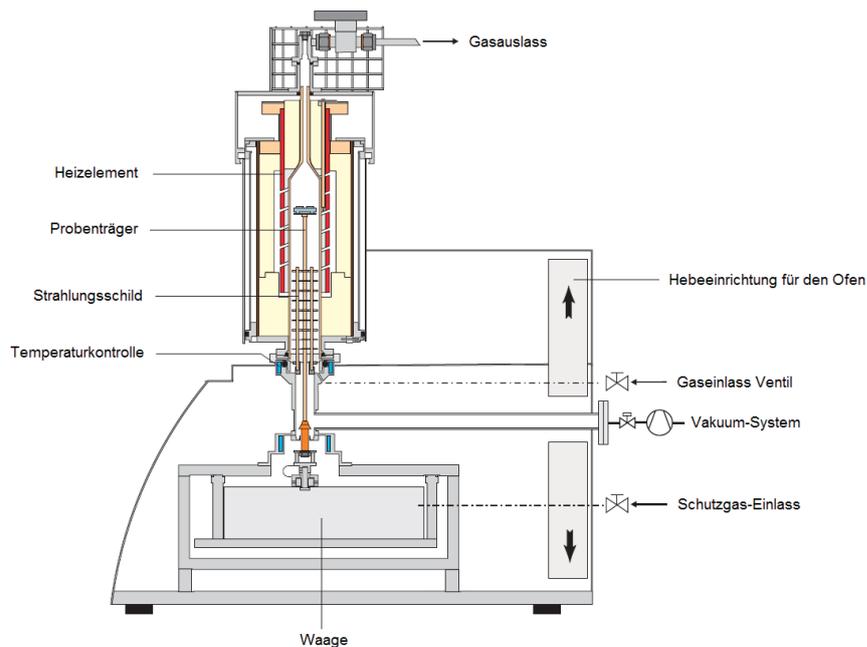


Abb. 3-3: Simultaneous Thermal Analysis STA 409 PC der Firma NETZSCH [23]

Es können eine Vielzahl von Analysen durchgeführt werden. Als Beispiel sei nachfolgend eine Auswahl angeführt:

- Masseänderungen
- Zersetzungsverhalten
- Thermischer Stabilität
- Oxidationsverhalten
- Umwandlungsenthalpien
- Umwandlungstemperaturen
- Kristallisationsverhalten
- Phasendiagrammen
- Einfluss von Additiven
- etc.

Nach einigen Vorversuchen in inerter Atmosphäre unter reduzierenden als auch oxidierenden Bedingungen wurde der in Tab. 3-4 dargestellte Versuchsplan erarbeitet.

Tab. 3-4: Versuchsplan der Thermogravimetrieversuche

	SWS	WS	NLR	CUS
inerte Atmosphäre	Gaspülung: 30 ml Argon/min Aufheizprog.: 10 K/min auf 1450 °C – 1 h halten			
oxidierende Atmosphäre	Gaspülung: 30 ml Luft/min Aufheizprog.: 10 K/min auf 1450 °C – 1 h halten			
reduzierende Atmosphäre	Gaspülung: 30 ml CO ₂ /min Aufheizprog.: 10 K/min auf 1450 °C – 1 h halten			
	0,2691 [g HK/g SWS]	0,135 [g HK/g WS]	0,245 [g HK/g NLR]	0,1883 [g HK/g CUS]

Dabei wurden die Reststoffe ohne Additive unter inerte (Argon) und oxidierender Atmosphäre (Luft) untersucht und mit den in Tab. 3-4 angegebenen Holzkohle-Zusätzen mit CO₂-Spülung behandelt, um eine reduzierende Atmosphäre einzustellen. Die Auswertung erfolgte auf der unter Windows laufenden Software „Netzsch Proteus – Thermal Analysis – Version 4.8.0“.

3.4 Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde

In der vorliegenden Arbeit kam die Rasterelektronenmikroskopie (REM) zur morphologischen Untersuchung zum Einsatz. Mit Hilfe eines energiedispersiven Röntgenspektrums (EDX) können qualitative Analysen der Reststoffe entwickelt werden. Ergänzend wurden Mikrosonde-Untersuchungen durchgeführt. Dabei kam ein wellenlängendispersives Röntgenspektrum zur Anwendung, mit dessen Hilfe auch quantitative Untersuchungen durchgeführt werden können. Die hohe Auslastung der Mikrosonde beziehungsweise die höhere Verfügbarkeit des Rasterelektronenmikroskops haben dazu geführt, dass die Untersuchungen hauptsächlich auf dem REM erfolgten und zur Untermauerung der Ergebnisse die Mikrosondeuntersuchung herangezogen wurden.

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie wird die Oberfläche einer Probe abgebildet. Wegen der begrenzten Auflösung eines Lichtmikroskops kommt beim REM ein gebündelter Elektronenstrahl zum Einsatz. Diese Materiewelle erlaubt Auflösungen bis 1 nm Genauigkeit. Die Elektronenquelle emittiert negativ geladene Elektronen, welche zu einer Anode hin beschleunigt werden. Danach erfolgt eine Bündelung mit Hilfe magnetischer Linsen. Wie Abb. 3-4 zeigt, trifft der Strahl dann auf die Probe und verursacht Wechselwirkungen, die mit Detektoren gemessen werden können.

Grundlegende Unterschiede zwischen REM mit energiedispersivem und Mikrosonde mit wellenlängendispersivem Spektrum betreffen Probengeometrie, Analysezeit, spektrale Auflösung, den Nachweis leichter Elemente und die Genauigkeit einer quantitativen Analyse.

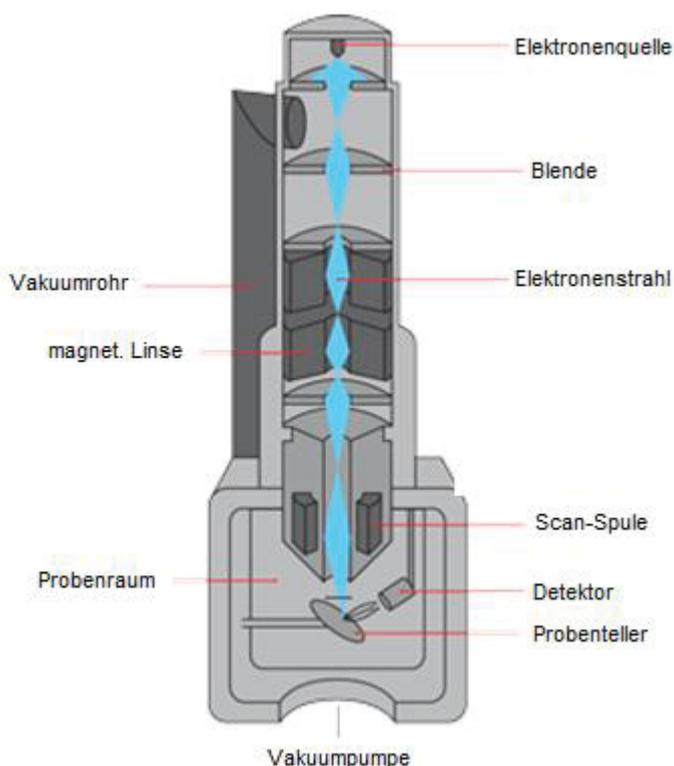


Abb. 3-4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops beziehungsweise einer Mikrosonde [24]

Die untersuchten Reststoffe liegen pulverförmig vor. Da die Untersuchung im REM beziehungsweise der Mikrosonde zur Darstellung der Morphologie durchgeführt wurde, war es nötig, die Körner anzuschleifen, weshalb ein Einbetten unumgänglich war. Das Pulver wurde hierzu mit einem Gemisch aus DemoTec 70 und Härter im Verhältnis 1:1 verrührt und in eine Kunststoffform gefüllt. Nach 24-stündigem Aushärten der Probe erfolgt ein Anschliff und das Polieren, gefolgt von einem Beschichten mit Gold. Dies hat vor allem den Grund Aufladungserscheinungen während der Untersuchung zu vermeiden.

3.5 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie nutzt die Beugung von Röntgenstrahlung, um Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Materialien treffen zu können. Laut Bragg'scher Gleichung wird durch einen Röntgenstrahl, der an einem Kristall gebeugt wird, an bestimmten Orten ein charakteristischer Intensitäts-Peak verursacht. Die Röntgenstrahlung wird durch einen Monochromator und einen Kollimator geschickt und bildet somit eine kontinuierliche charakteristische Röntgenstrahlung. Dabei wird der Auftreffwinkel des Röntgenstrahles variiert und umläuft den Goniometerkreis [25]. Gleichzeitig erfolgt ein Drehen der Probe und des Detektors. Bei pulverförmigen Proben besteht nun das Problem, dass es sich um keinen Einkristall handelt, bei dem eine diskrete Beugung auftreten würde. Um dem zu entgegen, gibt es nun zwei Möglichkeiten. Im Transmissionsmodus befindet sich die Probe in einer Kapillare,

die sich schnell dreht. Dadurch erhält man gemittelte Werte. Im Reflektionsmodus wird mit einer flachen Probe gearbeitet, um die Absorptionseffekte klein zu halten [26].

Die Probenvorbereitung ist hierbei besonders wichtig, da es bei nicht fein gemahlene homogenen Proben zu Messfehlern kommen kann. Jedoch verursacht beispielsweise eine Kugelmühle eine mögliche Zerstörung der Struktur. Grundsätzlich zeigt die Fläche unter einem Peak die Intensität an, dies trifft jedoch nur bei nicht überlappenden Peaks zu. Mit Hilfe einer Datenbank, in der eine Vielzahl an Verbindungen mit deren charakteristischen Peaks und Intensitäten gespeichert sind und einer Software zur Auswertung, erfolgt dann die Zuordnung der ermittelten Daten zu Verbindungen.

3.6 Charakterisierung des Stahlwerkstaubes (SWS)

In Abb. 3-5 ist eine Röntgendiffraktometrie einer Stahlwerksprobe abgebildet.

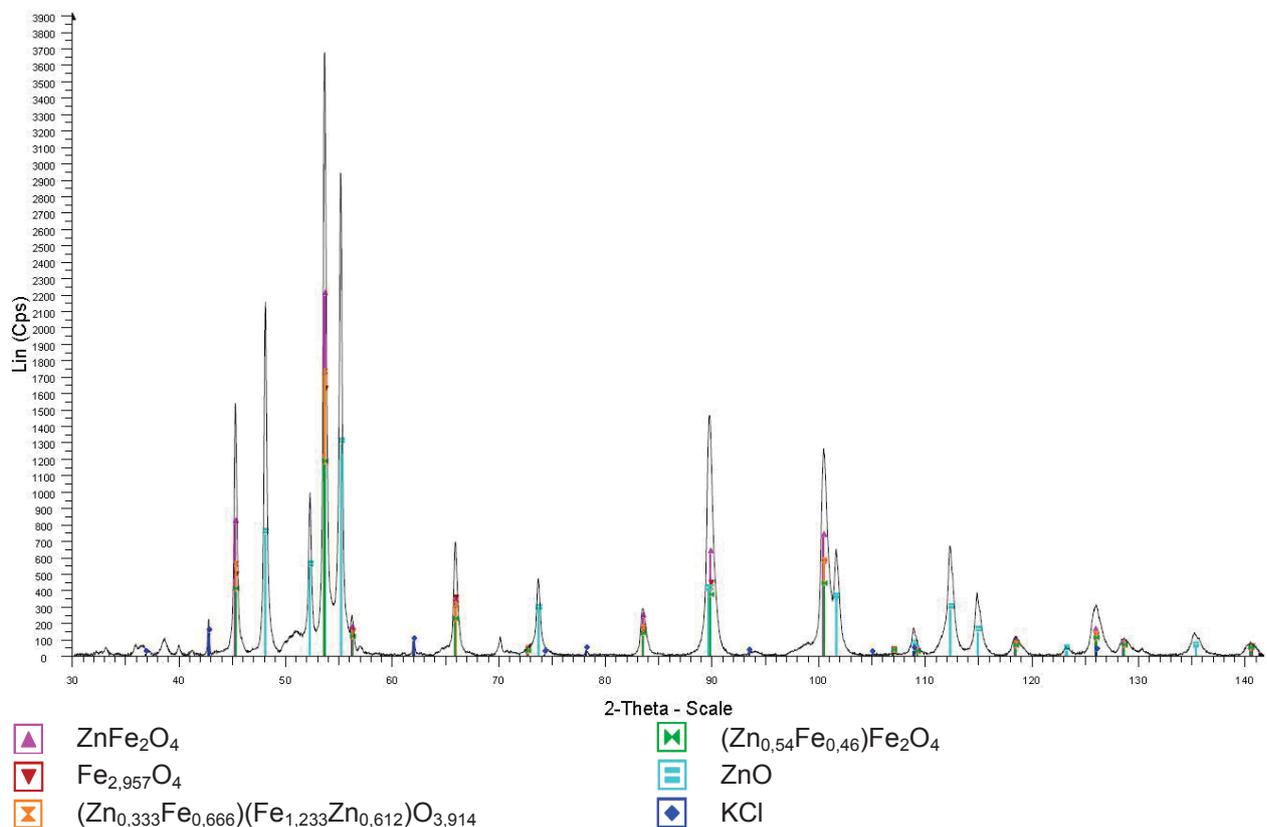


Abb. 3-5: Röntgendiffraktometrie einer Stahlwerksprobe

Der vorliegende Staub lässt mit einem relativ hohen Zinkgehalt von 32 % (siehe Tab. 2-1) auf die Herkunft aus einer Massen- bzw. Baustahlproduktion schließen. Die jedoch im Vergleich zu anderen Stäuben verhältnismäßig niedrigen Chlor- und Fluorgehalte weisen auf den Einsatz von Schrott höherer Qualität hin. Vergleicht man mit anderen Materialien, so können beispielsweise die Chlorgehalte bis zu 6 % erreichen. Die Basizität liegt bei ungefähr 1, was auf

eine einfach zu schmelzende Schlacke im Falle eines pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozesses hinweist.

Das Eisen liegt großteils, wie die Röntgendiffraktometrie bestätigt, als Zinkferrit vor und bindet somit etwa 40 % des vorhandenen Zinks, der Rest findet sich als Zinkoxid. Ein Teil des Eisens lässt sich in der Form von Hämatit detektieren.

Die folgende Abb. 3-6 zeigt eine Thermogravimetrieauswertung für den untersuchten Stahlwerksstaub unter verschiedenen Atmosphären.

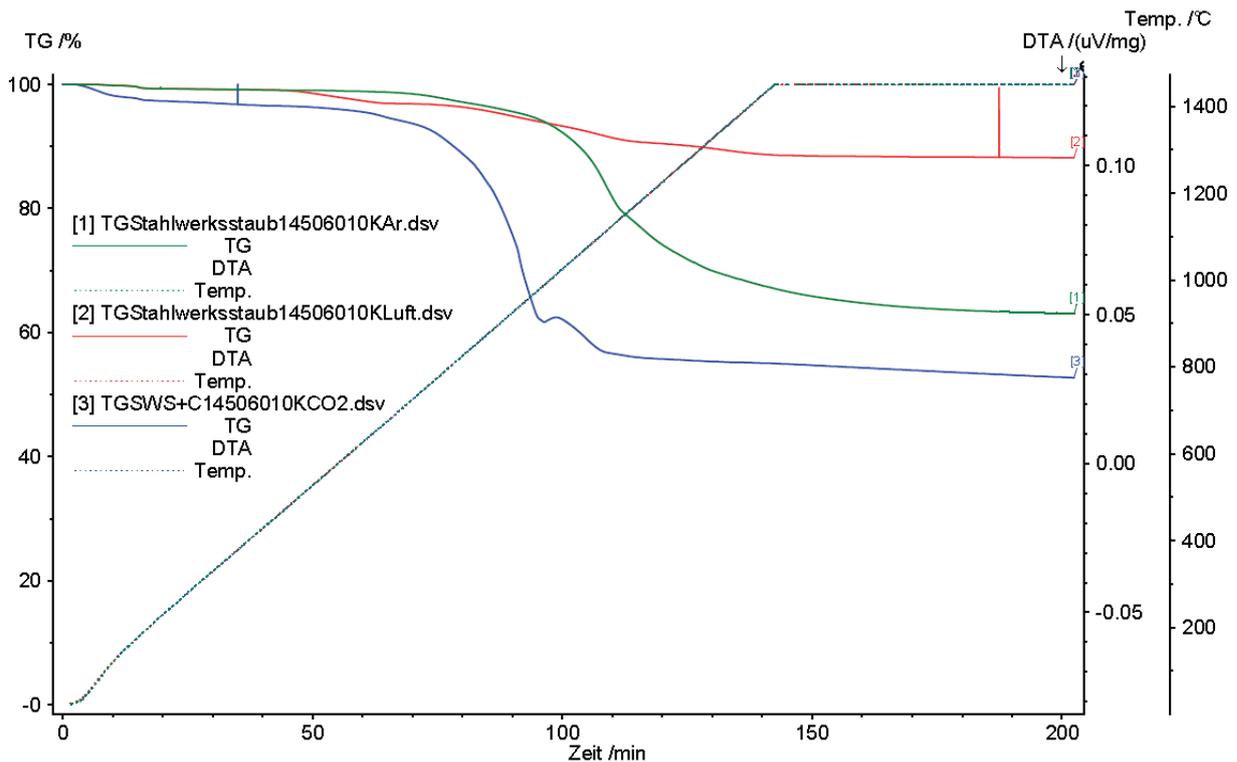


Abb. 3-6: Thermogravimetrie des untersuchten Stahlwerkstaubes unter Luft-, Argon- und CO₂-Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle)

Die Thermogravimetrie unter oxidierenden Bedingungen (rote Kurve) zeigt lediglich geringe Gewichtsverluste in der Größenordnung von 10 %, welche sich durch die Verflüchtigung von Blei- bzw. Halogenverbindungen mit Natrium, Kalium und anderen Metallen begründen lässt.

Eine interessante Ausnahme stellt jene Kurve dar, in welcher der Stahlwerksstaub unter Argonatmosphäre (grüne Kurve) erhitzt wurde. Die große Gewichtsreduktion ist durch eine Dissoziation bzw. Verflüchtigung des als Oxid gebundenen Zinks begründbar. Warum jedoch bereits ab 1000 °C unter Argon eine entsprechend starke Dissoziation von ZnO stattfindet, kann wenn überhaupt, nur durch die Lage fernab vom thermochemischen Gleichgewicht, wie sie bei der Thermogravimetrie unter ständigem Wechsel der Atmosphäre vorliegt, begründet werden.

Bei schwach reduzierenden Bedingungen (blaue Kurve) ergibt sich eine beinahe gleiche Kurvencharakteristik wie unter Argon. Die Verschiebung um etwa 10 % zu tieferen Werten stammt von der Oxidation und Verflüchtigung des zugesetzten Kohlenstoffes. Das bedeutet,

dass die schwach reduzierenden Bedingungen nicht ausreichen, um den Zinkferrit zu zerstören und die enthaltenen Oxide zu reduzieren.

Die Hochtemperatur-Erhitzungsmikroskopversuche zeigen unter oxidierenden Bedingungen bis zu Temperaturen von 1650 °C keinen deutlichen Schmelzpunkt. Betrachtet man die Aufnahmen der Kamera, so ist zwar ein Ausschmelzen von Schlackenbestandteilen bei ca. 1500 °C zu sehen, die grundsätzliche Form des Zylinders bleibt jedoch erhalten und es ist keine Annäherung an einen Halbkugelpunkt gegeben.

Unter schwach reduzierenden Bedingungen wird ein niedrigerer Erweichungspunkt von 1300 °C angezeigt, ein Ausschmelzen von Bestandteilen aus der Probe lässt sich jedoch auch erst bei 1500 °C erkennen, ein Halbkugelpunkt tritt bis 1650 °C nicht auf. Dieses Verhalten ist auf das Vorhandensein großer Mengen an Zinkferrit zurückzuführen, welcher sich um die Staubkörner anordnet und ein Schmelzen hin bis zu hohen Temperaturen verhindert.

Die folgende Abb. 3-7 zeigt unterschiedliche Kornstrukturen sowie deren Umgebung und die Elementverteilung im jeweiligen Gebiet. Folgende Schlüsse lassen sich aus der Auswertung ziehen:

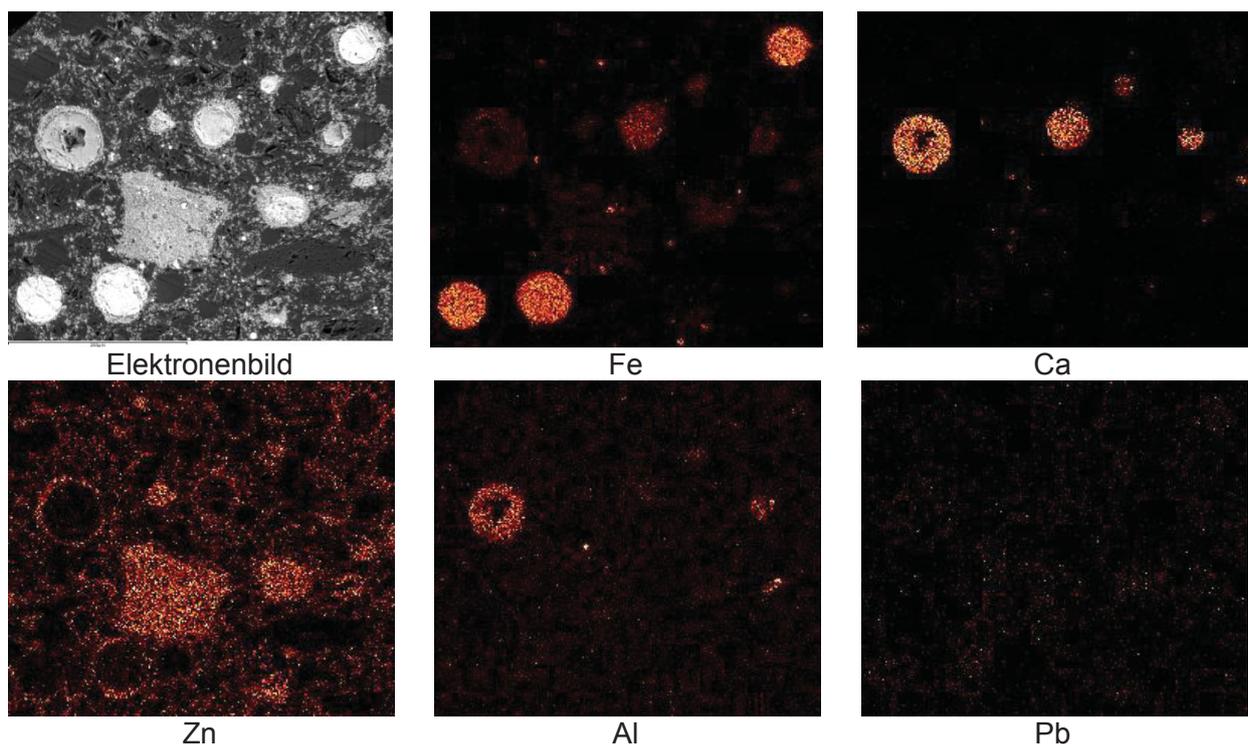


Abb. 3-7: REM/EDX-mapping – Stahlwerksstaub

Die Abb. 3-7 zeigt Bereiche, die aus Eisenoxid (Magnetit) bestehen, wie bereits aus der Röntgendiffraktometrie hervorgeht. Der größte Anteil liegt allerdings fein verteilt in Form von Zinkferrit vor. Des Weiteren scheinen sich auch Verbindungen aus Kalzium-, Aluminium- und Eisenoxid zu bilden.

In Abb. 3-8 ist weiters zu sehen, dass Natrium wie auch Blei fein und weitgehend homogen verteilt vorliegen. Dies ist das Ergebnis der Formierung aus der Gasphase. Es ist anzunehmen, dass beide Elemente als Chloride bzw. Fluoride im Falle des Bleis auch als Oxid auftreten. Kalzium liegt in diesem Fall als Kalziumoxid vor.

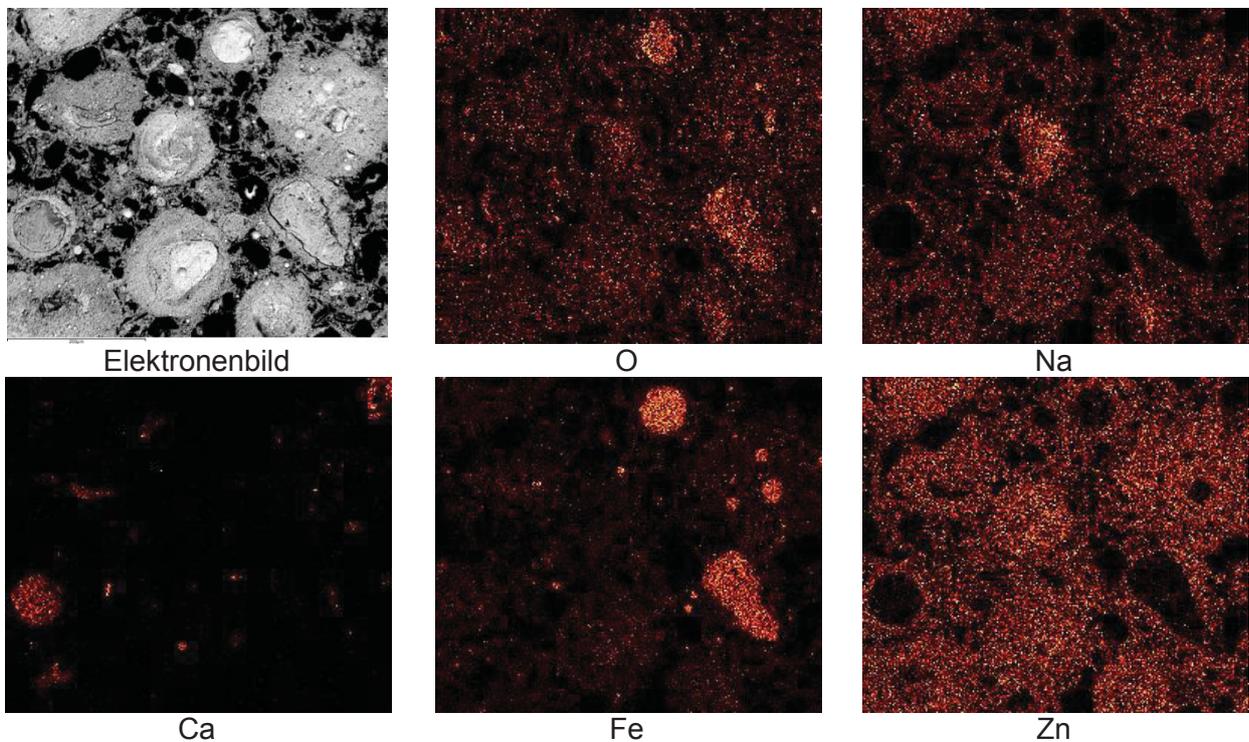


Abb. 3-8: REM/EDX-mapping – Stahlwerksstaub

Weitere Details sind der nachfolgenden Darstellung (siehe Abb. 3-9) der Mikrosondenergebnisse zu entnehmen.

Die Bilder der Mikrosonde zeigen deutlich, wie sich Zinkferrit um die Kornstrukturen formiert bzw. sich zu Agglomeraten zusammenfindet. In der rechten unteren Ecke tritt ein Kalziumsilikat Korn mit Anteilen von Eisen auf. Das Blei sammelt sich ähnlich dem Zink um die Körner. Darüber hinaus liegt im Zentrum ein weiteres Kalziumferritkorn vor.

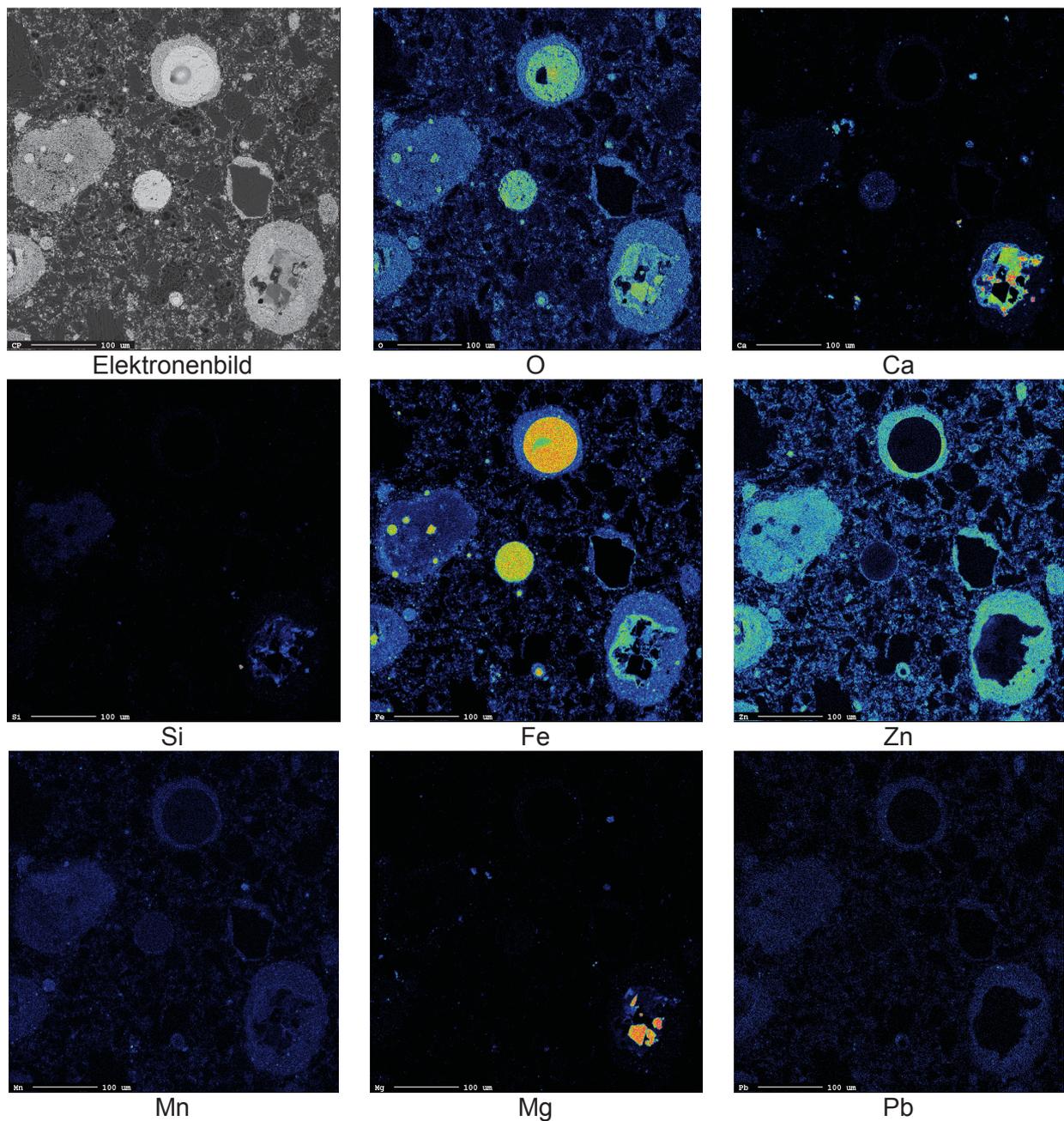


Abb. 3-9: Mikrosonde/WDX-mapping – Stahlwerksstaub

Mangan zeigt sich vorrangig an den Kornrändern im Bereich des Zinkferrits, welcher, wie auch der Literatur zu entnehmen ist, Mangan in die Struktur einbaut. Die im Bild dargestellten feinen Strukturen mit höheren Konzentrationen an Kalzium decken sich mit höheren Intensitäten von Fluor (nicht in der Abb. 3-9 enthalten), was auf das Vorhandensein von Flussspat schließen lässt.

3.7 Charakterisierung der Wälzschlacke (WS)

In Abb. 3-10 ist die Röntgendiffraktometrie-Auswertung zur Phasenanalyse der untersuchten Wälzschlacke dargestellt.

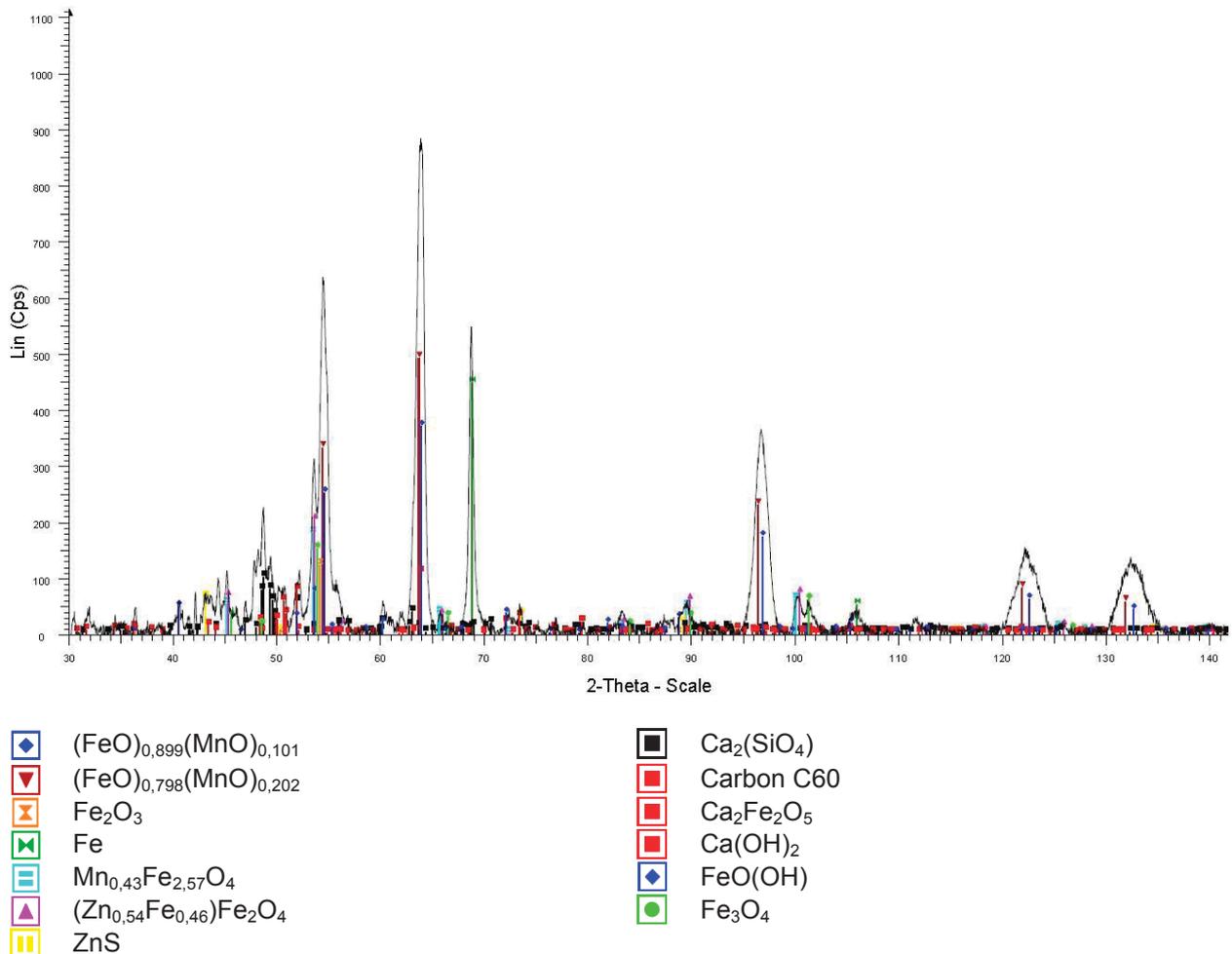


Abb. 3-10: Röntgendiffraktometrie einer Wälzschlackenprobe

Da die Wälzschlacke bereits einem Aufarbeitungsschritt von Stahlwerksstäuben entstammt, sind hier nur mehr vergleichsweise geringe Zinkgehalte zu finden, die vorrangig in Zinkferriten gebunden vorliegen. Das Eisen zeigt daneben eine Reihe von Erscheinungsformen, begonnen bei Magnetit, Hämatit sowie Anteile an metallischem Eisen. Die vorrangig oxidische Form lässt auf ein sogenanntes SDHL-Verfahren schließen, bei dem Eisen in der Schlacke vor dem Ofenaustritt nachoxidiert wird.

Der hohe Anteil an Kalzium, welches zum Teil als Kalziumsilikatschlacke oder als freier Kalk vorliegt, weist auf eine heute übliche basische Prozessführung hin, bedeutet aber zugleich, dass die Wälzschlacke in einem nachfolgenden Prozess schwierig zu erschmelzen sein wird, das Fehlen von Zuschlägen vorausgesetzt. Positiv sind die niedrigen Halogengehalte zu bewerten. Der Kupfergehalt ist hoch genug, um bei einer Rückgewinnung das Eisen in höherem Maße zu kontaminieren und damit zu einer Wertminderung zu führen.

Die folgende Abb. 3-11 zeigt eine Thermogravimetrieauswertung für die untersuchte Wälzschlacke unter verschiedenen Atmosphären.

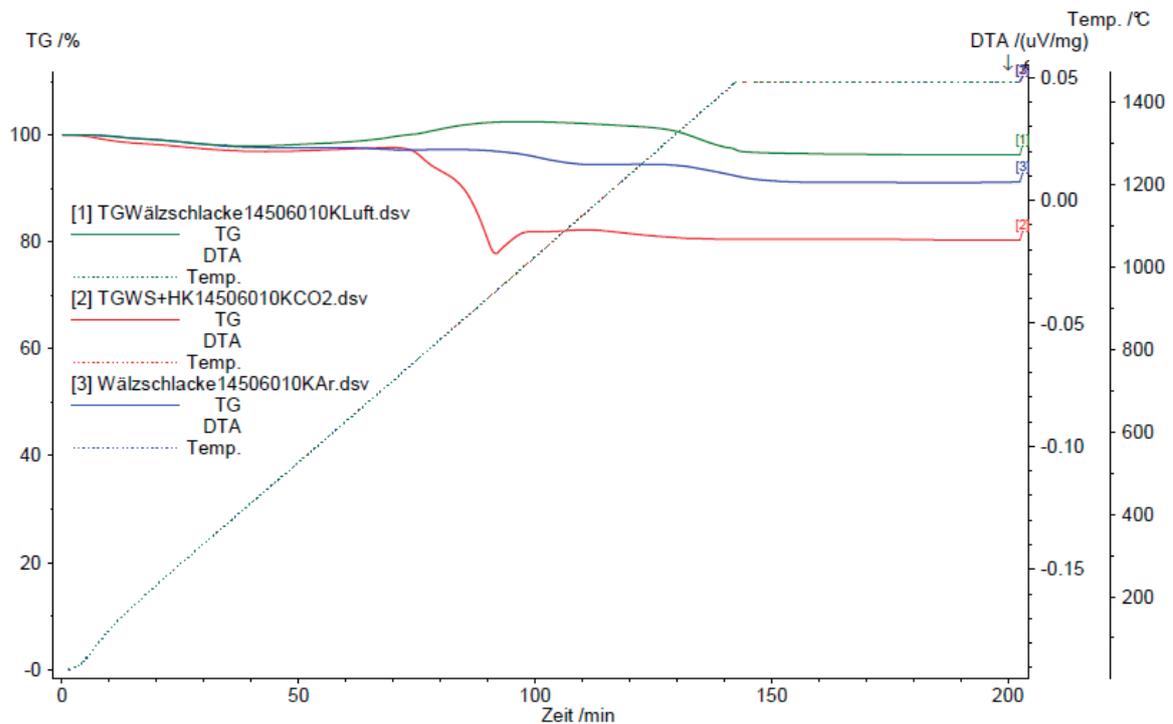


Abb. 3-11: Thermogravimetrie der untersuchten Wälzschlacke unter Luft-, Argon- und CO₂-Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle)

Die Thermogravimetrie macht deutlich, dass es sich bei der Wälzschlacke um ein Material handelt, welches bereits einen pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozess durchlaufen hat. Beispielsweise fehlen leicht flüchtige Elemente bzw. Verbindungen fast vollständig, was zu lediglich geringen Gewichtsverlusten unter oxidierenden bzw. inerten Bedingungen führt.

Bis zu einer Temperatur von 800 °C findet nur eine geringe Gewichtsreduktion von etwa 2 bis 3 % statt, was auf das Austreiben von gebundenem Wasser, entstanden durch das Abkühlen in einem Wasserbad, zurückzuführen ist. Unter Luft (grüne Kurve) erfolgt ab 800 °C eine Oxidation des metallisch vorliegenden Eisens statt. Bei ca. 1300 °C zeigt sich eine erneute Gewichtsabnahme um wenige Prozent, bedingt durch die Verflüchtigung von Bleiverbindungen und Sulfiden. Unter inerter Atmosphäre (blaue Linie) lässt sich eine ähnliche Charakteristik feststellen, mit dem Unterschied, dass keine vorangehende Eisenoxidation stattfindet und damit die Kurve etwas tiefer liegt.

Unter reduzierenden Bedingungen (rote Kurve) ist eine Gewichtsabnahme von etwa 20 % zu erkennen. Diese ist auf die Umsetzung der beigefügten Kohle mit CO₂ und weiters auf die Reduktion des noch vorhandenen Zinkoxides bzw. der teilweisen Reduktion der Eisenoxide zurückzuführen. Ab 1000 °C finden keine nennenswerten Abnahmen mehr statt.

Die Schmelzmikroskopie zeigt ein Schmelzen des Materials bei 1450 °C in oxidierender Atmosphäre, wobei unter reduzierenden Bedingungen keine merklichen Veränderungen des Schmelzpunktes auftreten.

Im Folgenden (siehe Abb. 3-12) werden Auswertungen der Rasterelektronenmikroskopie zur Untersuchung der Morphologie und auftretender Phasen angeführt.

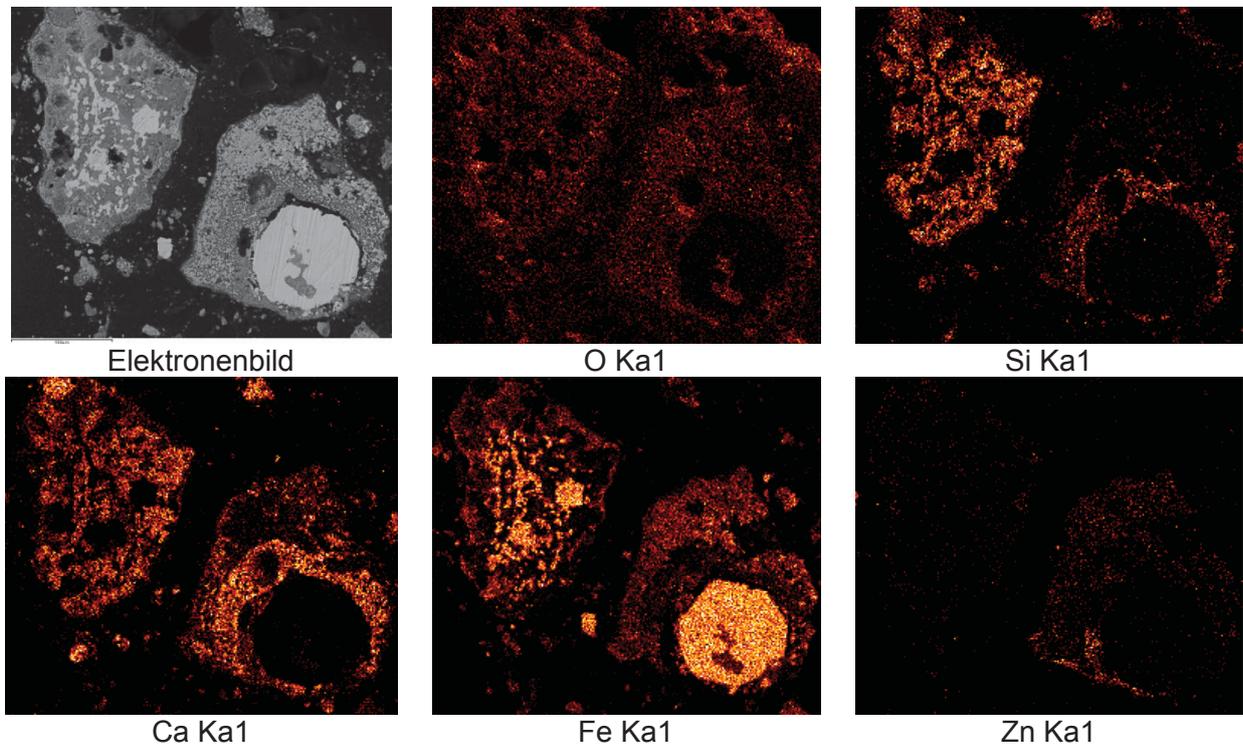


Abb. 3-12: REM/EDX-Mapping der untersuchten Wälzschlacke

Wie bereits in der Analyse verdeutlicht, liegt das Eisen unter anderem auch in metallischer Form vor. Die Bilder zeigen, dass die Sauerstoffkonzentration im Bereich des dargestellten Kornes zum Teil null ist. Um die Eisenanteile herum gruppieren sich Schlackenstrukturen bestehend aus CaO , SiO_2 und Al_2O_3 .

Weiters ist zu erkennen, dass der geringe Anteil an noch in der Schlacke vorhandenem Zink mit Teilen des oxidischen Eisens in Form von Zinkferrit gebunden vorliegt.

Eine weitere Darstellung des Kornaufbaus zeigt Abb. 3-13, wo Siliziumoxid völlig getrennt von Kalziumoxid auftritt. Hier wird einmal mehr verdeutlicht, dass es sich lediglich um eine „Quasi-Schlacke“ handelt, welche keine Flüssigphase durchlaufen hat und damit in vielen Fällen keine Schlackenbildungsreaktionen und die Annäherung an ein Gleichgewicht möglich wurden.

Blei zeigte sich in den Aufnahmen als zu fein verteilt, als dass detailliertere Aussagen hinsichtlich Morphologie möglich sind.

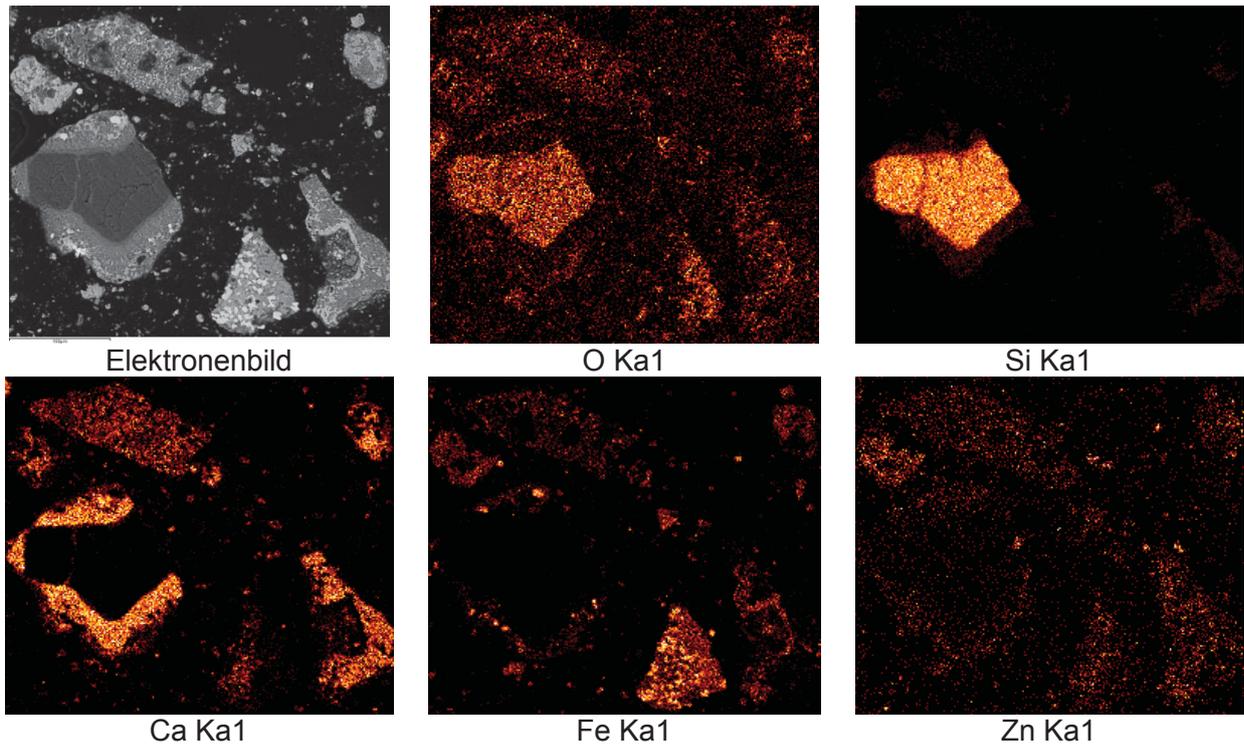


Abb. 3-13: REM/EDX-Mapping der untersuchten Wälzschlacke

Weitere Details sind der nachfolgenden Darstellung (siehe Abb. 3-14) der Mikrosondenergebnisse zu entnehmen.

Darin sind Verbindungen aus Eisenoxid und Kalziumoxid sowie Anteilen an anderen Schlackenkomponenten zu erkennen. Halogenverbindungen können, wegen der geringen Gehalte aufgrund des zuvor durchlaufenen Wälzrohres schwer detektiert werden. Erkennbar ist im linken oberen Eck ebenfalls eine Verbindung aus Zink-, Silizium- mit Natriumoxid. Weiters zeigt sich eine schlechte Detektierbarkeit von Fluor, das unter anderem durch das ähnliche Spektrum mit Eisen zustande kommt.

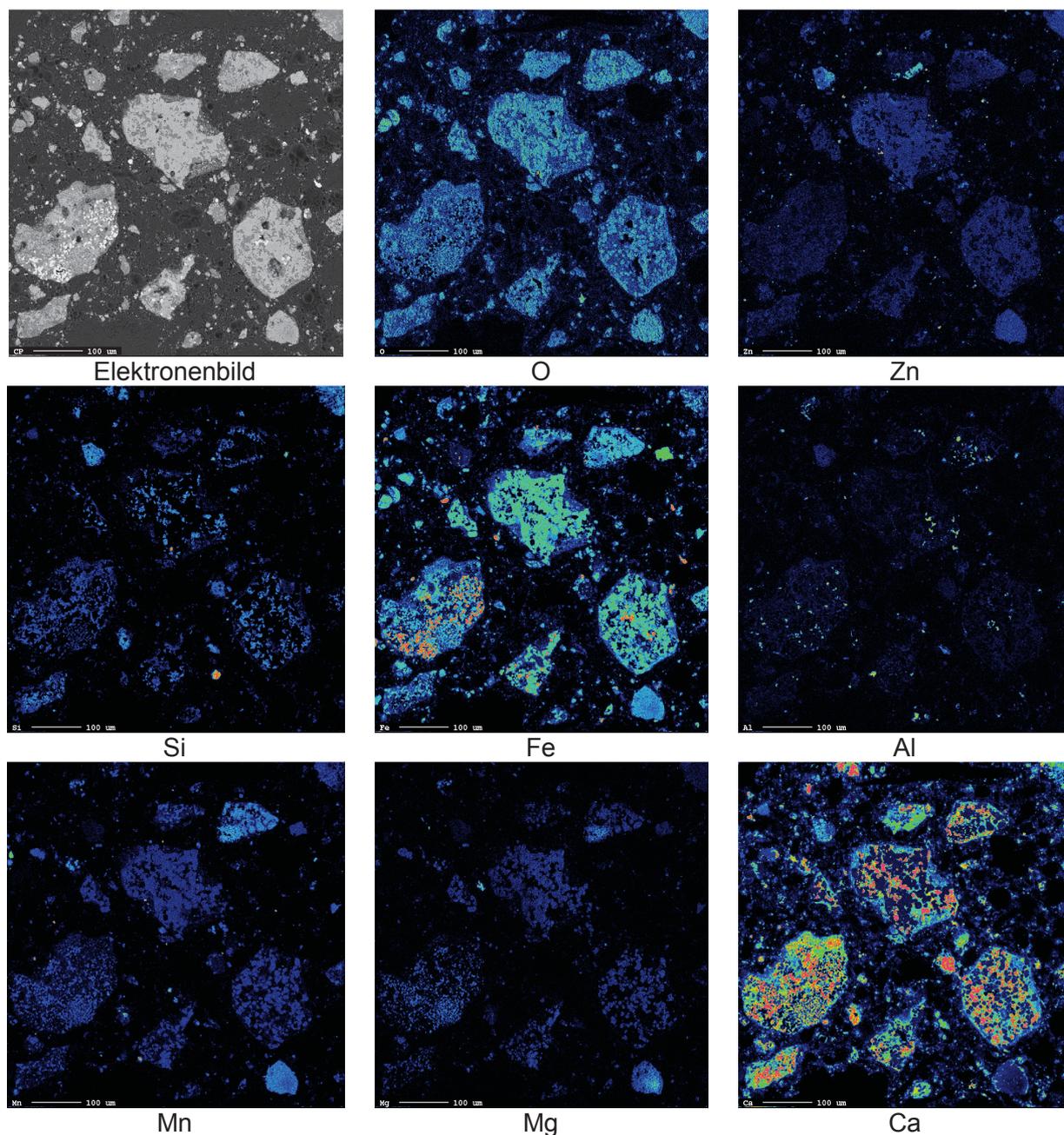


Abb. 3-14: Mikrosonde/WDX-mapping – Wälzschlacke

3.8 Charakterisierung des Neutrallaugungsrückstandes (NLR)

Neben der chemischen Analyse kommt den Verbindungen im Hinblick auf Reduzierbarkeit, Schmelzverhalten bzw. der Löslichkeit große Bedeutung zu. Das folgende Diagramm (siehe Abb. 3-15) zeigt die Auswertung einer Röntgendiffraktometrie eines Neutrallaugungsrückstandes.

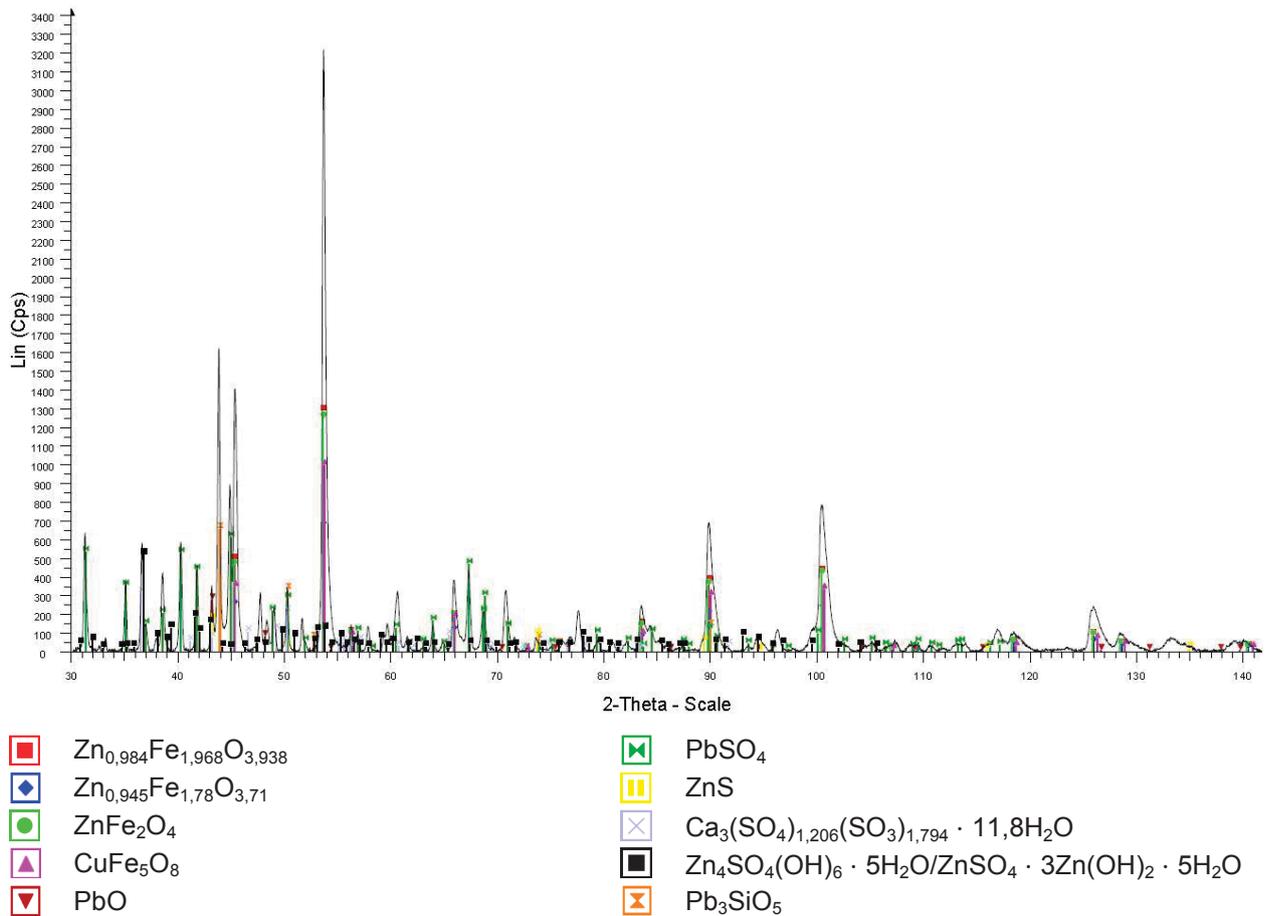


Abb. 3-15: Röntgendiffraktometrie einer Neutrallaugungsrückstandprobe

Im Vergleich zu hoch zinkhaltigen Flugstäuben der Stahl- und Kupferindustrie, weist das vorliegende Material geringe Gehalte an Zink auf. Aufgrund der Entstehungsgeschichte dieses Konzentrates liegt das Zink beinahe ausnahmslos gebunden im Zinkferrit vor, wie die Auswertung der Röntgendiffraktometrie bestätigt. Bis auf wenige Ausnahmen kommen somit ausschließlich pyrometallurgische Verfahren zur Aufarbeitung in Frage, um ein maximales Zinkausbringen zu gewährleisten. Die lediglich geringen Anteile an Halogenen zeigen sich positiv für die Zinkrückgewinnung. Der Bleigehalt ist mit 9 % (Tab. 3-1) durchaus hoch und lässt eine parallele Rückgewinnung als sinnvoll erscheinen. Wie auch in der Röntgendiffraktometrie angeführt, liegt der Schwefel in erster Linie als Sulfatschwefel (z.B.: Bleisulfat), zum Teil aber auch gebunden in Metallsulfiden (Zinksulfid) vor. Die Schlackenbestandteile sind überwiegend sauer und lassen im Falle einer pyrometallurgischen Verarbeitungsweise eine leicht schmelzbare, vermutlich fayalithische Restschlacke erwarten.

Die folgende Abb. 3-16 zeigt eine Thermogravimetrieauswertung für den untersuchten Neutrallaugungsrückstand unter verschiedenen Atmosphären.

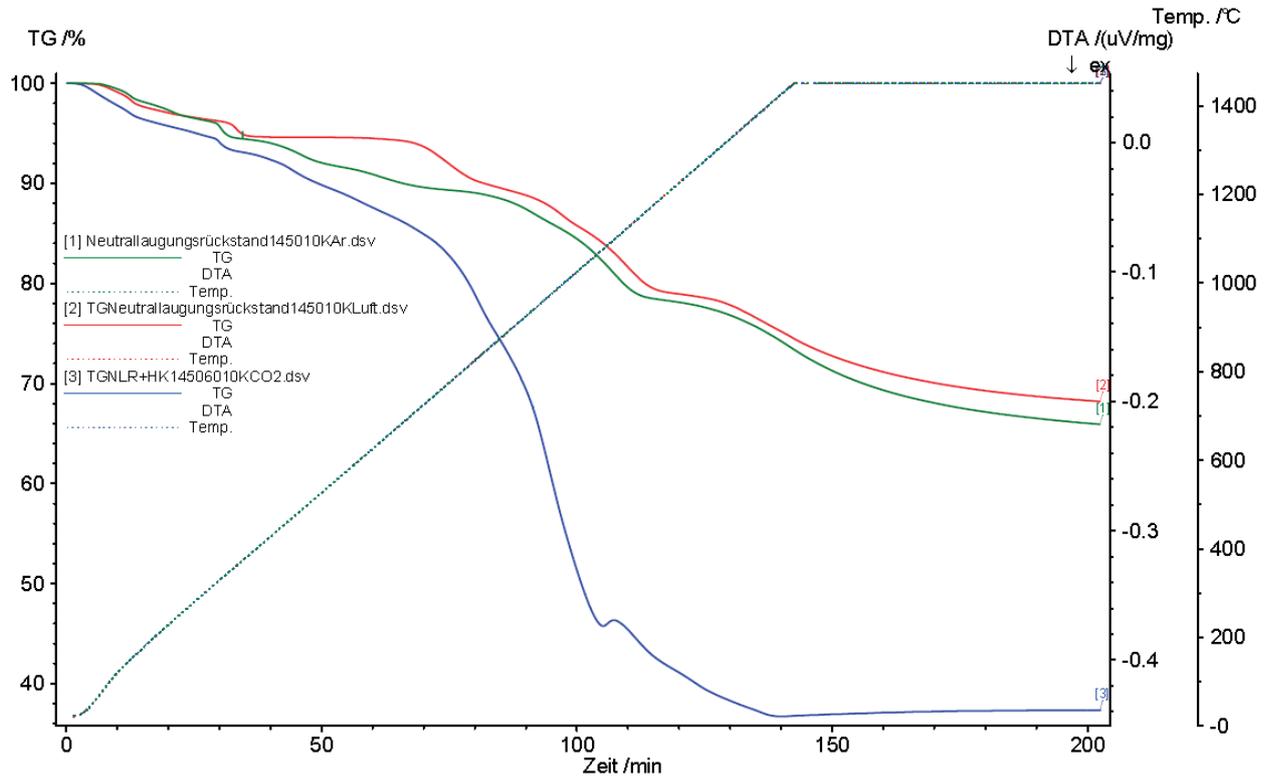


Abb. 3-16: Thermogravimetrie des Neutrallaugungsrückstandes unter Luft-, Argon- und CO₂-Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle)

Die Thermogravimetrie-Kurven unter Argonatmosphäre (grüne Kurve) sowie jene unter oxidierender Atmosphäre (rote Kurve) weisen eine weitgehend ähnliche Charakteristik auf. Der erste Gewichtsabfall von ca. 5 % bis zu einer Temperatur von 500 °C lässt sich durch das Austreiben von Hydratwasserresten begründen, welche auch in der Phasenanalyse festgestellt werden konnten. Die grüne Kurve (Argon) zeigt bereits bei über 500 °C einen rasch steigenden Gewichtsverlust, was auf eine beginnende Zersetzung der Sulfate und die Verflüchtigung von SO₂ hindeutet. Unter Sauerstoff findet dieser Prozess verzögert statt. Beides lässt sich mit thermodynamischen Berechnungen gut nachvollziehen. Hierzu zählt auch ein verstärktes Austreiben von SO₂ ab 800 °C. Ab einer Temperatur von etwa 1100 °C beginnt die Verdampfung von Bleioxid. Beim Erreichen von 1450 °C ist diese großteils abgeschlossen und die Kurve flacht weitgehend ab.

Unter reduzierenden Bedingungen mit Kohlenstoff (blaue Kurve) kann über 500 °C eine sehr rasche Gewichtsabnahme, die auf die bereits erwähnte Sulfatzerlegung sowie auf die Boudouardreaktion ab ca. 800 °C zurückzuführen ist, festgestellt werden. Ab Temperaturen von ca. 1000 °C setzt zusätzlich die Reduktion der Zink- bzw. Eisenoxide ein. Diese scheint bei Temperaturen von 1450 °C vollständig zu erfolgen, sodass die verbleibende Masse unter Berücksichtigung der zugesetzten Kohlenstoffmenge etwa 40 % des eingesetzten Neutrallaugungsrückstandes verbleiben, was etwa den nicht flüchtigen Bestandteilen unter

reduzierenden Bedingungen (Eisen und Schlackenkomponenten) entspricht, was auch bei einer nachfolgenden EDX-Analyse qualitativ bestätigt werden konnte.

Weitere Untersuchungen wurden im Hochtemperaturschmelzmikroskop durchgeführt. Unter oxidierenden Bedingungen konnte nach einer deutlichen Volumenverminderung ein beginnendes Schmelzen bei etwa 1500 °C festgestellt werden. Bei leicht reduzierenden Bedingungen sank der Schmelzpunkt auf 1360 °C.

Die Rasterelektronenmikroskopie dient in erster Linie zur Darstellung der Morphologie aber auch der Bestätigung der Phasenanalyse. Wie aus zahlreichen Untersuchungen und der Literatur bekannt, beeinflusst die Morphologie das Schmelz- und Reduktionsverhalten, was im Speziellen auf staub- bzw. schlammartig anfallende Reststoffe, wie den hier beschriebenen, Gültigkeit besitzt. Die folgenden Abb. 3-17 und 3-18 zeigen unterschiedliche Kornstrukturen sowie deren Umgebung und die Elementverteilung im jeweiligen Gebiet. Folgende Schlüsse lassen sich aus der Auswertung erzielen:

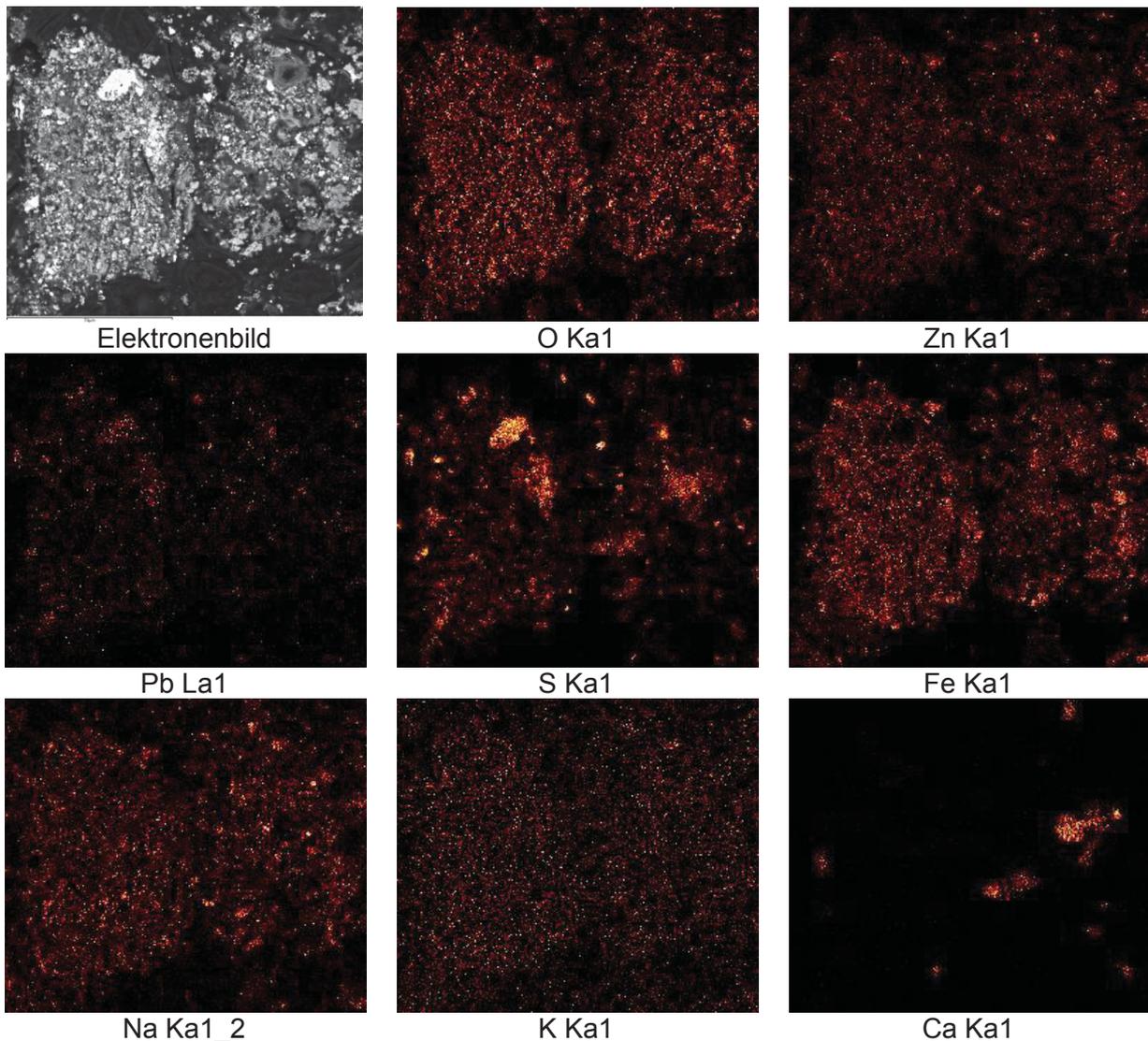


Abb. 3-17: REM/EDX-Mapping des Neutrallaugungsrückstandes

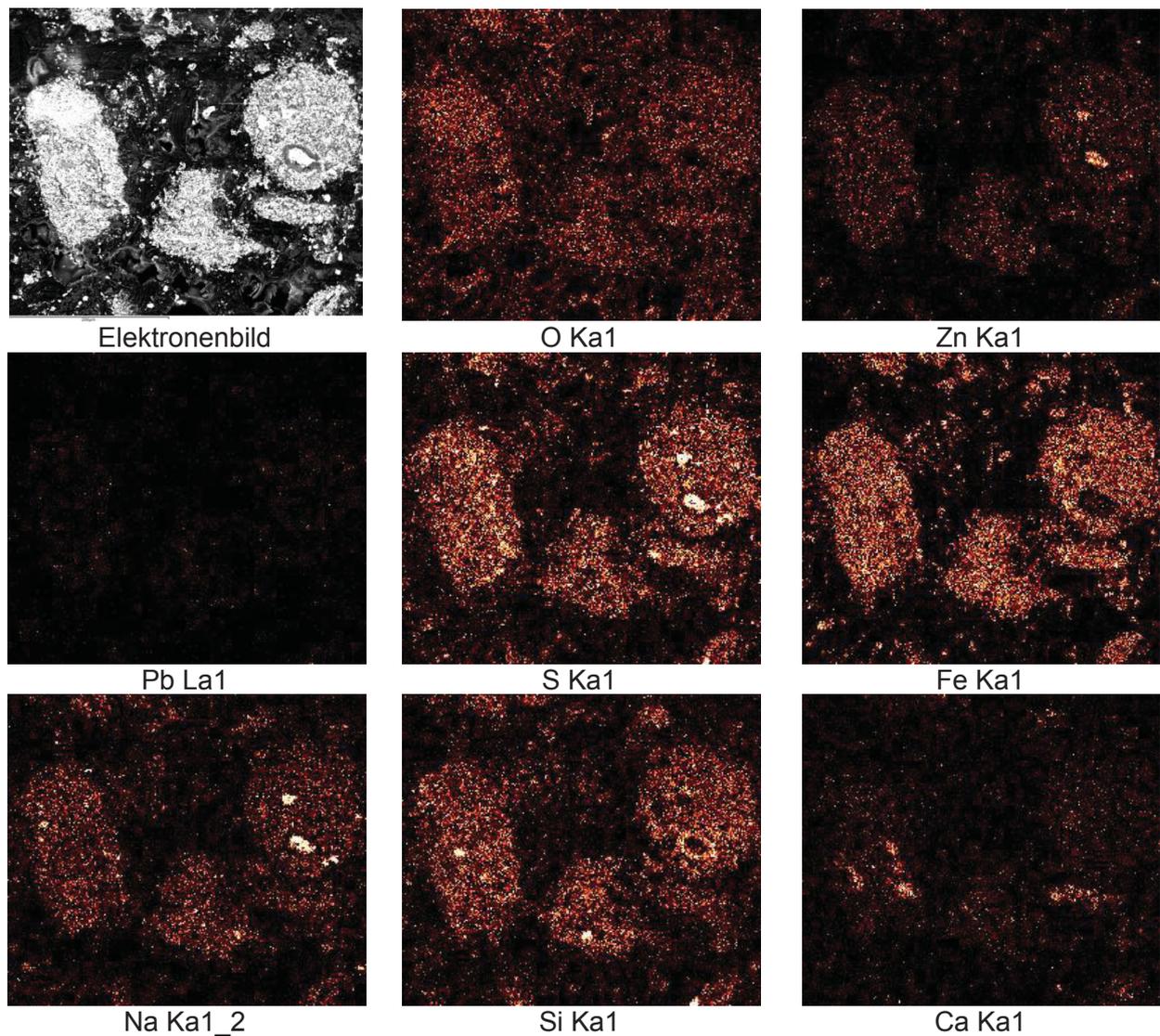


Abb. 3-18: REM/EDX-Mapping des Neutrallaugungsrückstandes

Die Aufnahmen beschreiben eine weitgehend homogene Struktur. Differenziert lassen sich lediglich kleine Bereiche erkennen, die zum einen aus Natriumsulfat sowie Bleisulfat und zum anderen aus Kalziumsulfat und Kalziumoxid bestehen.

Die homogene Verteilung lässt sich damit begründen, dass der untersuchte Reststoff nach der Röstung ausschließlich einen hydrometallurgischen Prozess durchlaufen hat. Komplexe Vorgänge wie sie beispielsweise bei der Formierung von Stäuben aus pyrometallurgischen Prozessen stattfinden und durch Gas-Flüssig-Feststoffreaktion zur Schalenbildung und völlig inhomogenen Strukturen führen, finden hierbei nicht statt. Dementsprechend zeigt sich die Morphologie um vieles einfacher, was das Schmelz- und Reduktionsverhalten durchaus positiv beeinflusst und einen besseren Reaktionsablauf ermöglicht, wie bereits in den Ergebnissen der Thermogravimetrie ausgeführt wurde.

Abb. 3-19 zeigt ein Mapping des Neutrallaugungsrückstandes welche mit Hilfe der Mikrosonde abgebildet wurde.

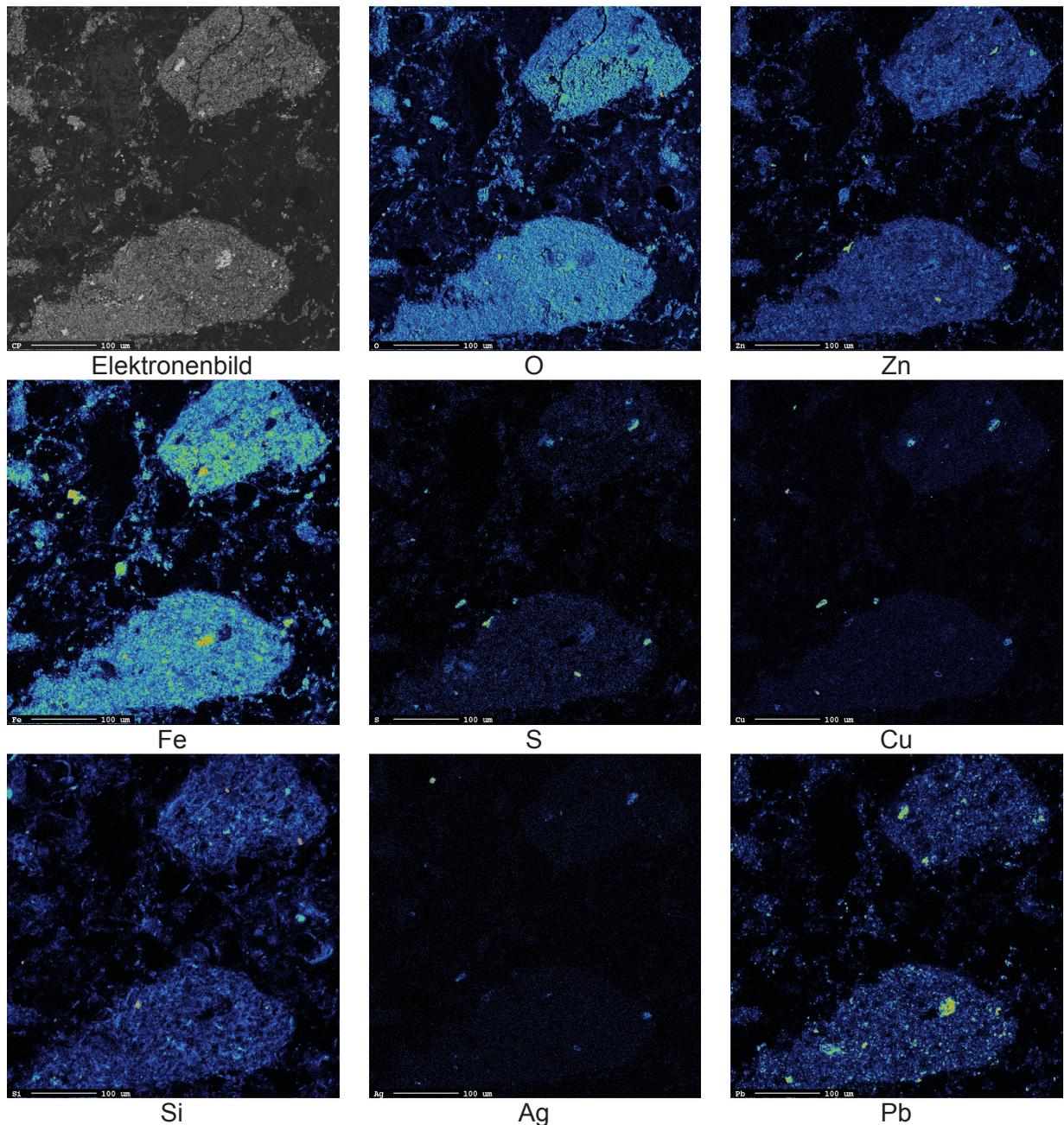


Abb. 3-19: Mikrosonde/WDX-mapping – Neutrallaugungsrückstand

In den Mikrosonde-Ergebnissen ist das Vorliegen von Zinkferrit gut erkennbar. Die lokalen hohen Konzentrationen an Kupfer als auch Schwefel lassen den Schluss auf Kupfersulfat zu. Zusätzlich sind feine Bleieinschlüsse in der umgebenden Zinkferritmatrix zu sehen. Fluor lässt sich auf Grund der niedrigen Gehalte praktisch nicht detektieren. Silber liegt in Kombination mit Kupfer vor.

3.9 Charakterisierung des Staubes aus der Kupfersekundärindustrie (CUS)

Wie im Falle des Neutrallaugungsrückstandes erfolgte auch hier eine Phasenanalyse mittels RDA (siehe Abb. 3-20).

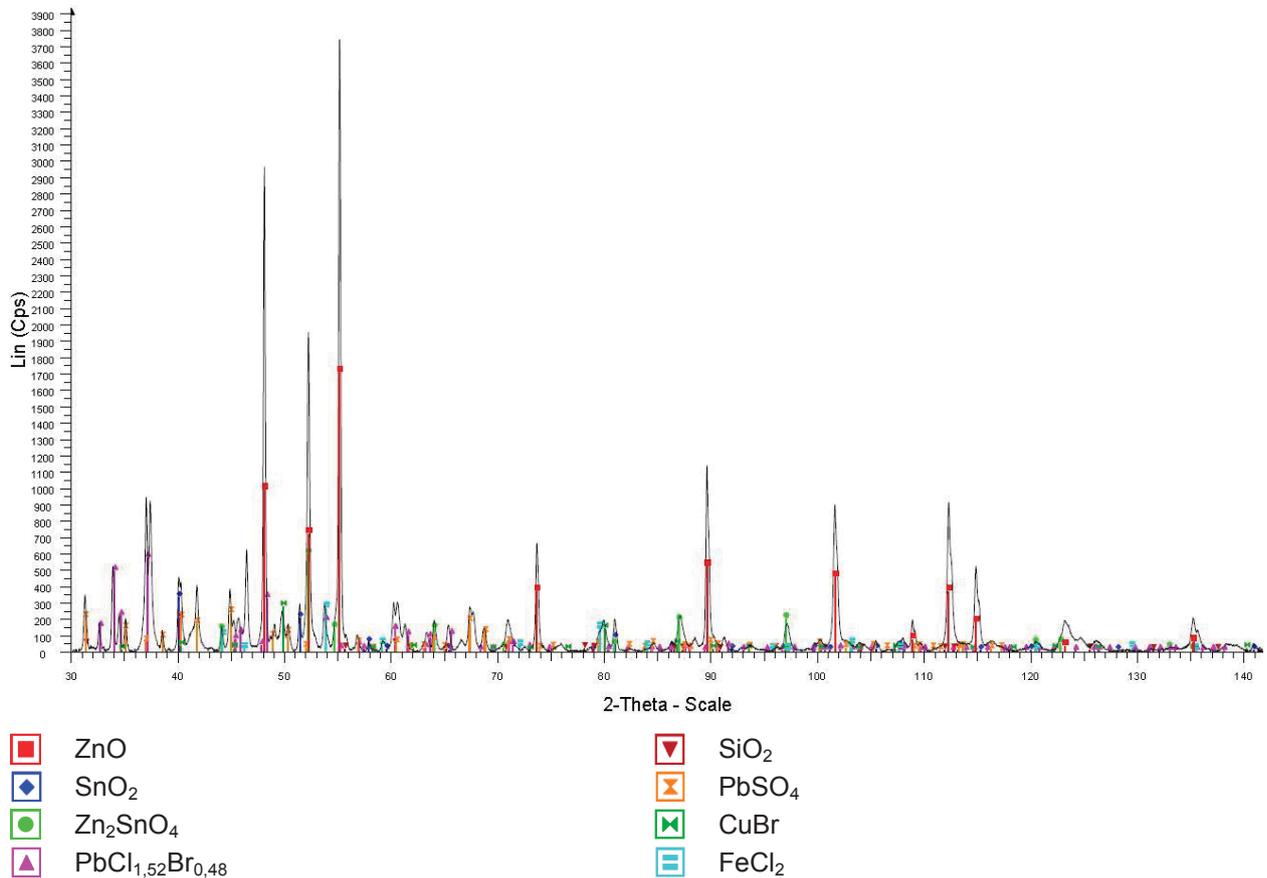


Abb. 3-20: Röntgendiffraktometrie einer Kupferstaubprobe

Charakteristisch sind die hohen Zinkgehalte (siehe Tab. 3-1) aber auch die großen Anteile an Halogenen. Weiters ist im Vergleich zu anderen zinkhaltigen Reststoffen der Metallurgie die überaus geringe Menge an Schlackenbestandteilen zu erwähnen. Zink dürfte großteils in Form von Zinkoxid vorliegen. Teile des Zinks könnten bedingt durch „Gas-Gas“-Reaktionen im Abgasstrom an Halogene gebunden sein. Aufgrund der geringen Eisengehalte ist nur ein geringfügiger Anteil an Zinkferrit zu erwarten. Dies eröffnet zugleich die Möglichkeit, bei der Aufarbeitung hydrometallurgische Methoden in Betracht zu ziehen, da Zink großteils in leicht laubarer Form vorliegt. Die meist ebenfalls leicht löslichen Halogenkomponenten führen aber in diesem Zusammenhang zu zahlreichen Problemen und zusätzlich notwendigen Prozessschritten. Wie auch in der Literatur beschrieben, konnte mittels RDA deutlich Bleisulfat gefunden werden, das sich vermutlich im Abgasstrom beim Kühlen bildet. Sowohl Zink- als auch Bleisulfat wird bei niedrigen Temperaturen und hohem Oxidationspotenzial stabiler [27]. Für pyrometallurgische Reduktionsprozesse verhindert der geringe Anteil an Schlacken-

komponenten das Problem hoher Schlackenschmelzpunkte und ermöglicht ein rasches Einstellen der Basizität.

Die folgende Abb. 3-21 stellt die Ergebnisse einer Thermogravimetrieauswertung für den untersuchten Staub unter verschiedenen Atmosphären dar.

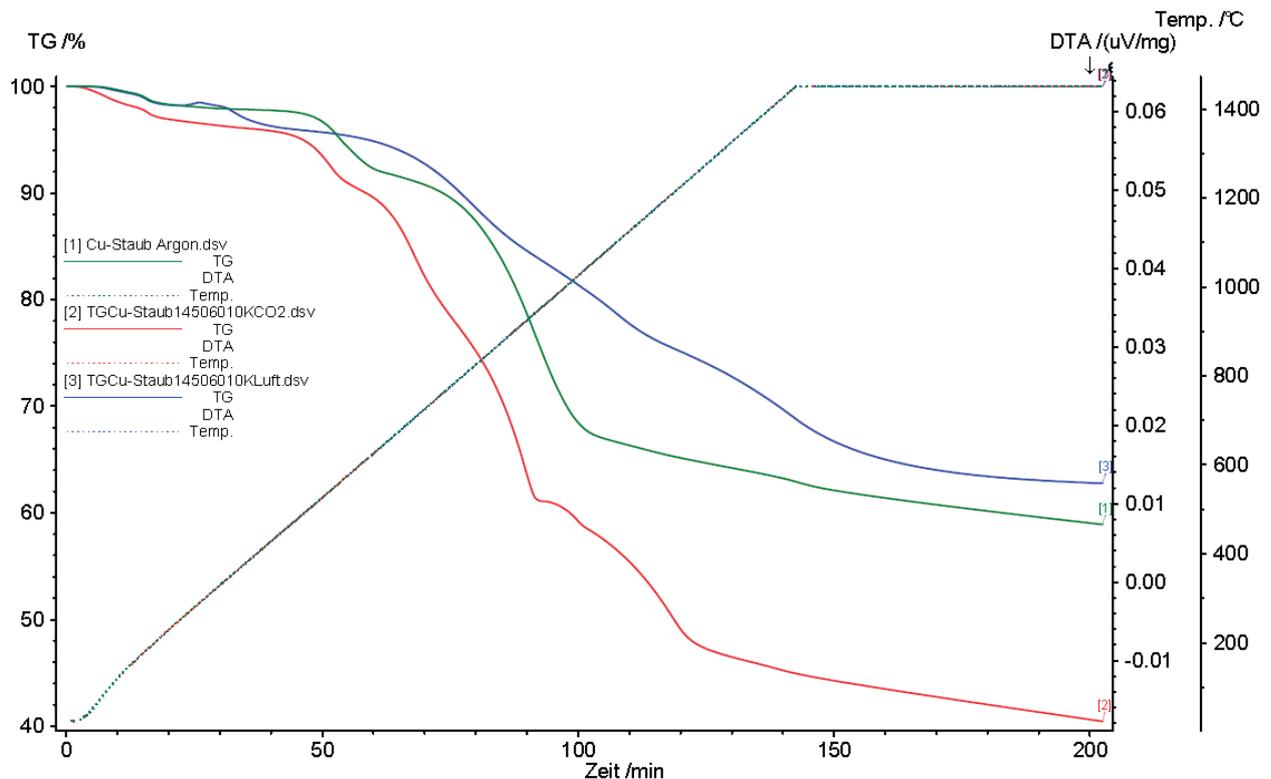


Abb. 3-21: Thermogravimetrie des Kupferstaubes unter Luft-, Argon- und CO₂-Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle)

Die Thermogravimetrie-Kurve unter Argonatmosphäre (grüne Kurve) zeigt eine erste Gewichtsabnahme beginnend bei ca. 100 - 200 °C, wo noch verbleibende Feuchtigkeit ausgetrieben wird. Bei ca. 600 °C erfolgt eine weitere Verringerung um ca. 6 - 7 %, was auf die Verflüchtigung von beispielsweise vorhandenem Zinkchlorid (hohe Dampfdrücke bei niedrigen Temperaturen) zurückzuführen sein könnte. Ab etwa 800 °C beginnt ein steiler Abfall, bedingt durch die Verflüchtigung von Bleichlorid. Dies ist in ähnlicher Weise für Fluoride und Bromide zu erwarten. Eine detaillierte Darstellung hierzu bedarf jedoch genauerer Untersuchungen. Der flache Teil der Kurve über ca. 1000 °C weist lediglich auf eine Restverdampfung von angeführten Halogenverbindungen, sowie bei noch höheren Temperaturen auf eine geringfügige Dissoziation von Zinkoxid hin. Insgesamt ergibt sich ein Gewichtsverlust von 40 %. Eine Analyse mittels EDX bestätigt die vollständige Entfernung von Blei, Chlor, Natrium und Kalium, sowie parallel dazu eine Aufkonzentrierung des Zinkinhaltes.

Unter schwach reduzierenden Bedingungen (rote Kurve) erfolgt eine Reduktion des Zinkoxides aufgrund der Bildung von flüchtigem Zink und damit eine weitere Abnahme des Gewichtes bis auf 40 %. Die nach einer Stunde Haltezeit bei 1400 °C weiter fallende Kurve weist auf eine nicht vollständige Reduktion des Zinkoxides hin. Diese kann durch die lediglich schwach reduzierende Atmosphäre begründet werden. Bei ausreichender Reduktion wären im Rückstand nicht mehr als 10 bis 20 % der Ausgangsmasse zu erwarten. Die Thermogravimetrieuntersuchung unter Luft (blaue Kurve) führt zu ähnlichen Ergebnissen wie unter Argon. Die Gewichtsabnahmen erfolgen dabei verzögert, was auf eine Rückoxidation verflüchtigender Metalle, in erster Linie Blei, zurückzuführen ist. Das Blei wird dabei zu Bleioxid aufoxidiert und erst bei höheren Temperaturen wieder in dieser Verbindung verflüchtigt.

Das Schmelzverhalten wurde im Hochtemperaturmikroskop unter leicht reduzierenden Bedingungen und in Luftatmosphäre ermittelt. Bei oxidierenden Atmosphären zeigt sich ein Schmelzen bei 1600 °C. Wird zur Aufarbeitung des Materials ein vorgeschaltetes pyrometallurgisches Verfahren in oxidierenden Bereich zur Halogenentfernung angedacht, so ist für ein schmelzflüssiges Produkt eine Temperatur von 1600 °C notwendig. Um, wenn gewünscht, im festen Zustand zu verbleiben, sollte umgekehrt eine Temperatur von 1400 °C nicht überschritten werden. Unter reduzierenden Bedingungen wurde ein Schmelzen bei 1450 °C festgestellt. Für ein Reduktionsverfahren im Schmelzfluss ist daher eine Temperatur von ca. 1450 °C anzustreben. Unter der Annahme einer vollständigen Reduktion wird zwar eine niedrige Temperatur im Bereich des Schmelzpunktes fayalitischer Schlacken möglich, um aber hohe Reaktionsraten zu gewährleisten, ist ein rasches Schmelzen des Materials anzustreben.

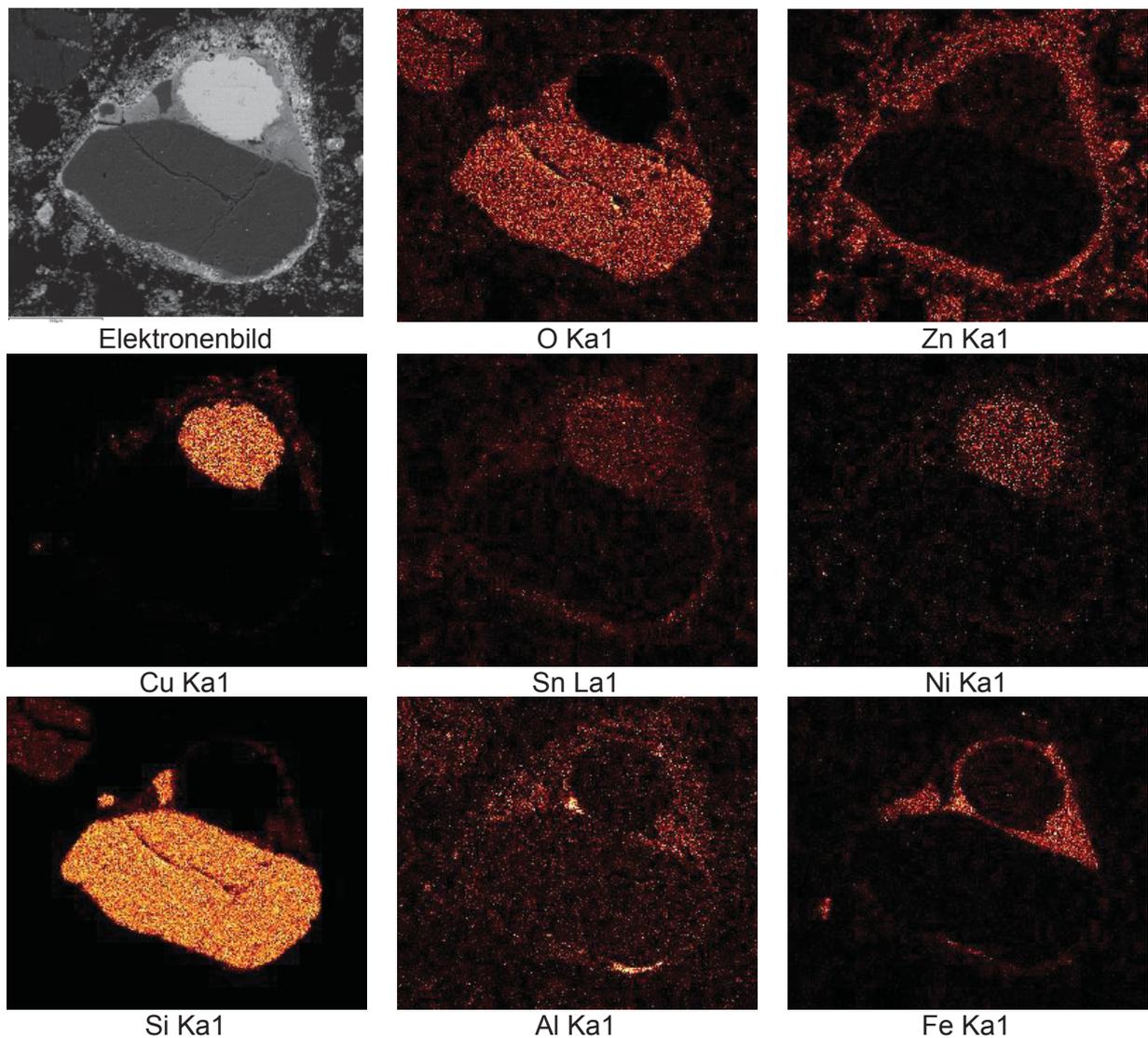


Abb. 3-22: REM/EDX-Mapping eines Staubkornes aus der Kupfermetallurgie

Die Aufnahmen (siehe Abb. 3-22) zeigen unterschiedliche Kornstrukturen sowie deren Umgebung und die Elementverteilung im jeweiligen Gebiet.

Im Speziellen ist ein Staubkorn zu erkennen, dessen Kern aus einem SiO_2 und einem Cu-Ni-Sn-Teilchen besteht. Die Hülle wird aus einer Ansammlung feiner Teilchen gebildet, die in erster Linie durch Kondensation aus der Gasphase entstanden sind. Hierzu zählt vor allem Zinkoxid aber auch Blei und Natrium, welche vermutlich in Verbindung mit Chlor vorliegen (nicht in Abb. 3-22 dargestellt). Eisen und Kalium befinden sich lediglich zum geringen Teil in der Hülle, vor allem aber konzentriert im Inneren.

Weitere Details sind der nachfolgenden Mikrosondendarstellung (siehe Abb. 3-23) zu entnehmen.

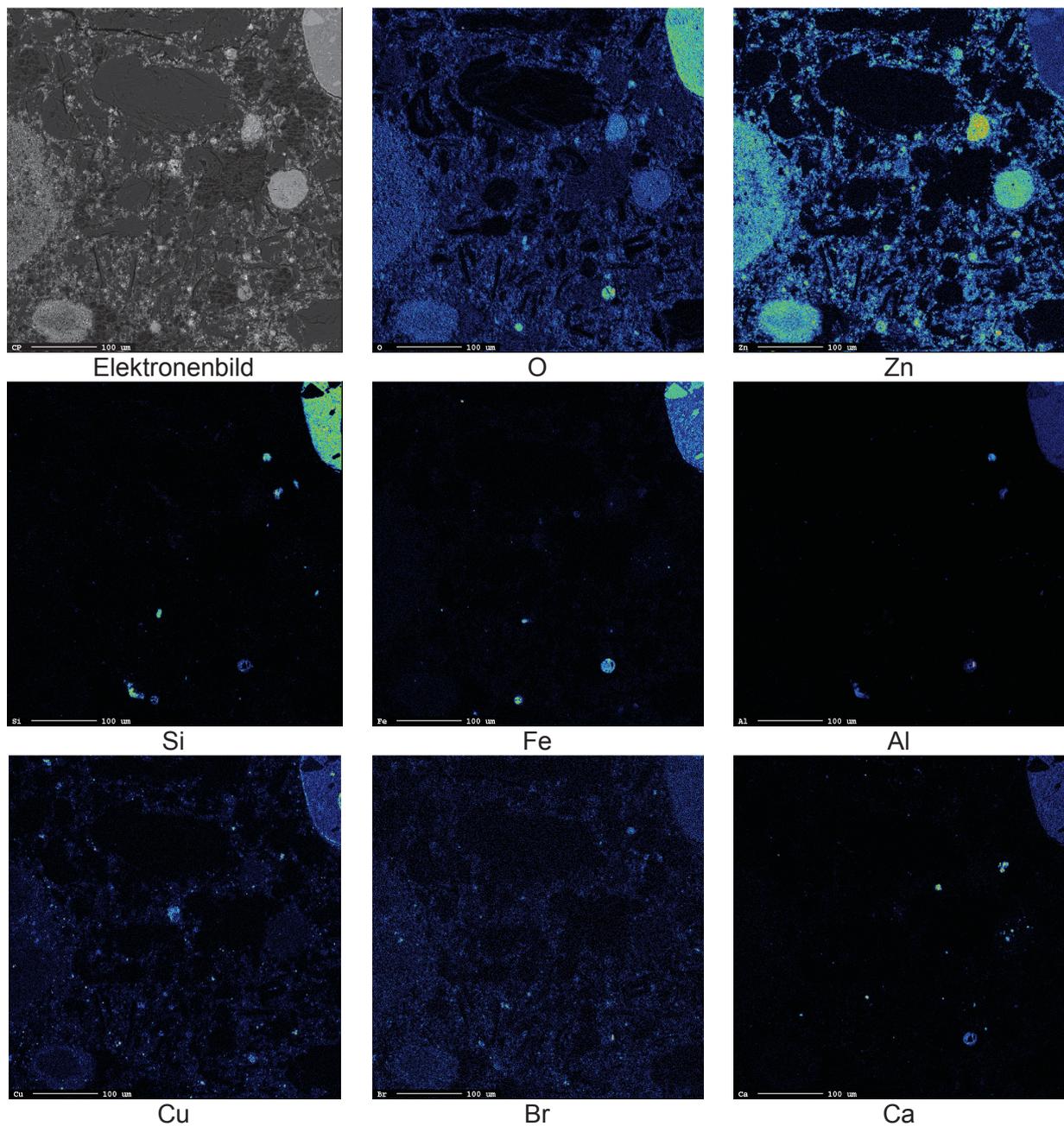


Abb. 3-22: Mikrosonde/WDX-mapping – Kupferstaub

Im rechten oberen Eck sind metallische Phasen an Eisen, umgeben von Zinkferrit mit etwas Kalzium und Kupfer erkennbar. In einem Korn am unteren Rand ist eine Überlagerung von Aluminium mit Brom ersichtlich. Umgeben ist das Korn von einer oxidischen Schlackenphase aus Eisen, Silizium und Kalzium.

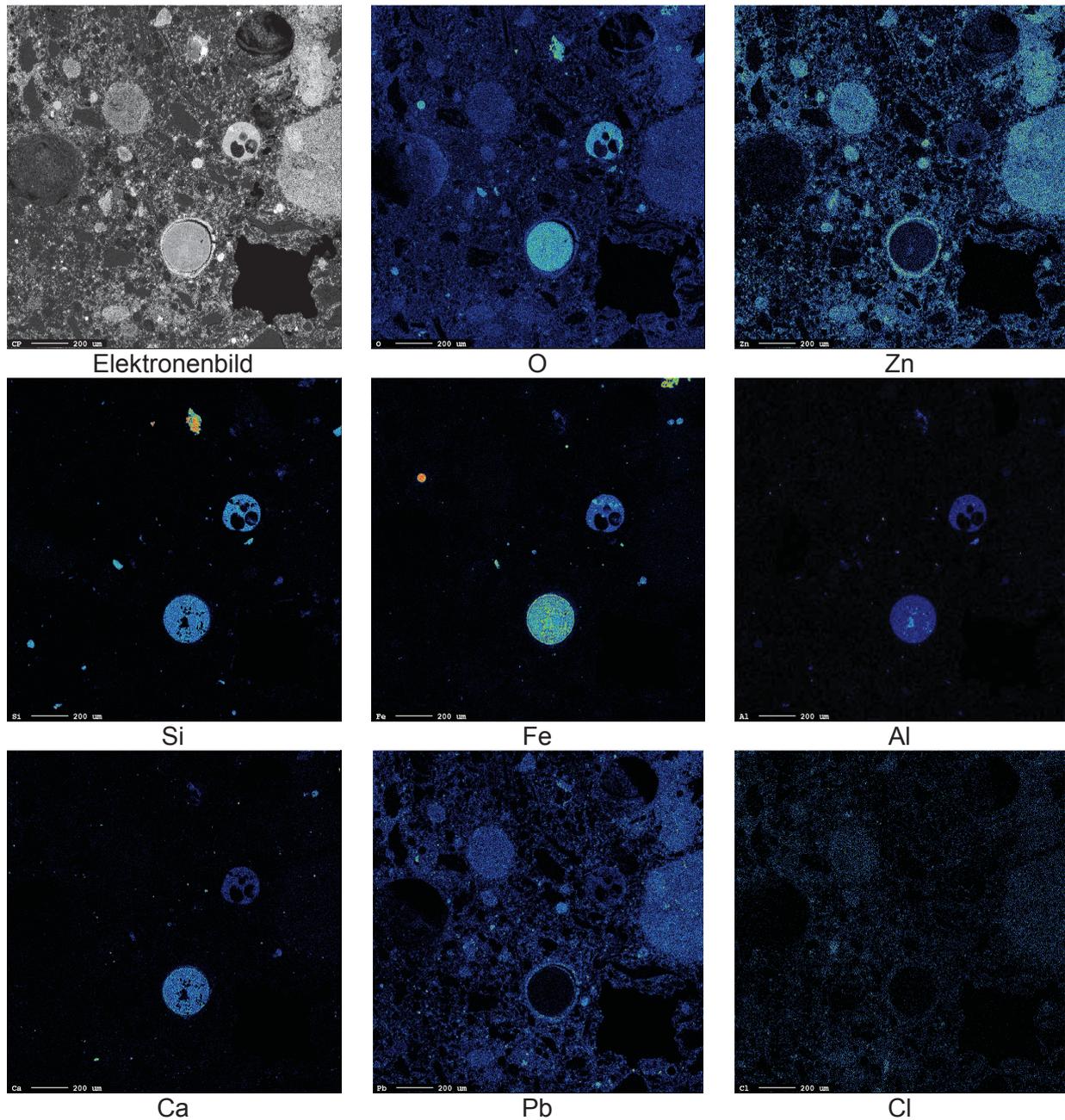


Abb. 3-23: Mikrosonde/WDX-mapping – Kupferstaub

In Abb. 3-23 ist ein weiterer Bildausschnitt derselben Kupferstaubprobe dargestellt. Bei Betrachtung des Blei- und Chlor-Mappings wird eine Überlagerung im rechten Randbereich erkennbar. Vermutlich handelt es sich um PbCl_2 . Im unteren Bereich des Bildausschnittes ist ein Korn aus Kalziumoxid mit Eisenoxid und Silizium- sowie Aluminiumoxid dargestellt, welches von Zinkoxid eingefasst wird.

4. Prozessbeschreibung

Für die nachfolgende Massen- und Energiebilanz ist es wichtig, den betrachteten Prozess vorab zu definieren und Systemgrenzen festzulegen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll das Metallbad zur Aufarbeitung beschriebener Reststoffe untersucht werden. Deshalb ist die Systemgrenze für die Massen- als auch Energiebilanz um das Aggregat zu sehen, damit eine sinnvolle Aussage und ein Vergleich erreicht werden kann. Da jedoch viele Randbedingungen Einfluss auf das Gesamtergebnis haben, sind beispielsweise eine Energierückgewinnung sowie eine Nachbehandlung des Produktes mit in die Betrachtung eingeflossen.

Grundsätzlich wird das Verfahren wie in Abb. 4-1 dargestellt betrachtet. Der Hauptprozess ist dabei grau hinterlegt. Nach einem direkten Einsatz des Reststoffes sowie der Schlackenzuschlagstoffe auf ein reduzierendes Metallbad, werden Zinkoxid und andere Wertmetalloxide zu Nickel, Kupfer, Eisen, Blei und Zinn reduziert und verlassen das Aggregat entweder als Metall-Legierung, welche zum Beispiel an Gießereien verkauft wird oder mit dem Abgas, das in die Nachverbrennung gelangt. Das Zinkgas, das Kohlenmonoxid sowie andere brennbare Gase werden nachverbrannt, um die gespeicherte chemische Energie des Abgases zu nutzen. Nach Rücksprache mit Anlagenbauern für Nachverbrennungssysteme wurde hier mit einer Verwertbarkeit von 25 % der Abwärme im Aggregat gerechnet. Eine Annahme dafür ist die Nachverbrennung direkt über dem Metallbad, weshalb die Abwärme vorwiegend zum Flüssighalten der Schlackenschicht Verwendung findet. Die entstehende Schlacke aus dem Metallbad ist weitestgehend halogen- und schwermetallfrei und stellt kein Problem für eine Deponierung dar. Aufgrund der errechneten Zusammensetzung der Schlacke würde sich auch ein Einsatz in der Zementindustrie als möglich ergeben. Das Abgas gelangt nach der Nachverbrennung in einen Staubabscheider, in dem sich das Zinkoxid sammelt. Sind hohe Gehalte an Halogenverbindungen und Schwermetallen im Reststoff vorhanden, so wird an dieser Stelle jedoch nur unreines Zinkoxid gewonnen, das in die Primärindustrie zurückverkauft werden kann. Dabei jedoch im Vergleich zu einem hochwertigen Produkt nur geringere Gewinne erzielt. Deshalb ist in diesem Fall ein zweiter Schritt angedacht, um das Produkt zu reinigen und damit aufzuwerten. In Frage kommt entweder eine Waschung des Oxides oder ein vorgeschalteter oxidierender Schritt (weiß hinterlegten Prozessschritte, siehe Abb. 4-1). Die Waschung ist eine gute Variante, wenn es sich vorwiegend um leicht lösliche Chlorverbindungen handelt. Sind die Verunreinigungen anderer Art oder ein Gemisch aus schwerer löslichen Halogenverbindungen, so ist der vorgelagerte oxidierende thermische Schritt die bessere Möglichkeit.

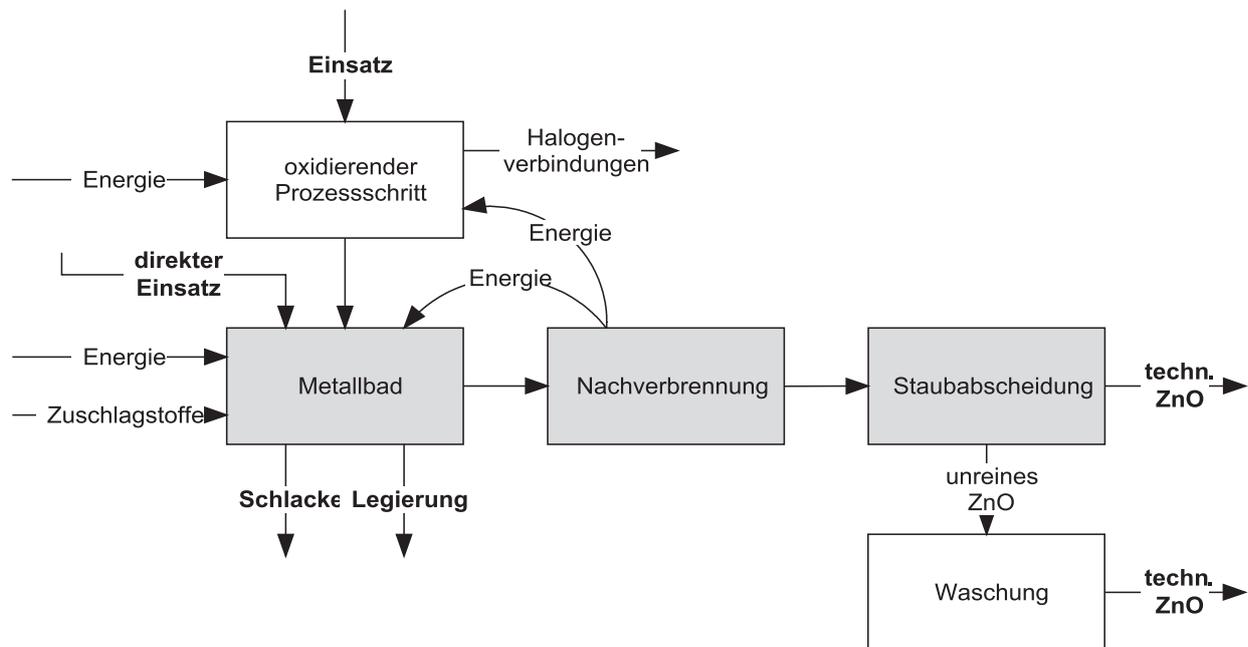


Abb. 4-1: Prozessablauf sowie Möglichkeiten der Vermeidung der Halogenproblematik

Dabei wird das Einsatzgut unter oxidierender Atmosphäre erhitzt und die Halogenverbindungen, welche leicht flüchtig sind, ausgetrieben. Es kann dann in einer Hitze auf das Metallbad chargiert werden, wodurch erheblich Energie gespart wird.

Für die Massen- und Energieflüsse wurde mit einem induktiv beheizten Metallbad gerechnet. Das hat zur Folge, dass vor allem die Kosten für die elektrische Energie einen Hauptanteil in der wirtschaftlichen Betrachtung ausmachen. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, dass eine Substitution durch andere Energieträger nur die Art des Energieträgers ersetzt, der absolute Betrag der aufzuwendenden Energie dabei jedoch gleich bleibt, wenn vom Wirkungsgrad der Bereitstellung abgesehen wird.

In der auf der Massen- und Energiebilanz aufbauenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist zusätzlich mit einer weiteren Randbedingung gerechnet. Prinzipiell ist als Produkt das technische Zinkoxid angestrebt, und im Falle eines unreinen Produktes werden die Kosten für eine Washung mitberücksichtigt. Kann auf Grund der niedrigen Qualität der Verkauf des Zinkoxides lediglich als Rohstoff für Primärhütten erfolgen (worst case), wird ein entsprechend geringerer Preis für das Produkt berechnet, in diesem Fall aber auch auf die Kosten für eine Reinigung verzichtet.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die angenommene Durchsatzmenge. Die zu Grunde liegende Annahme geht von einer so genannten „Minimill-Lösung“ aus. Folglich kann in etwa mit einem jährlichen Durchsatz von 10.000 Tonnen gerechnet werden. Vorteile einer derartigen Lösung sind, um nur einige zu nennen, die Unabhängigkeit von externen Aufarbeitern, die Möglichkeit einer Integration in bestehende Infrastrukturen und die Erweiterung des eigenen Produktportfolios.

5. Massen- und Energiebilanz

Anhand der Massen- und Energiebilanz, sowie aufbauend darauf durch eine wirtschaftliche Betrachtung, sollen die behandelten Reststoffe auf Ihre Einsetzbarkeit im betrachteten Recyclingprozess zur Rückgewinnung etwaiger Wertmetalle betrachtet werden. Dabei wurde ein Modell unter Einbeziehung gewisser Randbedingungen erstellt. Die Ergebnisse hierfür sind nachfolgend dargestellt.

In Abb. 5-1 ist eine grobe Übersicht des Berechnungsschemas angeführt. Um eine derartige Bilanzierung durchführen zu können, müssen eine Vielzahl von Input-Parametern festgelegt werden. Die Grundlage bildet die chemische Analyse, welche in Tab. 3-1 in einem vorangehenden Kapitel gezeigt wurde.

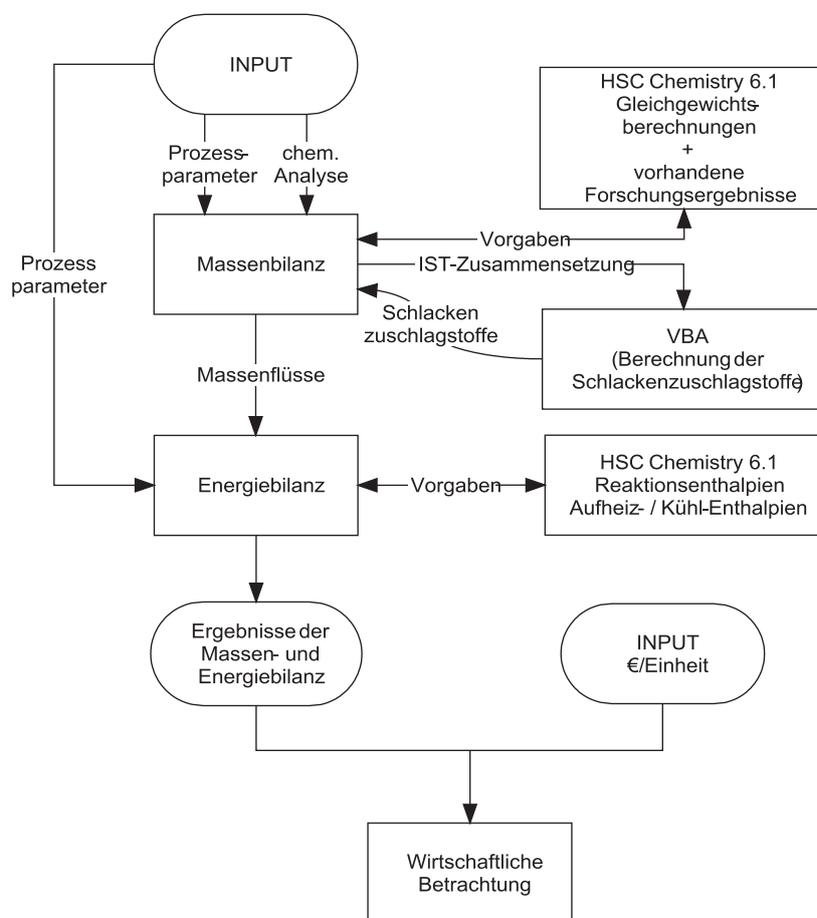


Abb. 5-1: Übersicht über den Aufbau des Modells zur Berechnung der Massen- und Energiebilanz sowie der wirtschaftlichen Betrachtung

Weitere Parameter für die Berechnung betreffen beispielsweise die Chargiertemperaturen der verschiedenen Materialien. In Tab. 5-1 ist ersichtlich, dass die Einsatztemperaturen mit 25 °C angenommen wurden. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, besteht auch die Möglichkeit eines oxidierenden ersten Schrittes zur Entfernung von störenden Verbindungen. Dies hätte damit eine Heißchargierung zur Folge.

Tab. 5-1: Einsatztemperaturen von Materialien

Chargiertemperaturen:	Einsatzmaterial	25 °C
	Reduktionsmittel	25 °C
	Schlackenbildner	25 °C

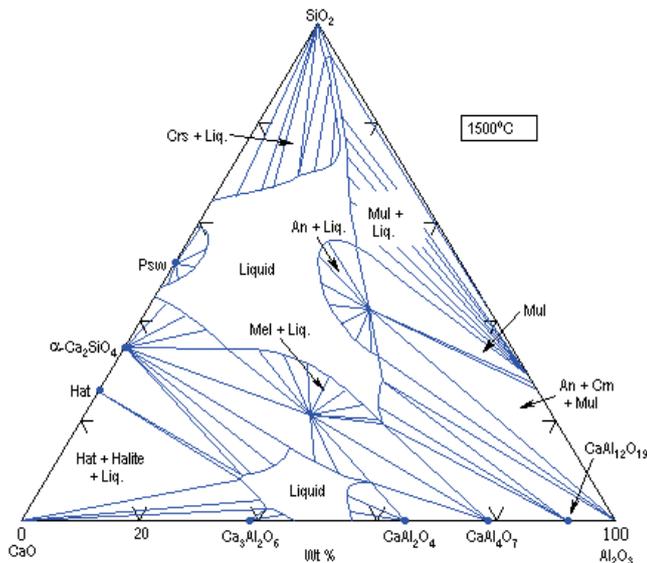
Weitere wichtige Parameter sind in Tab. 5-2 und Tab. 5-3 aufgelistet. Aus den Charakterisierungen der Einsatzstoffe hat sich eine ideale Temperatur für das Metallbad von 1450 °C ergeben. Der Reduktionsgrad wurde mit 97 % der eingesetzten Stoffe angenommen, wobei die Reaktionen (Formel 3-1 bis Formel 3-7) berücksichtigt wurden. Der Anteil an direkter Reduktion beträgt 100 %. Zusätzlich macht der Staubübertrag des eingesetzten Materials 1 % des Einsatzes aus, welcher hauptsächlich durch das Chargieren verursacht ist. Diesbezüglich könnte eine Verminderung durch Anfeuchten und Pelletieren, wie in anderen Verfahren praktiziert, erzielt werden.

Tab. 5-2: Parameter des Metallbades

Metallbad:	Metallbadtemperatur	1450 °C
	Reduktionsgrad	97,0 %
	Anteil direkte Reduktion	99,9 %
	Anteil indirekte Reduktion	0,1 %
	Staubübertrag	1,0 %
	Induktionsofenwirkungsgrad	75,0 %
	Ofenwandverluste	500 kJ/t

Nach Rücksprache mit einem Induktionsofenbauer [36] kann der Wirkungsgrad mit 75 % der eingebrachten Leistung festgelegt werden. Ofenwandverluste wurden ebenfalls entsprechend den Angaben von Ofenbauern berücksichtigt.

Grundsätzlich wird nach der Eingabe der Anfangsparameter mit den zugrunde liegenden HSC-Equilibrium-Berechnungen, Schlussfolgerungen aus der Charakterisierung sowie Angaben aus der Literatur eine Massenflussberechnung durchgeführt. Im Rahmen der Massenbilanz erfolgt aufgrund des flüssigen Bereiches automatisch die Berechnung der nötigen Menge an Zuschlagstoffen mittels „Visual Basic for Applications“ (VBA). In Abb. 5-2 ist das Schlackendiagramm SiO_2 , Al_2O_3 und CaO abgebildet. Um eine möglichst reaktionsfähige flüssige Schlacke zu erhalten, wird als Soll-Zusammensetzung ein Gehalt von 68 % SiO_2 , 24 % CaO und 8 % Al_2O_3 angestrebt. Dieser Parameter ist im Modell, wie auch die anderen Vorgaben, variabel zu wählen.


 Abb. 5-2: Schlackendreieck CaO-Al₂O₃-SiO₂ bei 1500 °C

Wie in Abb. 5-1 erkennbar, werden die berechneten Massenströme dazu verwendet, um die Energiebilanz zu erstellen. Dazu ist es notwendig, die Anfangs- sowie Endtemperaturen als auch die Zusammensetzung der Massenströme an das Programm HSC zu übergeben. Dies erfolgt durch den Excellink von HSC mittels eines „AddIn's“ (Verknüpfung zwischen Programmen). Zusätzlich wird eine nutzbare Wärme von 25 % der gespeicherten chemischen Wärme des Abgases berücksichtigt. Hierzu sind in Tab. 5-3 die Randbedingungen aufgelistet. Die Nachverbrennungstemperatur wurde mit 1800 °C angenommen. Nach Rücksprache mit Anlagenbauern [37] für Nachverbrennungsaggregate und Wärmerückgewinnung kann hier jedoch auch mit höheren Temperaturen gerechnet werden. Für die Nachverbrennung kommt ein Luftüberschuss zur Anwendung. Zur Kühlung wird Wasser mit Luft eingeblasen, wobei die Abführung der zu kühlenden Wärme zu 50 % mit Wasser bzw. zu 50 % mit Luft erfolgt.

Tab. 5-3: Parameter der Nachverbrennungszone

Nachverbrennung (NV):	Temperatur	1800 °C
	Anteil der Nachverbrennung mit Luft	100 %
	Lufttemperatur	25 °C
	überstöchiometrisch $\lambda =$	1,05
	Nutzbare Wärme für Metallbad	25 %
	Kühlung der NV-Zone mit Luft	50 %
	H ₂ O um auf NV-Temp. zuhalten	50 %
	Einblastemperatur (Luft und H ₂ O)	25 °C
	Kühlen auf Abgastemperatur:	
	Abgas-Soll-Temperatur	240 °C
	Kühlung mit Luft	50 %
	H ₂ O	50 %
	Einblastemperatur (Luft und H ₂ O)	25 °C

Um mit dem heißen Abgas eine Filteranlage durchlaufen zu können, muss nach der Nachverbrennungszone ebenfalls gekühlt werden. Dies erfolgt wie auch in der Nachverbrennungszone selbst mit einem Luft–Wasser–Gemisch zu jeweils 50 % der zu kühlenden Wärmemenge. Die Einblastemperatur beträgt für Luft und Wasser 25 °C.

Wie Abb. 5-1 weiters zeigt, wird darauf aufbauend eine wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt, in der die benötigten Materialien sowie Energien und Investitionskosten für eine derartige Aufarbeitungsanlage als Input-Parameter dienen und eine monetäre Bewertung erfolgt.

Die nachfolgende Abb. 5-3 zeigt die Massenbilanz für den untersuchten Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie. Vergleicht man diese Abb. 5-3 mit jenen der drei weiteren untersuchten Reststoffe, so ist ein hoher Anteil an rückgewonnenem Zink (gasförmig) (404,27 kg) erkennbar, welches in weiterer Folge in der Nachverbrennungszone zu Zinkoxid oxidiert wird. Weiters ist der Anteil an rückgewonnenen Metallen (ohne Zink) mit 98,64 kg relativ gering. Festzustellen ist, dass an dieser Stelle jedoch rein die Menge bewertet wird und nicht die Art des Wertmetalls. Bei Stäuben aus der Kupferindustrie sind die Wertmetalle vorwiegend Kupfer und Blei, die einen höheren Preis erzielen würden als zum Beispiel das ansonsten hauptsächlich rückgewonnene Eisen der anderen betrachteten Reststoffe. Hierzu wäre es sinnvoll als Metallbad ein Kupfer- oder Bleibad zu verwenden. Positiv fallen die niedrige Menge an benötigten Schlackenbildner (46,99 kg) auf, sowie die niedrigen Schlackemengen (139,33 kg). Weiters ist die berechnete Zusammensetzung der Schlacke stabil, das heißt selbst im schlechtesten Fall einer nötigen Deponierung sind die Kosten verglichen mit dem Reststoff, der aufgearbeitet werden soll, gering. Ein wesentlicher Nachteil dieses Materials sind die Halogenverbindungen (271,92 kg), welche sich mit im gesammelten Zinkprodukt in den Filtern finden. Diese entsprechen einer Menge von 39,8 % des gesammelten Zinkoxidproduktes. Als Resultat ist ein zusätzlicher Schritt zur Reinigung des Produktes nötig, der im Falle der vorwiegend auftretenden Chlorverbindungen eine Waschung sein kann. Wenn nicht leicht laugbaren Halogenverbindungen vorliegen, ist ein Klinkerprozess unumgänglich oder ein vorgeschalteter oxidierender Prozessschritt, in dem die flüchtigen Bestandteile aus dem Einsatz ausgetrieben werden können, ohne das Zinkoxid und andere Wertmetalloxide zu verlieren. Der Übertrag (7 kg) ist durch das Chargieren verursacht und kann mittels Befeuchten oder Pelletieren verringert werden, jedoch wäre ein etwas höherer Energiebedarf die Folge. Die Menge an Kohlenmonoxid (217,61 kg) ist mit der Menge an Reduktionsmittel (103,68 kg) gekoppelt beziehungsweise auch mit der Art des vorliegenden Oxides (z.B. FeO oder Fe₂O₃). Der als Rest ausgewiesene Posten (31,26 kg) enthält die Abgaskomponenten wie SO₂ oder andere flüchtige Komponenten, welche nicht den Halogenverbindungen zuzurechnen sind.

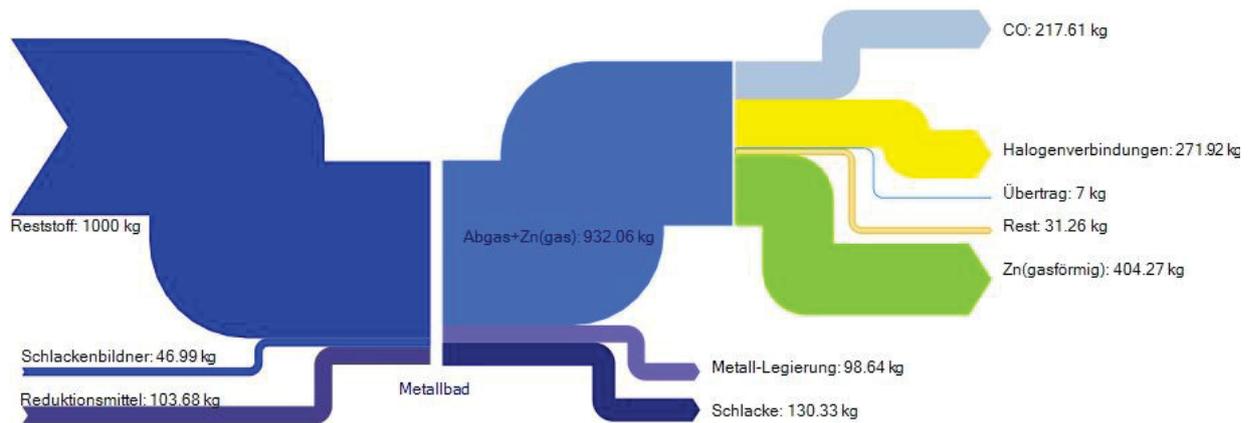


Abb. 5-3: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Staub aus der Kupfersekundärindustrie

Abb. 5-4 zeigt die Ergebnisse der berechneten Massenbilanz für einen behandelten Neutrallaugungsrückstand eines Zinkherstellers. Zurückzuführen auf den hauptsächlich vorliegenden Zinkferrit ist das Hauptmetall der rückgewonnen Metall-Legierung (383,06 kg) Eisen. Zusätzlich ist auch Blei enthalten. Positiv ist der geringe Halogenanteil im Filterkuchen (4,51 kg), der 2,7 % des Produktes entspricht. Andererseits ist der Zinkgehalt des Einsatzes und damit verbunden der rückzugewinnende Anteil an Zink (152,26 kg) gering. Der etwas höhere Bedarf an Reduktionsmittel (153,49 kg) im Vergleich zum Kupferstaub ergibt sich aufgrund des höheren Anteiles an Eisen und des Vorliegens von dreiwertigem Eisen (Fe_2O_3), welches in Verbindung mit dem Zinkoxid Zinkferrit ($ZnFe_2O_4$) bildet. Einhergehend mit dem Reduktionsmittelverbrauch ist auch die Menge an Kohlenmonoxid (292,63 kg), das in der Nachverbrennung zu Kohlendioxid oxidiert wird und damit einen Teil der gespeicherten chemischen Energie dem Prozess wieder zur Verfügung stellt.

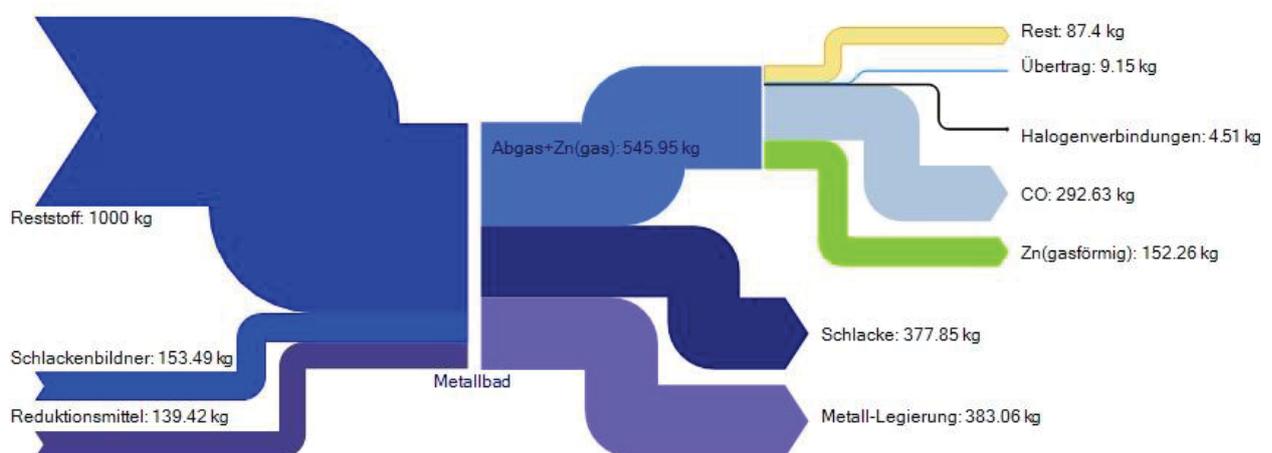


Abb. 5-4: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Neutrallaugungsrückstand

Der im Folgenden dargestellte Reststoff ist ein Staub aus der Massenstahlerzeugung eines Elektrolichtbogenofens. Das Zinkoxid wird ebenfalls reduziert und danach im Abgasstrom wieder oxidiert. Ein Vorteil des beschriebenen Verfahrens ist im Vergleich zum Wälzen die parallele Rückgewinnung von anderen Wertmetallen (245,67 kg), hauptsächlich Eisen, das im Wälzverfahren zur Energierückgewinnung wieder oxidiert wird. Die Menge an Schlacke beträgt nur 271,73 kg. Dies ist erheblich niedriger als jene aus dem Wälzprozess, welcher rund 600 kg Schlacke pro Tonne Einsatz generiert. Die Halogenmenge liegt bei 13,7 % des Filterkuchens, was wiederum einen Waschvorgang des Produktes erfordert. Die Menge an zurückgewonnenem Zinkoxid beträgt 320,83 kg pro Tonne eingesetztem Reststoff. Verglichen mit dem Wälzprozess ist wegen der Zusammensetzung des Reststoffes die Menge an Schlackenbildnern (61,07 kg) eher gering.

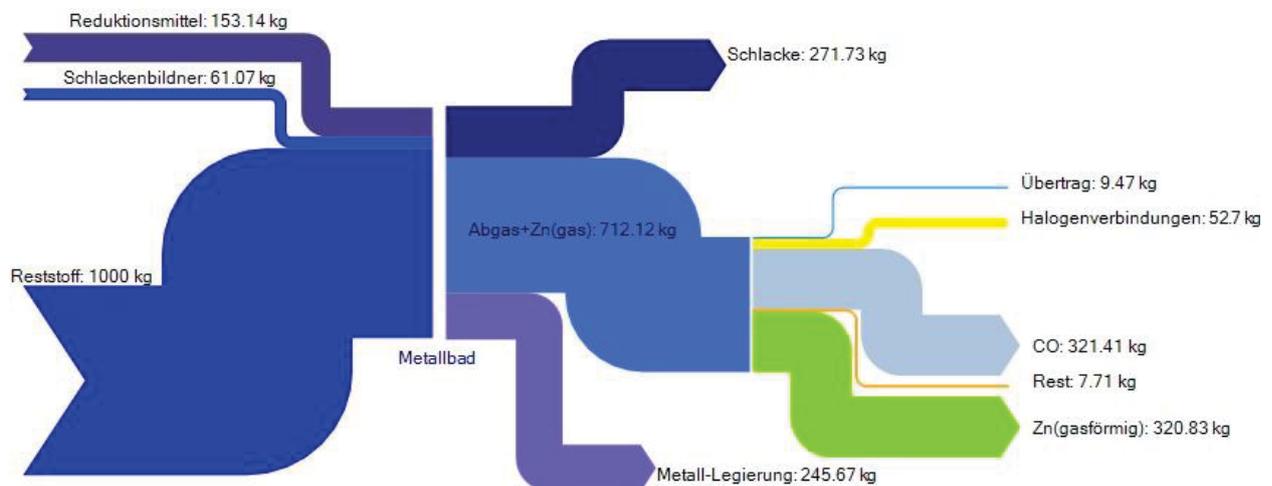


Abb. 5-5: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten EAF-Staub aus der Massenstahlerstellung

Ein weiterer möglicher Reststoff ist die Wälzschlacke. Sie ist der einzige betrachtete Einsatzstoff, welcher bereits einem Aufarbeitungsprozess entstammt. In der nachfolgenden Abb. 5-6 ist die Bilanz dieses Sekundärrohstoffes abgebildet. Tatsächlich handelt es sich bei dieser Schlacke nur um eine „quasi Schlacke“, da sie im Wälzprozess nie flüssig wird. Vielmehr ist es ein gesintertes Material aus dem etwaige flüchtige Bestandteile (Halogenverbindungen) und der Großteil des Zinks entfernt wurden. Daraus resultiert der Vorteil eines niedrigen Halogengehaltes (4,88 kg). Leider entsteht auch der Nachteil einer niedrigen gewonnenen Zinkmenge (52,55 kg). Weiters ist die nötige Schlackenbildnermenge (676,11 kg) aufgrund des angestrebten Punktes im Dreiphasendiagramm und des vorgeschalteten basisch betriebenen Aufarbeitungsprozesses sehr hoch und verursacht dementsprechende Kosten bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Ein möglicher Schritt, um die Aufarbeitung dieses Stoffes wirtschaftlicher zu gestalten, wäre eine direkte Kombination des Wälzprozesses mit der Aufarbeitung der Schlacke. Wobei der erste Teilschritt (Wälzprozess) weitgehend adaptiert

werden müsste, um auch im zweiten Schritt (Metallbad) sinnvoll arbeiten zu können. Als Beispiel sei hier eine heiße Chargierung der Schlacke erwähnt bzw. eine Adaptierung der Schlackenbasizität in Richtung sauren Wälzprozess.

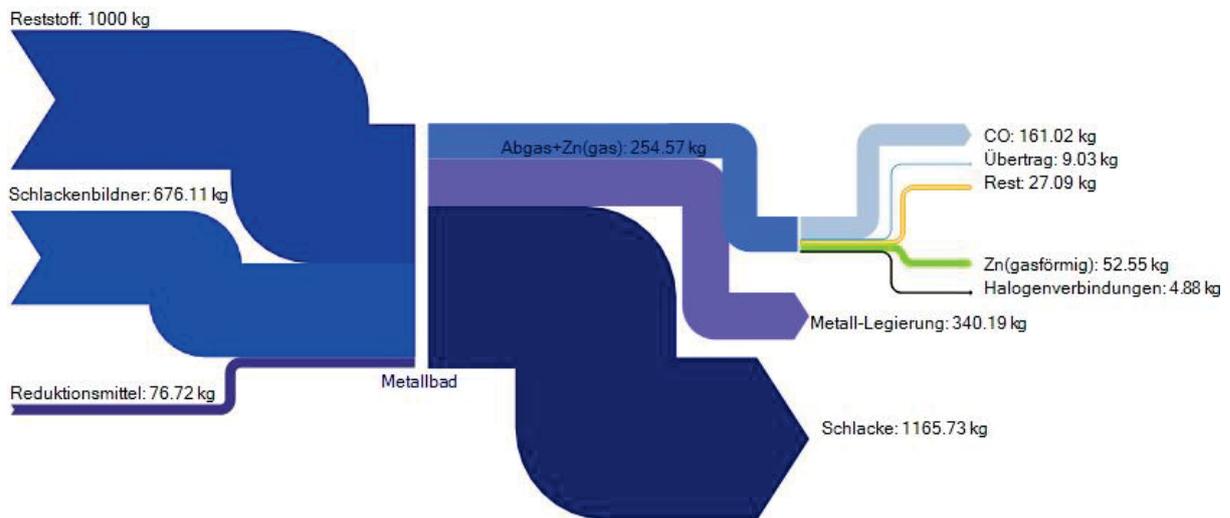


Abb. 5-6: Massenbilanz für eine auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Wälzschlacke

Die Abb. 5-7 zeigt eine Zusammenführung diverser Parameter der Massenbilanz. Der rückgewonnene Anteil an gasförmigem Zink und die Menge an rückgewonnener Metall-Legierung bilden die beiden Achsen des Diagramms. Weiters ist als dritter Parameter die Menge an Halogenverbindung im Produkt als Größe des Punktes aufgetragen, welche den Preis des Produktes mindert beziehungsweise eine Nachbehandlung erforderlich macht.

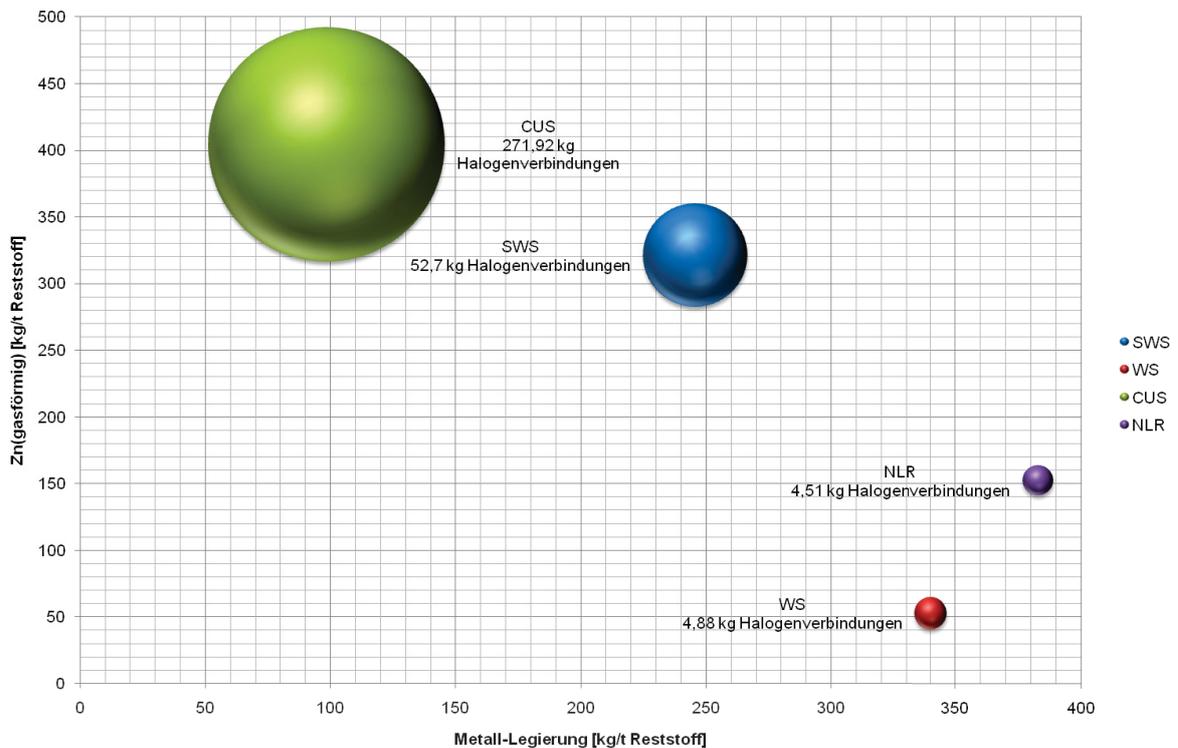


Abb. 5-7: Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse der Massenbilanz

Wie am Kupferstaub (CUS) als auch beim Stahlwerksstaub (SWS) zu erkennen ist, haben beide ein hohes Potenzial bezüglich des rückgewonnenen Zinkanteils sowie des Anteils an Wertmetall. Hierbei ist zu erwähnen, dass beim Kupferstaub nicht die Menge an Wertkomponente, sondern vielmehr die enthaltenen Elemente hohes Potenzial bieten. Dies ist vor allem dem höheren erzielbaren Preis der Metall-Legierung aus Kupferstäuben zuzuschreiben, da die Hauptmetalle der Legierung Kupfer sowie Blei sind. Gleichmaßen ist bei beiden Reststoffen der Halogengehalt im Filter relativ hoch, wodurch eine Nachbehandlung unumgänglich wird und zusätzliche Kosten verursacht. Die beiden anderen Sekundärmaterialien, der Neutrallaugungsrückstand (NLR) sowie die Wälzschlacke (WS) zeigen einen niederen Gehalt an Halogenverbindungen, wodurch keine zusätzliche Behandlung nötig ist. Negativ kann hierbei jedoch die niedrige Menge an zurückgewinnbarem Zink erwähnt werden. Mit dieser Darstellung wurden zwei Faktoren nicht berücksichtigt. Der erste ist die Art der vorliegenden Halogenverbindungen, da es wesentlich ist, ob sie in einer leicht laugbaren Verbindung auftreten oder nicht. Der zweite Punkt betrifft die Art der Metall-Legierung. Im Falle des Kupferstaubes kann neben Eisen vor allem Blei und Kupfer rückgewonnen werden, deren erzielbaren Gewinne erheblich höher als jene von Eisen liegen.

In Tab. 5-4 sind die berechneten Energieverbräuche aufgelistet. Der Hauptteil der benötigten Energie wird für das Aufheizen des Einsatzes, der Schlackenbildner, der Reduktionsmittel und der Aggregatsverluste verwendet. Zu erkennen ist, dass der benötigte Wert pro Tonne Einsatz ca. derselbe für alle vier Reststoffe ist und in etwa 1400 kWh pro Tonne beträgt.

Trotz der zum Teil unterschiedlichen Zusammensetzungen der beschriebenen Materialien zeigt sich ein ähnlicher Energiebedarf für den Aufheiz- und Reduktionsvorgang, was eine weitere Gemeinsamkeit der untersuchten Reststoffe darstellt. Trotzdem stellt der Bedarf an Energie einen wesentlichen Punkt bei der wirtschaftlichen Betrachtung dar. Rückzuführen ist dies auf den betrachteten Aufarbeitungsprozess mittels induktiv beheiztem Metallbad, dessen Hauptkostenverursacher der elektrische Strom ist.

Tab. 5-4: Energieverbrauch für den Aufarbeitungsprozess auf einem induktiv beheizten Metallbad

	SWS	WS	CUS	NLR	
Energieverbrauch	1563	1438	1300	1423	[kWh/t Einsatz]

6. Markt und Anwendungsbereiche von Zinkoxid

Die Erzeugung von Zinkoxid und Zinkpulver stellt heute neben der Verzinkung, der Legierungsbildung und dem Druckguss eines der Hauptanwendungsgebiete von Zink dar. Weltweit werden dabei etwa 1 Million Tonnen verbraucht, was ca. 8 % der gesamten Zinkproduktion entspricht [29].

6.1 Anwendungsgebiete von Zinkoxid

Die vielfältigen zum Teil einzigartigen Eigenschaften von Zinkoxid ermöglichen dessen Einsatz in einer Reihe von Anwendungsgebieten. Die Abb. 6-1 zeigt die Aufteilung der Einsatzbereiche von Zinkoxid.

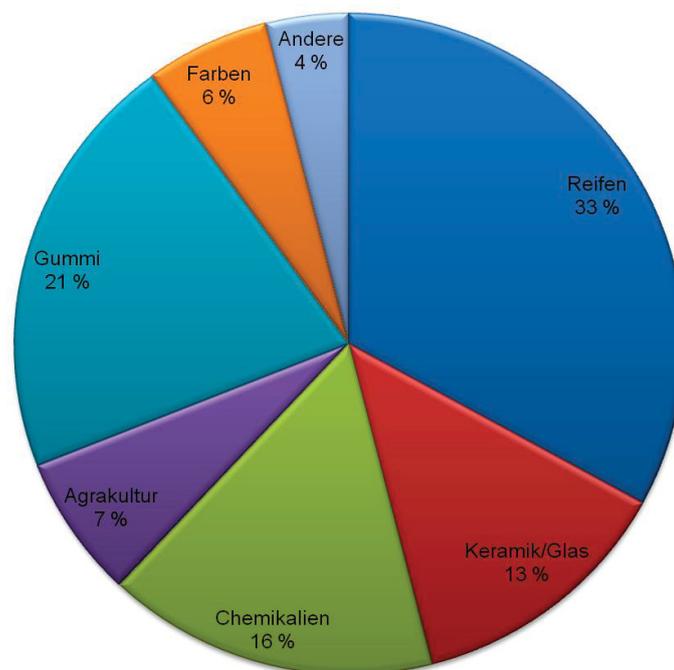


Abb. 6-1: Aufteilung der Anwendungsgebiete von Zinkoxid [29]

Die Hauptanwendung von Zinkoxid liegt, wie in der Grafik gezeigt, mit mehr als 50 % in der Reifen- bzw. Gummiindustrie. Hier nimmt es eine einzigartige Stellung als Aktivator im Vulkanisationsprozess ein und ist dafür seit mehr als hundert Jahren das unter Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit effektivste Reagenz.

Im Bereich der Glas- und Keramikindustrie dient es als Zusatz und verbessert beispielsweise zahlreiche Eigenschaften von Glas.

Die antiseptische Wirkung von Zinkoxid begründet einen breiten Einsatz in medizinischen Produkten. Durch die bereits erwähnten Absorptionseigenschaften findet es sich weiters als

wesentlicher Zusatz in Sonnenschutzmitteln wieder. Diese Eigenschaften führen ebenfalls zur verstärkten Anwendung in Anstrichen zum Schutz von Fassaden.

Die essentielle Wirkung von Zink im menschlichen Körper resultiert in der Anwendung in Nahrungsergänzungsmitteln und als Zusatz in Düngemitteln [29].

6.2 Erzeugung von Zinkoxid

Die Erzeugung von Zinkoxid findet im so genannten „French Process“ statt, wo reines, metallisches Zink verflüchtigt und im Abgasstrom nachverbrannt wird. Eine Variante hierzu stellt der „Larvikfurnace“ mit einem Marktanteil von 30 % dar.

Eine Alternative ist der „American Process“, der von oxidischen Vorstoffen, beispielsweise oxidischen oder gerösteten sulfidischen Erzen, ausgeht.

Heute entfallen 60 % der Erzeugung auf den „French Process“ und 40 % auf den „American Process“.

Die Abb. 6-2 veranschaulicht die Aufteilung des Zinkoxidverbrauchs nach Kontinenten und Regionen.

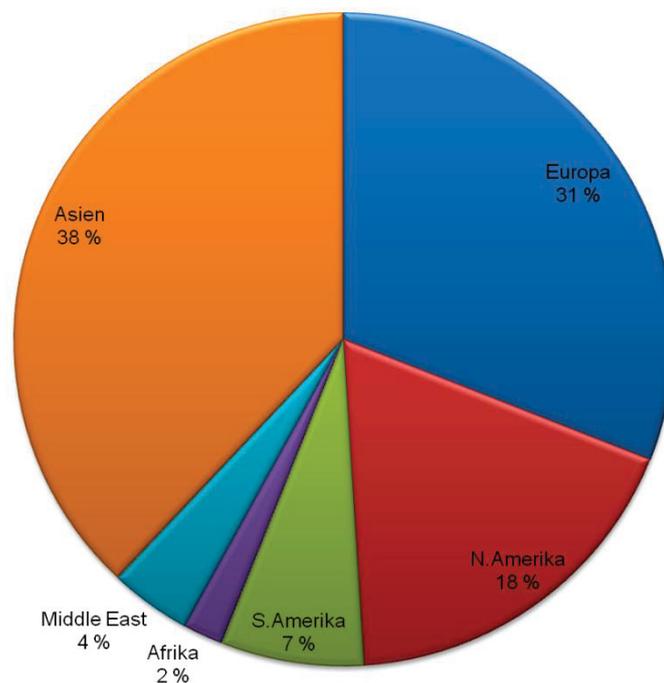


Abb. 6-2: Zinkverbrauch nach Kontinenten beziehungsweise Regionen aufgeteilt [29]

Verglichen mit dem Jahr 2002 stieg der Anteil am Verbrauch im asiatischen Bereich um mehr als 6 %. Dies lässt sich mit dem wirtschaftlichen und technologischen Aufschwung von China und Indien begründen.

Die Produktion von Zinkoxid ist weltweit auf etwa 150 Anlagen verteilt. Die geschätzte Kapazität liegt höher als der derzeitige Verbrauch und teilt sich wie in folgendem Diagramm (siehe Abb. 6-3) dargestellt auf.

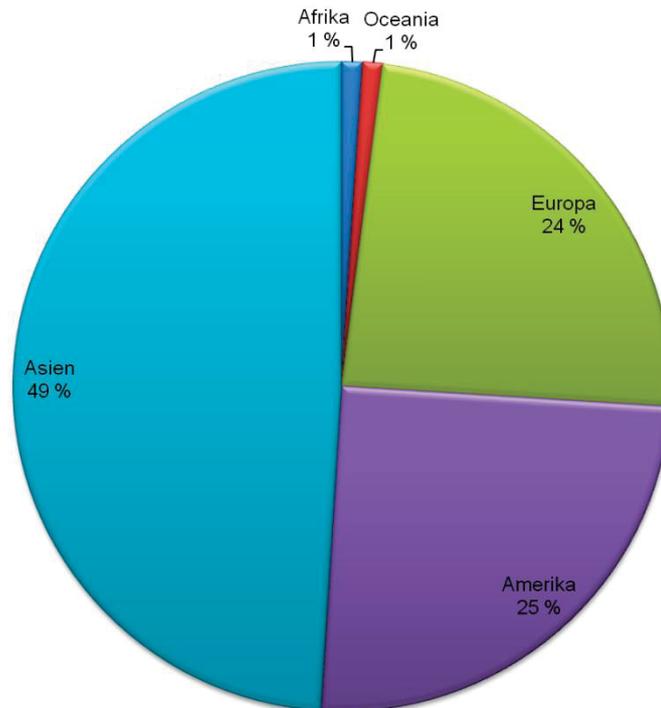


Abb. 6-3: Weltproduktion des Zinkoxides nach Kontinenten beziehungsweise Regionen aufgeteilt [29]

6.3 Zinkoxidhandel

Innerhalb der letzten 10 Jahre stieg der Anteil der Kapazität in Asien von 30 auf 49 %. In Europa sank sie dagegen von 42 auf lediglich 24 %. Dies spiegelt sich in der Importstatistik (siehe Abb. 6-4) wider, wo für unterschiedliche Regionen der Importanteil angegeben ist [29].

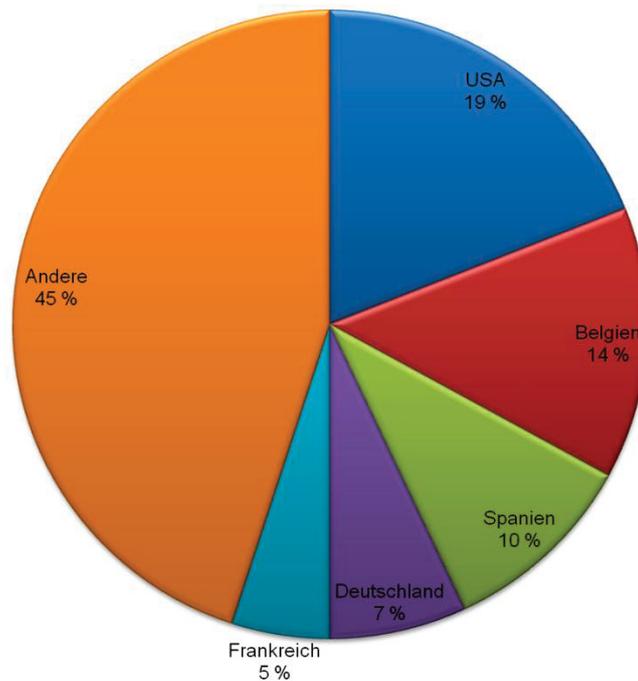


Abb. 6-4: Importstatistik von Zinkoxid unterschiedlicher Regionen [29]

Der hohe Importanteil europäischer Länder unterstreicht das mengenmäßige Potenzial für die Herstellungsbetriebe in Europa. Zum Teil sind es jedoch die wirtschaftlichen Umstände, welche eine verminderte Produktion in dieser Region bewirken.

6.4 Potenzial für zukünftige Anwendungen

Wie bereits in der Arbeit angeführt, besteht für Zinkoxide ein weiteres potenzielles Anwendungsgebiet im Bereich der elektrolytischen Verzinkung. Hierbei wird heute ausschließlich metallisches Zink, zumeist in Barrenform, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der damit erzeugte Elektrolyt zur Verzinkung von Stahl eingesetzt. Ein typisches Beispiel hierfür stellt das weltweit im Einsatz befindliche Gravitelverfahren der Firma Andritz Ruthner AG dar.

Der Nachteil dieser Verzinkungsvariante liegt in der langsamen Auflösung des metallischen Zinks sowie in der Wasserstoffbildung, welche vermehrten anlagentechnischen Aufwand zur Folge hat, um eine sichere Betriebsweise zu gewährleisten.

Der Einsatz von Zinkoxid aus der Aufarbeitung von Reststoffen würde für beide der beschriebenen Probleme eine Lösung bedeuten. Voraussetzung hierfür wäre jedoch die Herstellung des Zinkoxides zu einem Preis, der nicht wesentlich über jenem des metallischen Zinks liegt sowie ein geringer Anteil an Verunreinigungen im Speziellen der Elemente Blei und Fluor.

7. Wirtschaftlichkeit

Die wirtschaftliche Betrachtung stützt sich auf die zuvor erstellte Massen- und Energiebilanz. Um eine derartige Beurteilung durchzuführen war es nötig, unterschiedliche Annahmen bezüglich Kosten zu treffen.

Obwohl die zugrundeliegenden Massen- und Energiebilanzen auf theoretischen Berechnungen beruhen, wurde für die Ermittlung der Wirtschaftlichkeit ein breites Feld an Daten industrieller Anlagen herangezogen. Die dabei verwerteten Informationen stammen von namhaften industrianlagenbauenden Unternehmen, Erfahrungswerten aus bereits bestehenden Recyclingprozessen sowie Kostenvoranschlägen zu den verschiedenen Verbrauchsmaterialien. Es sei jedoch erwähnt, dass es sich um ein Modell handelt, welches nach wie vor auf verschiedenen Annahmen basiert und für den speziellen Fall einer Aufarbeitung auf einem Metallbad berechnet wurde. Aufgrund des Modellaufbaues ist es bei Bedarf einfach möglich, die Anfangsbedingungen zu variieren und andere Fälle abzubilden.

Für einzelne betrachtete Reststoffe ergeben sich negative Wirtschaftlichkeitsdaten, was jedoch nicht zwingend den Ausschluss der vorgestellten Prozessvariante bedeutet. Gelingt es beispielsweise den Entstehungsprozess des Sekundärrohstoffes entsprechend zu adaptieren (z.B. hinsichtlich Basizität) oder auch den Wärmehalt in den Recyclingprozess weiterzuführen, so lässt sich insgesamt dennoch ein wirtschaftliches Aufarbeitungskonzept darstellen.

Die Einnahmen teilen sich, wie in Abb. 7-1 und Abb. 7-2 angeführt, in drei Bereiche auf, dem Produkt (ZnO), der gewonnenen Metall-Legierung und dem Entsorgungsbeitrag. Abgebildet sind jeweils die vier Sekundärrohstoffe, zum einen für das höherwertige Erzeugnis, technisches Zinkoxid (siehe Abb. 7-1), und zum anderen für das verunreinigte Produkt (siehe Abb. 7-2). Den Hauptteil stellt in allen Fällen das Zinkoxidprodukt dar. Das angestrebte Produkt ist ein reines Zinkoxid, hier auch als $\text{ZnO}_{(\text{tech})}$ bezeichnet, welches sich durch niedrige Halogengehalte auszeichnet und im Verkauf höhere Preise erzielen kann als reines Zink. Das zweite Zinkoxid, für welches die wirtschaftliche Betrachtung durchgeführt wurde, ist ein verunreinigtes Material ($\text{ZnO}_{(\text{prim})}$), welches einer gesonderten Reinigung bedarf und geringere Preise erzielt. In den Abb. 7-1 und Abb. 7-2 ist die Aufteilung der Einnahmen vor Steuern und Abschreibungen für die verschiedenen Sekundärmaterialien dargestellt.

Zur Berechnung der Einnahmen wurde für das reine Zinkoxid ($\text{ZnO}_{(\text{tech})}$) der Zinkpreis von 1601 USD mit dem Kurs Euro-USD von 1,386 (17. Juni 2009) und einem Multiplikator von 1,2 für Zinkoxid, der den Mehrwert des $\text{ZnO}_{(\text{tech})}$ beschreibt, multipliziert. Dieser Wert wird mit der Menge gewonnenem Zinkoxid pro 1 Tonne Reststoffmenge multipliziert, um den Gewinn pro Tonne eingesetztem Material in Euro zu erhalten.

In ähnlicher Weise erfolgt die Kalkulation für das unreine Produkt, wobei die Berechnung der Einnahmen pro Menge Zinkoxid unterschiedlich ist. Zuerst kann der tatsächliche Hüttenlohn errechnet werden. Ausgegangen wird von 100 USD Hüttenlohn, zu dem je nach Zinkpreis ein

Zu- oder Abschlag berechnet wird. In diesem konkreten Fall dient als Basis ein Preis von 1000 USD. Diese wird seitens der Zinkindustrie in Abhängigkeit der LME-Notierung festgelegt und gilt solange bis die tatsächlichen LME-Preise stark davon abweichen. In diesem Fall wird ein neuer Grundwert zur Berechnung festgelegt.

Weicht der aktuelle Zinkpreis (1601 USD) davon ab, so wird die Differenz gebildet und mit einem Abweichungsfaktor (6 Cent pro USD Abweichung) bewertet und dieser zum Hüttenlohn addiert bzw. subtrahiert.

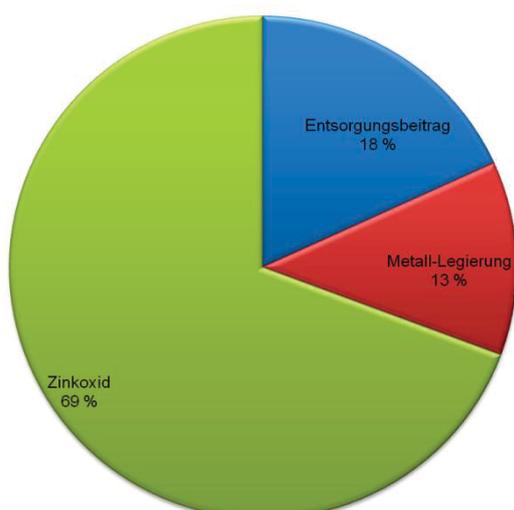
$$\text{Tatsächlicher Hüttenlohn} = (1601 - 1000) \cdot 0,06 + 100 = 136,06 \text{ USD}$$

Weiteres ist der Halogengehalt des Produktes zu bewerten. Im Falle einer Überschreitung von Fluor (2 %) beziehungsweise Chlor (7 %) im Produkt, werden vom Hüttenlohn nochmals 70 USD subtrahiert. Ebenso ist ein zu hoher Kaliumgehalt des Produktes mit einer Minderung des erzielbaren Preises zu berücksichtigen. Im Falle der vier untersuchten Reststoffe wurde jedoch bei keinem der Grenzwert überschritten. Zusätzlich werden nur 87 % des enthaltenen Zinks im Produkt vom Abnehmer bezahlt.

$$\text{Einnahmen (USD pro Tonne Staub)} = \text{Zn im Staub} \cdot 87 \% \cdot \text{tats. Hüttenlohn} - \text{Abschläge}$$

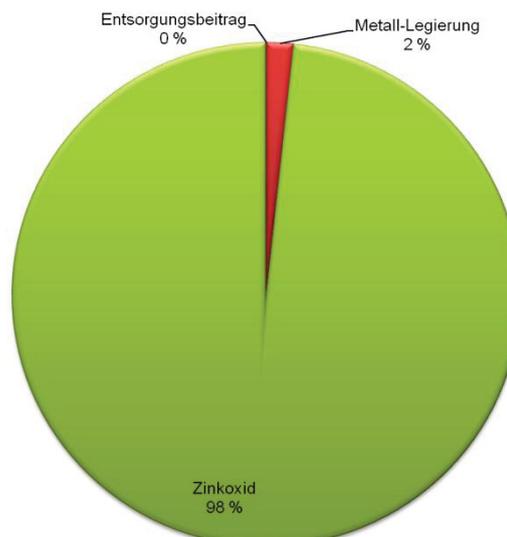
Die berechneten Einnahmen werden noch mit dem Euro-USD Kurs und der Menge Staubprodukt pro Menge eingesetztem Reststoff multipliziert. Dadurch erhält man die erzielten Einnahmen des Produktes bei Verkauf, in Euro pro Tonne eingesetztem Material (Gewinn $\text{ZnO}_{(\text{prim})}$).

Einnahmen ZnO(tech) - NLR



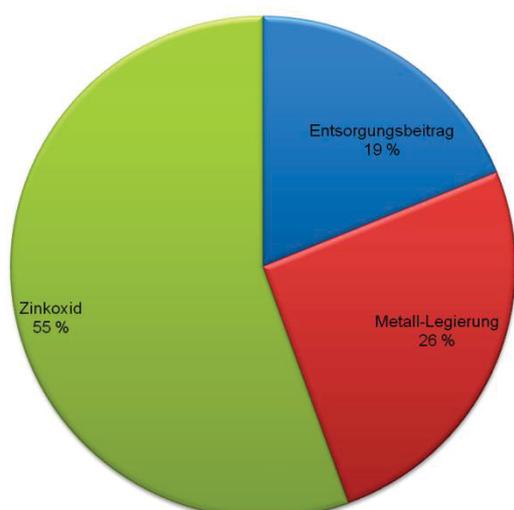
(a - Neutrallaugungsrückstand)

Einnahmen ZnO(tech) - CUS



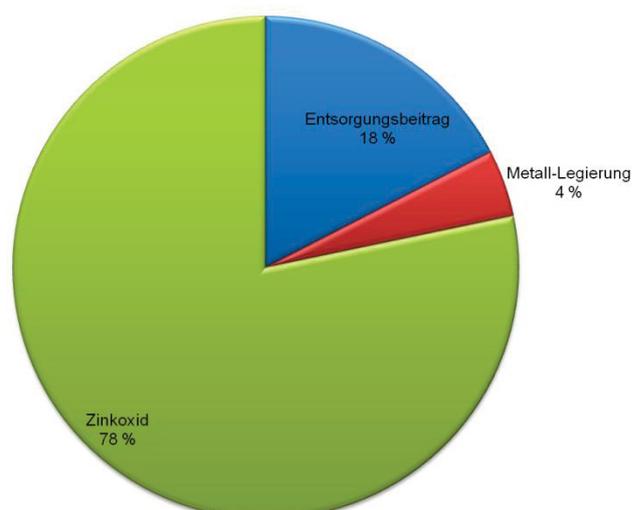
(b - Kupferstaub)

Einnahmen ZnO(tech) - WS



(c - Wälzschlacke)

Einnahmen ZnO(tech) - SWS

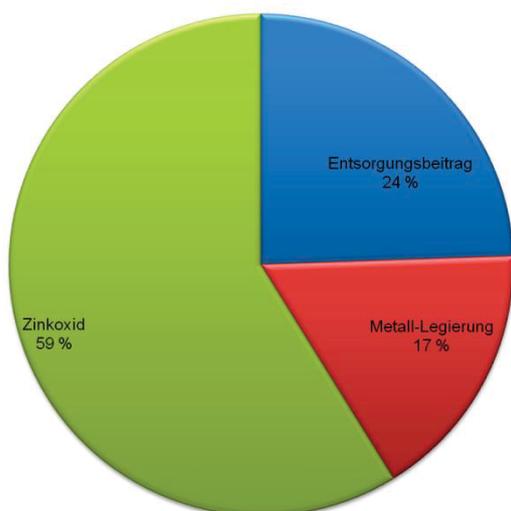


(d - EAF Staub)

Abb. 7-1: Einnahmen für den Aufarbeitungsprozess mit technischem Zinkoxid als Produkt

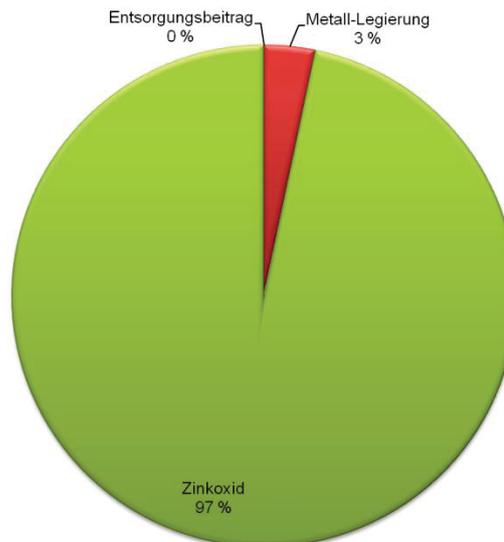
(a – Neutrallaugungsrückstand, b – Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie, c – Wälzschlacke, d – Stahlwerksstaub aus der Massenstahlherstellung (EAF-Staub))

Einnahmen ZnO(verunreinigt) - NLR



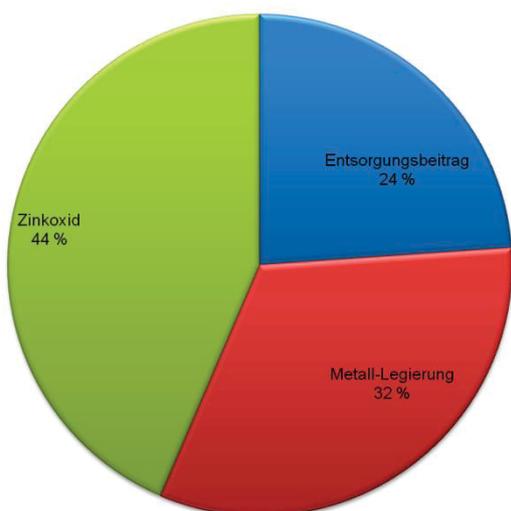
(a - Neutrallaugungsrückstand)

Einnahmen ZnO(verunreinigt) - CUS



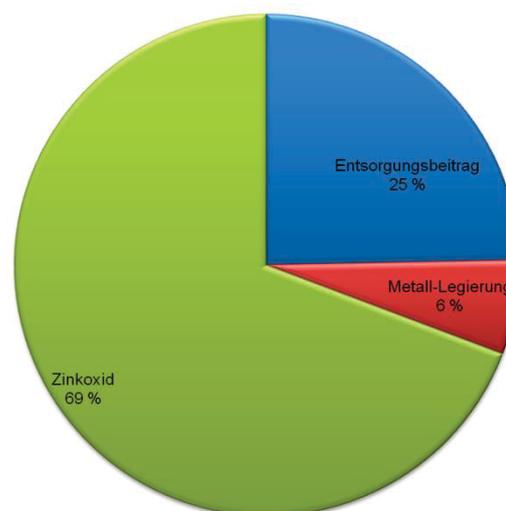
(b - Kupferstaub)

Einnahmen ZnO(verunreinigt) - WS



(c - Wälzschlacke)

Einnahmen ZnO(verunreinigt) - SWS



(d - EAF Staub)

Abb. 7-2: Einnahmen für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe mit unreinem Zinkoxid als Produkt
(a – Neutrallaugungsrückstand, b – Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie, c – Wälzschlacke, d – Stahlwerksstaub aus der Massenstahlherstellung (EAF-Staub))

Der zweite Teil der Einnahmen ist der Entsorgungsbeitrag. Die dargestellte Tab. 7-1 zeigt die Annahmen für die vier untersuchten Reststoffe. Die Werte sind die zur Zeit bezahlten Deponierungskosten der Firmen beziehungsweise die bezahlten Kosten für eine Aufarbeitung in alternativen Verfahren. Der Wert 0, beim Kupferstaub, ist durch die hohen Wertmetallinhalte bedingt.

Tab. 7-1: Deponierungskosten / Aufarbeitungsbeitrag

	SWS	WS	CUS	NLR	
Deponierungskosten/ Aufarbeitungskosten	100	25	0	56	[Euro/t Einsatz]

Der dritte Teil stellt die Einnahmen aus dem Verkauf der Metall-Legierung dar. Berechnet werden sie auf Basis eines Schrottpreises (130 Euro pro t), der aufgrund von Verunreinigungen noch Abzüge in einer Höhe von 30 Euro enthält. Daraus ergibt sich ein Verkaufspreis der Legierung von 100 Euro pro t. Hier ist die Art der rückgewonnenen Legeierungselemente nur wenig berücksichtigt. Im Falle der Kupferlegierung sind die Hauptelemente Blei und Kupfer, welche wesentlich höhere Einnahmen erzielen würden als das Eisen aus den anderen Reststoffen. Da in dieser Berechnung jedoch das Eisenbad als Grundlage der Aufarbeitung dient, gelten sie als Verunreinigungen und vermindern den Wert der Metall-Legierung. In diesem Fall müsste beispielsweise mit einem alternativen Metallbad, beispielsweise einem Bleibad, gerechnet werden.

In diesem Berechnungsmodell sind die Schlackenadditive als Zuschlagstoffe deklariert und auf der Ausgabenseite berücksichtigt, allerdings werden eventuelle Einnahmen durch eine Gießereialtsandverwertung vernachlässigt. Im Falle einer Verwertung würde jedoch ein Teil der Kosten für Zuschläge wegfallen und im besten Fall sogar einen vierten Punkt auf der Einnahmenseite bilden.

In den nachfolgenden Grafiken (siehe Abb. 7-3 und Abb. 7-4) werden die Ausgaben für die im Prozess notwendigen Mittel in Tortendiagrammen dargestellt. Da die Wirtschaftlichkeitsdarstellung nur das Metallbad an sich betrachtet, sind hier keine Ausgaben für eine eventuelle Waschanlage für unreines Zinkoxidprodukt ersichtlich. Diese werden nur bei den Investitionskosten berücksichtigt, da eine zusätzliche Wascheinrichtung nicht erheblich mehr an Personal, Aufwänden und Administration bedarf. In Tab. 7-2 sind die prozentualen Anteile der Einnahmen und Ausgaben nochmals zusammengefasst. Wie zu erkennen, bildet den Hauptteil der elektrischen Energiebedarf. Dies ist vor allem auf den verwendeten Induktionsofen als Aggregat zurückzuführen. Würde hier eine Alternative verwendet, so wären ähnliche Kosten für beispielsweise fossile Energieträger anzusetzen. Grundsätzlich ist jedoch der Energieaufwand, wie bei den meisten metallurgischen Aggregaten nicht unerheblich und mit Sicherheit eine Haupteinflussgröße für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Die Instandhaltungskosten sind in allen vier Fällen aufgrund desselben Aggregates und der Berechnung ähnlich. Sie erfolgt in Prozent der Anlagenkosten und unterscheidet sich nur durch die zusätzliche Waschanlage, die im Falle des Neutrallaugungsrückstandes und des Wälzoxides nicht nötig ist. Bei den beiden anderen Sekundärmaterialien werden die Kosten für eine derartige Investition bei dieser Darstellung mitberücksichtigt. In der nachfolgenden Cashflow-Darstellung des Prozesses für die betrachteten Materialien wird jedoch in jedem einzelnen Fall entschieden, ob die zusätzliche Investition für eine Waschanlage nötig ist. Dies geschieht auf Basis der angenommenen

Produktart des Zinkoxides und des Verunreinigungsgehaltes des eingesetzten Reststoffes. So wird beispielsweise bei der Wälzschlacke aufgrund der niedrigen Gehalte an Halogenen, sowie beim Neutrallaugungsrückstand keine Waschanlage sowohl beim hochwertigen als auch beim minderwertigen Produkt berücksichtigt. Bei den beiden anderen Materialien muss, wenn ein hochwertiges Zinkoxid angestrebt wird, eine Waschanlage mit eingeplant werden.

Aufgrund der Basizität der Einsatzmaterialien sind nur geringe Mengen an Zuschlagstoffen nötig, um niedrig schmelzende Schlacken zu erhalten. Einzige Ausnahme bildet hier die Wälzschlacke, welche aufgrund des zuvor basisch geführten Prozesses erhebliche Mengen an Zuschlagstoffen benötigt und mehr Schlacke produziert als eingesetzt wird. Deshalb sind hier auch die Kosten für die benötigten Zuschlagstoffe entsprechend höher.

Bedingt durch die konstant angenommene Menge an eingesetztem Material (10.000 Jahrestonnen) ist die Abnutzung an Feuerfestmaterial und damit die Kosten für eine Erneuerung bei allen Varianten identisch. Die Aufwendungen der im Prozess verbrauchten Gase (O_2 , N_2) liegen zwischen 6 und 14 %. Sie sind vor allem durch die in den Nachverbrennungsschritt eingebrachte Luft beziehungsweise den Sauerstoff verursacht und gehen teilweise Hand in Hand mit dem Reduktionsmittelverbrauch. Für die Kosten des Reduktionsmittels wird mit 160 Euro/Tonne Petrolkoks gerechnet.

Ein weiterer wichtiger Punkt sind die Kosten für CO_2 -Zertifikate. Im vorliegenden Modell wird mit 25 Euro/t ausgestoßenem CO_2 gerechnet. Da die Preise an einer Börse gehandelt werden, können diese variieren und liegen teilweise bei 15 Euro/Tonne. Jedoch soll hier nicht der beste Fall, sondern ein möglichst realistischer dargestellt werden.

Tab. 7-2: Zusammenfassung der Einnahmen und Ausgaben des betrachteten Metallbades

Einnahmen [%]		SWS		WS		NLR		CUS	
		prim.	tech.	prim.	tech.	prim.	tech.	prim.	tech.
1	Zinkoxid	69	78	44	55	59	69	97	98
2	Metall-Legierung	6	4	32	26	17	13	3	2
3	Entsorgungsbeitrag	25	18	24	19	24	18	0	0
Ausgaben [%]		SWS		WS		NLR		CUS	
1	Elektrische Energie	53		55		53		50	
2	Reduktionsmittel	9		5		9		7	
3	Schlackenbildner	1		14		2		1	
4	CO ₂ -Zertifikate	5		3		5		4	
5	Personal	9		10		9		10	
6	Instandhaltung	5		4		4		5	
7	O ₂ , N ₂	12		6		14		12	
8	FF-Material	2		2		2		2	
9	Transport	4		1		2		7	
10	Entsorgung (Halogen-Verb.)	~0		~0		~0		2	

Die Transportkosten werden mit 20 Euro/t_{Produkt} gerechnet und die Entsorgungskosten für Halogenverbindungen betragen 20 Euro/t_{Halogenverbindung}. Bei den Entsorgungskosten ist zu sehen, dass sie nur beim Kupferstaub signifikant sind, was auf den hohen Halogenverbindungsanteil im Einsatzmaterial zurückzuführen ist.

Zusätzlich werden vier Personen zum Betrieb der Anlage und für die Verwaltung kalkuliert, mit einem Brutto Gehalt von 45.000 Euro und einem Verwaltungsaufwand von 50.000 Euro pro Jahr. In den nachfolgenden Abb. 7-3 und 7-4 sind nochmals die in Tab. 7-2 zusammengefassten Ausgaben in Tortendiagrammen dargestellt.

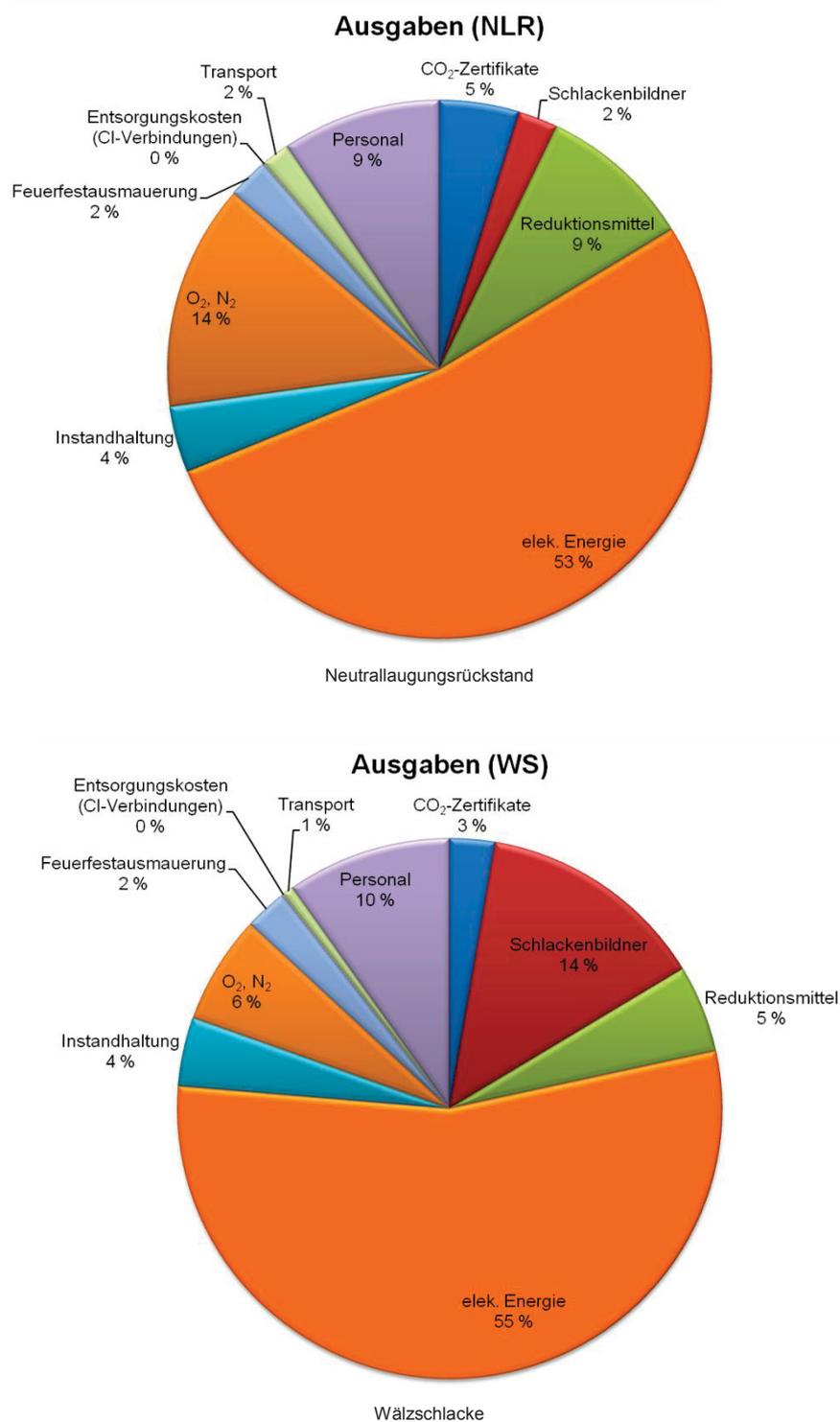


Abb. 7-3: Ausgaben für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe Neutrallaugungsrückstand und Wälzschlacke

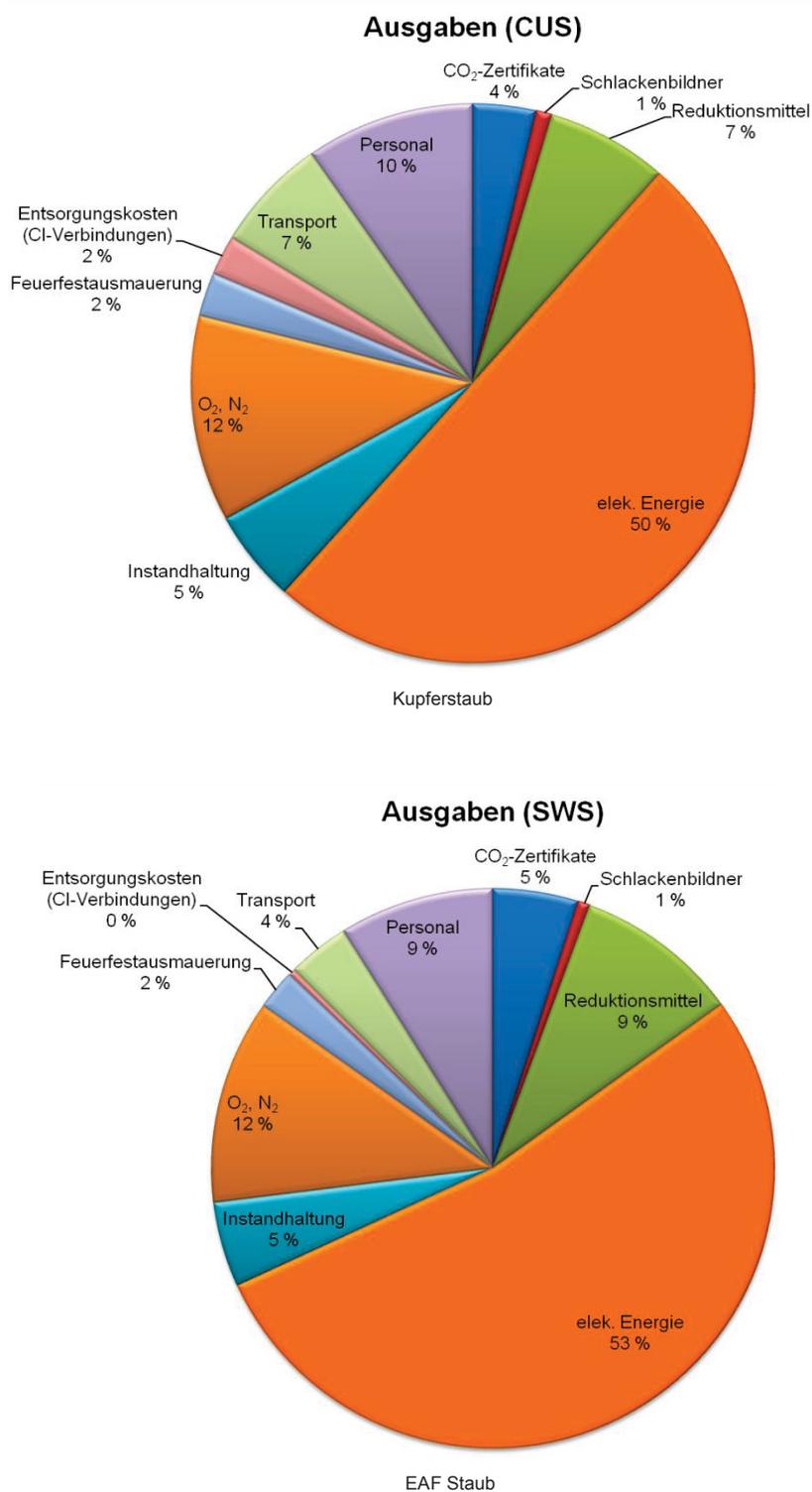


Abb. 7-4: Ausgaben für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe Kupfersekundärstaub und Stahlwerksstaub aus der Massenstahlherstellung (EAF-Staub))

Für die Berechnung des Cash-Flows über eine Nutzungsdauer von 10 Jahren war es nötig zusätzliche Annahmen zu treffen. Einige dieser angenommenen Daten, wie Zinkpreis und Euro-USD-Kurs wurden bereits erwähnt. Der Strompreis wird mit 70 Euro pro MWh angesetzt. Dies liegt an der oberen Grenze der zur Zeit bezahlten Preise. Zur Deckung des Grundbedarfs

werden im Schnitt 54 Euro pro MWh und für Spitzenbedarf 74 Euro pro MWh bezahlt [28]. Da es schwer beziehungsweise nahezu unmöglich ist den Verlauf über die nächsten Jahre genau vorherzusagen, wurden Zinkpreis, Wechselkurs, Strompreis und dergleichen konstant gehalten. Aufgrund der angestrebten Minimill-Lösung, die vor Ort installiert wird, entstehen zusätzliche Investitionskosten, welche nachfolgend kurz erläutert werden. Die Nutzungsdauer der Anlage wird mit 15 Jahren festgelegt. Dies hat für die Berechnung keinen wesentlichen Einfluss, solange die Abschreibungsdauer unter der Nutzungsdauer liegt. Trifft dies nicht zu, so wird im letzten Abschreibungsjahr ein erhöhter Anteil, der Rest, in der Kalkulation berücksichtigt. Die Investitionskosten sind aufgespaltet in Anlagen- und Gebäudeinvestition. Nötig ist dies, da für Anlagen andere Abschreibungszeiträume gelten als für Gebäude. Ebenso wird damit einer vorzeitigen Anlagenausscheidung beziehungsweise einer Ersatzinvestition Rechnung getragen, da in diesem Fall das Gebäude weiterverwendet werden kann. Die Investitionen für Gebäude spalten sich in folgende drei Teile auf:

- Stahlbau & Gebäude: 250.000 Euro
- Umweltverträglichkeitsprüfung: 300.000 Euro
- Lärmschutzmaßnahmen: 100.000 Euro

In Summe beläuft sich die Gebäudeinvestition auf 650.000 Euro, dazu kommen 3.230.000 Euro für Anlageninvestitionen und optional 1.000.000 Euro zusätzlich zu den Anlageninvestitionen für eine Waschanlage, wenn sie aufgrund der Massenbilanz nötig ist. Nachfolgend sind die Anlageninvestitionen nochmals im Detail aufgelistet:

- Induktionsofen 800.000 Euro
- Gasreinigung, Kamin 1.000.000 Euro
- Mess-, Steuerungs- & Regelungstechnik 400.000 Euro
- Planung & Konstruktion 400.000 Euro
- Montage 150.000 Euro
- Förderanlage 100.000 Euro
- Bunker, Silo 120.000 Euro
- Pfannen (2 Stück) 10.000 Euro
- Granulieranlage 50.000 Euro
- Wasserwirtschaft 100.000 Euro
- Transport (Anlagenkomponenten) 100.000 Euro

Daraus ergeben sich Gesamtinvestitionskosten von 3.880.000 Euro beziehungsweise 4.880.000 Euro wenn eine Waschanlage mitberücksichtigt werden muss.

Die Abschreibungsdauer für Gebäude ist mit 25 Jahren festgelegt und jene der Anlagen mit 12 Jahren. Dabei ist auf die gesetzlich festgeschriebene Mindestabschreibedauer zu achten, welche für Gebäude im Regelfall länger als jene für Anlagen ist.

Zur Finanzierung des Projektes (Gesamtinvestitionskosten) werden die Investitionskosten gesplittet. Ein Teil wird über eigene Mittel finanziert, während die restlichen 60 % fremdfinanziert werden. Der Tilgungszeitraum des Fremdkapitals beträgt 10 Jahre und der Zinssatz für den Kredit liegt bei 8 %. Die Steuerrate beträgt für die Berechnung 25 %. Diese Annahmen entsprechen üblichen Vorgaben für Wirtschaftlichkeitskalkulationen und wurden auf Basis von Informationen beratender industrianlagenbauender Unternehmen gewählt.

In den nachfolgenden Abb. 7-5 bis 7-12 sind für die unterschiedlichen Reststoffe die Geldflüsse über eine Nutzungsdauer von 10 Jahren in Diagrammen dargestellt. Dabei ist der dunkelgraue Balken die Gesamtinvestition, der blaue weist den Anteil an fremdfinanzierten Investitionskapital aus und die Summe daraus den aus eigenen Mitteln aufgebrauchten Betrag. Die beiden weiteren färbigen Balken geben einen Hinweis auf den Verlauf der Amortisation des Fremdkapitales (hellgrauer Balken), dessen Tilgungszeitraum 10 Jahre beträgt und der zweite orange Balken den Brutto-Cash-Flow.

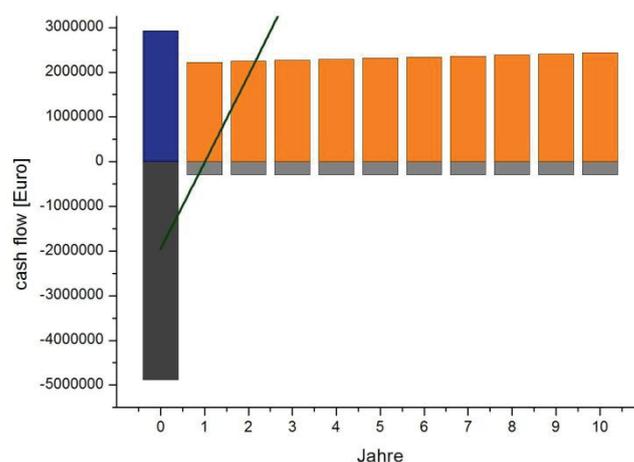


Abb. 7-5: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Stahlwerksstaub (SWS) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid)

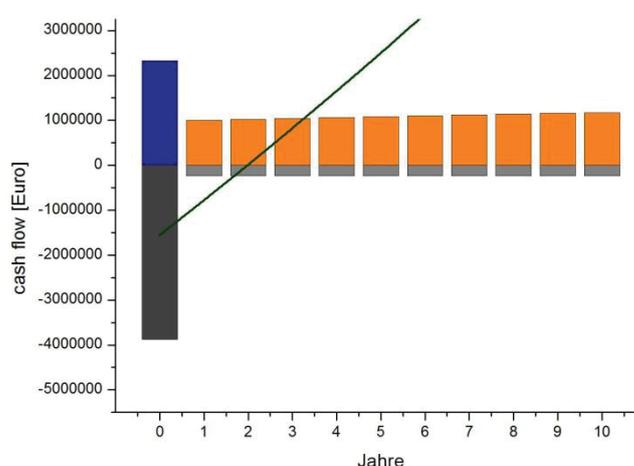


Abb. 7-6: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Stahlwerksstaub (SWS) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid)

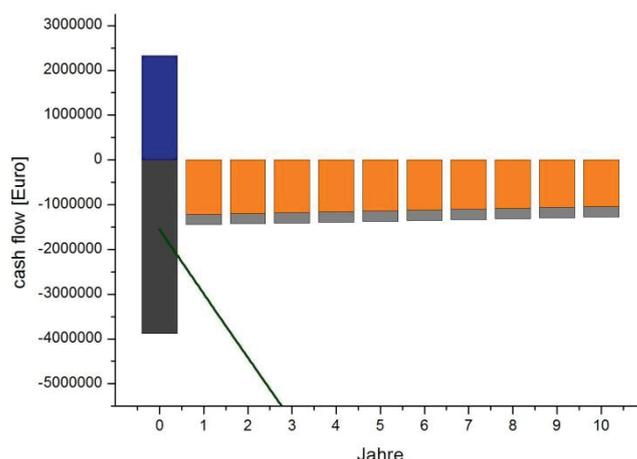


Abb. 7-7: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Wälzschlacke (WS) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid)

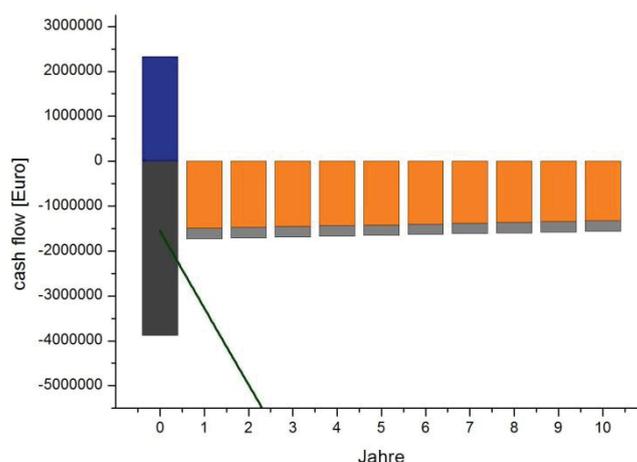


Abb. 7-8: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Wälzschlacke (WS) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid)

Eine wesentliche Aussage wird durch die Linie im Diagramm getätigt. Sie zeigen die Summe der Geldflüsse über den verstrichenen Zeitraum und kennzeichnen den Punkt an dem die Ausgaben wieder durch Einnahmen gedeckt sind (Payback-Period), wenn sie die Nulllinie schneiden. Die Berechnung des Brutto-Cash-Flows erfolgt indem vom NOPAT (Net Operation Profit After Taxes) die Abschreibungen abgezogen werden (indirekte Ermittlung) [34, 35].

Um den NOPAT zu erhalten, wird vom EBIT (earnings before interest and taxes) der Steueraufwand (taxes) abgezogen. Dafür wird der versteuerbare Gewinn ermittelt, wobei der steuerliche Verlustvortrag (tax-loss carryforwards) der vorigen Perioden berücksichtigt wird. Ebenfalls werden die Zinsen einer eventuellen Fremdfinanzierung subtrahiert.

$$\text{NOPAT} = \text{EBIT} - \text{Steueraufwand (taxes)} - \text{Zinsen}$$

Der EBIT wird berechnet indem vom EBITDA (earnings before interest and taxes, depreciation and amortization = Gewinn vor Steuern, Zinsen und Abschreibungen) die Abschreibungen für Gebäude und Anlagen subtrahiert werden. Der EBITDA wird ermittelt indem die Differenz aus Einnahmen und Ausgaben gebildet wird [34, 35].

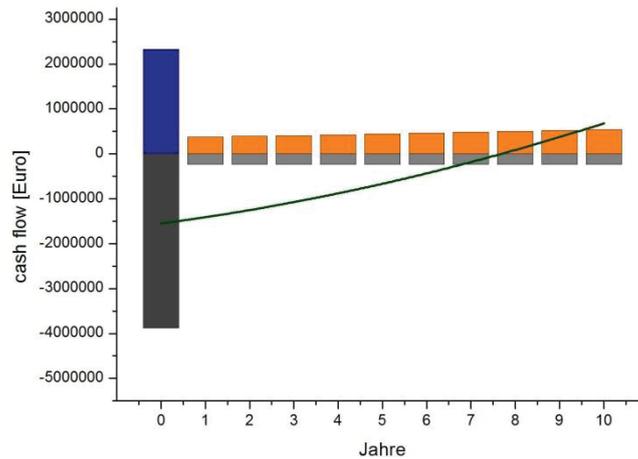


Abb. 7-9: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Neutrallaugungsrückstand (NLR) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid)

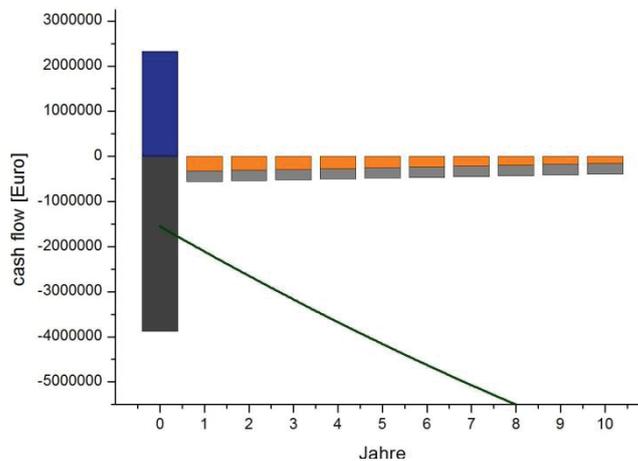


Abb. 7-10: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Neutrallaugungsrückstand (NLR) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid)

Wenn die Summe aus den Cash-flows fällt, lohnt sich die Investition für den hier betrachteten Prozess nicht. Im Falle der Wälzschlacke ist dies auf Grund der hohen Mengen an Verbrauchsmaterial und den geringen Mengen an Wertmetallgehalt im Einsatz sowohl für das hochwertige Produkt als auch für das minderwertigere Zinkoxid der Fall. Beim Kupferstaub sowie beim Stahlwerksstaub sind beide Fälle profitabel, wobei sich die Payback-Periode unterscheidet. Betrachtet man den Kupferstaub, so ist im Falle des hochwertigen Zinkoxides, bereits in der ersten Periode der Anteil vom Eigenkapital für die Investition wieder durch Einnahmen gedeckt. Wird von einer niedrigeren Qualität des Zinkproduktes ausgegangen, so ist in der siebten Periode der Punkt erreicht, an dem die Eigenleistungen wieder gedeckt sind. Zu erklären ist der lange Zeitraum im Falle des Kupferstaubes dadurch, dass in diesem Modell mit einem Eisenbad gerechnet wird, in dem die Wertmetallkomponenten des Sekundärrohstoffes als Verunreinigungen gelten.

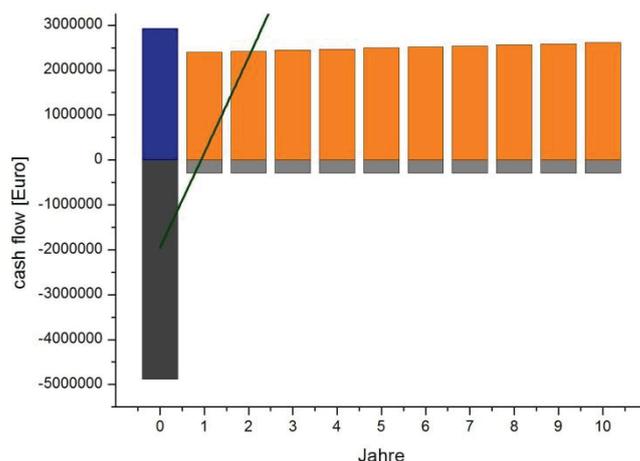


Abb. 7-11: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie (CUS) auf einem Metallbad (Produkt: reines Zinkoxid)

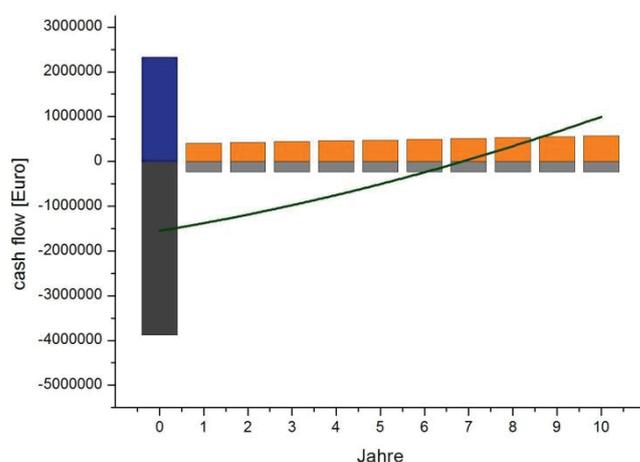


Abb. 7-12: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie (CUS) auf einem Metallbad (Produkt: unreines Zinkoxid)

Eine ähnliche Situation ist im Fall des Stahlwerkstaubes dargestellt. Hier würde in beiden Fällen das eingesetzte Eigenkapital nach zwei Perioden wieder durch Einnahmen gedeckt sein. Bei diesem Reststoff sind beide Produkte ähnlich in Ihrer Kalkulation, weil die höheren Einnahmen resultierend aus der besseren Zinkoxidqualität durch einen größeren Investitionsaufwand relativiert werden. Gut erkennbar ist der Unterschied der zwei Produkte, wenn der Neutrallaugungsrückstand betrachtet wird. Aufgrund des eingesetzten Materials, das wenig Halogenverbindungen beinhaltet, ist hier keine zusätzliche Investition für eine Waschanlage nötig, weshalb der Unterschied im betrieblichen Cash-Flow klar zu erkennen ist. Durch den verringerten Gewinn im Falle des niedrig qualitativen Zinkoxides rechnet sich die Investition nicht und es müsste im Falle des Neutrallaugungsrückstandes grundsätzlich ein technisches Zinkoxid angestrebt werden. Dies wäre vermutlich bezüglich der Reinheit des Oxides kein Problem, jedoch stellen sich zusätzliche Anforderungen hinsichtlich Körngröße und Kornverteilung, die noch weiterer Untersuchungen bedürfen.

8. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war, eine ausführlichen Charakterisierung komplexer, schwermetallhaltiger Reststoffe durchzuführen und darauf basierend eine Bilanzierung der Massen- und Energieströme sowie eine wirtschaftliche Evaluierung eines Aufarbeitungsverfahrens mittels reduzierendem Metallbad zu erstellen.

Eine wesentliche Charakteristik der untersuchten Materialien Neutrallaugungsrückstand und Wälzschlacke ist das Vorliegen des Zinks als Zinkferrit. Hiermit sind mit wenigen Ausnahmen hydrometallurgische Verfahren zur Aufarbeitung ungeeignet, da ausschließlich schwer lösbares Zink vorliegt und ein Laugungsprozess eine Reihe aufwändiger Reinigungsschritte mit sich bringt. Eine in industrieller Umsetzung befindliche Möglichkeit ist die Solventextraktion. Diese zeigt jedoch im Vergleich zur Solventextraktion in der Kupfermetallurgie erhebliche Nachteile, sodass eine industrielle Anwendung bis heute nur in einem Werk in Zentralafrika durchgeführt wurde. Im Falle des Rückstandes aus der Kupferindustrie spielt das Vorliegen von Zinkferrit nur eine untergeordnete Rolle. Durch die geringen Eisengehalte kann ein lediglich geringer Teil des vorhandenen Zinks als Ferrit abgebunden werden, die überwiegende Menge liegt als leicht lösliches Oxid vor. Dies ist auch der Grund, warum lange Zeit über hydrometallurgischem Wege Zinksulfat produziert wurde. Die mitunter aufwändige Verfahrensweise zeigte jedoch immer wieder erhebliche Probleme mit Halogeninhalten und anderen Verunreinigungen. Zudem ist die Marktsituation für Zinksulfat überaus schlecht, warum auch hier nach alternativen, pyrometallurgischen Verfahren gesucht wird.

Die Zinkrückgewinnung erfolgt bei pyrometallurgischen Verfahren stets durch selektive Abtrennung über die Gasphase. Mit Ausnahme der Wälzschlacke zeigen die Thermogravimetrieuntersuchungen ein Vorliegen von großen Mengen flüchtiger Verbindungen über das Zink hinaus. Damit ist eine Verunreinigung des im Abgasstrom zu gewinnenden Zinkoxides zu erwarten. Insbesondere sind hier Halogenverbindungen zu nennen, die bei einer Weiterverarbeitung in der Zinkprimärmetallurgie zu erheblichen Problemen in der Elektrolyse führen.

Strebt man die Rückgewinnung weiterer Metalle wie Eisen, Blei und Kupfer an, ist ein Arbeiten im Schmelzfluss unvermeidlich. Hier zeigen die Untersuchungen, dass zumindest Temperaturen von 1450 °C erreicht werden müssen, um ein rasches Aufschmelzen und eine schnelle, vollständige Reaktion zu gewährleisten. Da sich die zu erwartenden Restschlacken nach erfolgter Reduktion mit Ausnahme der Wälzschlacke als fayalithisch zeigen, sind jedoch theoretisch auch niedrigere Prozesstemperaturen denkbar. Im Falle der Wälzschlacke müsste hierbei ebenfalls an eine Reduzierung des Schmelzpunktes durch Zugabe von SiO_2 gedacht werden.

Wird eine selektive Halogenabtrennung in einem vorgeschalteten Schritt in Betracht gezogen, so müssten Phasenuntersuchungen im REM bzw. in der Mikrosonde noch detaillierter erfolgen,

um eine Aussage hinsichtlich Bindungsform treffen zu können und hiermit die geeigneten Prozessbedingungen für eine Enthalogenisierung festgelegt werden.

Liegt dem möglichen Aufarbeitungsverfahren eine Prozessführung mittels Gas-Feststoffreaktionen zugrunde, so spielt die Morphologie der Materialien eine überaus entscheidende Rolle. Beispielsweise zeigen eine Reihe der aufgewachsenen Schichten, wie sie mehrmals in den REM-Aufnahmen dargestellt wurden, eine geringe Gasdurchlässigkeit, was eine Reduktion entscheidend verlangsamt und damit zu geringem Ausbringen führt. Die unterschiedlichen Randschichten von Staubkörnern beeinflussen ebenfalls deutlich die Sintereigenschaften der Materialien. Zugleich ist die Kenntnis der Kornstruktur im Bezug auf Förderbarkeit sowie des Einsatzes von Wirbelschichtreaktoren wichtig.

Die Charakterisierung von sekundären Rohstoffen in Hinblick auf chemische Zusammensetzung, Schmelz- und Reduktionseigenschaften sowie flüchtiger Verbindungen und Kornaufbau spielt eine entscheidende Rolle in der Entwicklung von geeigneten Aufarbeitungsverfahren. Aufgrund mehrerer Parallelen ist ein gemeinsamer Recyclingprozess für die dargestellten Materialien denkbar. Basis hierfür müsste ein reduzierendes Metallbad sein, welches die reduzierten, nicht flüchtigen Wertmetalle sammelt und das Zink im Abgasstrom gewinnt. Hinsichtlich der Abtrennung von Verunreinigungen ist zu überlegen, ob einfache Laugungsschritte geeignet sind oder ob energieintensivere Verflüchtigungsschritte in Frage kommen.

Die steigenden Umweltauflagen sowie die voraussichtlich wieder ansteigenden Metallpreise werden zukünftig in jedem Fall die simultane Rückgewinnung mehrerer Wertmetalle erzwingen und damit aber auch eine detaillierte Studie der eingesetzten Materialien notwendig machen.

Die wirtschaftliche Betrachtung der untersuchten sekundären Materialien zeigte, dass der Hauptteil der Einnahmen durchwegs über das Zinkoxid entsteht, weshalb hier auch ein Schwerpunkt zu sehen ist. Das Ziel muss ein hochwertiges Zinkoxid sein, welches zur Zeit bei entsprechender Reinheit zu höheren Preisen als das metallische Zink verkauft werden kann, wobei ein Faktor von bis zu 1,8 in Frage kommt.

Weiters ist die erzeugte Metalllegierung ein wesentlicher Punkt. Kommt als Metall Kupfer zum Einsatz, so zeigt zum Beispiel das rückgewonnene Produkt einen wesentlich höheren Wert als bei Eisen. Wird Kupfer in einem Eisenbad gesammelt, so ist dieses vielmehr eine Verunreinigung als eine Wertkomponente und mindert den erzielbaren Gewinn der Metalllegierung. Deshalb muss je nach Reststoff der Prozess dahingehend adaptiert werden, dass möglichst optimale Bedingungen entstehen. Das heißt, das Metallbad wird angepasst oder eventuelle zusätzliche Aggregate, welche zur Halogenentfernung genutzt werden, berücksichtigt.

Hauptteil der laufenden Ausgaben des Aufarbeitungsschrittes sind die Energiekosten. Begründet ist dies in den nötigen hohen Temperaturen des pyrometallurgischen Prozesses, um die chemischen Reaktionen zu ermöglichen und das Einsatzgut auf Prozesstemperatur zu

bringen. Resultierend daraus sollte danach getrachtet werden, das Aggregat möglichst gut zu isolieren, um die Verluste gering zu halten und wenn möglich das Einsatzgut heiß zu chargieren, wenn ein vorgeschalteter Schritt vorhanden ist.

Aus den Cash-Flow-Berechnungen ist erkennbar, dass vorwiegend die hochzinkhaltigen Einsatzmaterialien für die beschriebene Aufarbeitungsvariante wirtschaftliche Erfolge versprechen. Hierzu sei erwähnt, dass lediglich die Aufarbeitung mittels Metallbad betrachtet wird, es aber durchaus wirtschaftlich sein kann, einen hier nicht lohnenswerten Reststoff in einer Kombination mehrerer Aggregate zu verwerten. Als Beispiel sei hier die Wälzschlacke erwähnt, welche heiß chargiert werden kann, wenn sie aus dem Wälzrohr kommt und somit ein erheblicher Energiebetrag eingespart würde. Weiters wäre eine Reduktion der Zuschlagstoffe möglich, wenn eine Adaptierung des Wälzrohrprozess in Frage käme.

Eine Aufarbeitung ist bei niedrigen Zinkpreisen nur dann wirtschaftlich möglich, wenn der Prozess geringe Kosten verursacht sowie wenig Reststoffe produziert bzw. wenige Schadstoffe emittiert und damit den heutigen wie auch künftigen Umweltauflagen entspricht. Einhergehend ist eine Zero-Waste-Lösung angestrebt, womit eine simultane Rückgewinnung mehrerer Komponenten unumgänglich wird.

Gerade in wirtschaftlich schwierigen Zeiten sind die Ausgaben für Forschung gering und die Entwicklung neuer Verfahren rückt häufig in den Hintergrund. Zum Teil zwingt aber genau dieser Umstand zu einem grundlegenden Umdenken und ermöglicht innovativen Aufarbeitungsmethoden, wie der in dieser Arbeit beschriebenen, die Chance sich zu behaupten und von herkömmlichen Verfahren durch ökonomisch und ökologisch zukunftsweisende Prozessführung abzuheben.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Gaugl H.: Alternative Zinkrohstoffe für die elektrolytische Verzinkung. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2000
- [2] <http://www.worldsteel.org>, World Steel Association, 7. April 2009
- [3] Krassnig H.-J., S. Luidold, H. Antrekowitsch, B. Kleimt, L. Voj: Energie- und Stoffbilanzierung eines 36-t-Elektrolichtbogenofens. BHM, Heft 9, (2007), 287 - 291
- [4] Machado J. G., F. A. Brehm, C. A. Moraes, A. C. Vilela, J. B. Marimom da Cunha, C. Alberto dos Santos: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials (B136), (2006), 953 - 960
- [5] Rütten J.: Ist der Wälzprozess für EAF-Staub noch zeitgemäß? Stand der Technik und Herausforderungen. 2. Seminar - Vernetzung von Zink und Stahl, GDMB, Heft 118, 2009, 137 - 149
- [6] Meurer D.-I.: Charakterisierung und Verwendung von Wälzschlacke. Schlacken in der Metallurgie, GDMB, Heft 83, 1999
- [7] Schmitz D., A. Ruh: Der SDHL-Wälzprozess: Ein komplexer Prozess - in aller Kürze. 2. Seminar - Vernetzung von Zink und Stahl, Heft 118, 2009, 127 - 136
- [8] Krüger J., M. Gerke, S. Jessen, C. Kiehne, M. Köneke, J. Manthey: Sachbilanz Zink. RWTH Aachen, Verlag Mainz Wissenschaftsverlag, 2001
- [9] 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
- [10] http://www.aurubis.com/fileadmin/media/documents/Nachhaltigkeitsbericht_2008.pdf, AURUBIS AG, 27. April 2009
- [11] http://www.aurubis.com/fileadmin/media/documents/Umwelterklaerung_2008.pdf, AURUBIS AG, 27. April 2009
- [12] Auskunft und Informationsmaterial der Firma AURUBIS, Standort Lünen, 22. April 2009
- [13] <http://www.icsg.org/images/stories/pdfs/table1.pdf>, International Copper Study Group, 17. August 2009
- [14] <http://www.icsg.org/images/stories/pdfs/table2.pdf>, International Copper Study Group, 17. August 2009
- [15] <http://www.midrex.com>, RHF Technologies, 11. Mai 2009

-
- [16] Antrekowitsch J., Griessacher T.: The current status of recycling of electric arc furnace dusts and perspectives for the future. Proc.: MicroCad 2009, Miskolc, 27 - 38
- [17] <http://www.scanarc.com>, ScanArc - Eras Metal, 11. Mai 2009
- [18] Sudhölter, S. C.: Die Rückstandsproblematik der hydrometallurgischen Zinkgewinnung - eine metallurgisch- wirtschaftliche Betrachtung unter besonderer Berücksichtigung des Arsens, Dissertation, RWTH Aachen, 1997
- [19] Litz, J. E.: Flue dusts: An ideal feed for resource recovery. Residues and Effluents – Processing and Environmental Considerations, 1991, 223 - 239
- [20] Tomita M., M. Higashi, S. Oto, H. Okamoto: Hydrometallurgical Process of Copper Converter Dust. Proc.: Residues and Effluents-Processing and Environmental Considerations, 1991, 283 - 293
- [21] Abisheva Z., A. Zagorodnyaya, T. Bukurov, A. Sharipova: Hydrometallurgical processing of copper production dusts. Proc.: XXII International Mineral Processing Congress, 2003, 1308 - 1316
- [22] Deutsche Industrie Norm 51730-2007
- [23] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/literatur/download/56>, Netzsch Thermal Analysis, 7. Mai 2009
- [24] http://www.bioimaging.dk/uploads/pics/Scanning-electron-microscop_03.gif, BIOimaging, 29. Juni 2009
- [25] <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2002/1236/pdf/Kap07bis12.pdf>, Universität Stuttgart, 29. Juni 2009
- [26] http://www.chemkrist.de/Kristallographietexte/4_Pulverdiffraktometrie.pdf, Arbeitskreis Chemische Kristallographie der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh, 29. Juni 2009
- [27] Kylo A., G. Richards, D. Verhelst: Analysis of copper smelter dusts. Proc.: Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, 1996, 823 - 833
- [28] <http://www.stadtwerke-bochum.de/index/pressecenter/energienews/98655.html>, Stadtwerke Bochum, 1. Juli 2009
- [29] World zinc oxide and zinc dust production and usage with directory of producers, International Lead and Zinc Study Group (www.ilzsg.com), 2008
- [30] <http://www.befesa-steel.com>, ABENGOA S.A., 27. April 2009
- [31] <http://www.scandust.se>, BEFESA ScanDust AB, 14. Mai 2009

- [32] Handbuch zur Software: SmartDraw2009
- [33] Antrekowitsch J.: Aufarbeitung zinkhaltiger Stahlwerksstäube unter besonderer Berücksichtigung der Halogenproblematik. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2004
- [34] Leitner J.: Neue Bilanzkennzahlen, Präsentation, Abteilung Wirtschaftspolitik der AkNö, 1. Oktober 2009
- [35] Kralicek P.: Kennzahlen für Geschäftsführer, Wirtschaftsverlag Carl Ueberreuter Wien-Frankfurt, 1995
- [36] Auskunft der Firma OTTO JUNKER GmbH, 21. April 2009
- [37] Auskunft der Firma Oschatz GmbH, 22. April 2009

10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 2 1: Anteil der Elektrostahlerzeugung an der Gesamtrohstahlerzeugung in den EU 27 (von 2004 bis 2007) [2].....	6
Abb. 2 2: Stofffluss eines EAF bezogen auf 1 Tonne Rohstahl [3].....	7
Abb. 2 3: Prozessschema des SDHL-Wälzprozesses [30].....	8
Abb. 2 4: Entstehung des Sekundärrohstoffes Wälzschlacke (Prozessablauf) [8].....	9
Abb. 2 5: Fließschema einer Zinkhütte mit Heiß-Sauren-Laugung.....	10
Abb. 2 6: Laugungsschema einer Zinkhütte (Entstehung des NLR=ZEK).....	11
Abb. 2 7: Genereller Prozessablauf einer Kupfersekundärhütte [9].....	12
Abb. 2 8: Entstehung des Sekundärrohstoff CUS (Prozessablauf) [10, 11].....	13
Abb. 2 9: Übersicht der EU27 [32].....	14
Abb. 2 10: Prozessschema einer Drehherdanlage zur Aufarbeitung von Stahlwerkstäuben [15].....	18
Abb. 2 11: Prozessschema einer Primus Anlage [16].....	19
Abb. 2 12: Schema eines Aufarbeitungsverfahrens nach dem Eras Metal-Prozess [17].....	20
Abb. 2 13: Industriell eingesetzte Verfahren zur Neutrallaugungsrückstands-Aufarbeitung [18].....	22
Abb. 3 1: Probekörper für einen Erhitzungsmikroskopversuch.....	27
Abb. 3 2: EMI-Vorversuche (Fläche über Temperatur) 60 K/min (von 0 °C bis 900 °C).....	28
Abb. 3 3: Simultaneous Thermal Analysis STA 409 PC der Firma NETZSCH [23].....	30
Abb. 3 4: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops beziehungsweise einer Mikrosonde [24].....	32
Abb. 3 5: Röntgendiffraktometrie einer Stahlwerksprobe.....	33
Abb. 3 6: Thermogravimetrie des untersuchten Stahlwerkstaubes unter Luft-, Argon- und CO ₂ -Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle).....	34
Abb. 3 7: REM/EDX-mapping – Stahlwerksstaub.....	35
Abb. 3 8: REM/EDX-mapping – Stahlwerksstaub.....	36
Abb. 3 9: Mikrosonde/WDX-mapping – Stahlwerksstaub.....	37
Abb. 3 10: Röntgendiffraktometrie einer Wälzschlackenprobe.....	38
Abb. 3 11: Thermogravimetrie der untersuchten Wälzschlacke unter Luft-, Argon- und CO ₂ -Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle).....	39
Abb. 3 12: REM/EDX-Mapping der untersuchten Wälzschlacke.....	40
Abb. 3 13: REM/EDX-Mapping der untersuchten Wälzschlacke.....	41
Abb. 3 14: Mikrosonde/WDX-mapping – Wälzschlacke.....	42
Abb. 3 15: Röntgendiffraktometrie einer Neutrallaugungsrückstandprobe.....	43

Abb. 3 16: Thermogravimetrie des Neutrallaugungsrückstandes unter Luft-, Argon- und CO ₂ -Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle).....	44
Abb. 3 17: REM/EDX-Mapping des Neutrallaugungsrückstandes.....	45
Abb. 3 18: REM/EDX-Mapping des Neutrallaugungsrückstandes.....	46
Abb. 3 19: Mikrosonde/WDX-mapping – Neutrallaugungsrückstand.....	47
Abb. 3 20: Röntgendiffraktometrie einer Kupferstaubprobe.....	48
Abb. 3 21: Thermogravimetrie des Kupferstaubes unter Luft-, Argon- und CO ₂ -Atmosphäre (mit Beimengungen an Holzkohle).....	49
Abb. 3 22: Mikrosonde/WDX-mapping – Kupferstaub.....	52
Abb. 3 23: Mikrosonde/WDX-mapping – Kupferstaub.....	53
Abb. 4 1: Prozessablauf sowie Möglichkeiten der Vermeidung der Halogenproblematik.....	55
Abb. 5 1: Übersicht über den Aufbau des Modells zur Berechnung der Massen- und Energiebilanz sowie der wirtschaftlichen Betrachtung.....	56
Abb. 5 2: Schlackendreieck CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ bei 1500 °C.....	58
Abb. 5 3: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Staub aus der Kupfersekundärindustrie.....	60
Abb. 5 4: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Neutrallaugungsrückstand.....	60
Abb. 5 5: Massenbilanz für einen auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten EAF-Staub aus der Massenstahlherstellung.....	61
Abb. 5 6: Massenbilanz für eine auf einem kohlenstoffhaltigem Metallbad behandelten Wälzschlacke.....	62
Abb. 5 7: Zusammenfassung wichtiger Ergebnisse der Massenbilanz.....	62
Abb. 6 1: Aufteilung der Anwendungsgebiete von Zinkoxid [29].....	64
Abb. 6 2: Zinkverbrauch nach Kontinenten beziehungsweise Regionen aufgeteilt [29].....	65
Abb. 6 3: Weltproduktion des Zinkoxides nach Kontinenten beziehungsweise Regionen aufgeteilt [29].....	66
Abb. 6 4: Importstatistik von Zinkoxid unterschiedlicher Regionen [29].....	67
Abb. 7 1: Einnahmen für den Aufarbeitungsprozess mit technischem Zinkoxid als Produkt... ..	70
Abb. 7 2: Einnahmen für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe mit unreinem Zinkoxid als Produkt.....	71
Abb. 7 3: Ausgaben für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe Neutrallaugungsrückstand und Wälzschlacke.....	75
Abb. 7 4: Ausgaben für den Aufarbeitungsprozess der Reststoffe Kupfersekundärstaub und Stahlwerksstaub aus der Massenstahlherstellung (EAF-Staub).....	76
Abb. 7 5: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Stahlwerksstaub (SWS) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid).....	78

Abb. 7 6: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Stahlwerksstaub (SWS) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid).....	78
Abb. 7 7: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Wälzschlacke (WS) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid).....	79
Abb. 7 8: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Wälzschlacke (WS) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid).....	79
Abb. 7 9: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Neutrallaugungsrückstand (NLR) auf einem Metallbad (Produkt: techn. Zinkoxid).....	80
Abb. 7 10: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Neutrallaugungsrückstand (NLR) auf einem Metallbad (Produkt: verunreinigtes Zinkoxid).....	80
Abb. 7 11: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie (CUS) auf einem Metallbad (Produkt: reines Zinkoxid).....	81
Abb. 7 12: Darstellung des Cash-Flow für die Behandlung von Staub aus der Kupfersekundärmetallurgie (CUS) auf einem Metallbad (Produkt: unreines Zinkoxid).....	81

11. Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Zinkhaltige Reststoffe unterteilt in Rückstandsmaterialien und Rücklaufmaterialien [1].....	3
Tab. 2-2: Wertmetallinhalte sowie Problemelemente in den Sekundärrohstoffen	4
Tab. 2-3: Rohstahlerzeugung in EU27 bzw. weltweit [2].....	14
Tab. 2-4: Wälzrohre in Europa [5, 6, 7].....	15
Tab. 2-5: Mögliche hydrometallurgische Verarbeitung von zinkhaltigen Kupfersekundärstäuben (Lab=Labormaßstab, Com= kommerziell, Pil=Pilotanlage, Ein=Eingestellt, Auf=Aufkommend) [9, 21].....	24
Tab. 3 1: Analysen der Reststoffe (alle Angaben in %).....	25
Tab. 3-2: Menge rückgewinnbarer Wertmetalle der verschiedenen Reststoffe in kg.....	26
Tab. 3-3: Erhitzungsmikroskopversuche und deren Randbedingungen.....	28
Tab. 3-4: Versuchsplan der Thermogravimetrieversuche	30
Tab. 5 1: Einsatztemperaturen von Materialien.....	57
Tab. 5-2: Parameter des Metallbades.....	57
Tab. 5-3: Parameter der Nachverbrennungszone.....	58
Tab. 5-4: Energieverbrauch für den Aufarbeitungsprozess auf einem induktiv beheizten Metallbad.....	63
Tab. 7-1: Deponierungskosten / Aufarbeitungsbeitrag.....	72
Tab. 7-2: Zusammenfassung der Einnahmen und Ausgaben des betrachteten Metallbades..	74