



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



DIPLOMARBEIT

Thema:

Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstäuben



Ersteller:

Dieter Offenthaler

Betreuer:

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

Leoben, Februar 06

Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstäuben

Bei der Stahlherstellung über den Elektrolichtbogenofen fallen pro Tonne erzeugtem Stahl zwischen 8 und 20 kg Staub an, welcher in den Filteranlagen des Abgasreinigungssystems aufgefangen wird. Durch den in den letzten Jahren ständig steigenden Einsatz von verzinktem Schrott im Stahlherstellungsprozess weisen die Stäube beträchtliche Zinkgehalte auf. Neben Zink enthalten die anfallenden Stäube vor allem Fe, Pb, Cd, Cl, und F in unterschiedlichsten Verbindungen, sowie diverse Schlackenkomponenten wie SiO_2 , CaO, MnO und MgO. Aufgrund der Schwermetallinhalte und der leichten Eluierbarkeit verschiedenster Inhaltsstoffe stuft die Umweltgesetzgebung diese Rückstände als gefährliche Reststoffe ein, woraus eine äußerst eingeschränkte und mit hohen Kosten verbundene Deponierung resultiert.

Eine Aufarbeitung wird heute in erster Linie in Hinblick auf die Zinkrückgewinnung mittels karbothermischer Reduktion durchgeführt. Darauf basierend arbeitet auch das in Europa dominierende Wälzrohrverfahren. Diese Technologie weist jedoch, wie zahlreiche andere vergleichbare Verfahren, eine Reihe von Nachteilen auf, wobei das vordergründige und bisher weitgehend ungelöste Problem die Fluor-Chlor-Problematik ist. Die Halogene, eingebracht durch den Schrott sowie die Prozessführung im Stahlwerk, folgen in vielen Aufarbeitungsprozessen aufgrund ihrer Flüchtigkeit dem Zink und konzentrieren sich in der Folge im Zinkprodukt auf, welches dadurch deutlich an Wert verliert und damit die Wirtschaftlichkeit der Prozesse gefährdet. Der Wertverlust resultiert primär aus den äußerst eingeschränkten Einsatzmöglichkeiten des verunreinigten Zinkoxids in der Zinkhydrometallurgie, da diese Elemente dort entweder zu Elektrodenkorrosion (Cl) oder zu übermäßigem Anhaften (F) der Zinkschicht an den Elektroden führen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sind zunächst grundlegende thermodynamische Berechnungen zur Stabilität und zum Verhalten der verschiedenen Halogenverbindungen durchzuführen. Auf Basis der Erkenntnisse dieser Berechnungen sind Versuche zur selektiven Halogen- und Bleiabtrennung aus Elektrolichtbogenofenstaub vor dem eigentlichen Reduktionsschritt geplant. Der Halogenentfernungsschritt sollte so konzipiert sein, dass er eine möglichst vollständige Fluor-, Chlor- und Bleiabtrennung bei geringen Zinkverlusten ermöglicht und sich zudem in ein kontinuierlich arbeitendes Aufarbeitungsverfahren eingliedern lässt.

Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstäuben

Elektrolichtbogenofenstaub (ELBO-Staub) enthält 20 – 40 % Zink bei Eisengehalten von 20 – 35 %. Ein Großteil dieser Stäube wird deponiert, eine Aufarbeitung zur Rückgewinnung dieser Wertmetalle ist jedoch aus ökonomischen wie auch ökologischen Gründen anzustreben. Erschwert wird ein Recycling allerdings durch die komplexe Zusammensetzung der Stäube. Insbesondere die im Staub enthaltenen Halogene F und Cl führen zu Problemen, da sie sich im Zinkprodukt aufkonzentrieren und dieses damit nicht mehr oder nur mehr eingeschränkt in der Zinkhydrometallurgie eingesetzt werden kann. Die vorliegende Arbeit untersucht Möglichkeiten zur selektiven Halogen- und Bleiabtrennung im Zuge der Staubaufarbeitung, sodass ein reines, halogenfreies Zinkprodukt gewonnen werden kann. Es wurde hierzu mittels thermodynamischer Berechnungen zunächst das Verhalten und die Stabilität einzelner Halogenverbindungen untersucht. Im nächsten Schritt erfolgten Verflüchtigungsversuche in der stehenden Retorte sowie im rotierenden Konverter. Während die Versuche in der stehenden Retorte keine zufrieden stellenden Ergebnisse lieferten, wurden im rotierenden Konverter Verflüchtigungsraten für F, Cl und Pb von jeweils deutlich über 90 % erzielt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Heißchargierung des Staubes notwendig ist, um unerwünschte Wechselwirkungen der Halogene mit anderen Staubkomponenten und ein damit einhergehendes schlechtes Verflüchtigungsergebnis zu verhindern.

The halogen-problem in the treatment of electric arc furnace dust

Electric arc furnace dust (EAFD) contains between 20 and 40 % of zinc and 20 to 35 % of iron. The bulk of these dusts is landfilled, nevertheless, due to economical as well as ecological reasons, it should be aimed at a recycling of zinc and iron from EAFD. But the complex composition of the dust makes a recycling a troublesome issue. Especially the halogens F and Cl cause problems, since they concentrate in the zinc product and thereby make it unsuitable for zinc-electrowinning. The main task of this work was to examine several possibilities for a selective halogen and lead removal during the dust recycling process, so that an impure and halogen-free zinc product can be won. For this, in a first step the behaviour and stability of several halogen-compounds was examined by thermodynamic calculations. In the next step, halogen-evaporation trials in the vertical retort as well as in the top blown rotary converter (TBRC) were performed. While the trials in the vertical retort failed completely, it was possible to reach excellent evaporation rates of more than 90 % for F and Cl as well as for Pb in the TBRC. It turned out that an effective halogen removal requires a hot-charging of the EAFD, so that undesired interactions between the halogens and other dust components, which cause an insufficient halogen removal, can be avoided.

Hiermit erkläre ich an Eides statt,
die vorliegende Arbeit selbst verfasst
und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel
durchgeführt zu haben.

Dieter Offenthaler

Leoben, Februar 2006

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in den Studienjahren 2004/2005 und 2005/2006 an der Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben angefertigt.

Besonderer Dank gilt Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch für die Übertragung und Begutachtung dieser Diplomarbeit.

Zugleich möchte ich meinem Betreuer und mittlerweile guten Freund Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch ganz besonders für seine wertvollen Anregungen, die ständige Diskussionsbereitschaft und die Betreuung der Arbeit danken.

Herrn Erich Troger und Herrn Thomas Link danke ich für den Bau der Versuchsanlage.

Ein herzliches Dankeschön auch an alle Mitglieder der Nichteisenmetallurgie für die gute Zusammenarbeit sowie für die ständige Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern für die Ermöglichung und Unterstützung meiner universitären Ausbildung.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Entstehung und Charakterisierung von Elektrolichtbogenofenstaub | 5 |
| 2.1 Entstaubungs- und Abgassystem | 5 |
| 2.2 Staubcharakterisierung..... | 8 |
| 2.3 Staubentstehung..... | 8 |
| 2.4 Umweltrechtliche Aspekte der Deponierung von ELBO-Staub..... | 10 |
| 3. Aufarbeitungsoptionen für Stahlwerksstaub | 12 |
| 3.1 Hydrometallurgische ELBO-Staubaufarbeitung..... | 12 |
| 3.1.1 Laugungsproblematik | 13 |
| 3.1.2 Zink-Eisen-Problematik..... | 14 |
| 3.1.3 Zusammenfassende Beurteilung der hydrometallurgischen Staubaufarbeitung | 15 |
| 3.2 Pyrometallurgische ELBO-Staubaufarbeitung..... | 15 |
| 3.3 Aufbereitungsverfahren für Stahlwerksstaub im mitteleuropäischen Raum | 18 |
| 3.3.1 Der Wälzprozess | 18 |
| 3.3.1.1 Aufbau..... | 18 |
| 3.3.1.2 Arbeitsweise des Wälzprozesses | 19 |
| 3.3.1.3 SDHL-Verfahren | 21 |
| 3.3.1.4 Verwertung des Wälzoxides | 22 |
| 3.3.1.5 Wirtschaftliche Aspekte..... | 23 |
| 3.3.2 Das BSN-Verfahren | 23 |
| 3.3.2.1 Aufbau und Arbeitsweise des BSN-Verfahrens | 23 |
| 3.3.2.2 Verwertung der Prozessprodukte | 24 |
| 3.3.2.3 Wirtschaftliche Aspekte..... | 25 |
| 3.3.3 Der Primus-Prozess..... | 25 |
| 3.3.3.1 Arbeitsweise des Primus-Etagenofen | 25 |
| 3.3.3.2 Verwertung der Prozessprodukte | 27 |
| 3.3.3.3 Wirtschaftliche Aspekte..... | 28 |
| 3.3.4 Der Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte | 28 |
| 3.3.4.1 Sinterprozess | 29 |
| 3.3.4.2 Hochofenprozess | 30 |
| 3.3.4.3 Zinkprodukt | 30 |
| 3.4 Werksinternes Recycling von ELBO-Stäuben | 31 |
| 4. Die Fluor-Chlor-Problematik | 34 |
| 4.1 Herkunft und mineralogische Charakterisierung der Halogenverbindungen | 35 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.2 | Lösungsansätze zur Fluor-Chlor-Problematik aus der Literatur | 36 |
| 4.2.1 | Pyrometallurgische Verfahren zur Halogenentfernung | 36 |
| 4.2.1.1 | Klinkern | 36 |
| 4.2.1.2 | Pyrohydrolyse | 37 |
| 4.2.1.3 | Sulfatisierung | 38 |
| 4.2.1.4 | Zusammenfassende Betrachtung | 39 |
| 4.2.2 | Hydrometallurgische Verfahren zur Halogenentfernung | 40 |
| 4.2.2.1 | Doppellaugung von Wälzoxid | 40 |
| 4.2.2.2 | Der modifizierte Zincex-Prozess | 41 |
| 4.2.3 | Optimierung des Wälzprozesses hinsichtlich der Fluorproblematik | 42 |
| 5. | Thermodynamische Grundlagen | 44 |
| 5.1 | Stabilität unterschiedlicher Halogenverbindungen | 44 |
| 5.2 | Dampfdruckkurven unterschiedlicher Halogenverbindungen | 47 |
| 5.3 | Einfluss unterschiedlicher Atmosphären auf das Verdampfungsverhalten der Halogene | 49 |
| 5.4 | Einfluss der Wechselwirkungen zwischen $PbCl_2$, $ZnCl_2$ und CaO auf die Chlorverflüchtigung | 56 |
| 6. | Experimentelle Untersuchungen | 60 |
| 6.1 | Halogenverflüchtigung in der stehenden Retorte | 60 |
| 6.1.1 | Versuchsaufbau | 60 |
| 6.1.2 | Versuchsdurchführung | 61 |
| 6.1.3 | Versuchsauswertung | 63 |
| 6.2 | Halogenverflüchtigung im rotierenden Konverter | 65 |
| 6.2.1 | Versuchsaufbau | 65 |
| 6.2.2 | Versuchsdurchführung | 66 |
| 6.2.3 | Versuchsauswertung | 68 |
| 6.3 | Zusammenfassung der Ergebnisse zur Halogen- und Bleiverflüchtigung | 70 |
| 7. | Zusammenfassung und Ausblick | 72 |
| 8. | Literaturverzeichnis | 74 |
| 9. | Anhang | 78 |
| 9.1 | Verdampfungsverhalten einzelner Chloride unter verschiedenen Atmosphären | 78 |
| 9.2 | Verdampfungsverhalten einzelner Fluoride unter verschiedenen Atmosphären | 81 |
| 10. | Abbildungsverzeichnis | 86 |
| 11. | Tabellenverzeichnis | 88 |

1. Einleitung

Zink ist mit einer Hüttenproduktion von jährlich 10 Millionen Tonnen hinter Eisen, Aluminium und Kupfer das viert wichtigste Metall. Da sich die Zinkproduktion aus Erzkonzentraten aber, bedingt durch eine immer strenger werdende Umweltgesetzgebung, zunehmend mit umweltspezifischen Problemen konfrontiert sieht, wird der Ruf nach erweiterten Recyclingmöglichkeiten stetig lauter. Als logische Konsequenz erfährt das Recycling zinkhaltiger Reststoffe gegenwärtig einen bedeutenden Aufschwung. Diesem Trend folgend, rückt die Aufarbeitung von Konverter- und Elektrolichtbogenofenstäuben (ELBO-Stäuben), die ihrerseits die weltweit größte weitgehend ungenutzte sekundäre Zinkreserve bilden, immer mehr in den Mittelpunkt des Interesses. Welch enormes Recyclingpotenzial genannte Stäube darstellen wird bei näherer Betrachtung des Zinkkreislaufes deutlich:

Wie Abb. 1 zeigt, werden jährlich insgesamt 9,6 Mio. t Zink verbraucht, wobei hiervon 6,6 Mio. t aus Erzen, 2,9 Mio. t aus dem Recycling und 0,1 Mio. t aus Metallreserven stammen. Die Angaben zum Zinkverbrauch sind oftmals sehr unterschiedlich und schwanken je nach Definition zwischen 9,6 Mio. t und 8,1 Mio. t. Letzt genannte Zahl ergibt sich bei Definition von „Zinkverbrauch“ als jene Menge Zink, welche tatsächlich in Produkten verarbeitet wird. Die 1,5 Mio. t Differenz zwischen den genannten Verbrauchszahlen repräsentieren demnach jenes Zink, welches bei der Erzeugung von Produkten als Neu- bzw. Prozessschrott anfällt und sofort wieder recycelt wird.

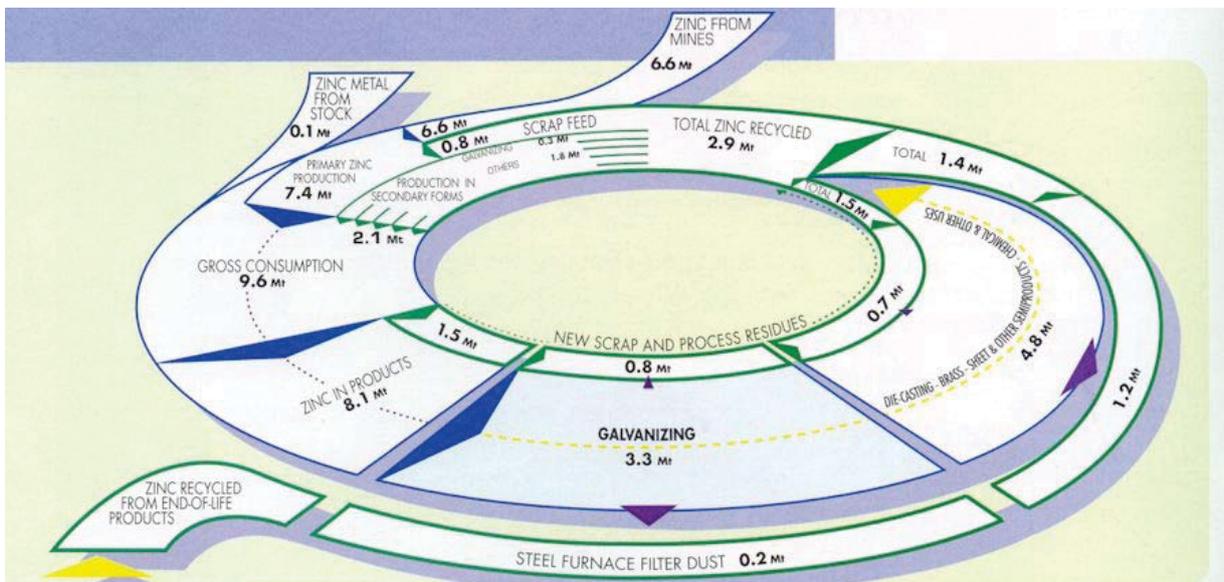


Abb. 1: Zinkkreislauf [1]

Um die Einordnung des recycelten Zinks in den gezeigten Kreislauf nachvollziehen zu können, bedarf es zu aller erst einer genauen Unterscheidung bzw. einer klaren Definition der Begriffe „Primärproduktion“ und „Sekundärproduktion“:

Primär produziertes Zink unterscheidet sich von sekundärem dadurch, dass die Gewinnung über einen Reduktionsprozess, chemischer oder elektrochemischer Natur, erfolgt, während sekundäres Zink nur durch Umschmelzen bzw. Wiedereinschmelzen von Schrott und einer eventuell anschließenden Schmelzebehandlung erzeugt wird. Zu unterstreichen gilt es an dieser Stelle, dass nach genannter Definition zwischen den Begriffen „Recyclingzink“ und „Zink aus sekundärer Produktion“ streng zu unterscheiden ist und diese keinesfalls, wie dies fälschlicherweise oft geschieht, synonym verwendet werden dürfen. Tab. 1 verdeutlicht diesen Unterschied nochmals, indem sie zeigt, welche Produktionsmengen aus dem Recycling stammen, wie sich Primär- und Sekundärproduktionsmengen zusammensetzen und in welchem Größenverhältnis sie zueinander stehen.

| | Menge in Mio. t |
|---|-----------------|
| Primärproduktion | |
| Minenproduktion | 6,6 |
| Zink aus Schrotten | 0,8* |
| Metallreserven | 0,1 |
| Summe | 7,5 |
| Sekundärproduktion | |
| wiedereingeschmolzenes Zink | 0,3* |
| zinkhaltige Legierungen | 0,2* |
| chemische Industrie | 0,5* |
| Messing | 1,1* |
| Summe | 2,1 |
| Gesamtverbrauch | 9,6 |
| anfallender Prozess- und Neuschrott | -1,5 |
| Nettoverbrauch in Produkten | 8,1 |
| Zink aus Recyclingquellen | 2,9 |
| Anteil des Recyclingzinks am Gesamtverbrauch | 30 % |
| * recyceltes Zink | |

Tab. 1: Zinkverbrauch – Menge und Gliederung [1]

Erscheint die in Tab. 1 angegebene Recyclingrate von 30 % auf den ersten Blick noch als relativ gering, so ist es notwendig sich zu vergegenwärtigen, dass die Recyclingrate nicht als Kennzahl für die Effizienz der Wiederverwertung eines Metalls geeignet ist. Vielmehr wird die Recyclingrate entscheidend durch die zur Verfügung stehende Menge an wieder

verwertbaren Altstoffen bestimmt, diese hängt aber wiederum erheblich von der durchschnittlichen Produktlebensdauer und damit verbunden von historischen Produktionsmengen ab. Im speziellen Fall von Zink ist von einer durchschnittlichen Lebensdauer von 30 Jahren auszugehen, was bedeuten würde, dass ca. 3 Mio. t Altschrott jährlich anfallen sollten. Hiervon sind etwa 0,9 Mio. t einer Wiederverwertung nicht zugänglich, da sie entweder in der chemische Industrie (0,7 Mio. t – Farben, Glas, Keramik, Gummi) oder in der Pharma- und Kosmetikindustrie (0,2 Mio. t) Verwendung finden bzw. durch atmosphärische Korrosion verloren gehen. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren bleiben 2,1 Mio. t recyclingfähiges Material, wovon gegenwärtig 1,4 Mio. t oder 66 % eine Wiederverwertung erfahren. Durch das Zusammenfassen der recycelten 1,5 Mio. t Neuschrott und der 1,4 Mio. t Altschrott ergibt sich, dass in Summe beachtliche 80 % des gesamten verwertbaren Materials recycelt werden. Die zurzeit noch ungenutzten 20 % bildet jenes Zink, das sich in Filterstäuben (ELBO- und Konverterstäube) der Stahlindustrie in größeren Mengen anreichert.

Welch enorme Bedeutung der vermehrten Aufarbeitung dieser Stäube zukommt, ist nun immer offensichtlicher, denn gelingt es diese Materialien in großen Mengen wirtschaftlich aufzuarbeiten, erschließt sich nicht nur eine jährliche Zinkreserve von 0,7 Mio. t, sondern es würde auch der beinahe vollständige Lückenschluss im Produktkreislauf des Zinks erfolgen, wodurch wiederum dem Gedanken einer nachhaltigen Wirtschaftsentwicklung und Rohstoffwirtschaft in hohem Maße Rechnung getragen würde. Hinzu kommt, dass das Verzinken von Blechen seit einigen Jahrzehnten beachtliche Zuwachsraten erfährt und dieser Industriezweig dadurch heute bereits für über 40 % des Zinkverbrauchs verantwortlich zeichnet. Da diese Zinkmengen aber erst vor wenigen Jahren begonnen haben über den Schrott allmählich zurückzufließen und sich in den Filteranlagen der Stahlhersteller anzusammeln, ist in Zukunft noch mit einer vermehrten Staubproduktion zu rechnen, sodass der 20 %-Anteil am verfügbaren, wieder verwertbaren Material mit Sicherheit zunimmt. Diese gewaltigen Zinkmengen, die in den Filterstäuben enthalten sind, wie bisher größtenteils einer Deponierung bzw. dem Bergversatz zuzuführen wäre nicht nur aus ökologischer sondern auch aus ökonomischer Sicht nicht nachvollziehbar. Die Tatsache, dass zwar bereits Aufarbeitungsverfahren für die genannte Stäube existieren, diesen aber weltweit nur etwa 45 % der ELBO-Stäube und weniger als 10 % der Stäube aus Blasstahlwerken zugeführt werden, gibt bereits einen ersten Hinweis über die in der Aufarbeitung vorherrschende Problematik. Obwohl seit Jahren weltweit intensivst an verschiedenen Verfahren zur Aufarbeitung der Stäube geforscht wird, gelang bislang nicht die Entwicklung eines wirtschaftlich und technisch einwandfrei arbeitenden Prozesses. Einzig das bereits sehr alte Wälzverfahren konnte sich in der Aufarbeitung etablieren und nimmt gegenwärtig quasi eine Monopolstellung ein. Allerdings ist auch das Wälzverfahren nur dort wirtschaftlich

konkurrenzfähig, wo für die Deponierung des Staubes strenge umweltrechtliche Bestimmung gelten und entsprechend hohe Deponierungskosten anfallen. Eine Steigerung der Aufarbeitungsquote beim ELBO-Staub über den Wälzprozess ist daher nicht zu erwarten, sofern nicht eine weitere Verschärfung der Umweltgesetzgebung dies erzwingt. Mit dem Ziel eine wirtschaftliche Verarbeitung der Stäube zu ermöglichen, werden daher weitere Verfahrensentwicklungen folgen. Ein Schlüsselfaktor für den Erfolg oder Misserfolg dieser Technologien wird sein, in wie weit es gelingt ein hoch qualitatives Zinkprodukt zu erzeugen. Da bisher hauptsächlich Verunreinigungen wie Fluor und Chlor das Zinkprodukt nahezu entwerteten, bedarf es hierzu einer Lösung der so genannten Halogenproblematik. Basierend auf thermodynamischen Überlegungen kombiniert mit Versuchen im Labormaßstab befasst sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig mit möglichen Ansätzen zur Lösung dieser Schwierigkeit [1], [2].

2. Entstehung und Charakterisierung von Elektrolichtbogenofenstaub

Bei der Stahlherstellung über die integrierte Route (LD-Konverter) wie auch über den Elektrolichtbogenofen entstehen Abgase und Stäube, die aus Gründen des Umweltschutzes möglichst vollständig zu erfassen sind. Die im Abgas mitgeführten Stäube werden in Entstaubungsanlagen weitestgehend niedergeschlagen und fallen dort als so genannte Filterstäube an. Je nach Stahlherstellungsverfahren bzw. produzierter Stahlqualität erfolgt für gewöhnlich eine Unterteilung der Stäube in folgende drei Gruppen:

- Konverterstäube aus integrierten Hüttenwerken,
- Elektrolichtbogenofenstäube aus der Edeltahlerzeugung,
- Elektrolichtbogenofenstäube aus der Massentahlerzeugung.

Die Konverterstäube unterscheiden sich von den ELBO-Stäuben in erster Linie durch einen deutlich niedrigeren Zinkgehalt, der auf die Unterschiede im Schrottsatz zwischen den beiden Verfahren zurückzuführen ist. Während beim LD-Prozess der Schrottsatz zwischen 20 und 30 % schwankt, liegt er beim Elektrolichtbogenofen zumeist bei 100 %, sofern nicht Schrottsubstitute wie Roheisen oder Eisenschwamm Verwendung finden. Wegen seines hohen Zinkgehalts gepaart mit vergleichsweise hohen Halogengehalten und weil er die mengenmäßig größte Staubgruppe bildet, ist speziell der ELBO-Staub aus der Massentahlerzeugung für ein Recycling interessant. Im Rahmen der Diplomarbeit wurde daher speziell diese Staubgruppe behandelt und untersucht. Aus diesem Grund wird im Folgenden auch ausschließlich auf die ELBO-Stäube aus der Massentahlerzeugung näher eingegangen.

2.1 Entstaubungs- und Abgassystem

Die beim Elektroofen-Prozess entstehenden staubhaltigen Abgase müssen möglichst vollständig erfasst und in einer Entstaubungsanlage gereinigt werden. Entsprechend setzen sich moderne Entstaubungsanlagen aus folgenden drei wesentlichen Anlagenteilen zusammen:

1. Absaugungs- oder Auffangvorrichtungen der aus dem Ofen austretenden Abgase.
2. Einrichtungen zur Kühlung der Abgase.
3. Filteranlagen für die Entstaubung der heruntergekühlten Abgase.

Gegenwärtiger Stand der Technik sind Entstaubungsanlagen, welche aus einem Direkt- und einem Sekundärerfassungssystem bestehen. Die Direktabsaugung erfasst im Allgemeinen bereits 85 bis 88 % der anfallenden Prozessstäube. Das Sekundärentstaubungssystem in Form einer Dachhaubenabsaugung ermöglicht bei nachträglichem Einbau in bestehende Stahlwerke mit einer Ofen-Direktabsaugung eine Steigerung der Entstaubungsleistung um ca. 10 bis 15 %. Für Stahlwerksneubauten, bei denen eine geeignete Zuluftführung gewählt werden kann, ist in Kombination mit der Direktabsaugung eine nahezu vollständige Erfassung aller beim Ofenprozess anfallenden Stäube möglich.

Die Absaugung der so genannten Primärabgase am Ofengefäß erfolgt typischerweise mittels einer Direkterfassung über das vierte Deckelloch. Das am Ofenkrümmer (4. Deckelloch) abzusaugende Abgas setzt sich aus der im Ofengefäß entstandenen Verfahrensabgasmenge und der durch den Spalt zwischen Ansaugrohr und Ofenkrümmer eingesaugten Frischluftmenge zusammen. Dieser Spalt ist bewusst vorgesehen, da aus Sicherheitsgründen noch eine bestimmte Luft-/Sauerstoffmenge zur vollständigen Nachverbrennung der aus dem Ofengefäß abgesaugten Kohlenstoffverbindungen (in erster Linie CO) erforderlich ist. Die Ansaugmenge liegt zwischen 800 und 1000 m³/h·t Rohstahl für niedriglegierte Stahlqualität und bei Werten bis zu 1500 m³/h·t Rohstahl für hochchromlegierte Güten.

Da während bestimmter Betriebsphasen, wie dem Chargieren oder Abstechen, die entstehenden staubförmigen Emissionen nicht durch die Direktabsaugung erfasst werden können, kommt zusätzlich ein Sekundärerfassungssystem in Form einer Dachhaubenabsaugung zum Einsatz (Abb. 2). Um eine gute Stauberfassung über die Dachhauben zu erreichen, ist je nach Hallenhöhe und Ofengefäßgröße für einen größeren Elektrolichtbogenofen ein Absaugvolumenstrom von ca. 700.000 bis rund 1,0 Mio. m³/h erforderlich.

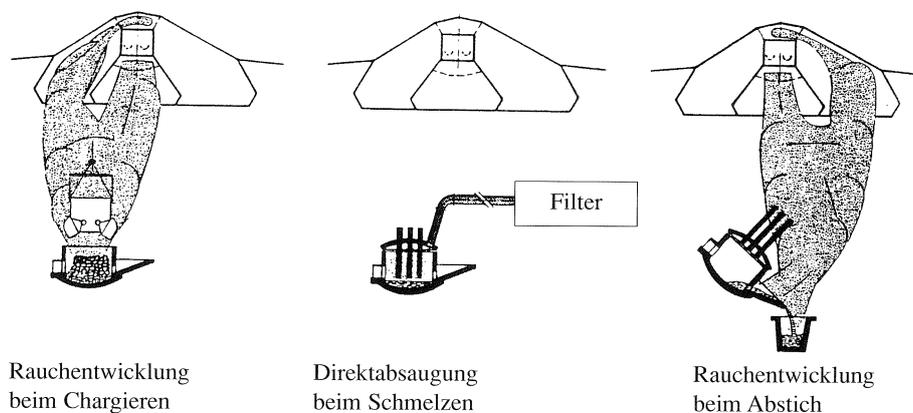


Abb. 2: Schema einer dreigeteilten Dachhaube über einem Elektrolichtbogenofen [4]

Die nach den soeben beschriebenen Verfahren aufgefangenen Abgase müssen in einer nachgeschalteten Reinigungsanlage entstaubt werden. In der Vergangenheit sind die Elektrolichtbogenöfen mit den verschiedensten Entstaubungssystemen wie

- Nass- oder Trockenelektrofilter,
- Venturi-Scrubber,
- Desintegrator,
- Platten- oder Tuchfilter

ausgerüstet worden. In den letzten Jahren haben sich jedoch wegen der gestiegenen gesetzlichen Forderungen mehr und mehr Tuch- und Gewebefilteranlagen durchgesetzt. Die Anwendung von Gewebefiltern setzt allerdings voraus, dass die vom Filtermaterial her zulässige Rohgastemperatur nicht überschritten wird. Heute übliche Filtergewebe und Nadelfilze aus Polyesterfasern haben ein Temperatur-Dauerbeständigkeit von bis zu 140 °C, wobei kurzzeitige Spitzenwerte von 160 °C ohne bleibende Schäden verkraftet werden können. Der Abbau der durch den Prozess gegebenen Temperaturspitzen ist mittels geeigneter Kühlsysteme bzw. durch das Zumischen von Außenluft oder kälteren Hallen- bzw. Ofenabgasen aus den Dachhauben zu erreichen.

Eine Prinzipdarstellung einer modernen Abgaserfassungsanlage mit Direktabsaugung durch das 4. Deckelloch, Dachhaubenabsaugung und nachgeschaltetem Tuchfilter zeigt Abb. 3. Im abgebildeten Tuchfilter wird in den Kammern 1 bis 3 der staubbeladene Rohgasstrom gereinigt, während in Kammer 4 die Filterschläuche zur Abreinigung rückgespült werden [4], [5].

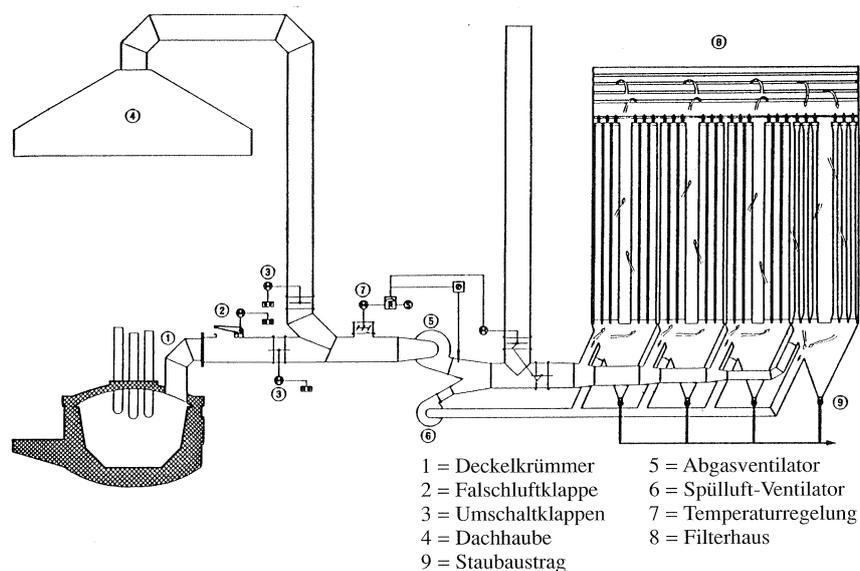


Abb. 3: Verfahrensschema einer Elektroofenentstaubung [4]

2.2 Staubcharakterisierung

ELBO-Staub besteht im Allgemeinen zu ca. 80 % aus Eisen-, Zink- und Kalziumoxiden. Die restlichen 20 % setzen sich hauptsächlich aus Magnesium-, Mangan-, Blei-, Silizium- Chrom- und Cadmiumoxid zusammen, wobei in der Regel auch beträchtliche Mengen an Chloriden im Staub vorhanden sind [6]. Der genannte Zusammensetzungsrahmen ist bewusst sehr grob gehalten, da die Staubzusammensetzung von Werk zu Werk immer sehr stark schwankt. Für die Hauptkomponenten im Staub kann jedoch ein Zusammensetzungsbereich von 5 – 39 % für CaO, von 24 – 57 % für die Eisenoxide und von 11 – 46 % für Zinkoxid als typisch bezeichnet werden. Der durchschnittliche Zinkoxidgehalt liegt gegenwärtig bei etwa 25 % [6]. Da die Rücklaufmengen von verzinktem Schrott ständig zunehmen, ist in den nächsten Jahren allerdings mit einem weiteren Ansteigen des Zinkgehalts im Staub zu rechnen. Weil in der Massenschmelzerzeugung (un- und niedriglegierte Qualitäten) meist stark verunreinigte Schrotte zum Einsatz kommen, ergeben sich neben erhöhten Zinkgehalten auch stark erhöhte Blei- und Chlorgehalte im Staub, welche jeweils Werte bis zu 5 % erreichen können [11]. Blei wird in den Elektrolichtbogenofen entweder in metallischer Form (besonders bei Einsatz von Automobilshredderschrott) oder in Form von Rostschutzmitteln, Pigmenten und Stabilisatoren von Kunststoffen eingetragen [39].

ELBO-Staub ist generell sehr feinkörnig, sodass fast 90 % der Teilchen eine Korngröße zwischen 0,1 und 10 µm haben, wobei aber auch Partikel bis zu einer Größe von 500 µm zu finden sind [6].

Der mineralogische Aufbau des Staubes ist höchst komplex. Die Hauptbestandteile Zink und Eisen liegen meist als komplexe Oxide oder Spinelle vor, so findet sich Zink sowohl in Form von ZnO als auch in Form von Zinkferrit, einem Zink-Eisen-Spinell (ZnFe_2O_4). Das Verhältnis von ZnO zu Zinkferrit steigt mit sinkender Korngröße, was bedeutet, dass Zinkoxid speziell in der Feinfraktion des Staubes konzentriert ist. Die Mineralogie von Zink ändert sich selbst im Lauf eines Schmelzyklus. Während des Einschmelzens des ersten Schrottkorbes fallen beispielsweise zwischen 60 und 95 % des Zinks in Form von Zinkoxid an [6].

Die andere Staubbestandteile neben Zink und Eisen liegen ebenfalls vielfach als Spinelle in der allgemeinen Form von $(\text{Zn, Fe, Mn, Ca, Mg})(\text{Fe, Cr, Mn, Al})_2\text{O}_4$ vor, wobei am häufigsten ein Spinell der Form $(\text{Zn, Fe, Mn, Ca})\text{Fe}_2\text{O}_4$ gefunden wird [8]. Blei- und Cadmium kommen bevorzugt als Oxid oder im Falle von Blei auch als Chlorid vor [7].

2.3 Staubentstehung

Der Staubanfall schwankt von Stahlwerk zu Stahlwerk zwischen 8 und 20 kg pro Tonne erzeugtem Stahl, wobei ein Durchschnittswert von 13 kg/t angegeben werden kann. Die

anfallende Staubmenge ist von zahlreichen Faktoren wie der Ofengröße, der Energiedichte, der eingeschmolzenen Schrottart, der Art der verwendeten Flussmittel, der Frischpraxis, der Art der erzeugten Stahlgüten und der Effizienz des Absaugsystems abhängig und weist daher eine relativ große Schwankungsbreite auf. Besonders die Größe des Anteils an verzinktem Schrott im Schrottmix ist direkt proportional zur produzierten Staubmenge, da das chargierte Zink zu fast 99 % in den Staub geht und nur zu etwa 1 % im Stahl gelöst wird.

Die Staubentstehung ist auf vier grundsätzliche Mechanismen zurückzuführen:

- Verdampfung flüchtiger Metalle und Verbindungen
- CO-bursting
- Verdampfung von Eisen im Bereich des Lichtbogens
- mechanischer Übertrag fester Partikel

Wie bereits angedeutet, gelangt vor allem Zink aufgrund seiner niedrigen Siedetemperatur von 906 °C über die Verdampfung und anschließende Oxidation im Abgasstrom in den Staub. Metalle wie Blei und Cadmium haben ebenfalls sowohl in oxidischer als auch in metallischer Form bei den im Lichtbogenofen vorherrschenden Temperaturen bereits so hohe Dampfdrücke, dass sie verflüchtigt werden und sich im Staub sammeln. Ebenso gelangen Halogenverbindungen wie NaCl oder PbCl₂ über eine Verdampfung in den Staub. Das Aufsteigen von im Stahlbad gebildeten CO-Blasen, die dann bei Erreichen der Badoberfläche platzen und so Metall- oder Schlackentropfen in die Ofenatmosphäre schleudern wird als „CO-bursting“ bezeichnet. Durch das Platzen der CO-Bläschen werden die Metalltröpfchen sehr fein zerstäubt, nachfolgend in der oxidierenden Ofenatmosphäre sofort aufoxidiert und abgesaugt. Das CO-bursting gilt als Hauptmechanismus für den Übertrag von Eisen in den Staub und tritt hauptsächlich während der Frischperiode auf, wo der Stahl über die CO-Bildung entkohlt wird. Entsprechend ist auch der Anteil an Eisenoxid im Staub ab Werten von über 0,3 % C direkt proportional zum Kohlenstoffgehalt des Stahlbades, weil sich infolge des hohen C-Gehaltes mehr CO-Blasen bilden, die wiederum mehr Stahl auswerfen. Unter 0,3 % C wird hingegen kaum mehr Staub produziert, obwohl nach wie vor eine Entkohlung erfolgt.

Neben dem CO-bursting gelangt Eisen zu gewissen Anteilen auch durch Verdampfung in so genannten „hot-spots“ in den Staub. Hot-spots liegen im Bereich des Lichtbogens sowie an Orten, wo Zusatzbrennstoffe oder Sauerstoff über Lanzen in den Ofen eingeblasen werden. Dort kommt es durch den Gasstrom infolge des Einblasens weiters zum Auswurf von Schlacken- oder Metalltropfen.

Der Mechanismus des mechanischen Übertrags ist in erster Linie beim Chargieren oder Einblasen von Flussmitteln von Bedeutung. Eng ist beispielsweise der CaO- und der MgO-

Gehalt des Staubes an die Art der Kalkzugabe gebunden. So kann der CaO-Gehalt im Staub um 60 – 85 % gesenkt werden, wenn der Kalk anstatt über das Einblasen mit Lanzen mit dem Schrottkorb eingebracht wird.

Entsprechend der zahlreichen Entstehungsmechanismen variiert die Menge des anfallenden Staubes relativ stark über den Schmelzzyklus hinweg, wie Abb. 4 zeigt. Spitzen sind gegen Ende der Einschmelzperiode, wenn die Schrottemperatur die Siedetemperatur von Zink erreicht, und während der Frischperiode zu verzeichnen [6], [12].

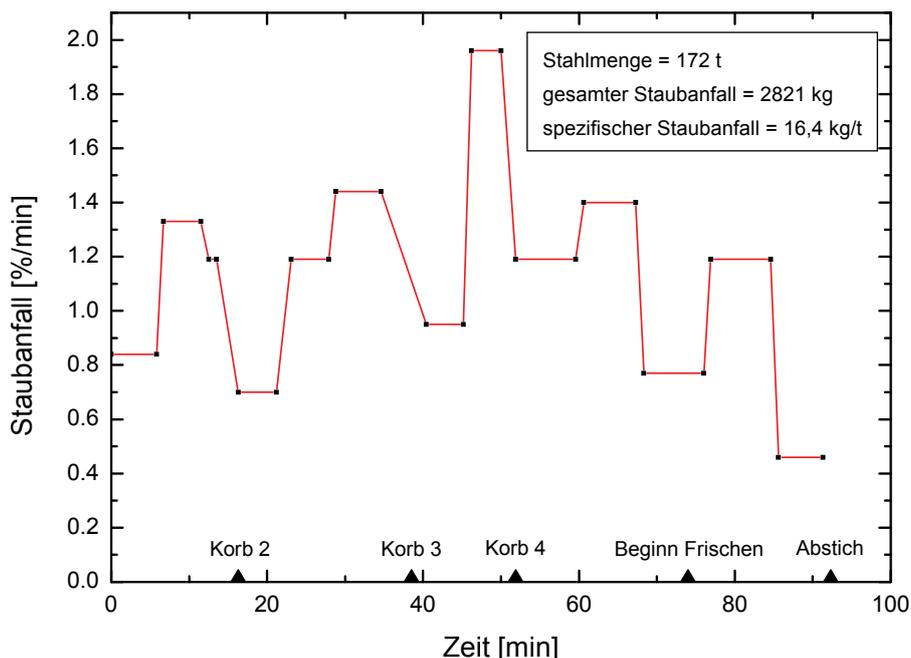


Abb. 4: Verlauf des Staubanfalls während des Schmelzzyklus [6]

2.4 Umweltrechtliche Aspekte der Deponierung von ELBO-Staub

In Österreich ist die rechtliche Grundlage für die Deponierung von Stäuben die Deponieverordnung. Des Weiteren gibt die ÖNORM S 2072 Auskunft über die Klassifizierung von Abfällen und deren Eignung für eine Verwertung.

Die Entscheidung, ob ein feinkörniger Abfall unbehandelt deponiert werden darf, wird zum einen über die Eluierbarkeit der Inhaltsstoffe und zum anderen über den Schadstoffgesamtgehalt des Staubes bewertet. Die Festlegung der Kriterien und Grenzwerte für die Zuordnung von Abfällen zu Deponietypen erfolgt in Anlage 1 der Deponieverordnung. Für die Deponierung von Stahlwerksstäuben kommen zwei Deponietypen in Frage, die Massenabfalldeponie und die Reststoffdeponie.

Die zulässigen Grenzwerte für den Gesamtschadstoffgehalt sind in Anlage 1, Tabelle 5 bzw. Tabelle 7 und für den Schadstoffgehalt im Eluat in Anlage 1, Tabelle 6 bzw. Tabelle 8 der Deponieverordnung festgelegt. Grundsätzlich ist eine Ablagerung von Abfällen nur dann zulässig, wenn eine entsprechende Gesamtbeurteilung des Abfalls vorliegt. Diese Gesamtbeurteilung hat Folgendes zu beinhalten:

- Eine Beschreibung des Abfalls.
- Eine Beurteilung über die Zulässigkeit der Ablagerungen im jeweiligen Deponietyp.
- Angaben über allenfalls notwendige Vorbehandlungsschritte.
- Den Nachweis, dass der Abfall im Falle der Deponierung keine gefahrenrelevanten Eigenschaften mehr aufweist.

Der Anwendungsbereich der ÖNORM S 2072 umfasst die Klassifizierung von festen und pastösen Abfällen, in Hinblick auf die Eignung zur Verwertung. Sie stellt im Gegensatz zur Deponieverordnung für den Anlagenbetreiber kein rechtlich bindendes Regelwerk dar. Gemäß der ÖNORM S 2072 werden Abfälle anhand der Gesamtgehalte an Inhaltsstoffen in vier Klassen (A, B, C, D) eingeteilt. Die Eluatqualität erlaubt eine Vorhersage über die im allfällig auftretenden Sickerwasser möglichen Inhaltsstoffe, nicht aber über deren Konzentration und zeitliches Auftreten.

Da ELBO-Stäube bereits durch Regenwasser lösliche Blei-, Cadmium- und Chromverbindungen beinhalten, stellen sie Abfälle dar, die der Eluatklasse D zuzuordnen sind. Es handelt sich hierbei um Abfälle mit erhöhtem Schadstoffgehalt, die für die Deponierung einer speziellen Vorbehandlung unterzogen werden müssen, um ihr Gefährdungspotenzial zu reduzieren. Bei der Vorbehandlung erfolgt in der Regel eine Inertisierung der Inhaltsstoffe durch Verfestigung mit Zement. Nach dieser Vorbehandlung ist erneut eine Eluierung durchzuführen, wobei das Eluat einer niederen Eluatklasse entsprechen muss. Aufgrund dieser aufwendigen Maßnahmen, sind die Deponierungskosten für ELBO-Staub mit ca. 150 €/t sehr hoch anzusetzen [9].

3. Aufarbeitungsoptionen für Stahlwerksstaub

Die Bemühungen zur Aufarbeitung bzw. zum Recycling von Stahlwerksstaub sind hauptsächlich von zwei Faktoren getrieben. Einerseits erschwert und verteuert eine immer strengere Umweltgesetzgebung die Deponierung der Stäube, was zur Folge hat, dass die Stahlhersteller vermehrt nach Alternativen zur Deponierung suchen. Andererseits stellen die im Staub enthaltenen Mengen an Eisen und besonders an Zink beträchtliche Wertkomponenten dar, deren Rückgewinnung sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht reizvoll erscheint. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Stäube ist ihre Aufarbeitung allerdings nicht einfach und ein Recycling im akzeptablen Kostenbereich daher oft nicht oder nur schwer möglich. Aus diesem Grund werden selbst in Mitteleuropa noch nahezu die Hälfte der Stäube deponiert, während in Ländern mit weniger strenger Gesetzeslage teilweise überhaupt keine Anstrengungen hinsichtlich einer stofflichen Verwertung zu erkennen sind. Dennoch ist davon auszugehen, dass zumindest in den westlichen Ländern im Rahmen sich verschärfender Umweltbestimmungen die Aufarbeitung mittelfristig zum einzigen Entsorgungsweg für ELBO-Stäube werden wird. Prinzipiell stehen hier zwei Verarbeitungswege zur Verfügung, zum einen der hydrometallurgische und zum anderen der pyrometallurgische. Beide Routen sollen in diesem Kapitel auf ihre Stärken und Schwächen hin analysiert und ihr Entwicklungspotenzial beurteilt werden. Anschließend erfolgt eine Auflistung und Beschreibung der für den mitteleuropäischen Raum maßgeblichen Verfahren, wobei hier ausschließlich pyrometallurgische Prozesse Erwähnung finden. Ebenso wird die Möglichkeit des internen Recyclings von Stahlwerksstaub beschrieben. Obwohl es sich hierbei um keine Aufarbeitung im eigentlichen Sinn handelt, ist diese Praxis insofern von Bedeutung, als dass durch sie eine wesentliche Reduktion der Staubmenge erreichbar ist und der Staub außerdem durch eine Aufkonzentrierung des Zinks für eine Aufarbeitung attraktiver wird.

3.1 Hydrometallurgische ELBO-Staubaufarbeitung

Die Tatsache, dass gegenwärtig etwa 85 % des gewonnenen Zinks über den hydrometallurgischen Weg erzeugt werden und dieser Anteil stetig im Steigen begriffen ist, legt die Vermutung nahe, dass der hydrometallurgische Weg auch bei der ELBO-Staubaufbereitung eine wichtige Rolle spielt. Diese Vermutung ist aber gänzlich falsch. Es gibt zwar eine Vielzahl von Verfahrensentwicklungen, doch konnte sich keine einzige bisher gegen die pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozesse durchsetzen bzw. sich parallel zu diesen etablieren. Die Gründe für das Scheitern zahlreicher Prozessentwicklungen sind sicherlich sehr vielschichtig und für jeden Fall speziell zu beurteilen, doch treten immer

wieder die im Folgenden näher beschriebenen Problemfelder der Laugung des Zinkferrits sowie der Zink-Eisen-Trennung in den Vordergrund:

3.1.1 Laugungsproblematik

Ein Kernproblem bei der Laugung von ELBO-Staub ist, dass etwa 40 bis 60 % des im Staub enthaltenen Zinks in Form von schwerlöslichem Zinkferrit, einem Zink-Eisen-Spinell mit der chemischen Formel $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, vorliegt. Das Problem der schwierigen Löslichkeit des Zinkferrits ist auch aus der Zinkprimärmetallurgie bekannt, doch ist hier das Verhältnis von Zink zu Eisen wesentlich geringer. Um dieser Problematik zu begegnen, bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder wird nur das nicht in Form von Zinkferrit gebundene Zink gelaugt oder aber es wird ein Laugungsmittel verwendet, das stark genug ist, um den Zinkferrit aufzubrechen. Obwohl einige Verfahren auf die Laugung des Zinkferrits verzichten, kann dies im Sinne eines umfassenden Recyclings nicht akzeptiert werden. Zudem entstehen durch diese Praxis große Mengen an zu deponierenden Laugungsrückständen, die wiederum die Wirtschaftlichkeit der Verfahren negativ beeinflussen.

Als Laugungsmittel kommen allgemein

- H_2SO_4 ,
- HCl ,
- NaOH ,
- Mittel, die Komplexe bilden (z. B. Komplex: $\text{Me}(\text{NH}_3)_n^{(2+)}$) und
- Essigsäure

in Frage, jedoch ist es nur mit den ersten dreien und auch hier nur unter bestimmten Bedingungen, wie

- hohen Laugungsmittelkonzentrationen,
- hohen Temperaturen,
- hohen Drücken und
- langen Laugungszeiten

möglich, das im Zinkferrit gebundene Zink zu lösen. Die Auswahl der richtigen Reagenzien wird zusätzlich durch Anforderungen wie größtmögliche Selektivität – besonders im Hinblick auf die Zink-Eisen-Trennung –, geringer Verbrauch und billige Anschaffung erschwert. Da kein Laugungsmittel alle Forderungen auch nur annähernd erfüllen kann, bleibt bei der Auswahl des richtigen Mittels keine andere Möglichkeit als einen Kompromiss unter den

genannten Eigenschaften einzugehen. Da alle Reagenzien, die im Stande sind Zinkferrit zu zersetzen, immer auch einen gewissen Teil des Eisens laugen, eröffnet sich sogleich die nächste große Schwierigkeit in der hydrometallurgischen Staubaufarbeitung: die Zink-Eisen-Problematik.

3.1.2 Zink-Eisen-Problematik

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, gilt es als nicht wirtschaftlich bei der Laugung auf die im Zinkferrit gebundene Wertkomponente zu verzichten. Zu hohe Zinkverluste gepaart mit größeren Laugungsrückständen lassen diese Verfahrensvariante als nicht akzeptabel erscheinen. Meist wird daher der Weg einer zweistufigen Laugung beschritten, wobei in einer ersten Stufe die leicht löslichen Zinkanteile des Staubes extrahiert werden und in einer zweiten Stufe bei geänderten Laugungsbedingungen der schwer lösliche Zinkferrit zersetzt wird. Neben dem Nachteil, dass die zweite Laugungsstufe oftmals einen sehr kostenintensiven Prozessschritt darstellt, geht durch die extremen Laugungsbedingungen immer auch ein erheblicher Eisenanteil in Lösung. Die nunmehr notwendige Abtrennung des Eisens aus der Lösung gestaltet sich nicht nur als sehr schwierig, sondern stellt auch einen weiteren bedeutenden Kostenfaktor dar. Prinzipiell stehen folgende Möglichkeiten zur selektiven Zink-Eisen-Trennung zur Verfügung:

1. Solvent-Extraktion: Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass weder Eisen noch Halogene mitextrahiert werden und somit nicht in die Gewinnungselektrolyse gelangen. Außerdem ist es möglich Stoffe mit einem Chlorgehalt von bis zu 10 % einzusetzen. Problematisch ist hingegen, dass die Extraktionsmittel teuer sind und sich oftmals sehr schnell verbrauchen.
2. Konventionelle Fällung des Eisens als Jarosit bzw. Goethit: Diese Technologie ist kaum in Betracht zu ziehen, da dabei wiederum schwer entsorgbare Eisenrückstände und erhebliche Zinkverluste entstehen.
3. Zerstörung der Zinkferrite in einem vorgeschalteten pyrometallurgischen Verfahrensschritt: Hierdurch wäre eine entsprechende Wahl der Laugungsbedingungen möglich, sodass Zink in Lösung geht und Eisen im Rückstand bleibt. Durch eine anschließende Rückführung des eisenhaltigen Rückstands in den ELBO würden kaum zu deponierende Rückstände anfallen.

3.1.3 Zusammenfassende Beurteilung der hydrometallurgischen Staubaufarbeitung

Der Grundgedanke, der die Forschung nach einem hydrometallurgischen Aufarbeitungsweg der Stäube trägt ist, dass sich diese Anlagen im Allgemeinen durch niedrigere Investitions- und Betriebskosten, sowie durch einen, verglichen mit jenem für die Reduktion und Zinkverdampfung in der Pyrometallurgie notwendigen, geringeren Energieeinsatz auszeichnen. Dieser Gedanke ist prinzipiell richtig, doch führten Schwierigkeiten wie den Zinkferrit zu lösen, eine selektive Trennung von gelöstem Eisen und Zink herbeizuführen sowie das Miteinbringen unerwünschter Begleitelemente, speziell der Halogene, zu vermeiden, zu komplizierten und teils unüberschaubaren Prozessketten. Verbunden mit der Notwendigkeit die verschiedensten, in den Prozessen entstehenden Abwässer und Reststoffe zu reinigen, in den Prozesskreislauf rückzuführen bzw. zu deponieren, sank die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren, während die technischen Probleme stark zunahmen. Dies erklärt auch warum heute weltweit kaum noch hydrometallurgische Anlagen zur Aufarbeitung zinkhaltiger Stäube aus dem Stahlwerksbereich zu finden sind. Sofern nicht im Bereich der Solvent-Extraktion ein Durchbruch gelingt, ist auch für die Zukunft mit keiner Änderung dieser Situation zu rechnen.

3.2 Pyrometallurgische ELBO-Staubaufarbeitung

Die pyrometallurgische Behandlung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt der am häufigsten gewählte und auch bedeutendste Weg zur Aufarbeitung bzw. zum Recycling von ELBO- und Konverterstaub. Nach heutigem Stand der Technik, nach allen bisherigen Erfahrungen und Erkenntnissen aus zahlreichen hydro- und pyrometallurgischen Verfahrensentwicklungen und nicht zuletzt aufgrund der momentanen und zukünftig noch zunehmend verschärften Umweltgesetzgebung wird die pyrometallurgische Behandlungsrouten wohl auch in Zukunft die dominierende, wenn nicht gar ausschließliche, Route zur Aufarbeitung genannter Reststoffe bleiben. Die gegenwärtige Dominanz und das als äußerst hoch eingeschätzte Entwicklungspotenzial der Pyrometallurgie dürfen aber nicht darüber hinweg täuschen, dass auch die pyrometallurgischen Aufarbeitungswege noch mit einer Vielzahl von Problemen zu kämpfen haben und daher keineswegs als ausgereift bezeichnet werden können. Vielmehr stellt sich die Situation heute so dar, dass, obwohl es, wie Tab. 2 zeigt, eine Vielzahl von Verfahrensentwicklungen gibt, über 80 % der einer Aufarbeitung zugeführten ELBO-Stäube von einem einzigen und mittlerweile schon veralteten Verfahren – dem Wälzprozess – verarbeitet werden.

| | Verfahren | Zinkprodukt | Eisenprodukt | Aggregat |
|---------------|----------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|
| Zink | Wälzprozess | ZnO | - | Drehrohr |
| | Laclede Steel | Zn metallisch | - | ELBO |
| | Ausmelt | ZnO | - | Ausmelt-Reaktor |
| | Contop/Flame reactor | ZnO | - | Schmelzzyklon |
| | Enviroplas | Zn metallisch | - | Plasmaofen |
| Eisen | DryIron | ZnO | DRI | Drehherdofen |
| | Fastmelt | ZnO | DRI | Drehherdofen |
| | Hi-Quip | ZnO | Eisenpebbles | Drehherdofen |
| | MetWool | ZnO | Roheisen | Schacht- oder Kupolofen |
| | DK-Prozess | ZnO/Zn metallisch | Roheisen | Sinteranlage + Schachtofen |
| | Primus | ZnO | DRI | Etagenofen |
| Zn +Fe | BSN | ZnO | DRI | Drehrohre |
| | ZTT Ferrolime | ZnO | Ferrolime (DRI ähnlich) | Drehrohr |
| | AllMet | Zn metallisch | Fe/Fe ₃ C | Drehherdofen + Plasmaofen |

Tab. 2: Pyrometallurgische Verfahren zur Aufarbeitung von ELBO-Stäuben [3]

Die Tatsache, dass der Wälzprozess, obwohl etabliert und dominierend, keineswegs eine ideale und besonders wirtschaftliche Lösung des Aufarbeitungsproblems darstellt, gepaart mit der großen Zahl der angeführten Aufbereitungsverfahren, die keineswegs noch die Gesamtheit aller bisherigen Entwicklungen erfasst, wirft die Frage auf, warum sich kein einziges dieser Verfahren bisher neben dem schon sehr alten Wälzverfahren etablieren bzw. sich gegen dieses durchsetzen konnte. Eine allgemeingültige Antwort auf diese Frage gibt es nicht, werden aber sämtliche Prozesse auf ihre Schwächen hin analysiert, kristallisiert sich doch deutlich ein immer wiederkehrender Verfahrensfehler oder -mangel heraus:

So selbstverständlich ein Recyclingprozess für ein Material, das Zinkgehalte von 20 – 40 % bei Eisengehalten von 20 – 35 % aufweist, dadurch definiert wird, dass beide Wertkomponenten in einem Höchstmaß rückzugewinnen sind, so selten finden sich Entwicklungen, die dieser Forderung tatsächlich nachkommen. Vielmehr existieren zwei Typen von Verfahren, solche die primär auf eine Gewinnung der Wertkomponente Eisen ausgelegt sind und andere die ihren Schwerpunkt auf die Zinkgewinnung legen (siehe Tab. 2). Unter dem Gesichtspunkt, dass bei einem Durchschnittsgehalt von 30 – 35 % der Wert des im Staub enthaltenen Zinks jenen des Eisens um ein Vielfaches übersteigt, verwundert besonders, dass die Gruppe der Verfahren, die ihr Augenmerk auf die Eisengewinnung legen beinahe so groß ist, wie jene die eine Zinkgewinnung anstreben. Der Grund dafür liegt zum Teil sicherlich darin, dass zahlreiche Prozesse ursprünglich nicht für die ELBO-Staubaufarbeitung ausgerichtet waren. Vielmehr waren sie für einen gänzlich anderen Zweck, zum Beispiel der Produktion von Roheisen oder DRI, gedacht und wurden erst später für eine ELBO-Staubaufarbeitung adaptiert bzw. modifiziert. Als Beispiele hierfür

sind exemplarisch das Contop-Verfahren und die Drehherdverfahren Hi-Quip, DryIron und Fastmelt zu nennen. Die Entwickler dieser Technologien reklamieren zwar allesamt, dass auch ihre Prozesse ein hochzinkhaltiges Produkt erzeugen, doch wird dabei vielfach die Halogenproblematik völlig außer Acht gelassen. So ist weniger der Zinkgehalt des Produktes, sondern vielmehr der Fluor- und Chlorgehalt im Zinkprodukt, welches meist in oxidischer Form vorliegt, von überragender Bedeutung für die Qualität und letztendlich für den Wert. An der Forderung, dass ZnO für den Einsatz in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung maximal 0,1 % Chlor beinhalten sollte, wird klar, dass Prozesse, die ZnO produzieren, welches zwischen 5 und 10 % Chlor enthält, erhebliche Probleme haben dieses Produkt kostendeckend abzusetzen. Nach heutigem Wissensstand scheint es demnach nicht möglich, wie auch zahlreiche Negativbeispiele von gescheiterten Prozessentwicklungen beweisen, einen Recyclingprozess wirtschaftlich betreiben zu können, wenn die prinzipiell sehr wertvolle Zinkkomponente nicht in hoher bzw. höchster Qualität rückgewonnen werden kann. Die Dominanz des Wälzprozesses beruht letztendlich auch auf der Tatsache, dass relativ kostengünstig ein Zinkprodukt erzeugt wird, das im Vergleich zu dem von Konkurrenzprozessen von deutlich besserer, wenn auch bei weitem nicht optimaler, Qualität ist. Die Schwachstelle des Wälzprozesses, die er auch mit einigen anderen Verfahren teilt, ist allerdings, dass er auf die Gewinnung des Eisens verzichtet und dieses nur in Form einer billigen eisenreichen Schlacke absetzen kann oder sogar, mangels Abnehmer, deponieren muss.

Ein weiteres nicht selten anzutreffendes Problem, mit dem besonders die Verfahren kämpfen, die sowohl Zink als auch Eisen aus dem ELBO-Staub recyceln, ist oftmals ein zu hoher Verbrauch an Prozessenergie. Speziell die Plasma-Technologie, die in Amerika neben dem Drehrohr kurzfristig eine gewisse Bedeutung erlangte, konnte sich unter anderem aufgrund des zu hohen Energieverbrauches nicht weiter durchsetzen.

Die oben genannten Probleme der heute zur Verarbeitung von ELBO-Staub bekannten pyrometallurgischen Prozesse verdeutlichen, dass eine vollkommen zufriedenstellende und wirtschaftliche Recyclinglösung für die ELBO-Stäube noch nicht gefunden werden konnte. Da die Elektrostahlerzeugung aber ständig zunimmt und damit in Zukunft auch die anfallenden Staubmengen immer stärker wachsen, da die Umweltgesetzgebung über kurz oder lang ebenfalls eine Deponierung nicht oder nur mehr in sehr eingeschränktem Maße tolerieren wird, da der Wälzprozess zunehmend an seine wirtschaftlichen Grenzen stößt und da die Entwicklungspotenziale der Pyrometallurgie bei weitem noch nicht erschöpft scheinen, werden neue, verbesserte Verfahrensentwicklungen mit Sicherheit folgen. Die drei Kernforderungen, die ein solches neuartiges, verbessertes Verfahren zu erfüllen hat sind:

- Produktion eines hochwertigen Zinkprodukts,
- Produktion eines gut verwertbaren Eisenprodukts und
- Entstehen von geringen Mengen zu deponierender Nebenprodukte.

Weiters ist zusätzlichen Forderungen wie:

- möglichst geringer Energieaufwand,
- geringe Personalkosten,
- höchste Umweltverträglichkeit und
- Nähe zum Elektrostahlproduzenten,

in höchstem Maße gerecht zu werden.

3.3 Aufbereitungsverfahren für Stahlwerksstaub im mitteleuropäischen Raum

In der ELBO-Staubaufarbeitung finden im mitteleuropäischen Raum gegenwärtig ausschließlich pyrometallurgische Verfahren Anwendung. Im Folgenden sollen der heute dominierende Wälzprozess, das sehr gut arbeitende und konzipierte aber infolge hoher Energiekosten eingestellte BSN-Verfahren (Badische-Stahlwerke-Nebenprodukte-Verfahren), der neu entwickelte aber noch schwer zu beurteilende Primus-Prozess und der Schachtofenprozess der Duisburger-Kupferhütte genauer erläutert werden.

3.3.1 Der Wälzprozess

Der Wälzprozess ist das heute weltweit dominierende Aufbereitungsverfahren für ELBO-Stäube. Das Wälzverfahren, das seit den Anfängen des vorigen Jahrhunderts bekannt ist, wurde ursprünglich zur Aufkonzentrierung von niedrig zinkhaltigen Erzen eingesetzt, findet aber heute fast ausschließlich Anwendung in der Verarbeitung von zinkhaltigen Stahlwerksstäuben.

3.3.1.1 Aufbau

Kernstück der Wälzanlage, welche in Abb. 5 dargestellt ist, ist ein Drehrohr mit einer Länge von 40 – 50 m und einem Durchmesser von 3 – 3,6 m, das mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 Umdrehung pro Minute rotiert. Dieses Drehrohr wird mit Pellets, die aus 55 % ELBO-Staub, 30 % Kohlenstoff und 15 % Sand bestehen kontinuierlich beschickt. Der in Form von

Koksgrus beigemengte Kohlenstoff dient dabei primär als Reduktionsmittel, er wird aber auch benötigt, um das Aufschmelzen der Schlacke zu verhindern und wird deshalb überstöchiometrisch zugegeben.

Die Drehrohrhausmauerung, bestehend aus einem Feuerfeststein mit 60 % Al_2O_3 Anteil, hat eine Dicke von 25 cm bei einer Standzeit von 11 – 13 Monaten bzw. einer Abschmelzzeit von etwa 550 Stunden. Abschmelzen wird notwendig, wenn sich Ansätze im Rohr gebildet haben. Hierzu wird das Drehrohr nur mit Kohlenstoff beschickt und über mehrere Stunden hinweg ausgeheizt, sodass die Ansätze abschmelzen.

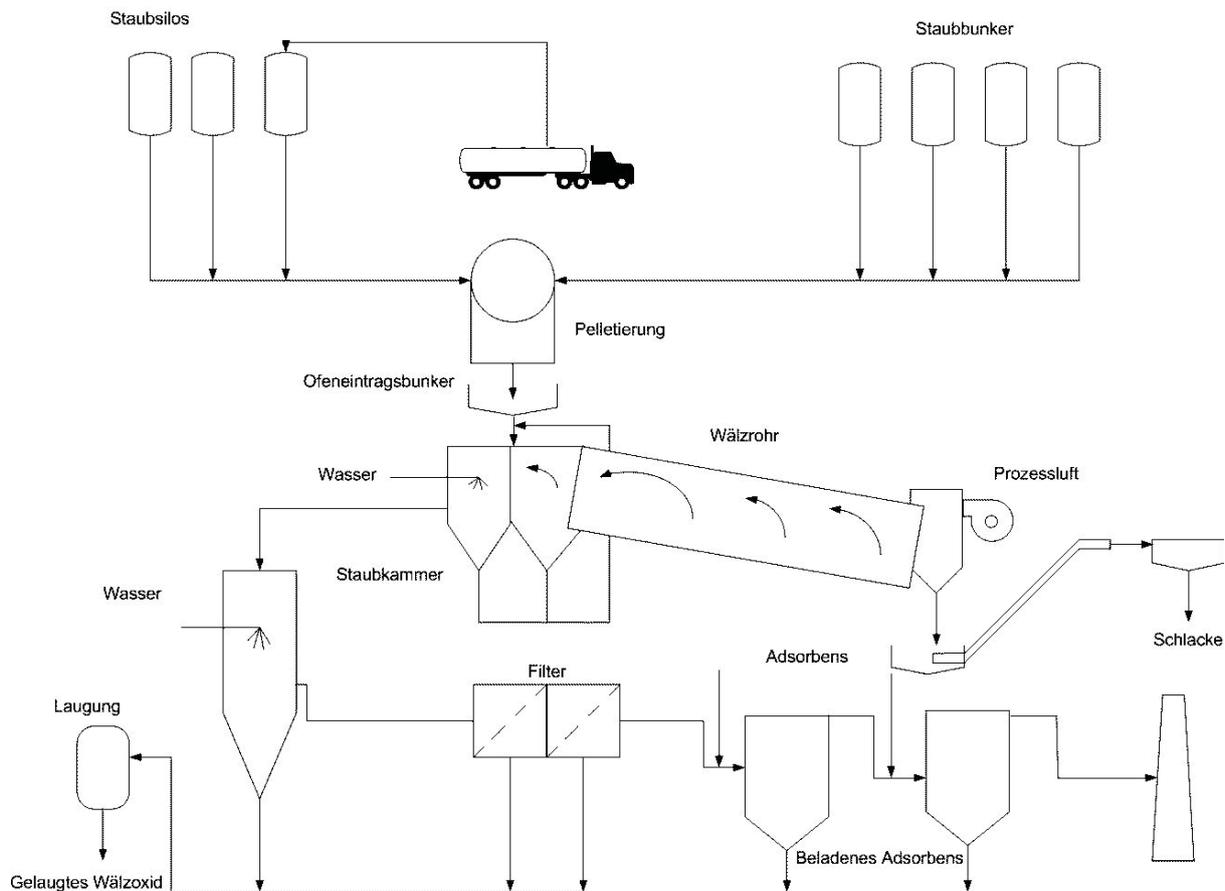


Abb. 5: Verfahrensschaubild des Wälzprozesses [41]

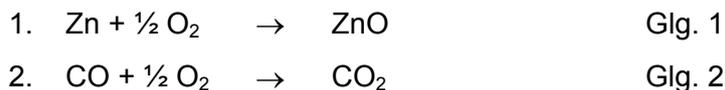
3.3.1.2 Arbeitsweise des Wälzprozesses

Das Aufgabegut wird in der ersten Zone des Wälzrohres getrocknet und auf höhere Temperaturen erhitzt. In der Reaktionszone beginnt bei Temperaturen von 1200 °C die Reduktion der Oxide und die Verdampfung der flüchtigen Chloride (z.B.: PbCl_2). Aufgrund seines niedrigen Siedepunktes von 906 °C wird neben den Chloriden in dieser Zone auch das Zink nach der Reduktion sofort in die Ofenatmosphäre verflüchtigt. In der oxidierenden Atmosphäre des Drehrohres, erzeugt durch das Einblasen von Luft am hinteren Ende des

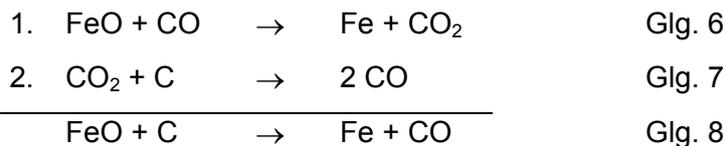
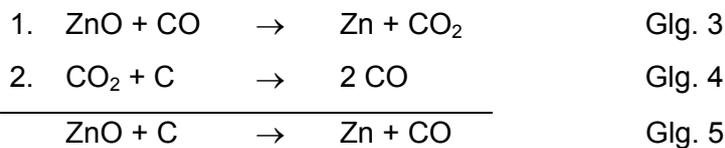
Rohres, werden die hoch reaktiven Zinkdämpfe aber sogleich wieder rückoxidiert. Das hierdurch mit ZnO beladene Abgas wird aus dem Wälzrohr abgezogen und gekühlt, durch eine abschließende Filterung des Abgases erfolgt schließlich die Gewinnung des Wälzoxids. Nach einer Verweilzeit von 4 – 6 Stunden im Drehrohr hat das an Zink und Blei verarmte Material, der Zinkrückgewinnungsgrad liegt bei etwa 90 %, der des Bleis ist etwas niedriger, das Ende des Rohres erreicht und die Wälzschlacke fällt aus dem Rohr. Da die Schlacke zum Teil aus metallischem Eisen und Eisenverbindungen besteht, wird über einen Magnetscheider der restliche, nicht verbrauchte Kohlenstoff abgeschieden und rückgewonnen.

Wie bereits erwähnt, befinden sich im Wälzrohr zwei unterschiedlich Reaktionszonen (Abb. 6), eine reduzierende Zone in der Beschickung und eine oxidierende Zone in der Atmosphäre. Die Reaktionen in diesen Zonen zeigen Glg. 1 bis Glg. 8:

oxidierende Zone – Atmosphäre:



reduzierende Zone – Beschickung:



Der Sauerstoff in der Atmosphäre reagiert mit dem Kohlenstoff in den Pellets zu CO_2 . Das CO_2 reagiert mit dem festen Kohlenstoff dann nach der Boudouard Reaktion zu CO weiter, welches anschließend die metallischen Oxide gemäß Glg. 3 bzw. Glg. 6 reduziert.

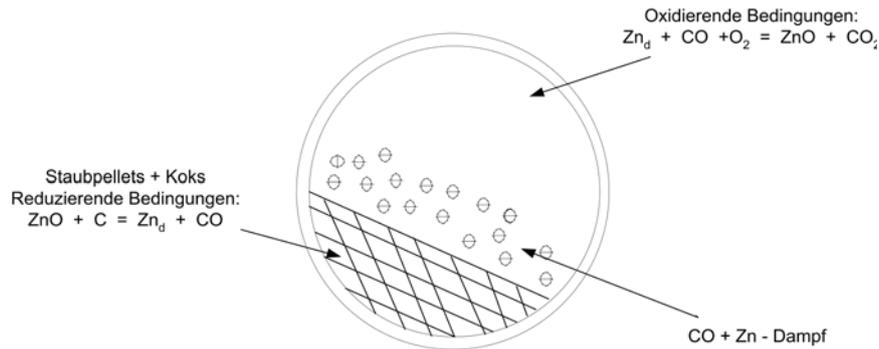


Abb. 6: Reaktionen im Wälzrohr [34]

Abhängig von den verwendeten Schlackenbildnern wird zwischen einem sauren und einem basischen Wälzprozess unterschieden:

- Der saure Prozess arbeitet bei einem Basizitätsgrad von 0,2 – 0,5. Diese Technologie bietet gegenüber dem basischen Verfahren aber praktisch keine Vorteile und gilt daher als veraltet. Die sauren Schlacken haben zwar gegenwärtig noch weitreichendere Bewilligungen für den Einsatz im Straßenbau als die basischen Schlacken, doch da auch hier Bewilligungsverfahren bereits im Laufen sind, bestehen in naher Zukunft bei den basischen Schlacken die gleichen Absatzmöglichkeiten wie bei den sauren Schlacken.
- Der basische Prozess wird bei Basizitätsgraden von 1,5 – 3 betrieben. Der große Vorteil liegt hier darin, dass die Schlacke einer Asche ähnlich ist und nicht aufschmilzt, darüber hinaus werden auch weniger Schlackenbildner benötigt. Die basische Schlacke findet zurzeit in Korngrößen von 0 – 8 mm bzw. 8 – 16 mm im Deponie- und Wegebau oder bitumengebunden im Straßenbau Verwendung.

Unbedingt zu vermeiden gilt es einen Basizitätsgrad von 1, da es hier zu Brockenbildung in der Einlasszone des Wälzrohres und zu Ansatzproblemen am Ende des Rohres kommt, die zu erheblichen Problemen im Betrieb führen.

3.3.1.3 SDHL-Verfahren

Bei dieser verbesserten Verfahrensvariante des Wälzprozesses werden nur etwa 70 – 80 % des für die Reduktion stöchiometrisch notwendigen C zugegeben. Dies ist möglich, da am Ende des Drehrohres durch gezieltes Sauerstoff/Lufteinblasen der Anteil des metallischen

Eisens in der Schlacke reoxidiert wird und dadurch die nötige Prozesswärme gewährleistet ist. Die Vorteile die aufgrund dieser Technik erwachsen sind beachtlich:

- größerer Durchsatz (200 – 210 t/Tag)
- höheres Ausbringen von Zink (91 – 93 %)
- reduzierter C-Verbrauch (160 – 170 kg/t)
- kein Erdgasverbrauch mehr

Das Verfahren gewährleistet eine vollständige Nutzung des Energiepotenzials der Schlacke, da der verbleibende C-Gehalt in der Schlacke kleiner als 1 % ist und nur mehr weniger als 10 % des in der Schlacke vorhandenen Eisens metallisch vorliegen. Positiv zu erwähnen ist weiters, dass trotz des größeren Durchsatzes der CO₂-Ausstoß um 44 % gesenkt werden konnte.

3.3.1.4 Verwertung des Wälzoxides

Wurde früher der Großteil des Wälzoxides brikettiert und im IS-Ofen zur Gewinnung von Blei und Zink eingesetzt, so gestaltet sich dieser Verwertungsweg aufgrund der ständig schwindenden Zahl von IS-Öfen (2 in Europa) immer schwieriger. Der Einsatz in der elektrolytischen bzw. hydrometallurgischen Zinkgewinnung gilt demgegenüber wegen der hohen F- und Cl-Gehalte im Wälzoxid als besonders problematisch, da diese Elemente entweder zu Elektrodenkorrosion (Cl) oder zu übermäßigem Anhaften (F) der Zinkschicht an den Elektroden führen.

Laugungsverfahren zur Verringerung der Halogengehalte (z.B.: Doppellaugung von Wälzoxid) verbessern die Situation zwar, die relativ niedrigen Grenzwerte für den Einsatz in der Elektrolyse (Fluor < 30 mg/l) können aber dennoch nicht oder nur sehr schwer bei gleichzeitigen wirtschaftlichen Einbußen erreicht werden. Klinkern des Wälzoxids zur Fluor- und Chlortfernung ist auch nicht möglich, da das Klinkern nur Cl-Gehalte von 1 – 1,5 % erlaubt und deshalb vor dem Klinkern eine zusätzliche Waschung zur Verringerung der Chlorgehalte erforderlich wäre.

Die F- und Cl-Gehalte in gelaugtem Wälzoxid liegen in einem Bereich von 0,05 – 0,1 %, wobei dies stark davon abhängt in welchem Ausmaß die Halogene im ELBO-Staub an Zink und Blei gebunden sind. Der mechanische Übertrag von F und Cl ins Wälzoxid in Form von CaF₂ bzw. CaCl₂ konnte durch die Pelletierung stark gesenkt werden.

Tab. 3 zeigt typische Zusammensetzungen von im Wälzrohr verarbeiteten Stäuben, produziertem Wälzoxid, gelaugtem Wälzoxid und den verschiedenen Schlacken:

| Element | ELBO-Staub | Wälzoxid | Wälzoxid _{gelaugt} | Schlacke _{sauer} | Schlacke _{basisch} |
|-----------------------|------------|-----------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Zn | 18 – 35 | 55 – 58 | 60 – 68 | 0,2 – 1,5 | 0,5 – 2 |
| Pb | 2 – 7 | 7 – 10 | 9 – 11 | 0,5 – 1 | 0,5 – 2 |
| FeO | 20 – 38 | 3 – 5 | 4 – 7 | 30 – 40 | 30 – 50 |
| Fe _{met} /Fe | | | | 80 – 90 | 80 – 90 |
| CaO | 6 – 9 | 0,6 – 0,8 | 0,7 – 1,2 | 8 – 9 | 15 – 25 |
| SiO ₂ | 3 – 5 | 0,5 – 0,7 | 0,5 – 1 | 35 – 37 | 6 – 12 |
| Cd | 0,03 – 0,1 | 0,1 – 0,2 | 0,1 – 0,3 | < 0,01 | < 0,01 |
| C | 1 – 5 | 0,5 – 1 | 1 – 1,5 | 3 – 8 | 3 – 8 |
| Na ₂ O | 1,5 – 2 | 2 – 2,5 | 0,1 – 0,2 | 1,2 – 1,6 | 1,2 – 1,6 |
| K ₂ O | 1 – 1,5 | 1,5 – 2 | 0,1 – 0,2 | 0,7 – 0,9 | 0,7 – 0,9 |
| F | 0,2 – 0,5 | 0,4 – 0,7 | 0,08 – 0,15 | 0,1 – 0,2 | 0,1 – 0,2 |
| Cl | 1 – 4 | 4 – 8 | 0,05 – 0,1 | 0,03 – 0,05 | 0,03 – 0,05 |

Tab. 3: typische Zusammensetzungen von ELBO-Staub, Wälzoxid und Schlacken in Gewichts-% [39]

3.3.1.5 Wirtschaftliche Aspekte

Der wirtschaftliche Betrieb des Prozesses ist erst bei Zinkgehalten von über 20 % im ELBO-Staub gewährleistet, wird aber oftmals durch die notwendigen Nachbehandlungen des Staubes noch weiter erschwert. Speziell in den letzten Jahren hat außerdem ein harter Preiskampf zwischen Deponie- und Wälzrohbetreibern einen drastischen Preisverfall bei den Entsorgungsgebühren hervorgerufen, der beide Seiten an den Rand der Wirtschaftlichkeit gedrängt hat. Kann die produzierte Wälzschlacke nicht im Straßen- oder Dammbau verkauft werden, fallen zusätzliche Deponierungskosten von 15 Euro/t Schlacke an. All diese Faktoren führten dazu, dass der Wälzprozess zurzeit nur noch aufgrund seiner Monopolstellung und unterstützt durch eine für die Staubproduzenten schärfer werdende Umweltgesetzgebung wirtschaftlich zu betreiben ist [34], [38], [39], [40], [41].

3.3.2 Das BSN-Verfahren

Diese Technologie beruht im Wesentlichen auf den gleichen Prinzipien wie der Wälzprozess, arbeitet jedoch mit 4 Wälzrohren:

3.3.2.1 Aufbau und Arbeitsweise des BSN-Verfahrens

1. Rohr: In diesem Rohr findet eine Trocknung und Vorwärmung des pelletierten Aufgabematerials bei 600 °C statt. Als Wärmequelle dienen hierzu die heißen Prozessabgase aus den nachfolgenden Prozessschritten. Da diese aber nicht die gesamte benötigte Wärmemenge liefern können, muss mit Zusatzbrennern unterstützend geheizt werden.

- 2. Rohr:** Bei diesem Rohr handelt es sich um ein indirekt beheiztes Keramikrohr, in dem über eine PbCl_2 -Verdampfung bei 1050 – 1100 °C in oxidierender Atmosphäre eine Chlor- und Bleientfernung erfolgt.
- 3. Rohr:** Das 3. Rohr ist ein indirekt beheiztes Stahlrohr mit 10 m Länge und 1 m Durchmesser. Am Beginn dieses Rohres erfolgt die Reduktionsmittelzugabe in Form von Koks, wodurch anschließend bei Temperaturen von 1150 – 1350 °C die Reduktion des ZnO zu Zink bzw. die Eisenreduktion beginnt. Sind in den Pellets zu große Silizium-Gehalte vorhanden, kann es zu störenden Verklebungen kommen.
- 4. Rohr:** wassergekühltes Kühlrohr

Die indirekte Beheizung der Rohre gilt zwar als weniger wirtschaftlich, bietet allerdings den Vorteil einer sehr genauen Temperaturregelung (5 – 10 °C genau). Das verwendete Keramikrohr stellt einen sehr neuralgischen Punkt in der Anlage dar, obwohl es den Vorteil langer Lebensdauer und verringerter Ansatzbildung bietet, ist es extrem anfällig auf Temperaturschocks, außerdem erwachsen aus der Notwendigkeit zur Entfernung nicht vollkommen zu vermeidender Ansätze große Probleme. Um Schäden sowohl am Keramik- wie auch am Stahlrohr zu vermeiden, ist es ferner notwendig eine ständige Bewegung der Rohre zu gewährleisten. Dies bedingt eine sehr aufwendige und mehrmals abgesicherte Stromversorgung der Drehrohre.

3.3.2.2 Verwertung der Prozessprodukte

Der Prozess produziert keine Schlacken und auch sonst keine zu deponierenden Abfälle:

Gewonnenes PbCl_2 kann kostenneutral abgestoßen werden. Die produzierten Pellets mit einem Fe-Gehalt von 50 – 55 % (90 % Metallisierungsgrad) eignen sich für einen Wiedereinsatz in den ELBO. Probleme bereitet allerdings noch der Restzinkgehalt in den Pellets, da er zwischen 2 und 10 % schwankt und nicht, wie erwünscht, konstant unter 5 % zu halten ist.

Das produzierte ZnO ist von so guter Qualität, dass es in der Gummi- bzw. Keramikindustrie Verwendung findet. Wegen der großen Reinheit sind sogar 2 – 3 mal höhere Preise als für Wälzoxid, wie es die BUS produziert, zu erzielen. Problematisch sind allerdings stets zu hohe Pb-Gehalte von über 0,2 % im Oxid, die nicht in den Griff zu bekommen sind.

Besonders zu unterstreichen ist, dass dieser Prozess nicht mit der sonst so erdrückenden Fluorproblematik zu kämpfen hat, da die Badischen Stahlwerke in ihren ELBOs vollkommen auf den Einsatz von CaF_2 als Schlackenbildner verzichten.

In Reaktion auf die zu hohen Bleigehalte im ZnO erfolgte eine Umstellung des Prozesses dahingehend, dass bereits im zweiten Rohr Kohlenstoff zugegeben und somit hier schon eine erste Zinkreduktion und Verdampfung ausgelöst wurde. Dieses Zinkprodukt hat zwar eine relativ schlechte Qualität, vergleichbar etwa mit jener aus herkömmlichen Wälzrohren, dafür steigt aber die Reinheit des Produktes im dritten Rohr. Trotz dieser Maßnahme, die eher als Notlösung zu bezeichnen ist, war die Bleiproblematik nicht vollständig zu lösen.

3.3.2.3 Wirtschaftliche Aspekte

Der Prozess galt bei Entwicklungsbeginn als sehr wirtschaftlich, nicht nur weil er praktisch keine Abfälle produziert, sondern auch, weil die Anlage durch ihre kompakte Bauweise sehr gut bei den Staubproduzenten direkt zu installieren ist. Die schon angesprochene Bleiproblematik, steigende Energiepreise, besonders beim Hauptenergieträger Erdgas, und fallende Entsorgungsgebühren bei den ELBO-Stäuben machten den Prozess schlussendlich aber unwirtschaftlich. Technische Schwächen wie ein unausgeklügelter Wärmehaushalt (4 Rohre, indirekte Beheizung), das empfindliche Keramikrohr und die Absaugung aus den Drehrohren, bei der es immer wieder zu Ansatzproblemen kam, schwächten die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zusätzlich und führten schließlich zur Stilllegung der Anlage [42].

3.3.3 Der Primus-Prozess

Der Primus-Prozess ist ein vom Paul Wurth Konzern entwickeltes Verfahren zur Aufbereitung und Behandlung von zink- und eisenhaltigen Reststoffen wie zum Beispiel ELBO-Staub. Herzstück des Prozesses ist ein von oben beschickter Etagenofen (Abb. 7), in welchem der Materialtransport des Aufgabegutes von oben nach unten hin über rotierende Krählarne erfolgt. Der Grundgedanke bei diesem Verfahren ist, dass das Aufgabegut in einem ersten Schritt im Ofen getrocknet und vorgewärmt wird, dann flüchtige Elemente bei erhöhten Temperaturen ausgetragen werden und schließlich durch Zugabe von Reduktionsmittel (Kohlenstoff) ZnO im Aufgabegut reduziert und das Zink dadurch verdampft wird bzw. gleichzeitig eine Reduktion der Eisenoxide zu DRI einsetzt.

3.3.3.1 Arbeitsweise des Primus-Etagenofen

Der Ofen kann nach dem bereits erläuterten Verfahrensprinzip in 3 Zonen unterteilt werden:

- **Trocknungs- und Vorwärmzone:**

Da das Gas, gegenläufig zum Materialfluss, den Ofen von unten nach oben hin durchströmt, wird das in Form von Mikropellets (0,5 – 3 mm) eingebrachte Material vom heißen Gas vorgewärmt und gleichzeitig sämtliche Restfeuchtigkeit abgebaut. Die Schütthöhe der Mikropellets, die wesentlichen Einfluss auf den Metallisierungsgrad und das Zinkausbringen hat, variiert zwischen 15 und 30 mm.

- **Heiz- und Kalzinierzone:**

Hat das Material die 1. Zone verlassen und ist im Ofen weiter nach unten gewandert, wird der Staub unter oxidierenden Bedingungen auf Temperaturen zwischen 950 und 1050 °C aufgeheizt. Diese Temperaturerhöhung bewirkt eine Verdampfung der leicht flüchtigen Halogene und Alkalien im Staub, die in der Folge mit dem Abgasstrom ausgetragen werden. Idealerweise sollte in dieser Zone eine vollständige Abtrennung des Chlors und auch des Bleis (PbCl_2 Verdampfung) erfolgen. In wie weit die Entfernung in der Praxis tatsächlich gelingt, ist gegenwärtig noch schwierig zu beurteilen, da der Prozess noch zu jung ist und detaillierte Informationen daher nicht verfügbar sind.

- **Reduktionszone:**

Ist die Ausschleusung der Halogenfracht weitestgehend abgeschlossen, wird Kohlenstoff unter das Bett gemischt. Der Kohlenstoff reduziert die Eisenoxide zu metallischem Eisen und erzeugt Eisenschwamm. Gleichzeitig erfolgt auch die Reduktion des ZnO zu metallischem Zink, welches infolge der hohen Temperaturen unmittelbar darauf verflüchtigt wird. Durch gezieltes Einblasen von Luft in den Ofen, werden in der Atmosphäre über dem Bett stark oxidierende Bedingungen eingestellt, sodass es zu einer sofortigen Rückoxidation der hochreaktiven Zinkdämpfe zu ZnO kommt. Diese Rückoxidation entwickelt in Kombination mit der Nachverbrennung von CO zu CO_2 ausreichend Prozesswärme, um den Etagenofen autotherm betreiben zu können.

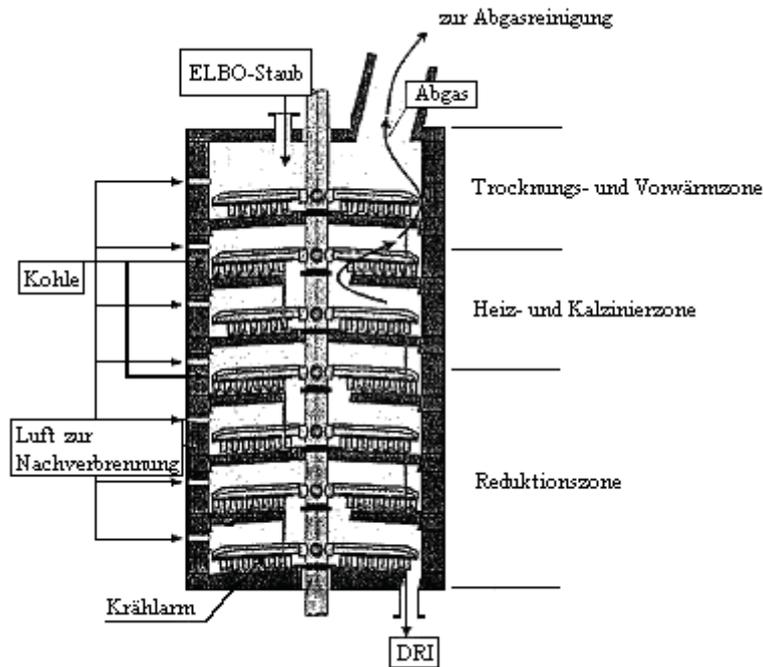


Abb. 7: Reaktionszonen des Primus-Etagenofen [16]

3.3.3.2 Verwertung der Prozessprodukte

Wird die beschriebene Verfahrensvariante mit zwei getrennten Abgassystemen – System 1 für die erste und zweite Zone und System 2 für die dritte, die Reduktionszone – betrieben, ist eine Trennung der Zinkverdampfung von der Entfernung der anderen flüchtigen Komponenten (Pb, Na, K, Cl) möglich und es kann, wie Tab. 4 zeigt, ein Zinkoxidprodukt mit einer Reinheit größer 95 % gewonnen werden:

| | Zn | Pb | Fe | C | Cl | K | Na |
|--------------------|---------|---------|---------|-----|-----------|-----------|-----------|
| ELBO-Staub | 41 | 5 | 25 | 1,5 | 2 | 2 | |
| kalzinierter Staub | 1 – 2,5 | 35 – 45 | 0,5 – 1 | - | 30 – 35 | 7,5 – 12 | 8 – 10 |
| ZnO-Staub | 75 – 78 | 1 – 1,5 | 0,5 – 1 | - | 0,1 – 0,5 | 0,2 – 0,5 | 0,1 – 0,5 |

Tab. 4: Zusammensetzung des Ausgangsstaubs und der beim Primus-Prozess produzierten Stäube in Gewichtsprozent [13]

Das Fehlen von genauen Angaben zu den Fluor- und Chlorgehalten im Zinkoxid erschwert eine genaue Bewertung der Qualität des Zinkoxidprodukts, es dürfte aber kaum von besserer Qualität als gelaugtes Wälzoxid sein.

Um den erzeugten Eisenschwamm (80 % Fe, 10 % Gangart, 8 % C, 0,1 – 0,3 % S) einschmelzen zu können, wird dieser unmittelbar nach dem Verlassen des Etagenofens mit feinkörnigen Schlackenbildnern vermischt und kontinuierlich in einen kleinen Lichtbogenofen

chargiert. Das im Lichtbogenofen aus dem Eisenschwamm erschmolzene Roheisen wird alle 2 Stunden abgestochen und vergossen oder aber, wie Abb. 8 zeigt, direkt in den ELBO eingesetzt.

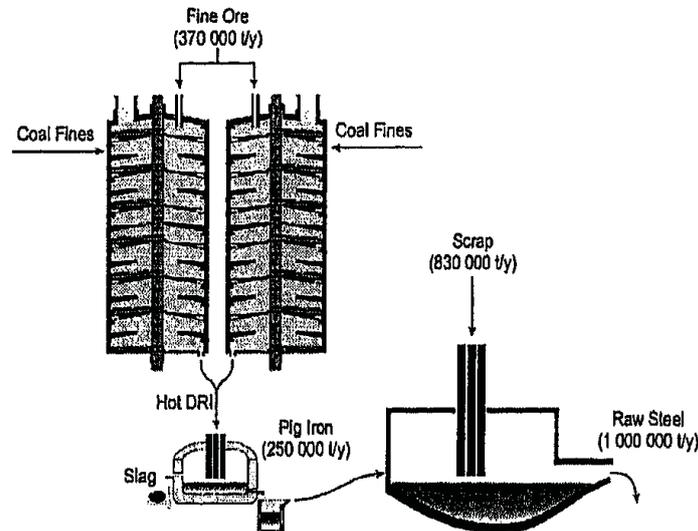


Abb. 8: Allgemeines Verfahrensschema des Primus-Prozess [14]

3.3.3.3 Wirtschaftliche Aspekte

Beim Primus-Prozess ist ähnlich wie beim BSN-Verfahren ein äußerst hoher Energiebedarf zu verzeichnen, der in Kombination mit einer nur mäßigen Qualität des Zinkproduktes die Wirtschaftlichkeit des Prozesses schwer in Frage stellt. Darüber hinaus ist als weitere Schwäche des Verfahrens der verwendete Etagenofen anzusehen. Verhältnismäßig geringe Durchsätze, eine komplizierte Mechanik, große Flächen und zahlreiche Bauteile (z.B.: Krählarne) an denen es leicht zur Ansatzbildung kommen kann, lassen, verbunden mit teils hoch korrosiven Ofengasen (Chloride), die Wahl des Aggregats als nicht optimal erscheinen. Auch wenn der Umstand von den Betreibern nicht unmittelbar bestätigt wird, kann trotzdem der Schluss gezogen werden, dass ein Überleben des Primus-Prozesses zur ELBO-Staubaufarbeitung nur mit Hilfe finanzieller Stützungen durch den Paul-Wurth Konzern möglich ist [13],[14],[15],[16].

3.3.4 Der Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte

Der Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte (DK-Prozess) eignet sich in erster Linie zur Aufarbeitung von niedrig zinkhaltigen Stahlwerksstäuben. Das in größerem Maße im Staub enthaltene Eisen stellt hier vor Zink das rückzugewinnende Metall dar. Neben Stäuben

aus der Stahlindustrie reicht das Spektrum der verarbeiteten Reststoffe von Altsand aus Gießereien über Putzerei- und Strahlstaub bis hin zu Kupolofenstaub. Es kommen aber auch kupfer-, phosphor- und chromhaltige Reststoffe zum Einsatz, aus denen speziell legierte Roheisensorten produziert werden. Das Recyclingverfahren besteht im Wesentlichen aus zwei Verfahrensschritten, einem vorgeschalteten Sinterprozess und einem anschließenden Schachtofenverfahren.

3.3.4.1 Sinterprozess

Die Vorbereitung und Sinterung der zu verarbeitenden Reststoffe erfolgt in der Sinteranlage gemäß dem in Abb. 9 dargestellten Verfahrensschema. In Abhängigkeit der zu produzierenden Sintersorte werden die Reststoffe zunächst nach bestimmten, festgelegten Rezepturen gemischt. Nach der Zugabe diverser Zuschläge und der Einstellung des optimalen Feuchtegehaltes kommt die Sintermischung dann auf ein kontinuierlich umlaufendes Sinterband und wird bei Temperaturen von 1400 – 1450 °C versintert. Der Sinter wird abschließend gebrochen, gesiebt und über Förderbänder zum Hochofen transportiert.

Beim Sintern entsteht der einzige zu deponierende Reststoff des gesamten Verfahrens, der Sinterstaub. Der Anfall beträgt etwa 1 % der eingesetzten Menge.

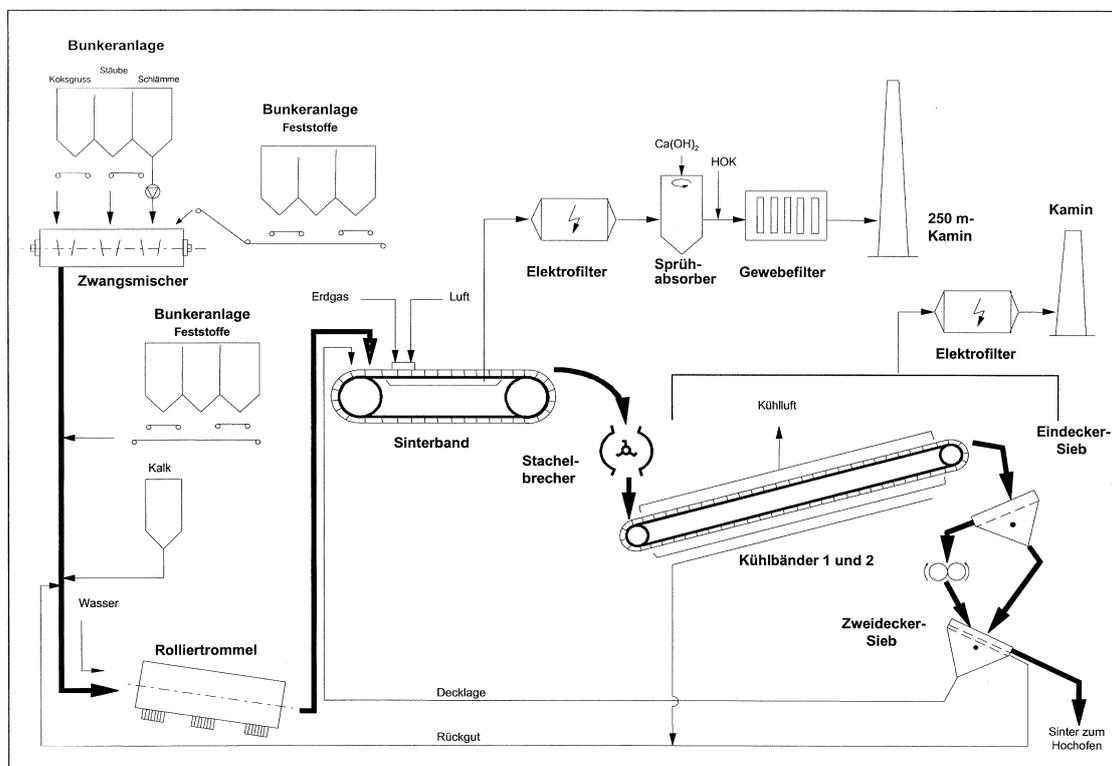


Abb. 9: Verfahrensschema der Sinteranlage der Duisburger Kupferhütte [37]

3.3.4.2 Hochofenprozess

Aus dem Sinter wird im Hochofen (Abb. 10) Roheisen erschmolzen, das nach einer Entschwefelung und dem Legieren zu Masseln vergossen wird. Der mit 950 °C über 12 Blasformen in den Ofen eingeblasene Wind reagiert ähnlich wie im Eisenhochofen mit dem Koks, wobei das daraus entstehende Gas während des Aufsteigens die Eisenoxide zu Eisen reduziert. Geschmolzenes Eisen und Schlacke sammeln sich im Herd des Ofens, von wo sie diskontinuierlich abgestochen werden. In Abhängigkeit von den durchzuführenden Legierungskorrekturen wird das Eisen entweder in der Pfanne oder in einem 30 t Netzfrequenzofen korrigiert und anschließend auf der Masselgießmaschine vergossen.

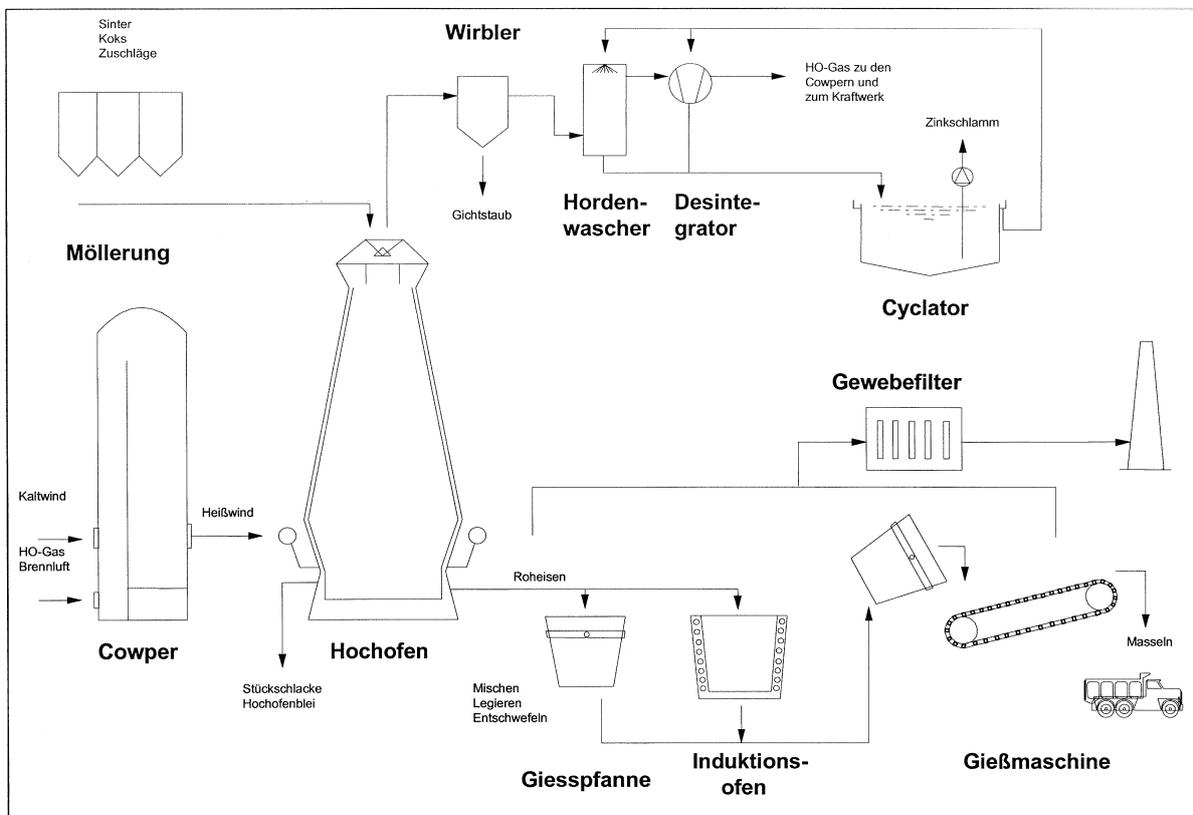


Abb. 10: Verfahrensschema des Hochofenprozesses der Duisburger Kupferhütte [37]

3.3.4.3 Zinkprodukt

Aufgrund der Tatsache, dass Zink ähnlich wie Alkalien bei hohen Temperaturen bereits im Schachtbereich in die Gasphase übergeht und bei den niedrigeren Temperaturen im oberen Teil des Schachtes wieder kondensiert, ist die Verarbeitung von Rohstoffen mit höheren Gehalten dieser Elemente immer ein Problem (Ansatzproblematik). Durch eine intensive Prozesskontrolle und durch diverse andere Maßnahmen wie beispielsweise höhere Gichttemperaturen konnte der Hochofenprozess dahingehend optimiert werden, dass heute

bewusst zinkhaltige Reststoffe (0 – 30 % Zn, optimal 0 – 3 % Zn) Bestandteil des Möllers sind. Über die Gicht des Hochofens wird so ein Zinkkonzentrat mit Zinkgehalten in einer Größenordnung von 62 – 65 % gewonnen. Aufgrund einer Gichttemperatur von nur 350 °C gibt es allerdings immer wieder Ansatzprobleme im Schacht.

Das Zinkkonzentrat ist eine Mischung aus Zn und ZnO die etwa 0,1 % F und 0,1 % Cl enthält. Die verhältnismäßig geringen Fluor- und Chlorgehalte sind durch die Vorschaltung der Sinteranlage zu erklären, wo bereits ein Großteil des F und Cl aus dem Sinter durch Verdampfung (1450 °C) der entsprechenden Verbindungen entfernt werden kann. Verkauft wird das Konzentrat sowohl an Imperial-Smelter als auch an hydrometallurgische Zinkproduzenten [37].

3.4 Werksinternes Recycling von ELBO-Stäuben

Das interne Recycling der ELBO-Stäube zielt speziell auf einen Wiedereinsatz der Filterstäube in den Elektrolichtbogenofen ab, wobei vorrangig dreierlei Ziele verfolgt werden:

- Reduktion der Gesamtstaubmenge
- Erhöhung des Zinkgehaltes im Staub
- Rückgewinnung von im Staub enthaltenen Wertkomponenten

Welche Gewichtung bzw. wirtschaftliche Bedeutung diese Ziele im einzelnen haben ist stark vom jeweiligen Anwendungsfall abhängig. So zielen Edelstahlproduzenten primär auf eine Rückgewinnung teurer Legierungselemente wie Cr, Ni, V und Mo aus dem Staub ab, während Erzeuger von Bau- und niedriglegierten Stählen in erster Linie eine Reduktion der Gesamtstaubmenge und eine Aufkonzentrierung des Zinks im Staub anstreben. So unterschiedlich die individuellen Ziele der jeweiligen Stahlerzeuger sind, so verschieden sind auch die Einsatzmöglichkeiten des Staubes in den ELBO.

Die billigste Variante stellt hierbei der Einsatz mittels „big bags“ dar, wobei der Staub in großen Säcken verpackt und mit Reduktionsmittel vermischt (C oder FeSi) mit dem ersten Schrottkorb in den ELBO chargiert wird. Alternativ hierzu kann der Staub auch unter Reduktionsmittelzusatz pelletiert und ebenfalls mit dem ersten Schrottkorb in den Ofen chargiert werden. Die Reduktionsmittelzugabe in Form von Kohlenstoff oder FeSi erfolgt, um das im Staub enthaltene ZnO zu Zn zu reduzieren und in der Folge verdampfen zu können.

Die Verwendung von Kohlenstoff bietet dabei neben geringeren Kosten den Vorteil, dass die Abdampfung des Zinks frühzeitig und dadurch unbehindert erfolgt, während bei FeSi die Reduktion erst später, bei Bildung eines Schmelzebades, einsetzt und sich deshalb erhöhte Zinkgehalte im Stahlbad einstellen können. Demgegenüber bietet FeSi aber den Vorteil,

dass durch die Oxidationswärme des Si der durch den Staubeinsatz gesteigerte Energieverbrauch kompensiert werden kann. Zusätzlich treten bei Verwendung von FeSi auch keine Probleme hinsichtlich eines zu hohen C-Gehaltes des Stahles auf.

Teurer und komplizierter, aber für die Rückgewinnung von im Staub enthaltenen Wertkomponenten besser geeignet, ist das Einblasen des Staubes mit Luft oder Stickstoff über Lanzen. Das Einblasen über Lanzen ist insofern kompliziert, als dass der ELBO-Staub aufgrund seiner schlechten Fließfähigkeit nicht direkt eingeblasen werden kann, sondern vorab in Bunkersystemen mit Kohlenstoffpulver oder FeSi abzumischen ist. Um eine ausreichende Fließfähigkeit des Gemisches sicherstellen und Clogging zu vermeiden, ist hier neben dem Mischungsverhältnis Staub-Kohlenstoff – idealerweise wird ein Gemisch mit 30 % Kohlenstoffgehalt hergestellt – auch das Korngrößenverhältnis zwischen Staub und Reduktionsmittel zu beachten. Die hohen Anforderungen an das Gemisch wie in der Folge auch an das Einblassystem erklären sich dadurch, dass für das Einblasen nur ein Zeitfenster von etwa 10 – 15 Minuten zu Verfügung steht. Da in dieser Zeit die gesamte Menge (1 – 2 % des Gewichts der Schmelze) an Staub einzublasen ist, kann es erforderlich sein, dass das Einblassystem, je nach Ofengröße, Förderraten von über 200 kg/min realisieren muss.

Von großer Wichtigkeit ist, das Gemisch möglichst exakt an der Phasengrenze Stahl-Schlacke einzubringen, sodass die im Staub enthaltenen Komponenten sich gut in der Schlacke lösen können. Ebenso wie bei der Gemischherstellung bedarf es auch beim Einblasen einer gewissen Abstimmungsarbeit, um eine gezielte Initiierung (C im Gemisch) und nachfolgende Kontrolle der Schaumslagge sicherzustellen. Zu beachten gilt es in diesem Zusammenhang unter anderem, dass die Schlacke nicht zu viskos ist, da sonst ein vermehrter Staubanfall zu beobachten ist. Ebenso sollte die Schlacke nicht zu stark aufschäumen, um ein Schlackenüberlaufen durch die Ofentür zu vermeiden. Ist einmal eine zufriedenstellende Abstimmung gefunden, so zeigen sich klar die Vorteile dieser Methode: Neben den bisher genannten Stärken, gelingt durch die Reduktion der Schlacke und des Staubes eine Rückgewinnung von teurem Cr und Ni in das Stahlbad, während gleichzeitig eine stabile Schaumslagge erzeugt werden kann. Hierin liegt auch begründet, warum Edelstahlproduzenten eher letztere Einsatzvariante wählen, während Erzeuger von Bau- und niedriglegiertem Stahl häufiger zu erst genannten Alternativen greifen.

Allgemeine Aussagen über die Einsparungsmöglichkeiten, die ein internes Recycling realisieren kann, sind sehr schwierig zu treffen, da immer der Spezialfall mit den jeweiligen Betriebsbedingungen und Staubzusammensetzungen zu betrachten ist. Es können jedoch folgenden Schlüsse gezogen werden:

Abhängig vom Zinkgehalt des Ausgangstaubes ist eine Reduktion der Gesamtstaubmenge von 30 bis 40 % realistisch. Hat der Staub höhere Zinkausgangsgelalte, ist die mögliche Reduktion der Staubmenge geringer als bei niedrigeren Ausgangsgelalten, da davon

auszugehen ist, dass über 90 % des im Staub enthaltenen Zinks wieder in den Staub übergeführt werden.

Der nahezu vollständige Übergang des Zinks in den Staub bewirkt darüber hinaus, dass allgemein eine 50 %ige Zunahme des Zinkgehalts im Staub zu beobachten ist. Zu beachten gilt es in diesem Zusammenhang allerdings, dass, in Abhängigkeit der jeweiligen Anlagentechnik, bei Zinkgehalten im Staub von größer 40 % vereinzelt eine obere Grenze gesehen wird, wenngleich andere Betreiber Zinkgehalte von 65 % im Staub nach dem Recycling angeben.

Signifikante Verschlechterungen der Stahlqualität durch das Recycling sind in der Regel nicht zu erwarten, lediglich eine geringe Zunahme der Schlackenmenge wird vielfach beobachtet. Dieser Anstieg ist im Wesentlichen dadurch begründet, dass die vielerorts erhoffte Rückgewinnung des im Staub enthaltenen Eisens im Allgemeinen nicht im erwünschten Maß realisiert werden kann, sondern dass Eisenoxid vielfach einfach verschlackt wird.

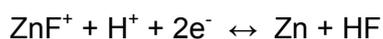
Speziell beim Lanzverfahren ist neben den Kosten für die aufwendige Anlagentechnik auch ein Mehraufwand in Folge eines leicht erhöhten Elektrodenverbrauches zu berücksichtigen [17], [18], [19], [20], [21].

4. Die Fluor-Chlor-Problematik

Zink stellt die wesentliche Wertkomponente im ELBO-Staub dar. Aus diesem Grund muss das vorrangige Ziel eines jeden Aufarbeitungsverfahrens sein, ein möglichst hochwertiges Zinkprodukt zu generieren. Bei den meisten Aufarbeitungsverfahren ist dies Zinkoxid, welches anschließend in der Primärmetallurgie zu metallischem Zink weiterverarbeitet wird. Die Qualität bzw. den Wert des Zinkoxids bestimmt in diesem Fall neben dem Zinkgehalt vor allem der Gehalt an Fluor und Chlor, da diese zu erheblichen Problemen in den Prozessen der Primärmetallurgie führen.

Bei Einsatz des Zinkoxids in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung verursachen die im Elektrolyten gelösten Halogene Schwierigkeiten in der auf die Laugung folgenden Gewinnungselektrolyse. Die schädliche Wirkung von Chlor liegt in erster Linie in einer verstärkten Korrosion, sowohl der Aluminium-Kathoden wie auch der Blei-Silber-Anoden begründet. Zusätzlich ergeben sich durch die Bildung von Chlorgas an der Anode Probleme in Hinblick auf die Arbeitssicherheit bzw. Gesundheit der Mitarbeiter. Die maximal zulässige Chlorkonzentration im Elektrolyten wird in der Literatur sehr uneinheitlich mit 30 bis 200 mg/l angegeben, die häufigste Forderung ist allerdings ein Wert von kleiner 100 mg/l [7], [22], [23], [26].

Fluor bewirkt ein starkes Anhaften des abgeschiedenen Zinks an der Aluminiumkathode, was zu Problemen beim Strippen führt. Ursache hierfür ist die Bildung eines ZnF^+ -Komplexes, der durch seine positive Ladung zur Kathode wandert und sich dort nach Glg. 9 unter Bildung von HF zersetzt.



Glg. 9

Weil HF eine sehr starke Säure ist, greift es die schützende Al_2O_3 -Schicht der Aluminiumkathoden an und ermöglicht so eine direkte Verbindung des Zinks mit dem Aluminium. Die Grenzwerte für Fluor liegen je nach Literaturangabe zwischen kleiner 10 und kleiner 50 mg/l, wobei die höheren Grenzwerte nur zulässig sind, wenn der Betrieb über Kathodenwascheinrichtungen verfügt. Da weder Fluor noch Chlor aus dem Elektrolyten gezielt entfernbar sind, ergeben sich für die Einsatzmaterialien relativ strenge Grenzwerte hinsichtlich der Halogengehalte (F und Cl jeweils < 0,001 %). Weil die Zinkoxide aus der ELBO-Staubverarbeitung diese Grenzwerte in der Regel nicht erfüllen, sind vor dem Einsatz in der Laugung zusätzliche und teure Dehalogenierungsschritte erforderlich. Selbst dann ist jedoch ein alleiniger Einsatz des Materials in der Laugung oft nicht möglich, sondern es muss mit Konzentraten vermischt werden [7], [22], [24], [27], [32].

Als Alternative zur Hydrometallurgie besteht die Möglichkeit, die Zinkoxide in der Zink-Pyrometallurgie einzusetzen (z.B.: IS-Ofen). In diesem Fall liegen zwar die tolerierten Halogengehalte etwas höher, jedoch ist auch der erzielbare Preis für das Zinkoxid deutlich niedriger. Zusätzlich kommt es bei dieser Variante durch den ständigen Rückgang der Zink-Pyrometallurgie (nur mehr 2 IS-Öfen in Europa) zunehmend zu Absatzproblemen. Die Halogene wirken sich beim IS-Ofen speziell auf die Leistung des Kondensators negativ aus. Da es durch die Halogene zu einer Art Krätzebildung auf der Schmelze im Kondensator kommt, entstehen nicht nur Metallverluste, sondern auch der Übergang des dampfförmigen Zinks in das Metallbad wird gestört. Beim Sprühkondensator legt sich die Krätze über die zerstäubten Metalltröpfchen und erschwert so den Kontakt des Zinkdampfs mit den Metalltropfen, was sich in einer verringerten Kondensationsleistung niederschlägt. Jene Aufarbeitsverfahren, die nicht Zinkoxid, sondern direkt metallisches Zink produzieren (z.B.: Plasma-Prozesse) kämpfen mit ähnlichen Problemen im Bereich des Kondensators [23], [27], [28].

Es bleibt somit das vorrangige Ziel im Zinkprodukt entsprechend niedrige Halogengehalte zu erreichen, um bessere Preise sowie Absatzmöglichkeiten und damit eine wirtschaftlichere Aufarbeitung zu gewährleisten.

4.1 Herkunft und mineralogische Charakterisierung der Halogenverbindungen

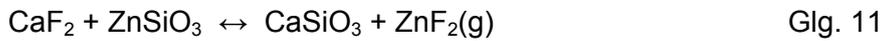
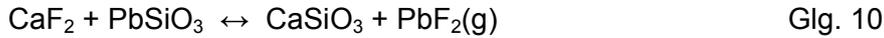
Chlor kommt in erster Linie über chlorierte Kohlenwasserstoffe, also über im Schrott enthaltene Kunststoffe, in den ELBO-Staub. Typische Quellen hierfür sind das vielfach im Unterbodenschutz von Autos vorhandene PVC, Kunststoffkabelmäntel und organische Blechbeschichtungen wie z.B. Lacke [39].

Die Hauptquelle von Fluor ist CaF_2 , welches beim Stahlherstellungsprozess vielfach als Flussmittel Verwendung findet. Daneben kann Fluor über Gießpulver, welche über die Hallenentstaubung angesaugt werden, oder über Kunststoffe in den Filterstaub gelangen. Chlor ist im Staub typischerweise in Gehalten bis zu 5 % und Fluor bis zu 0,5 % enthalten.

Die mineralogische Charakterisierung der Halogenverbindungen im Staub gestaltet sich sehr schwierig, da ihre Gehalte im Staub zu gering sind, um mittels Röntgendiffraktometrie aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Entsprechend streuen auch die Angaben in der Literatur hierzu sehr stark. Dennoch werden für Chlor immer wieder die Verbindungen NaCl , KCl , PbCl_2 , ZnCl_2 sowie CaCl_2 angeführt [7], [8], [27], [39].

Im Falle von Fluor ist eine Charakterisierung noch schwieriger, da der Fluorgehalt im Staub um eine Zehnerpotenz unter jenem von Chlor liegt. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass Fluor hauptsächlich in Form von CaF_2 , PbF_2 und ZnF_2 vorliegt. Nach den in Glg. 10 und

Glg. 11 beschriebenen Reaktionen bilden sich PbF_2 und ZnF_2 durch Reaktion von Flussspat mit Blei- bzw. Zinksilikat bei der Staubentstehung im Elektrolichtbogenofen und bei Temperaturen um die 1800 °C [25], [32].



4.2 Lösungsansätze zur Fluor-Chlor-Problematik aus der Literatur

Eine Literaturrecherche zum Thema der Halogenentfernung aus ELBO-Stäuben und Wälzoxiden bzw. anderen Zinkanreicherungsprodukten gestaltete sich als äußerst schwierig, da zu diesem heiklen Thema nur wenig Veröffentlichungen vorliegen und die Fluorproblematik in den meisten, die ELBO-Staubaufarbeitung betreffenden Arbeiten verschwiegen wird. Da kaum Recyclingverfahren existieren, welche die Halogenproblematik bereits im Prozess-Design berücksichtigen, folgen die Halogene im Prozessverlauf aufgrund ihrer Flüchtigkeit zumeist dem Zink und konzentrieren sich folglich im Zinkprodukt auf. Entsprechend sind die meisten Halogenentfernungsverfahren auf eine Entfernung der Halogene aus diesem Anreicherungsprodukt ausgerichtet. Wie die Pyrohydrolyse zeigt, ist aber auch eine Entfernung vor dem eigentlichen Zinkanreicherungsschritt möglich.

4.2.1 Pyrometallurgische Verfahren zur Halogenentfernung

In der Literatur finden sich das Klinkern, die Pyrohydrolyse und die Sulfatisierung als mögliche Prozesse, um Halogene aus ELBO-Stäuben bzw. dem Zinkanreicherungsprodukt auf pyrometallurgischem Weg zu entfernen. Das einzig etablierte Verfahren ist allerdings das Klinkern, während die Pyrohydrolyse und die Sulfatisierung noch in der Entwicklung stecken bzw. theoretische Ansätze repräsentieren.

4.2.1.1 Klinkern

Das Klinkern ist ein Verfahren, bei dem die Abtrennung der Halogene erst nach dem eigentlichen Zinkanreicherungs- bzw. Aufarbeitungsschritt erfolgt. Da das vorangehende Anreicherungsverfahren im Falle des Klinkerns meist das Wälzverfahren ist, dient als Einsatzstoff ein mit Blei, Cadmium, Fluor und Chlor verunreinigtes Wälzoxid, das bei Temperaturen zwischen 900 und 1100 °C in einen mit Öl- oder Gasbrennern befeuerten Drehrohrofen chargiert wird. Durch die hohen Temperaturen kommt es dabei zu einer

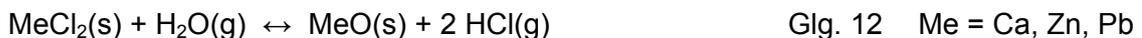
Verflüchtigung der Halogene bzw. von Blei und Cadmium, welche in Form von Oxiden, Sulfiden, Sulfaten oder Chloriden in die Gasphase überführt werden. Um im Prozess eine Reduktion von Zinkoxid und damit eine Zinkverdampfung zu vermeiden, ist die Atmosphäre im Ofen neutral bzw. leicht oxidierend einzustellen. Als Produkte des Klinkerns fallen ein gereinigter zinkreicher Oxidklinker, der in der Elektrolyse eingesetzt wird, und ein Blei-Cadmium-Flugstaub an. Die jeweilige Zusammensetzung der beiden Produkte zeigt Tab. 5. Durchschnittlich entstehen aus 1 t Wälzoxid zwischen 800 und 850 kg Klinker und 150 bis 200 kg Flugstaub [29], [31].

| | Oxidklinker | Blei-Cadmium-Flugstaub |
|-----------|-------------|------------------------|
| Zn | 55 – 66 | 5 – 20 |
| Pb | 0,5 – 1,5 | 35 – 50 |
| Cd | 0,1 | 1 – 2 |
| Cl | 0,1 | 15 – 25 |
| F | 0,15 | 1 – 5 |

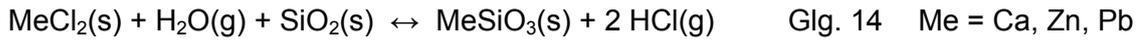
Tab. 5: Zusammensetzung von Oxidklinker und Blei-Cadmium-Flugstaub in Gewichtsprozent [29]

4.2.1.2 Pyrohydrolyse

Die Pyrohydrolyse repräsentiert einen Prozess zur selektiven Fluor- und Chlorabtrennung aus Elektrolichtbogenofenstaub, der dem eigentlichen Anreicherungs- bzw. Aufarbeitungsverfahren vorgelagert ist. Entsprechend nachstehender Reaktionsgleichungen werden bei der Pyrohydrolyse die im Staub enthaltenen Halogenverbindungen mittels großer Mengen an Wasserdampf bei 850 – 900 °C zuerst aufgespalten und die Halogene dann in Form von HF bzw. HCl ausgeschleust (Glg. 12 und Glg. 13):



Für eine Temperatur von 850 °C berechnen sich bei einem Wasserdampfpartialdruck von $0,75 \cdot 10^5$ Pa gemäß obiger Reaktionen (Me = Ca) die Dampfdrücke für HCl und HF zu 693 Pa bzw. 30 Pa. Da bei derart niedrigen Dampfdrücken nur ein äußerst mäßiges Ausbringen an Fluor und Chlor zu erwarten ist, werden der Charge Zusätze wie SiO₂ oder WO₃ in der Größenordnung von 20 % beigemischt, die nach folgendem Reaktionsschema unter gleichen Reaktionsbedingungen eine wesentliche Erhöhung der Dampfdrücke auf $7,3 \cdot 10^4$ Pa für HCl bzw. $3,2 \cdot 10^3$ Pa für HF bewirken (Glg. 14 und Glg. 15):

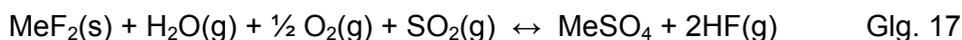


Bedingt durch diese Maßnahme ermöglicht die Pyrohydrolyse, in Abhängigkeit der Ausgangsgehalte (typischerweise wird von 1 – 2 % Chlor und 0,5 – 1,3 % Fluor ausgegangen), eine Reduktion des Chlorgehalts um 98 % bei einer gleichzeitigen Absenkung des Fluorgehalts um 80 % auf 0,15 – 0,25 %. Dem sehr guten Ausbringen und den ebenfalls sehr geringen Zinkverlusten im Prozess sind allerdings eine sehr lange Behandlungsdauer von 8 Stunden sowie, bedingt durch die hohen Temperaturen, ein hoher Energieaufwand gegenüberzustellen.

Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist auf den langsamen Stoffübergang zwischen fester und gasförmiger Phase zurückzuführen. Eine Beschleunigung der Reaktion ließe sich durch die Wahl entsprechender Reaktoren wie beispielsweise einer Wirbelschicht erreichen [30], [31].

4.2.1.3 Sulfatisierung

Die Sulfatisierung stellt im Gegensatz zum Klinkern und der Pyrohydrolyse keinen bloßen Fluor- und Chlorentfernungsschritt dar, sondern sie ist vielmehr als integraler Prozessbestandteil zu betrachten, in dem neben der Halogenausschleusung auch eine Vorbereitung zur anschließenden Laugung erfolgt. Wie Glg. 16 und Glg. 17 zeigen, wird die Halogenabtrennung durch eine Begasung des Staubes mit einem Gemisch aus Wasserdampf, Sauerstoff und SO₂ realisiert, wobei die Halogene in Form von HCl bzw. HF abgeführt werden.



Parallel dazu bewirkt die Begasung mit SO₂ aber auch die Bildung von Alkalisulfaten bzw. ein selektives Sulfatisieren von Zink, sodass der Staub nach der Sulfatisierung im Wesentlichen aus wasserlöslichen Zink- und Alkalisulfaten, sowie aus wasserunlöslichen Eisenoxiden besteht. Demzufolge wird der Sulfatisierung, wie auch Abb. 11 zeigt, eine Laugung nachgeschaltet, die ein selektives Abtrennen des Zinks vom Eisen erlaubt und in der Folge eine elektrolytische Zinkgewinnung ermöglicht.

Die Schwierigkeit der Sulfatisierung liegt in der nicht ausreichenden Zink-Eisen-Selektivität. So kommt es immer zur Überführung eines gewissen Eisenanteiles in ein Sulfat, was unmittelbar auch die Lösung des Eisens in der Lauge zur Folge hat. Damit wird, neben einer erweiterten Laugenreinigung zur Entfernung von Natrium und Kalium, auch eine aufwendige Eisenfällung, notwendig [31].

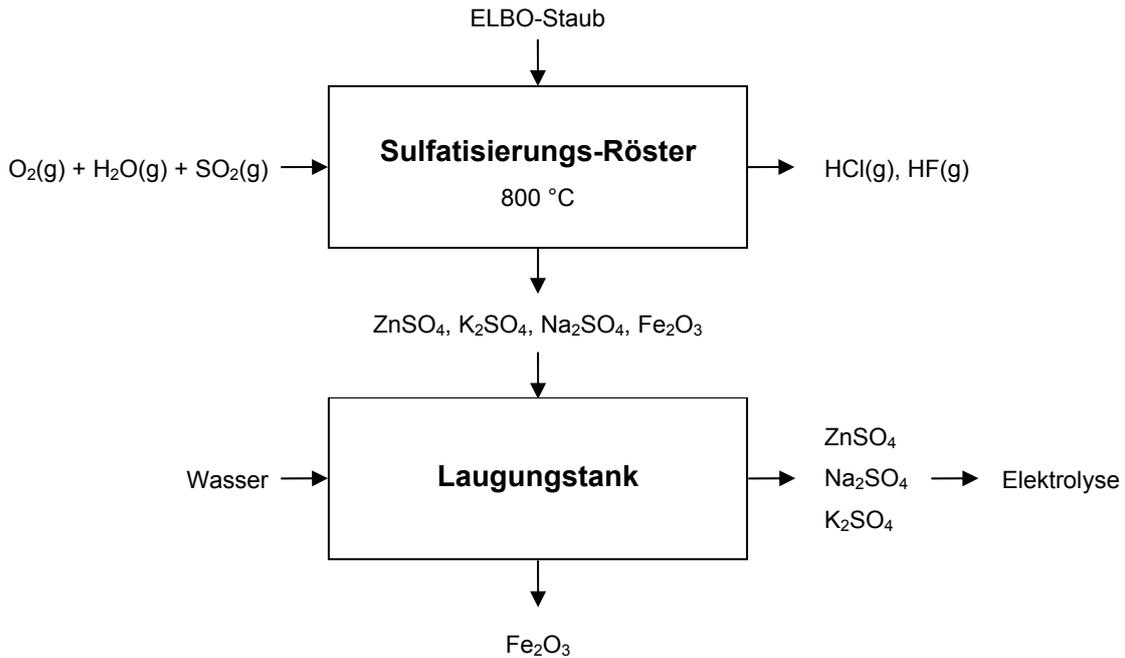


Abb. 11: Verfahrensschaubild zur Sulfatisierung [31]

4.2.1.4 Zusammenfassende Betrachtung

Das heute etablierteste Verfahren zur Fluor- und Chlortrennung ist das Klinkern, da es eng an den in der Staubaufarbeitung dominierenden Wälzprozess gebunden ist. Die Technologie ist sehr einfach und kann überdies gute Ergebnisse bei der Halogenabtrennung vorweisen. Die für die Verflüchtigung notwendigen hohen Temperaturen bedingen allerdings einen erheblichen Energieverbrauch, der das Klinkern zu einem überaus kostenintensiven Zwischenschritt macht, der immer häufiger zu vermeiden versucht wird.

Auch die Pyrohydrolyse stellt, ähnlich wie das Klinkern, einen zusätzlichen Prozessschritt dar, der bedingt durch die hohen Temperaturen einen erheblichen Energieaufwand bedeutet. Darüber hinaus wird der Prozess durch den Einsatz großer Mengen an Wasserdampf, welcher eine aufwendige Abgasführung notwendig macht, verteuert. Das Verfahren steht allerdings nicht in Konkurrenz zum Klinkern, da es ausschließlich bei Aufbereitungsverfahren Einsatz findet, die eine Halogenabtrennung vor dem Anreicherungsprozess verlangen, wie beispielsweise der Plasma-Prozess.

Die Sulfatisierung scheint im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren, speziell vom thermodynamischen Standpunkt her, wie auch Abb. 12 zeigt, sehr attraktiv zu sein, da sie einerseits bei niedrigeren Temperaturen arbeitet und andererseits einen exothermen Reaktionsmechanismus verwendet, der eine geringere Wärmezufuhr verlangt. Neben der bereits besprochenen Wasserdampfproblematik darf hier aber auch die Schwierigkeit der Verwendung von hochkorrosivem SO_2 nicht außer Acht gelassen werden, die einen

empfindlich höheren anlagentechnischen Aufwand bedeutet. Weiters ist in Frage zu stellen, ob das selektive Sulfatisieren von Zn ohne einer gleichzeitigen Bildung von Eisensulfat tatsächlich zu realisieren ist. Ebenfalls nicht geklärt ist, ob unter den Sulfatisierungsbedingungen eine Aufspaltung von Zinkferrit gelingt und damit das im Zinkferrit gebundene Zink in der Laugung rückgewonnen werden kann.

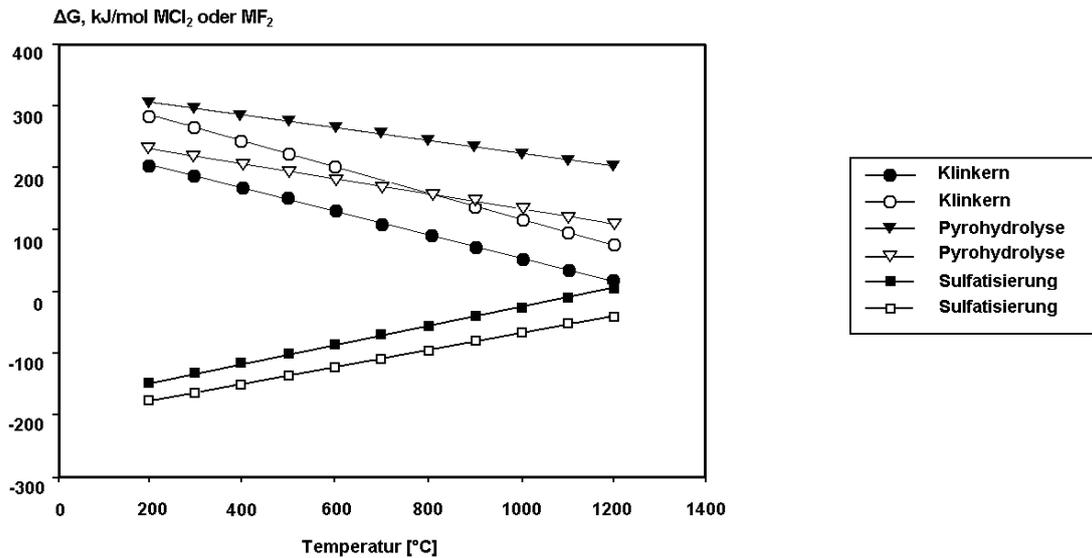


Abb. 12: ΔG aufgetragen über der Temperatur für die angeführten Verfahren (Cl: ausgefüllte Symbole, F: leere Symbole). [31]

4.2.2 Hydrometallurgische Verfahren zur Halogenentfernung

Im Bereich der Hydrometallurgie sind die Doppellaugung von Wälzoxid und der modifizierte Zincex-Prozess als Möglichkeiten zur Fluor- und Chlorabtrennung zu nennen. Die Doppellaugung ist eine etablierte und vielfach angewandte Technologie, während der Zincex-Prozess ein relativ neues und innovatives Verfahren repräsentiert, bei dem noch abzuwarten bleibt, in wie fern es sich durchsetzen kann.

4.2.2.1 Doppellaugung von Wälzoxid

Die Doppellaugung ist ein Verfahren, welches sich an den herkömmlichen, in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Wälzprozess anschließt. Ziel des Verfahrens ist aus dem im Wälzprozess gewonnenen Wälzoxid in einer bzw. zwei Stufen ein Produkt zu erzeugen, das durch die abgesenkten Fluor- und Chlorgehalte besser für den Einsatz in der Zinkgewinnungselektrolyse geeignet ist.

In der Laugungsanlage wird das Wälzoxid in einem ersten Schritt mit einer Sodalösung bei einem pH-Wert von 9 und einer Temperatur von 60 – 90 °C für eine Dauer von ca. 1,5 Stunden gelaugt. Danach erfolgt eine Filtration, wobei der Filterkuchen in eine zweite Stufe gelangt. Die Laugung wird hierbei mit reinem Industrierwasser bei Temperaturen von 40 – 50 °C und einer Verweilzeit von einer Stunde durchgeführt. Die Lösung aus der zweiten Stufe durchläuft zunächst eine Reinigung und wird dann der ersten Prozessstufe zugeführt. Als Produkt entsteht ein zum Teil von Fluor und Chlor befreites Wälzoxid mit der in Tab. 6 angegebenen Zusammensetzung.

| | Zn | Pb | FeO | Cd | Cl | F | S | Na ₂ O | K ₂ O |
|-------------|---------|--------|-------|-----|-------|------------|-----------|-------------------|------------------|
| WO | 52 – 56 | 8 – 10 | 3 – 5 | 0.2 | 3 – 7 | 0,2 – 0,6 | 0,5 – 1,5 | 1,5 – 2,5 | 1,5 – 2,5 |
| DLWO | 59 – 64 | 9 – 11 | 3 – 5 | 0.2 | < 0,1 | 0,05 – 0,2 | < 0,1 | < 0,1 | < 0,1 |

Tab. 6: Zusammensetzung von Wälzoxid vor (WO) und nach (DLWO) der Doppellaugung in Gewichtsprozent [34]

Die in Tab. 6 angeführten Fluorgehalte gewährleisten noch keineswegs den unproblematischen Einsatz in einer Zinkgewinnungselektrolyse, sodass maximal 15 bis 20 % des in der Primärerzeugung eingesetzten Konzentrats durch Wälzoxid ersetzbar sind. Diese Laugungskreisläufe haben sich bis heute zu immer komplexeren Verfahren entwickelt, die einen großen Anteil der gesamten Wälzoxiderzeugungskosten verschlingen aber nur unwesentlich bessere Qualitäten als oben angeführt erreichen [7], [34].

4.2.2.2 Der modifizierte Zincex-Prozess

Das modifizierte Zincex Verfahren bietet hydrometallurgischen Zinkproduzenten die Möglichkeit durch den Aufbau eines eigenen Laugungskreises halogenhaltige Zinkoxide zu laugen und das Laugungsprodukt anschließend in die existierende Gewinnungselektrolyse einzuschleusen. Die Besonderheit des Verfahrens liegt darin, dass die Laugung der verunreinigten Zinkoxide auf Sulfat-Chlorid-Basis erfolgt, während es sich bei der Elektrolyse um eine gewöhnliche, rein auf Sulfat-Basis arbeitende Zink-Gewinnungselektrolyse handelt. Möglich ist dies durch den Einbau einer Chlorid-Barriere in Form einer Solventextraktion zwischen Laugung und Elektrolyse. In der Solventextraktion wird mit Hilfe von Kerosin und D₂EHPA (Di-2-Ethyl-Phosphorsäure) das Zink zunächst aus der sulfat- und chloridhaltigen Lösung in die organische Phase übergeführt. Verunreinigung wie Fluor und Chlor werden dabei nicht mitextrahiert und verbleiben in der Lösung. Die beladene organische Phase gelangt anschließend zum Strippen, wo es aufgrund des hohen Schwefelsäuregehaltes zur Reextraktion des Zinks in den schwefelsauren Elektrolyten der Gewinnungselektrolyse

kommt. Die letzte Stufe bildet dann die Gewinnungselektrolyse. Abb. 13 zeigt ein detailliertes Flussbild des Verfahrens.

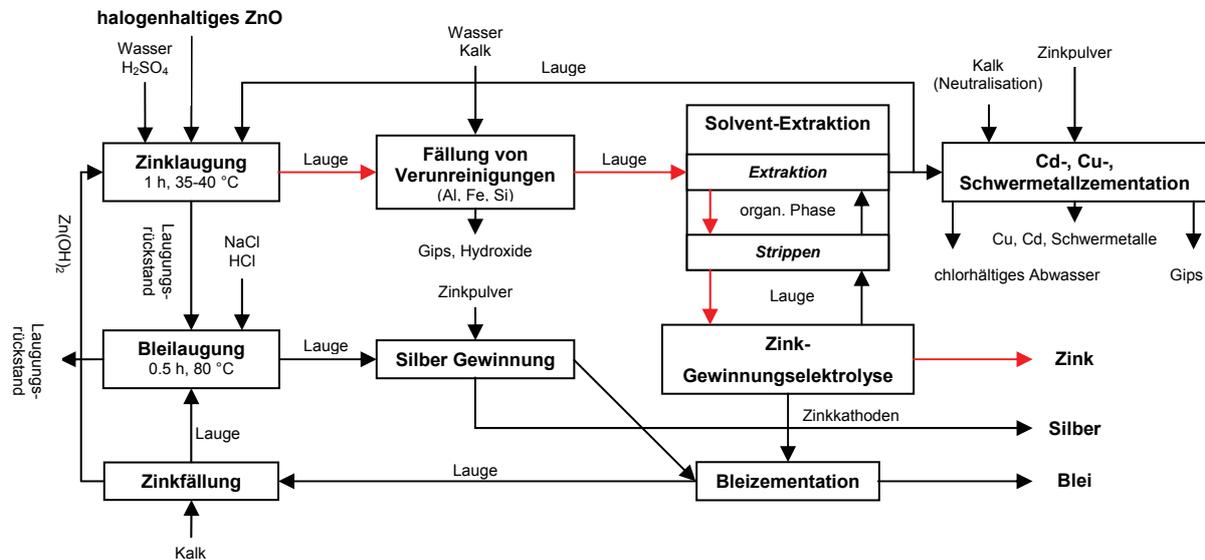


Abb. 13: Verfahrensschaubild des modifizierten Zincex-Prozesses [35]

Die Solventextraktion mit D_2EHPA bietet prinzipiell eine elegante Möglichkeit zur Fluor- und Chlorabtrennung. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist allerdings entscheidend, wie viele Extraktions- und Reinigungsstufen tatsächlich notwendig sind, um eine entsprechende Extraktionsleistung zu erzielen. Weiters spielt der Verbrauch des Extraktionsmittels D_2EHPA eine große Rolle, da diese Substanzen in der Regel sehr teuer sind. Bedenklich erscheint zudem, dass, wie in der Literatur dargestellt, die Abwässer der in Spanien betriebenen Anlage, ohne weitere Reinigungsschritte direkt in das Meer eingeleitet werden ($NaCl$ - + $CaCl_2$ -Lösung, pH 8 – 9, Chloridkonzentration: 20 – 30 g/l). Aus den genannten Gründen ist daher schwierig zu beurteilen, wie wirtschaftlich und umwelttechnisch akzeptabel das gesamte Verfahren tatsächlich ist [7], [35], [36].

4.2.3 Optimierung des Wälzprozesses hinsichtlich der Fluorproblematik

Da sowohl die besprochenen hydro- wie auch die pyrometallurgischen Prozesse Probleme haben, die Fluorgehalte auf die für einen Einsatz in der Elektrolyse geforderten Werte abzusenken, erscheinen Maßnahmen, die eine Erniedrigung des Fluorgehaltes im produzierten Wälzoxid bewirken können als besonders sinnvoll. Betont werden muss in diesem Zusammenhang allerdings, dass derartige Maßnahmen den Halogenentfernungsschritt unter keinen Umständen vollständig ersetzen können, sie dienen lediglich dazu,

diesen Schritt zu entlasten bzw. zu unterstützen. Im Wesentlichen sind der Literatur zwei Prinzipien zu entnehmen, die einen Fluorübertrag aus dem Staub in das Wälzoxid vermindern können:

Eine sehr einfache Methode, mit der die Fluorgehalte um mehr als 50 % reduzierbar sind, ist eine Pelletierung des Staubes vor der Chargierung in das Drehrohr. Die Wirksamkeit der Pelletierung erklärt sich folgendermaßen: Fluor ist im Wälzoxid vielfach in Form von CaF_2 zu finden, was jedoch im Widerspruch zur chemischen und thermischen Stabilität von CaF_2 unter den Bedingungen des Wälzprozesses steht, bei denen CaF_2 unmöglich verflüchtigt werden kann. Der Fluorübertrag ist demnach auf physikalische Ursachen, wie dem Mitreißen entsprechender Partikel (z.B. CaF_2) durch den Gasstrom im Drehrohr, zurückzuführen. Mit einer Pelletierung, die die Möglichkeit eines mechanischen Übertrages weitgehend einschränkt, kann dem Fluorübertrag daher sehr effektiv begegnet werden.

Die zweite in der Literatur beschriebene Methode basiert auf dem Prinzip einer chemischen Stabilisierung des Fluors in einer Verbindung, die im Wälzprozess stabil bleibt und nicht verflüchtigt wird. Ausgehend von der Annahme, dass das nicht in Form von CaF_2 gebundene Fluor in Form von PbF_2 und ZnF_2 vorliegt, ist aufgrund thermodynamischer Berechnungen folgender Reaktionsmechanismus denkbar (Glg. 18). Die unterschiedlichen Stabilitätsverhältnisse von PbF_2 , ZnF_2 und MnF_2 sind sehr gut im Richardson-Ellingham-Diagramm für Fluoride in Abb. 15 von Kapitel 5.1 dargestellt.



Die beschriebene Fluorstabilisierung in einer Manganfluoridverbindung setzt allerdings einen Mangangehalt von etwa 4 % im Staub bzw. im Aufgabegut voraus. Zudem ist es erforderlich, einen möglichst guten Kontakt zwischen den Fluorverbindungen und dem Manganoxid herzustellen, damit die Reaktionen entsprechend stattfinden können. Dies wird neben einer guten Durchmischung der Ausgangsstoffe durch das Aufschmelzen von PbF_2 bei 830 °C und von ZnF_2 bei 947 °C erreicht. Hieraus folgert, dass die Bindung von Fluor an Mangan im Temperaturbereich von 950 bis 1000 °C stattfindet. Es ist demnach auch notwendig, die Charge im Drehrohr für eine entsprechend lange Zeit auf dieser Zwischentemperatur zu halten. Würde die Temperatur vor Abschluss der Reaktionen erhöht, wäre ein unerwünschtes Abdampfen von PbF_2 und ZnF_2 die Folge. Der Literatur konnte keine Quantifizierung für die Wirksamkeit dieser Maßnahme entnommen werden, es wurde lediglich darauf verwiesen, dass MnF_2 in geringen Mengen in der Wälzschlacke nachweisbar war [33], [34].

5. Thermodynamische Grundlagen

Eine erfolgreiche und wirtschaftliche Lösung der Fluor-Chlor-Problematik bildet die Grundlage für die Entwicklung eines durchsetzungsfähigen Verfahrens zum Recycling von Elektrolichtbogenofenstaub. Um eine solche Entwicklung durchführen, aber auch um neue Verfahrenskonzepte hinsichtlich der Halogenproblematik diskutieren zu können, ist die Kenntnis der thermodynamischen und chemischen Grundlagen der einzelnen Halogenverbindungen unerlässlich. Dabei sind, wie in diesem Kapitel ausführlich dargestellt, vor allem die Stabilitäten der einzelnen Fluor- und Chlorverbindungen, sowie das Verdampfungsverhalten in unterschiedlichen Atmosphären von großem Interesse.

5.1 Stabilität unterschiedlicher Halogenverbindungen

In Abb. 14 sind ähnlich einem Richardson-Ellingham-Diagramm die Werte der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung einzelner Chloride über der Temperatur aufgetragen. Um vergleichbare Kurven zu erhalten, basiert die Bildung der Chloride jeweils auf der Reaktion mit einem halben Mol Chlorgas. Aus der relativen Lage der einzelnen Linien zueinander können Aussagen darüber getroffen werden, welche Chlorverbindungen sich aus thermodynamischer Sicht bevorzugt bilden. Je weiter unten eine Linie im Diagramm liegt – je kleiner also die freie Reaktionsenthalpie bei der Bildung des Chlorides ist – umso stabiler ist die Verbindung und umso größer ist daher auch ihre Bildungswahrscheinlichkeit. Die Knickpunkte in den Linien erklären sich durch Phasenänderungen der Produkte oder Edukte. Ab der Temperatur wo die Linien punktiert sind, liegt das Reaktionsprodukt, in diesem Fall das gebildete Chlorid, gasförmig vor. Die Berechnung der einzelnen Linien erfolgte mit dem Programm FactSage.

Wie im Diagramm zu erkennen ist, erweisen sich KCl, CaCl₂ sowie NaCl als überaus stabile Verbindungen, was auf die hohe Affinität der Alkali- und Erdalkalimetalle zu den Halogenen zurückzuführen ist. Demgegenüber verfügen die Eisen-, Zink- und Bleichloride über eine wesentlich geringere Stabilität.

Die Konsequenz aus diesen Berechnungsergebnissen müsste sein, dass Chlor im Elektrolichtbogenofenstaub bevorzugt an Kalium, Kalzium und Natrium gebunden ist, während nur geringe Mengen an Blei-, Zink- und Eisenchlorid vorliegen. In der Realität liegt Chlor wohl an Natrium und Kalium gebunden vor, es findet sich jedoch auch verhältnismäßig viel Chlor an Blei und Zink gebunden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist sicherlich, dass Blei und Zink in wesentlich größeren Mengen im Staub vorhanden sind, als die Alkalien und Erdalkalien. Hierdurch kommt es zu einer Änderung der Aktivitätsverhältnisse und damit auch zu einer Verschiebung des Gleichgewichts. Weiters ist zu bedenken, dass die

dargestellten Resultate Ergebnisse von Gleichgewichtsberechnungen sind – ob sich dieses Gleichgewicht bei der Staubentstehung jedoch vollständig einstellen kann, ist in Frage zu stellen. Zusätzlich führen physikalisch-mechanische Übergangsmechanismen zu einer weiteren Abweichung von den thermodynamischen Berechnungen.

Die HCl-Linie zeigt, dass ab Temperaturen von 900 °C die Entfernung des Chlors aus Bleichlorid, ab 950 °C aus Eisenchlorid und ab 1525 °C aus Zinkchlorid mit Wasserstoff möglich wird, während dies bei Kalium-, Kalzium- und Natriumchlorid im gesamten Temperaturbereich nicht gegeben ist. Der geringe Abstand der HCl-Linie zur PbCl_2 -, FeCl_2 - und auch zur ZnCl_2 -Linie, der gleichbedeutend mit einer geringen Differenz in der freien Reaktionsenthalpie ist, lässt jedoch vermuten, dass eine Chlorentfernung auf diesem Weg mitunter schwierig ist. Da die Chloride bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen bereits flüchtig sind, wäre zu untersuchen, ob die optimalen Reaktionsbedingungen bei einer Gas-Gas-Reaktion oder die geringe Triebkraft maßgeblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben.

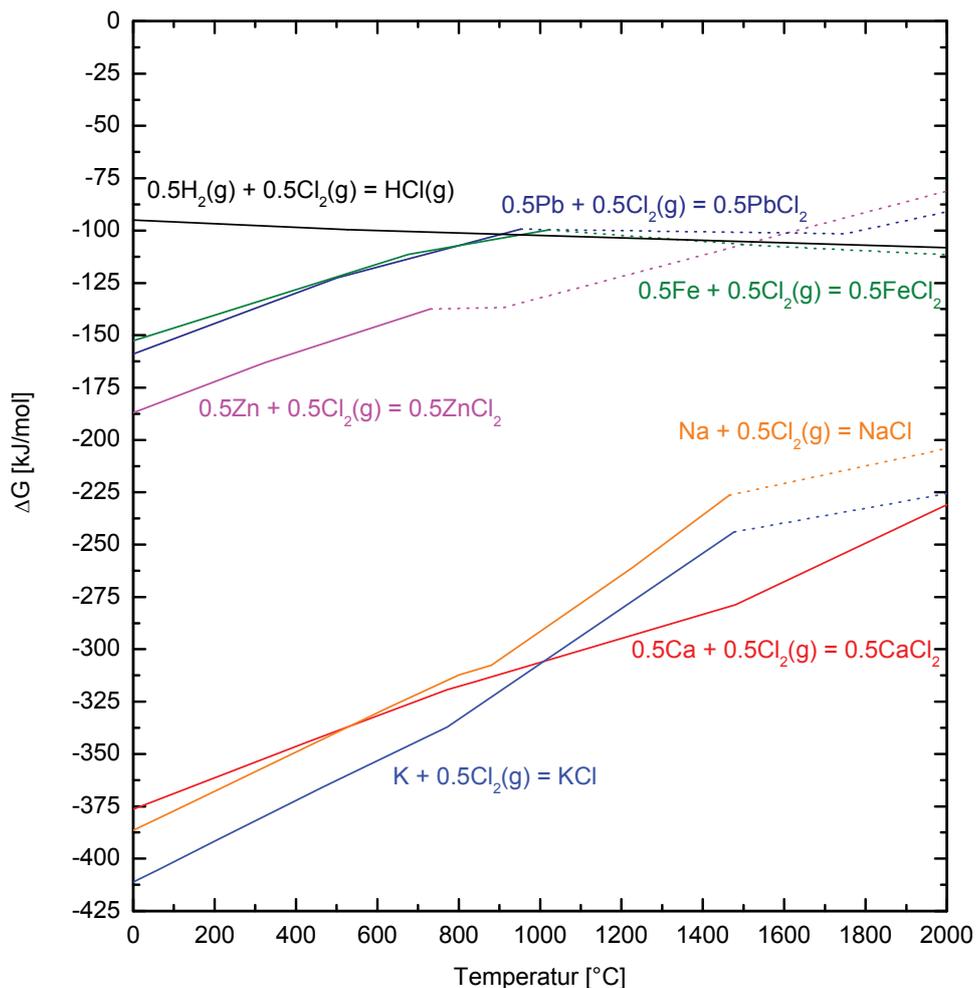


Abb. 14: Freie Reaktionsenthalpie einzelner Chlorverbindungen als Funktion der Temperatur

In gleicher Weise wie für die Chloride wurde für die relevanten Fluorverbindungen ebenfalls ein entsprechendes ΔG -T-Diagramm (Abb. 15) berechnet. In Analogie zu den Chloriden sind auch bei den Fluoriden die Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen deutlich stabiler als jene mit Zink, Eisen oder Blei. Im Vergleich zu den Chloriden sind die Fluoride aufgrund kleinerer ΔG -Werte aber wesentlich stabiler, sodass die freien Reaktionsenthalpien der instabilen Fluoride etwa im Bereich jener der stabilen Chloride liegen.

Aus Abb. 15 ist sehr gut die im Vergleich zu PbF_2 und ZnF_2 höhere Stabilität von MnF_2 zu erkennen, die zu der in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Stabilisierung von Fluor in der Wälzschlacke ausgenutzt werden kann. Da MnF_2 zudem deutlich stabiler als MnF_3 ist, ist davon auszugehen, dass im Staub bevorzugt MnF_2 vorliegt.

Die Entfernung von Fluor mittels Wasserstoff ist nur bei den Blei-, Zink- und Eisenverbindungen sowie bei MnF_3 möglich, jedoch sind die zur Entfernung notwendigen Temperaturen mit 500 °C für Blei, 740 °C für Mangan, 860 °C für Eisen und 930 °C für Zink deutlich geringer als bei den entsprechenden Chloriden.

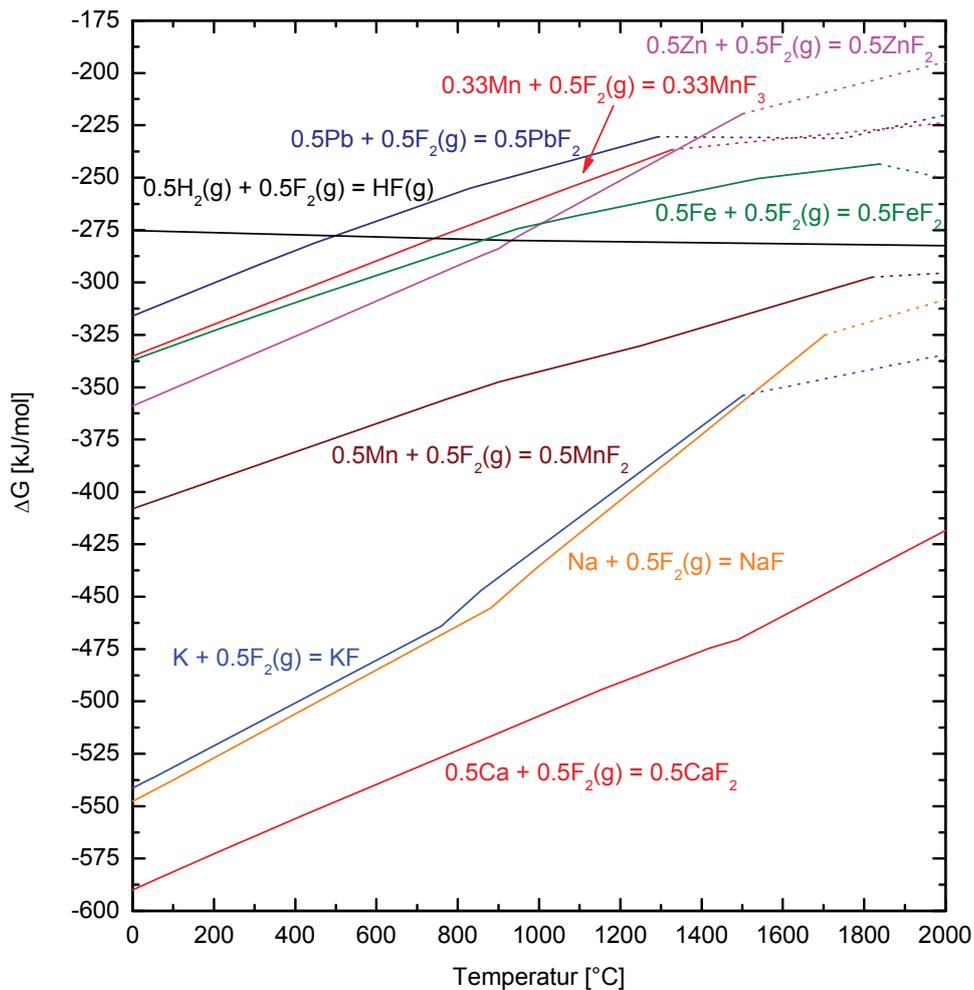


Abb. 15: Freie Reaktionsenthalpie einzelner Fluorverbindungen als Funktion der Temperatur

Die vorliegenden Diagramme eignen sich sehr gut um ein prinzipielles Verständnis für das mögliche Verhalten der unterschiedlichen Halogenverbindungen entwickeln zu können. Sie bilden damit eine wichtige Basis für die Entwicklung neuartiger Recycling- bzw. Halogenentfernungsverfahren. Bei der Umsetzung von hier gewonnenen Erkenntnissen muss allerdings berücksichtigt werden, dass es in der Praxis aufgrund der erwähnten Umstände oftmals zu teilweise starken Abweichungen von den Gleichgewichtsbedingungen kommen kann. Darüber hinaus sind auch mögliche kinetische Effekte nicht außer Acht zu lassen, die jedoch mit steigenden Reaktionstemperaturen zunehmend in den Hintergrund treten.

5.2 Dampfdruckkurven unterschiedlicher Halogenverbindungen

In den nachfolgenden zwei Diagrammen (Abb. 16 und Abb. 17) ist der Dampfdruck verschiedener Chlor- und Fluorverbindungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass jene Halogenverbindungen, welche sich bereits in den ΔG -T-Diagrammen des vorigen Kapitels als sehr stabil erwiesen haben, zugleich auch die höchsten Verdampfungstemperaturen erkennen lassen. Ebenso haben im Allgemeinen die Fluoride, mit Ausnahme von Kaliumfluorid, höhere Verdampfungstemperaturen als die entsprechenden Chloride.

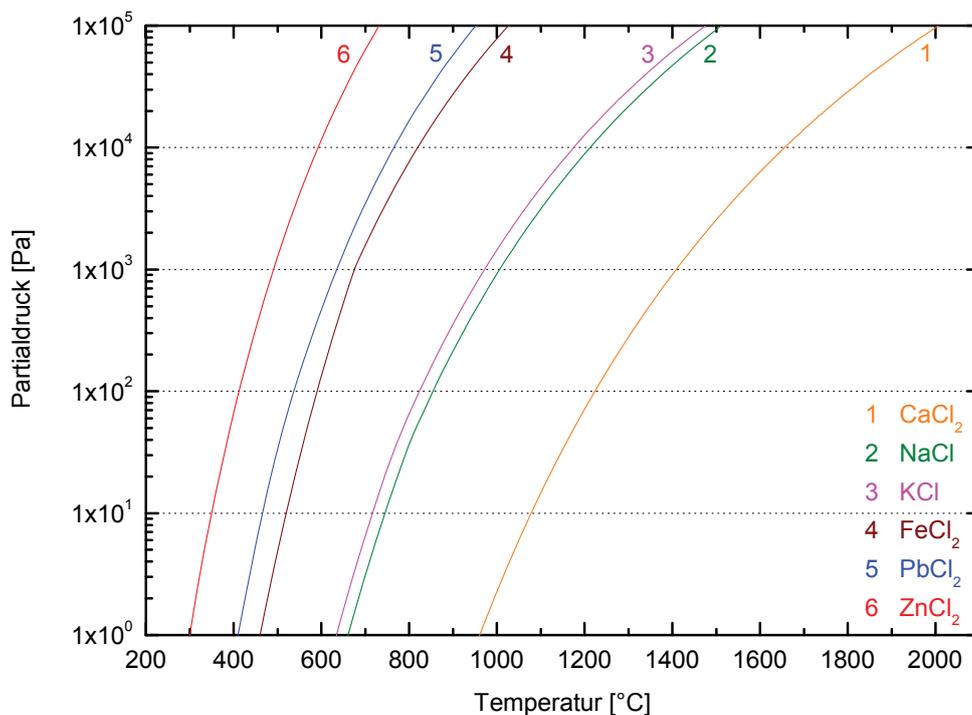


Abb. 16: Dampfdruckkurven unterschiedlicher Chloride

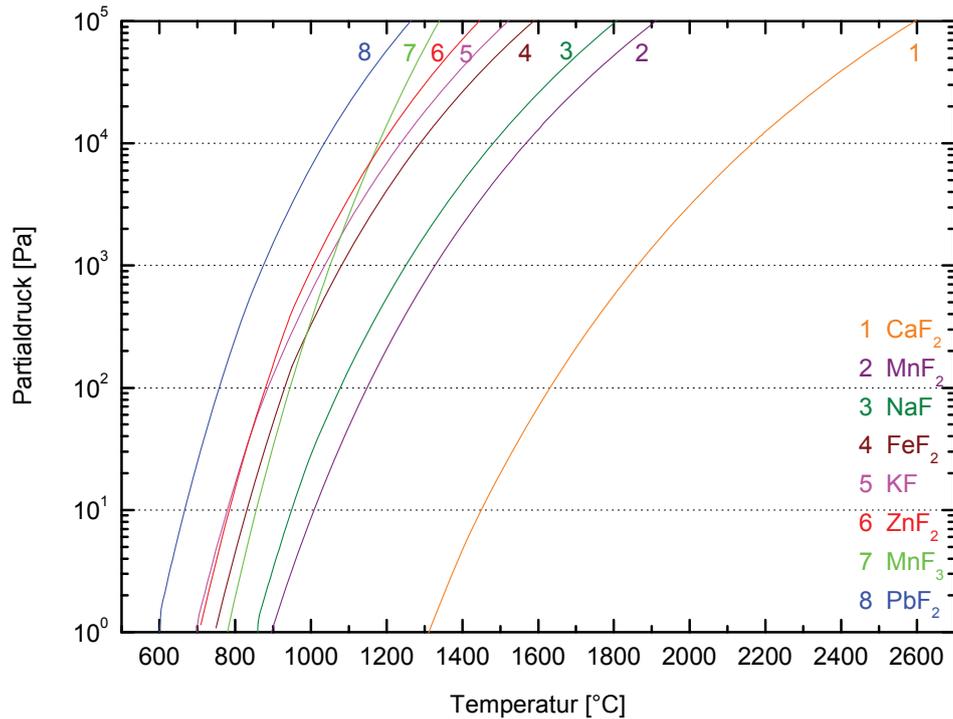


Abb. 17: Dampfdruckkurven unterschiedlicher Fluoride

Speziell die Kalziumverbindungen CaCl_2 und besonders CaF_2 verfügen bei Normaldruck über derart hohe Verdampfungstemperaturen von 2010 °C bzw. 2600 °C , dass ihre Verflüchtigung in keinem Verfahren mehr wirtschaftlich zu realisieren ist. Alle anderen Verbindungen sollten sich hingegen bereits bei Temperaturen unter 1500 °C sehr gut verflüchtigen lassen, da sie entweder ihre Verdampfungstemperatur bereits überschritten haben bzw. über einen Dampfdruck verfügen, der größer als 10^4 Pa ist und damit eine Verflüchtigung innerhalb akzeptabler Prozesszeiten erlaubt. Die genauen Verdampfungstemperaturen der angeführten Halogenverbindungen im Dampfdruckbereich zwischen 1 und 10^5 Pa sind Tab. 7 zu entnehmen.

| Chloride | Temperatur [°C] | Fluoride | Temperatur [°C] |
|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| ZnCl_2 | 310 – 730 | PbF_2 | 600 – 1265 |
| PbCl_2 | 420 – 955 | KF | 700 – 1530 |
| FeCl_2 | 470 – 1030 | ZnF_2 | 710 – 1450 |
| KCl | 640 – 1475 | FeF_2 | 750 – 1590 |
| NaCl | 670 – 1515 | MnF_3 | 780 – 1340 |
| CaCl_2 | 970 – 2010 | NaF | 860 – 1815 |
| | | MnF_2 | 900 – 1915 |
| | | CaF_2 | 1320 – 2600 |

 Tab. 7: Verdampfungstemperaturen verschiedener Chloride und Fluoride bei Dampfdrücken zwischen 1 und 10^5 Pa .

Die beiden Diagramme sowie Tab. 7 geben einen guten Überblick bezüglich der Verdampfungsreihenfolge der verschiedenen Halogene mit steigender Temperatur; eine klare Aussage über das Verdampfungsverhalten in verschiedenen Atmosphären kann aber nur mittels komplexer Detailberechnungen erhalten werden, wie sie im folgenden Kapitel dargestellt sind.

5.3 Einfluss unterschiedlicher Atmosphären auf das Verdampfungsverhalten der Halogene

Es bieten sich verschiedene theoretische Möglichkeiten für eine selektive Halogenverflüchtigung. Eine Alternative ist, die Halogene durch bzw. während einer Wasserstoffreduktion zu entfernen, indem die entsprechenden Halogenverbindungen in HCl bzw. HF übergeführt und ausgeschleust werden, sodass es zu keiner Kontamination des Zinkprodukts kommt. Ein weiterer Ansatzpunkt ist, die Fluorid-Chloridabtrennung in oxidierender bzw. neutraler Atmosphäre vor der Reduktion durchzuführen. Die angestellten Berechnungen betrachten daher das Verflüchtigungsverhalten sowohl in einer Stickstoff-, in einer Luft- als auch in einer Wasserstoff-Wasserdampfatmosphäre. Zur besseren Vergleichbarkeit der Berechnungen wurde jeweils das Verhalten von einem Mol der Halogenverbindung in einer definierten Gasmenge untersucht. Um den realen Bedingungen in typischen Staubbehandlungsanlagen möglichst gut zu entsprechen, wurden Gasmengen gewählt, wie sie beispielsweise bei der Verarbeitung von einer Tonne Stahlwerksstaub in einem Wälzrohr anfallen.

In den folgenden Unterkapiteln sind die Berechnungen für Alkali- bzw. Erdalkalihalogenide sowie jene für Blei-, Zink- und Eisenhalogenide aufgrund ihres weitgehend ähnlichen Verhaltens zusammengefasst. Zur besseren Übersicht werden in diesem Kapitel nur die wesentlichen Diagramme dargestellt. Für eine vollständige Auflistung sei auf den Anhang verwiesen.

PbCl₂, ZnCl₂ und FeCl₃:

Die Diagramme in Abb. 18 zeigen das Verhalten von Blei-, Zink- und Eisenchlorid unter Wasserstoffatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur.

Bleichlorid wird bereits bei 400 °C vollständig in Blei und gasförmiges HCl überführt. Ähnlich zeigt sich die Situation für Eisenchlorid. Im Falle von Zinkchlorid erfolgt zuerst eine direkte Verdampfung der Verbindung und erst ab etwa 850 °C eine Chlorentfernung durch die Bildung von HCl.

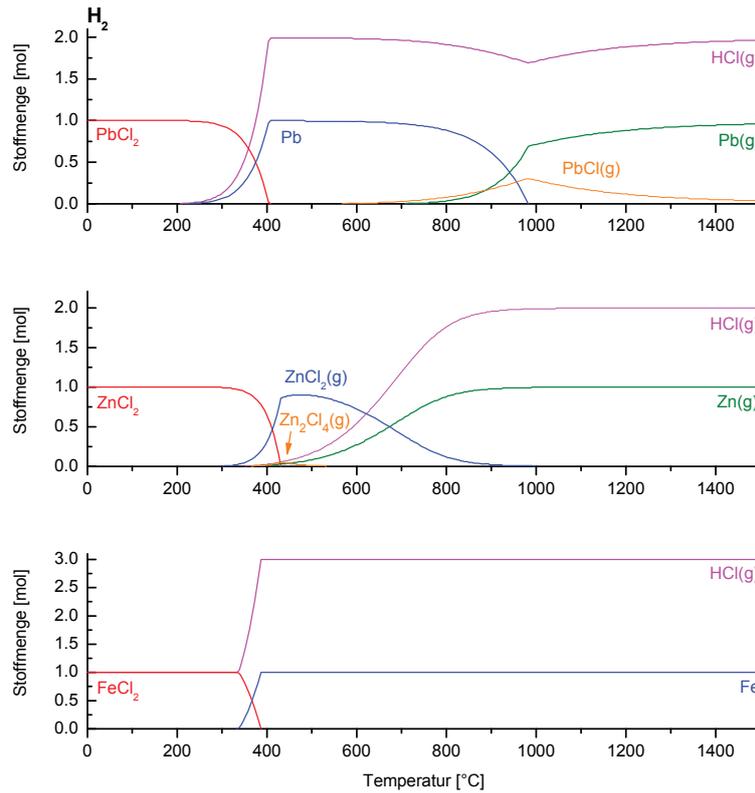


Abb. 18: Verhalten von PbCl_2 , ZnCl_2 und FeCl_3 in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoff

Abb. 19 und Abb. 20 stellen das Verhalten derselben Verbindungen in inerter und oxidierender (Luft) Atmosphäre dar. Die hohe Affinität der Metalle Blei und Zink zu Chlor bewirkt, dass sowohl in Luft als auch in Stickstoff-Atmosphäre ZnCl_2 bei 450 °C und PbCl_2 bei 570 °C verdampft. Eine Ausnahme bildet Eisenchlorid, welches bei oxidierenden Bedingungen zuerst zu Hämatit und Chlorgas reagiert und erst ab etwa 1200 °C flüchtiges FeCl_2 bildet (Abb. 20). In der Praxis wird es allerdings nicht mehr zu einer entsprechenden Umwandlung kommen, da sich das Chlor bereits an andere, chloraffinere Begleitmetalle gebunden haben wird oder aber, was viel wahrscheinlicher ist, mit dem Gasstrom ausgetragen worden ist. Unter inerter Atmosphäre (Stickstoff) erfolgt die Verflüchtigung bereits bei 200 °C.

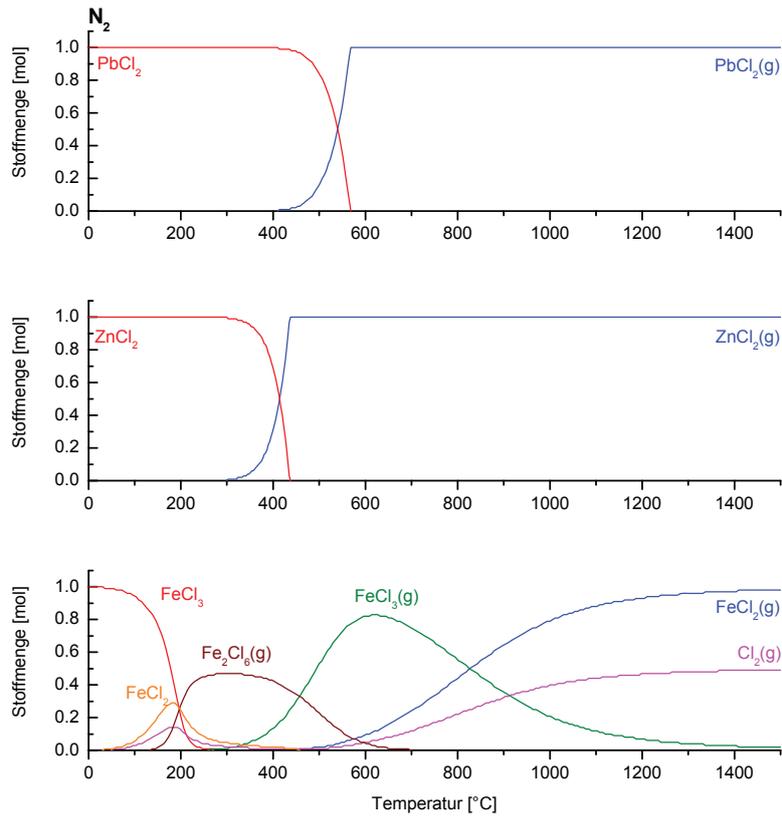


Abb. 19: Verhalten von PbCl_2 , ZnCl_2 und FeCl_3 in Abhängigkeit der Temperatur unter Stickstoff

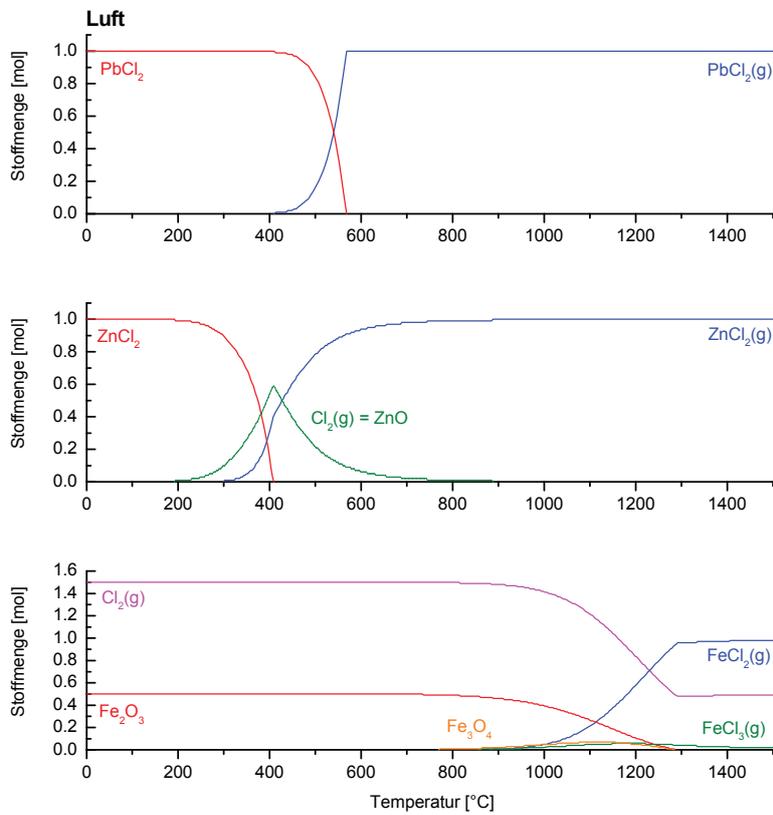


Abb. 20: Verhalten von PbCl_2 , ZnCl_2 und FeCl_3 in Abhängigkeit der Temperatur unter Luft

NaCl, KCl und CaCl₂:

Die Entfernung von Chlor mittels Wasserstoff aus NaCl, KCl und CaCl₂ ist bei Temperaturen unter 1300 °C nicht und darüber nur erschwert möglich. Unter 1300 °C erfolgt aufgrund von Partialdruckeffekten lediglich ein Übergang der festen (flüssigen) Chloride in die Gasphase, ohne dass jedoch eine Reaktion mit Wasserstoff stattfindet. Stellvertretend für die angeführten Verbindungen ist das Verhalten von Kalziumchlorid in Abb. 21 dargestellt.

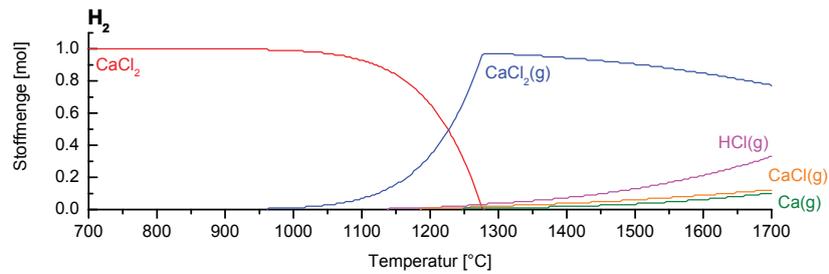


Abb. 21: Verhalten von CaCl₂ in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoffatmosphäre

Eine vollständige Verflüchtigung der Alkali- und Erdalkalihalogenide erfolgt unbeeinflusst davon, ob eine reduzierende, oxidierende oder inerte Atmosphäre vorliegt für CaCl₂ ab 1250 °C sowie für NaCl und KCl im Bereich zwischen 850 und 900 °C. Die entsprechenden Verdampfungskurven sind im Anhang zu finden.

PbF₂, ZnF₂, FeF₂ und MnF₂:

Unter Wasserstoff läuft, wie Abb. 22 zeigt, die Umwandlung von PbF₂, FeF₂ und ZnF₂ zu HF und dem jeweiligen Metall bereits ab Temperaturen von 200 °C für PbF₂, 300 °C für FeF₂ und 400 °C für ZnF₂ ab. Bei MnF₂ zeigt sich dieser Vorgang erst bei 1100 °C.

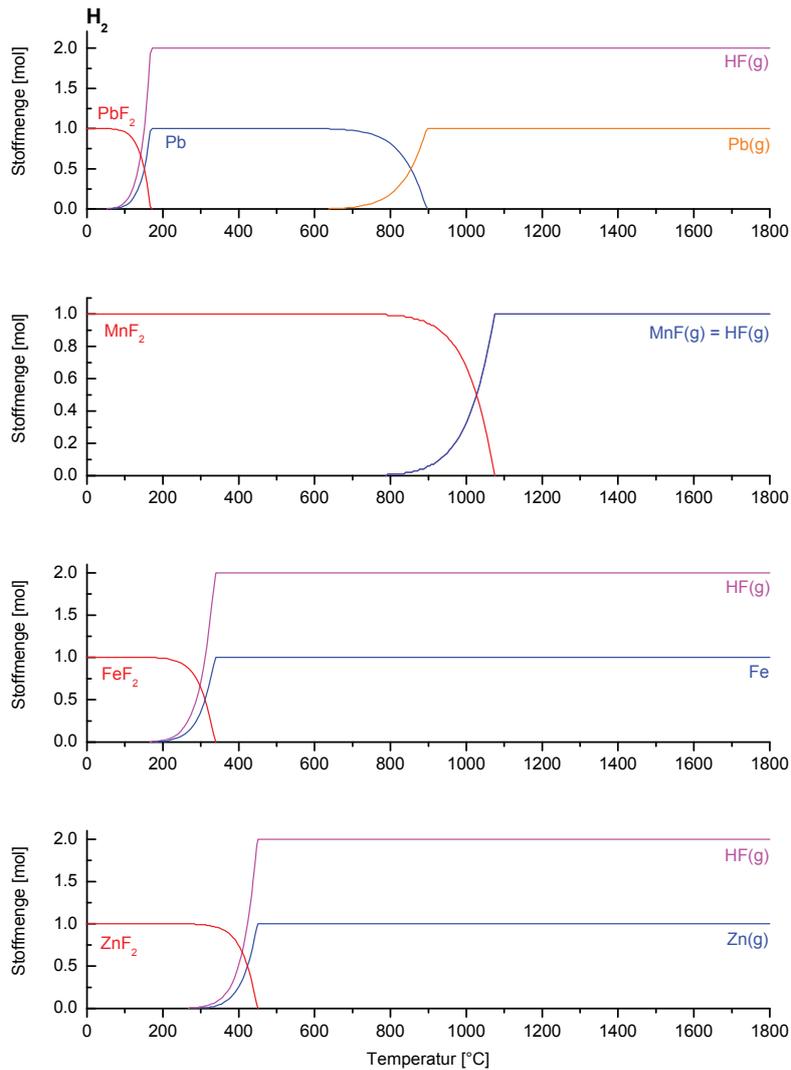


Abb. 22: Verhalten von PbF_2 , MnF_2 , FeF_2 und ZnF_2 in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoff

Ähnlich wie bei den Chloriden findet die Verflüchtigung von PbF_2 (700 °C), ZnF_2 (850 °C) und MnF_2 (1100 °C) unabhängig davon, ob eine Stickstoff- oder Luftatmosphäre vorherrscht, bei der gleichen Temperatur statt. Die Affinität von Eisen zu Fluor scheint deutlich größer zu sein als zu Chlor, da nur ein geringer Teil des Eisens bei oxidierenden Bedingungen Hämatit bildet und ein Großteil bereits bei 700 °C direkt in die Dampfphase übergeht (Abb. 23).

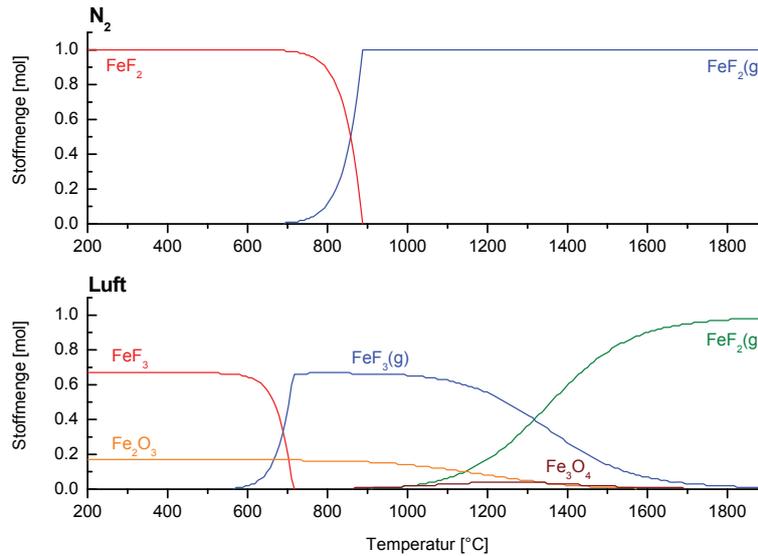


Abb. 23: Verhalten von FeF₂ in Abhängigkeit der Temperatur unter Luft und Stickstoff

NaF, KF und CaF₂

Wie bereits angeführt, erweisen sich die Alkali- und Erdalkalifluoride als sehr stabil, sodass sowohl die Fluorentfernung mit Wasserstoff als auch die normale Verflüchtigung erst bei sehr hohen Temperaturen möglich wird.

Am Beispiel CaF₂ (Abb. 24) ist ersichtlich, dass die Bildung von HF erst allmählich bei 1400 °C beginnt. Die Verdampfung von CaF₂ unter oxidierender bzw. inerter Atmosphäre ist nur bei hohen Temperaturen über 1550 °C möglich, während KF unter den genannten Bedingungen bereits bei 850 °C und NaF bei 1000 °C verflüchtigt werden kann.

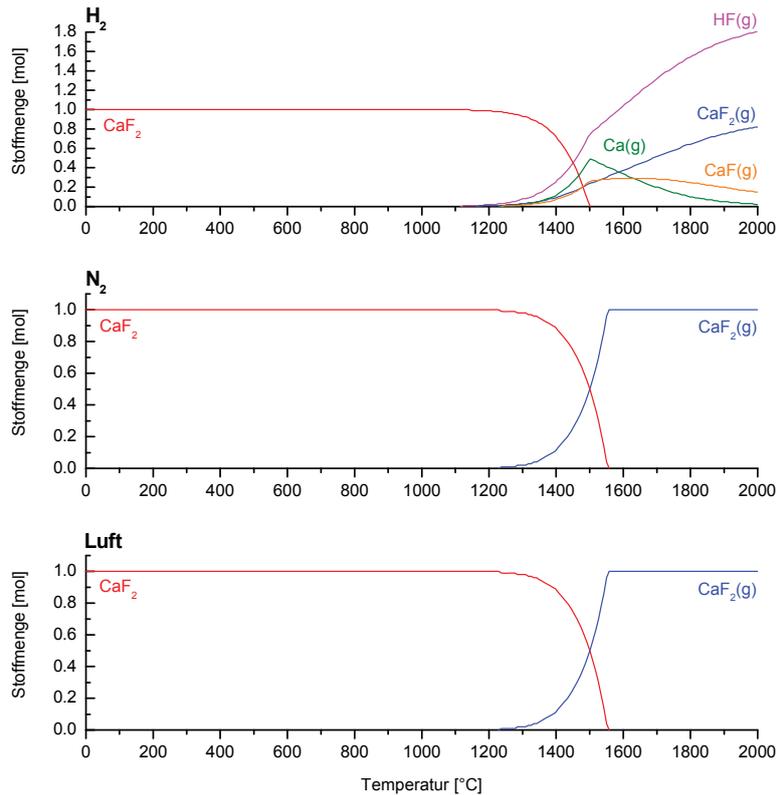


Abb. 24: Verhalten von CaF₂ in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Atmosphären

Aus den vorangegangenen Erläuterungen können zusammenfassend folgende Erkenntnisse gewonnen werden. In Luft bzw. Stickstoff können PbCl₂ und ZnCl₂ bei niedrigen Temperaturen unter 600 °C, NaCl und KCl bei Temperaturen über 900 °C, CaCl₂ hingegen erst über 1250 °C verflüchtigt werden, wobei kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Atmosphären besteht. Eine Ausnahme stellt Eisenchlorid dar, welches in inerter Atmosphäre bereits bei äußerst geringen Temperaturen von etwa 300 °C verdampft, unter Luft jedoch zu Fe₂O₃ und Chlorgas reagiert. Die Umsetzung der Chloride mit Wasserstoff zu HCl ist bei niedrigeren Temperaturen nur für PbCl₂, ZnCl₂ und FeCl₃ realisierbar.

Das Verhalten der Fluoride zeigt große Ähnlichkeit zu jenem der Chloride. Eine Ausnahme bildet lediglich Eisenfluorid, welches bei niedrigen Temperaturen unter inerten und oxidierenden Bedingungen annähernd gut wie ZnF₂ und PbF₂ verflüchtigt werden kann. Die Entfernung von Fluor mittels Wasserstoff aus Eisen-, Blei- und Zinkfluorid ist bei gleich niedrigen bzw. noch niedrigeren Temperaturen als für die entsprechenden Chloride möglich. Um einen besseren Überblick über das Verdampfungs- bzw. Umsetzungsverhalten der einzelnen Halogenverbindungen in den verschiedenen Atmosphären zu erhalten sind abschließend in Tab. 8 die Verdampfungstemperaturen aller Verbindungen zusammengefasst.

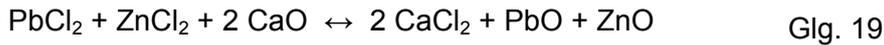
| Temp. [°C] | Luft | Stickstoff | Wasserstoff |
|------------|---------------------------------------|---|---|
| 100 | | | |
| 200 | | | PbF ₂ |
| 300 | | FeCl ₃ | FeF ₂ |
| 400 | ZnCl ₂ | ZnCl ₂ | PbCl ₂ , FeCl ₃ |
| 500 | | | ZnF ₂ |
| 600 | PbCl ₂ | PbCl ₂ | |
| 700 | PbF ₂ , FeF ₂ | PbF ₂ | |
| 800 | | | ZnCl ₂ |
| 900 | KCl, NaCl, ZnF ₂ , KF | KCl, NaCl, FeF ₂ , ZnF ₂ , KF | |
| 1000 | NaF | NaF | |
| 1100 | MnF ₂ | MnF ₂ | MnF ₂ |
| 1200 | | | |
| 1300 | FeCl ₃ , CaCl ₂ | CaCl ₂ | NaF |
| 1400 | | | |
| ≥ 1500 | CaF ₂ | CaF ₂ | NaCl, KCl, CaCl ₂ , KF, CaF ₂ |

Tab. 8: Verdampfungstemperaturen der einzelnen Halogenverbindungen in oxidierender und inerte Atmosphäre sowie Umsetzungstemperaturen unter Wasserstoffatmosphäre

5.4 Einfluss der Wechselwirkungen zwischen PbCl₂, ZnCl₂ und CaO auf die Chlorverflüchtigung

Aus den Berechnungen in Kapitel 5.2 und 5.3 geht hervor, dass PbCl₂ und ZnCl₂ bei Temperaturen über 1000 °C in oxidierender oder neutraler Atmosphäre problemlos zu verflüchtigen sind. Da im Elektrolichtbogenofenstaub große Mengen Chlor in Form dieser beiden Verbindungen vorliegen, war zu erwarten, dass eine thermische Behandlung im Temperaturbereich zwischen 850 und 1150 °C zu einer signifikanten Reduktion der Halogengehalte, insbesondere aber der Chlorgehalte, im Staub führt. Auf diesen Überlegungen fußend wurde die Versuchsserie in der stehenden Retorte (Kapitel 6.1) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente waren jedoch ernüchternd, da die erreichte Verringerung der Halogengehalte weit hinter den erwarteten Werten zurück blieb – teilweise kam es infolge des Gewichtsverlustes sogar zu einer Aufkonzentrierung. Ebenso konnte keine signifikante Reduktion des Bleigehaltes im Staub beobachtet werden. Aus den genannten Resultaten wurde gefolgert, dass entweder die Annahme, dass ein Großteil des Chlors an Zink und Blei gebunden ist, falsch ist, oder aber dass es zu Wechselwirkungen zwischen den Verbindungen im Staub während der thermischen Behandlung kommt. Wie die folgende Berechnung zeigt und die Ergebnisse aus den Versuchen in der stehenden Retorte (Kapitel 6.1) sowie im TBRC (Kapitel 6.2) beweisen, sind Wechselwirkungen zwischen PbCl₂ und ZnCl₂ mit CaO während des Aufheizprozesses für die schlechten Ergebnisse bei den Versuchen in der stehenden Retorte verantwortlich.

Abb. 25 ist das Ergebnis der Reaktion zwischen 1 Mol PbCl_2 , 1 Mol ZnCl_2 und 2 Mol CaO bei verschiedenen Temperaturen in einer Gasatmosphäre von 100 Mol Stickstoff, wobei jedoch zwischen Stickstoff und Luft als Atmosphäre keine Unterschiede auftreten. Entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht setzen sich nach Glg. 19 sowohl ZnCl_2 als auch PbCl_2 im Temperaturbereich von 0 – 530 °C mit CaO vollständig zu CaCl_2 und ZnO bzw. PbO um.



Mit weiter steigender Temperatur verliert CaCl_2 jedoch an Stabilität und der Effekt dreht sich um, sodass bei Temperaturen über 1050 °C wieder ZnCl_2 und PbCl_2 sowie CaO vollständig stabil sind. Die Rückreaktion erfolgt in 2 Schritten, zunächst reagiert bei Temperaturen von 530 – 725 °C CaCl_2 mit PbO gemäß Glg. 20 zu CaO und PbCl_2 . Zwischen 725 und 1050 °C reagiert dann ZnO mit dem restlichen CaCl_2 nach Glg. 21 zu ZnCl_2 weiter.

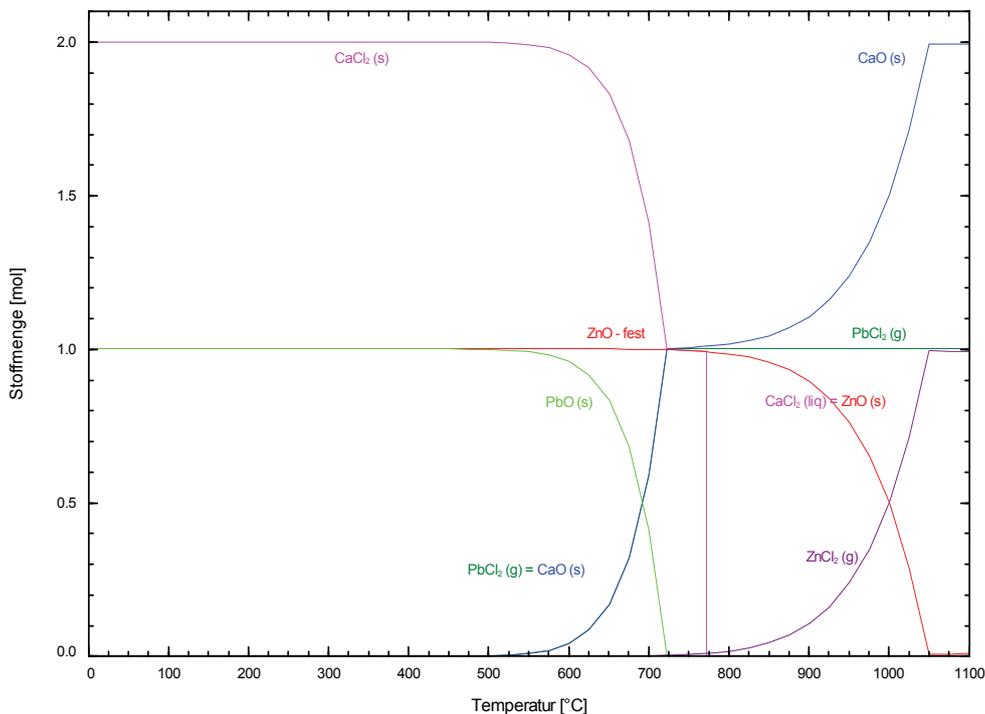
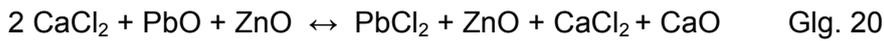


Abb. 25: Ergebnis der Reaktion zwischen 1 Mol PbCl_2 , 1 Mol ZnCl_2 und 2 Mol CaO im Temperaturbereich zwischen 0 und 1100 °C

Laufen die Reaktionen in der Praxis so wie in Abb. 25 gezeigt ab, sollten die Versuche in der stehenden Retorte zumindest bei Temperaturen größer 1050 °C die gewünschten Ergebnisse liefern und es wäre wiederum keine Erklärung für die schlechten Verflüchtigungsraten gefunden. Werden jedoch kinetische Überlegungen eingeführt und zusätzlich die Verdampfungstemperaturen von PbCl_2 und ZnCl_2 berücksichtigt, findet sich eine Erklärung für die Versuchsergebnisse.

Aus kinetischen Gründen ist grundsätzlich davon auszugehen, dass die Reaktion nach Glg. 19 nicht stattfinden wird, da es sich um eine Reaktion zwischen Feststoffen handelt, die unter den gegebenen Bedingungen sicherlich stark gehemmt ist. Ein Blick auf das in Abb. 26 bzw. Abb. 27 dargestellte Verdampfungsverhalten von PbCl_2 und ZnCl_2 in 100 Mol Gas zeigt allerdings, dass die Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 400 und 635 °C bzw. 300 und 490 °C flüchtig werden. Damit ändert sich der Reaktionsmechanismus von einer Feststoff-Feststoff-Reaktion zu einer Feststoff-Gas-Reaktion, die sehr wahrscheinlich keiner kinetische Hemmung mehr unterliegt. Es kann daher gefolgert werden, dass mit dem Einsetzen der Verdampfung von Blei- und Zinkchlorid beim Aufheizen der Retorte die Reaktion gemäß Glg. 19 abläuft und sich schwer flüchtiges, festes CaCl_2 bildet. Die in Glg. 20 und Glg. 21 beschriebene Rückreaktion von CaCl_2 zu PbCl_2 und ZnCl_2 ist wieder eine Feststoff-Feststoff-Reaktion von der anzunehmen ist, dass sie aufgrund der kinetischen Hemmung nicht abläuft. Das nunmehr in Form von CaCl_2 gebundene Chlor kann aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von CaCl_2 im Temperaturbereich von 850 – 1150 °C nicht verflüchtigt werden und verbleibt daher im Staub. Über diesen Reaktionsmechanismus lassen sich letztlich auch die schlechten Verflüchtigungsergebnisse in der stehenden Retorte schlüssig erklären.

Um eine effektive Halogenentfernung über eine Blei- und Zinkchloridverflüchtigung dennoch durchführen zu können, ist eine Heißchargierung des Staubes oberhalb einer Temperatur von 1050 °C (Abb. 25) notwendig. Da PbCl_2 bereits bei 955 °C und ZnCl_2 bei 730 °C einen Dampfdruck von 1 atm haben, reichen allerdings sehr wahrscheinlich bereits Temperaturen zwischen 900 und 950 °C aus, um den geschilderten Effekt zu vermeiden. Bleichlorid ist bei diesen Temperaturen ohnehin schon stabil und Zinkchlorid wird durch die sofort einsetzende Verdampfung kaum Zeit für eine Reaktion mit CaO haben, sodass im schlimmsten Fall vielleicht geringe Anteile zu CaCl_2 reagieren, während aber der Großteil des ZnCl_2 ohne zu reagieren abdampft und über das Abgas ausgeschleust wird.

Um die aufgestellte Theorie zu untermauern, wurde die in Kapitel 6.2 beschriebene Versuchsreihe im rotierenden Konverter durchgeführt. Die bei diesen Versuchen erreichten, ausgezeichneten Blei- und Chlorverflüchtigungsraten bestätigen eindrucksvoll die Richtigkeit der geschilderten Theorie und der daraus abgeleiteten Notwendigkeit zur Heißchargierung.

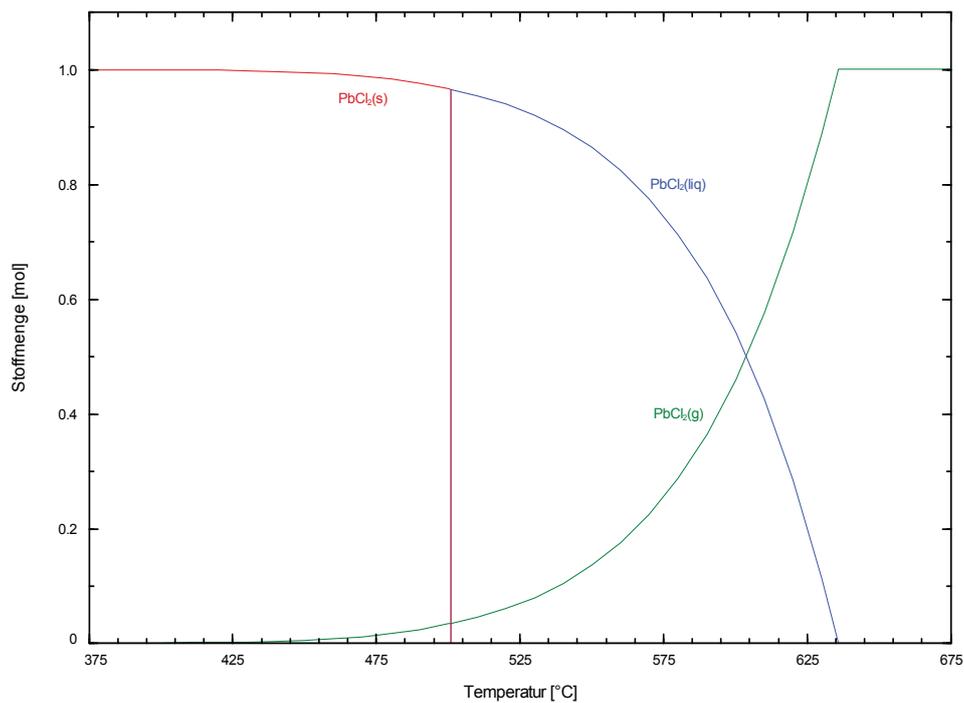


Abb. 26: Verdampfungsverhalten von PbCl_2

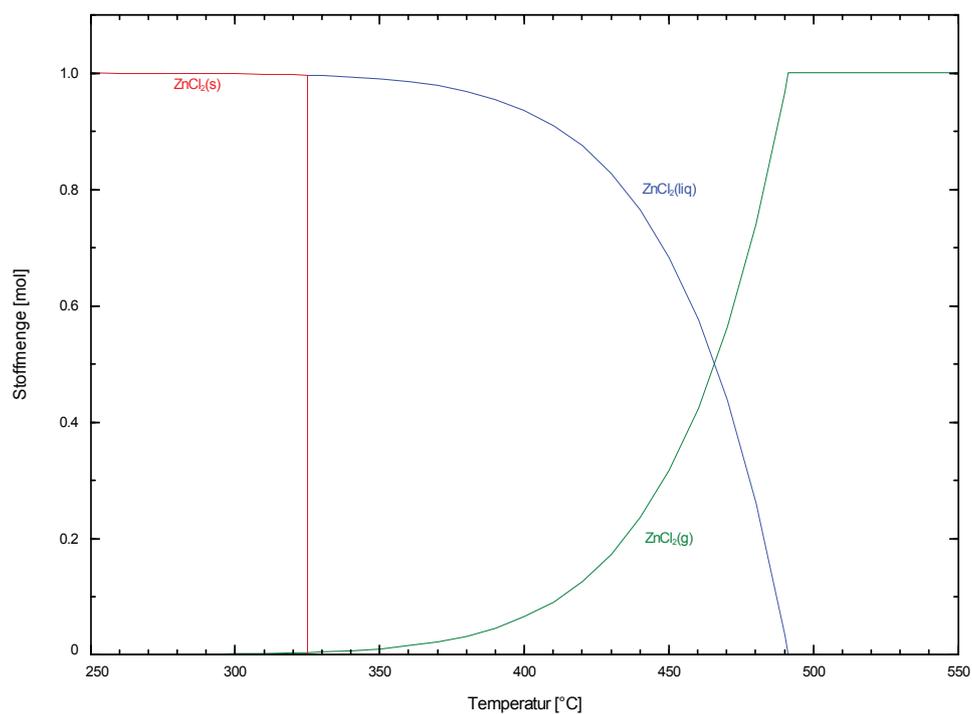


Abb. 27: Verdampfungsverhalten von ZnCl_2

6. Experimentelle Untersuchungen

Die Durchführung der Versuche zur Halogen- und Bleientfernung erfolgte auf Basis der Erkenntnisse aus den thermodynamischen Berechnungen in Kapitel 5. Ziel der Versuche war bei geringen Zinkverlusten eine möglichst vollständige Fluor-, Chlor- und Bleiabtrennung zu erzielen. Als Aggregate kamen hierzu eine stehende Retorte sowie ein rotierender Konverter zum Einsatz. Bei dem verwendeten Staub handelte es sich um einen hochzinkhaltigen Lichtbogenofenstaub aus einem Stahlwerk, das vornehmlich Baustahl erzeugt. Die Wahl fiel deshalb auf diese Staubgruppe, da hier das größte Aufarbeitungspotenzial hinsichtlich Zink besteht und diese Staubkategorie zugleich die höchsten Halogengehalte aufweist.

6.1 Halogenverflüchtigung in der stehenden Retorte

Die Suche nach einem geeigneten Aggregat zur Durchführung der ersten Halogenverflüchtigungsversuche gestaltete sich aufgrund unterschiedlicher Anforderungen und mangels Erfahrung auf diesem Gebiet als durchaus schwierig. Von besonderer Bedeutung war, dass die Prozessbedingungen im Aggregat, speziell die Temperatur, relativ genau und vor allem über einen längeren Zeitraum von bis zu zwei Stunden stabil eingestellt werden konnten. Weiters war ein Kompromiss zwischen möglichst großer Reaktionsoberfläche bei gleichzeitig geringem Staubaustrag zu finden. Die Verwendung einer Wirbelschicht schied, trotz prinzipiell optimaler Reaktionsbedingungen, aufgrund der Gefahr des Vorhandenseins niedrigschmelzender Phasen und wegen des hohen Staubaustrags aus. Die Verwendung eines mit Staub oder Pellets beschickten Drehrohrs wäre prinzipiell möglich gewesen, jedoch gestaltet sich beim Drehrohr die Einstellung stabiler Prozessbedingungen, speziell der Verweilzeit, schwierig, weshalb auch dieses Aggregat nicht in Betracht kam. Die Wahl fiel schließlich auf eine stehende Retorte die, um eine ausreichende Durchgasbarkeit der Schüttung zu gewährleisten, mit Pellets beschickt wurde. Der einfache Aufbau und die damit verbundenen niedrigen Kosten für die Versuchseinrichtung, sowie die gute Regel- und Steuerbarkeit der Prozessbedingungen im Aggregat, bildeten schlussendlich die entscheidenden Faktoren für die Auswahl dieses Aggregats.

6.1.1 Versuchsaufbau

Abb. 28 zeigt die für die Versuche verwendete stehende Retorte samt nachgeschalteter Kondensationseinheit. Die Beheizung der Retorte erfolgte von außen durch einen widerstandsbeheizten Halbschalenofen. Die Temperatur im Aggregat wurde mit Hilfe dreier

im Kondensator, in der Retorte und im Halbschalenofen angebrachter Thermoelemente geregelt bzw. kontrolliert. Als Probenträger diente ein, auf einem Gasverteiler platzierter, 300 mm hoher Lochkorb mit einem Durchmesser von 250 mm. Neben seiner Funktion das Gas auch auf die Randbereiche der Retorte gleichmäßig zu verteilen und so die Ausbildung einer Zentrumsströmung zu vermeiden, half der Gasverteiler auch bei der Gasvorwärmung. Erst die relativ lange Vorwärmstrecke innerhalb der Retorte stellte sicher, dass das Gas im Bereich des Korbes auf Prozesstemperatur war.

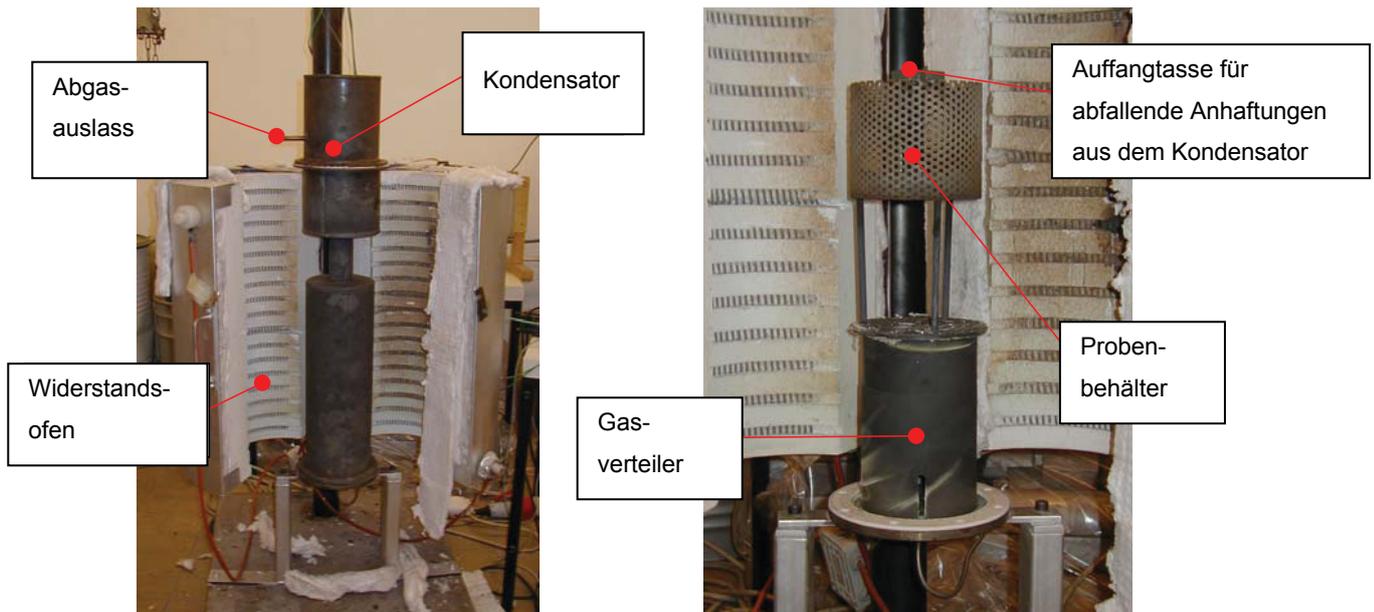


Abb. 28: Aufbau der Versuchsanlage

6.1.2 Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente hochzinkhaltiger Staub mit der in Tab. 9 angeführten Zusammensetzung. Werden die angegebenen Element- bzw. Verbindungsgehalte aufaddiert, so errechnet sich ein Summenwert von 81,33 %. Bei dem auf 100 % fehlenden Rest handelt es sich zum größten Teil um an Zink und Eisen gebundenen Sauerstoff, sowie um im Staub vorhandene Feuchtigkeit.

| | | | | | | | |
|--------------------|------------------------|------------|------------|------------|------------------------------------|-----------|--------------|
| Element/Verbindung | Zn | Fe | Pb | Cl | F | Na | K |
| Gew. % | 35,00 | 19,10 | 6,10 | 4,30 | 0,28 | 1,63 | 1,40 |
| Element/Verbindung | SiO₂ | CaO | MgO | MnO | Al₂O₃ | Cr | Summe |
| Gew. % | 4,49 | 4,82 | 1,36 | 1,06 | 1,55 | 0,24 | 81,33 |

Tab. 9: Zusammensetzung des für die Verflüchtigungsversuche verwendeten ELBO-Staubs

Um die Chargierbarkeit zu erleichtern, vor allem aber um einen vermehrten Staubaustrag zu vermeiden, wurde der Staub vor der thermischen Behandlung unter Zusatz von Wasser, jedoch ohne Zugabe weiterer Bindemittel, pelletiert. Im Anschluss erfolgte eine mehrtägige Trocknung der Pellets an Luft.

Die insgesamt 9 durchgeführten Verflüchtigungsversuche hatten zum Ziel, den Einfluss der Temperatur, der Verweilzeit und der Atmosphäre auf die Halogenentfernung zu untersuchen. Die Temperatur wurde hierzu in einem Bereich zwischen 850 und 1150 °C variiert, wobei die Haltezeit auf Maximaltemperatur zwischen 30 und 120 Minuten variierte. Obwohl die vorangegangenen thermodynamischen Berechnungen keine wesentlichen Unterschiede zwischen einer Versuchsdurchführung in oxidierender bzw. neutraler Atmosphäre vorhersagten, wurden dennoch nicht alle Versuche unter Stickstoff gefahren, sondern zu Kontrollzwecken 2 der 9 Versuche unter Luft durchgeführt. Der bevorzugte Einsatz von Stickstoff resultierte aus der Überlegung, die Retorte, speziell aber den Lochkorb, der aus weniger zunderbeständigem Stahl gefertigt war, vor einer verstärkten Verzunderung während der Versuche zu bewahren. Eine genaue Aufstellung der jeweiligen Versuchsbedingungen zeigt Tab. 10.

| | Temperatur | Haltezeit | Atmosphäre |
|------------------|------------|-----------|------------|
| | [°C] | [min] | |
| Versuch 1 | 900 | 30 | Luft |
| Versuch 2 | 920 | 30 | Stickstoff |
| Versuch 3 | 950 | 120 | Stickstoff |
| Versuch 4 | 1010 | 120 | Stickstoff |
| Versuch 5 | 1060 | 60 | Stickstoff |
| Versuch 6 | 850 | 60 | Stickstoff |
| Versuch 7 | 910 | 75 | Stickstoff |
| Versuch 8 | 950 | 75 | Stickstoff |
| Versuch 9 | 1160 | 120 | Luft |

Tab. 10: Versuchsbedingungen bei den Verflüchtigungsversuchen in der stehenden Retorte

Für die Versuchsdurchführung wurde die Retorte jeweils mit einer Pelletmenge von ca. 2600 g beschickt, anschließend verschlossen und dann möglichst rasch auf Versuchstemperatur erhitzt. Der Aufheizvorgang dauerte je nach Zieltemperatur zwischen 50 Minuten bei einer Temperatur von 850 °C und 90 Minuten bei der maximalen Temperatur von 1160 °C. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur folgte ein isothermes Halten für die in Tab. 10 angegebene Zeitdauer, anschließend wurde der Ofen abgeschaltet und die Retorte wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Während der gesamten Versuchsdauer erfolgte eine Spülung der Retorte mit einem konstanten Gasfluss von 1000 Litern pro Stunde.

6.1.3 Versuchsauswertung

Die Ergebnisse der Verflüchtigungsversuche sind zusammenfassend in Tab. 11 dargestellt. Die Tabelle zeigt neben der Ausgangsanalyse die analysierten Fluor-, Chlor-, Blei- und Zinkwerte der jeweiligen Proben sowie den bei den Versuchen gemessenen Gewichtsverlust.

| | Chlor | Fluor | Blei | Zink | Gewichtsverlust |
|------------------------|--------------|--------------|-------------|-------------|------------------------|
| | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| Ausgangsanalyse | 4,30 | 0,280 | 6,10 | 35,00 | |
| Versuch 1 | 4,51 | 0,152 | 5,56 | 40,99 | 15,2 |
| Versuch 2 | 4,51 | 0,152 | 4,97 | 42,46 | 13,6 |
| Versuch 3 | 3,41 | 0,104 | 4,76 | 42,66 | 16,6 |
| Versuch 4 | 3,95 | 0,265 | 4,92 | 36,40 | 17,2 |
| Versuch 5 | 3,50 | 0,220 | 5,45 | 40,39 | 18,0 |
| Versuch 6 | 4,93 | 0,179 | 4,99 | 36,42 | 12,8 |
| Versuch 7 | 5,19 | 0,215 | 5,60 | 40,56 | 15,8 |
| Versuch 8 | 4,70 | 0,181 | 4,65 | 40,86 | 13,5 |
| Versuch 9 | 2,50 | 0,250 | 3,33 | 42,10 | 16,8 |

Tab. 11: Ergebnisse der Verflüchtigungsversuche in der stehenden Retorte

Der Gewichtsverlust lag im Bereich zwischen 12,8 und 18 % – diese Werte bedürfen allerdings einer kritischen Betrachtung, da es bei den Versuchen immer wieder zu kleineren Feststoffverlusten kam. Diese waren beispielsweise auf das Platzen von Pellets infolge der thermischen Beanspruchung zurückzuführen oder entstanden durch Verluste bei der Manipulation der Pellets wie dem Befüllen oder Entleeren des Korbes. Dennoch ist, wie Abb. 29 zeigt, ein, wenn auch nicht stetiger, Trend zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Gewichtsverlust zunimmt.

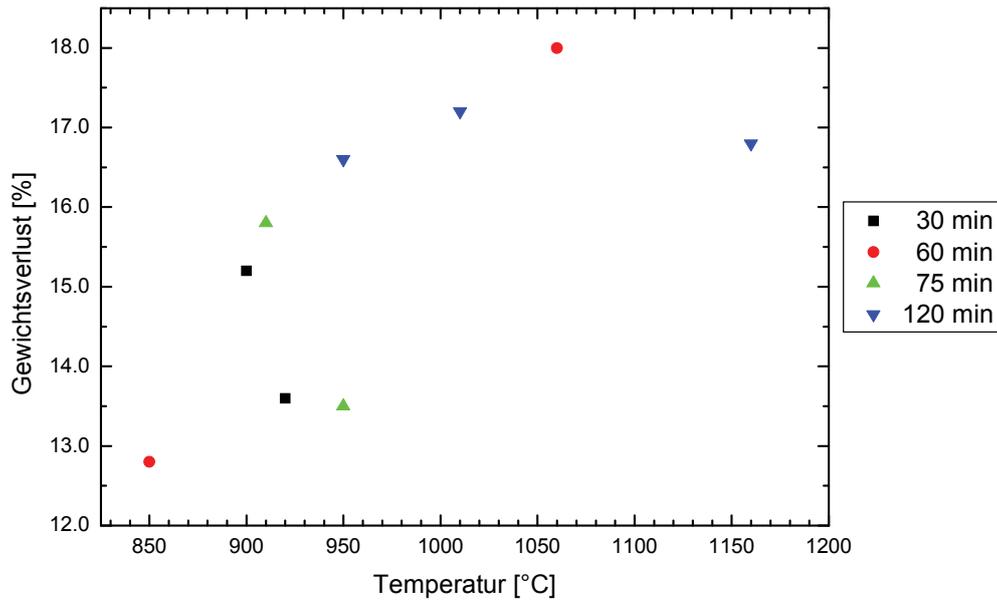


Abb. 29: Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Verweilzeiten

Leider spiegelt sich dieser Trend nicht in den Verflüchtigungsraten der Elemente Blei, Fluor und Chlor wider, wie ein Vergleich von Tab. 10, wo die Versuchsbedingungen angeführt sind, mit Tab. 11, die die Versuchsergebnisse darstellt, zeigt. Die erreichten Verflüchtigungsraten dieser drei Elemente waren in allen Versuchen mehr als bescheiden und lagen deutlich unter den erwarteten Werten. Im besten Versuch konnten der Blei- und der Chlorgehalt des Staubes lediglich um 45 bzw. 42 % reduziert werden. Diese Ergebnisse wurden in Versuch 9 erzielt, jenem Versuch mit der höchsten Temperatur und der längsten Verweilzeit. In allen anderen Versuchen wurden noch erheblich schlechtere Verflüchtigungsraten gemessen, die für Blei zwischen 8 und 24 % lagen und für Chlor zwischen einer Aufkonzentrierung um 21 % und einer Abnahme von 20 % schwankten. Die Fluorverflüchtigungsraten waren ebenfalls dürftig und lagen mit einer einzigen Ausnahme (Versuch 3: 63 %) im Bereich zwischen 5 und 46 %. Weiter ernüchternd war die Tatsache, dass keinerlei Korrelation der Verflüchtigungsraten mit der Verweilzeit oder der Temperatur nachgewiesen werden konnte.

Als eine Erklärungsoption für die schlechten und in dieser Form nicht erwarteten Ergebnisse erschienen mögliche Wechselwirkungen zwischen den Halogenen und anderen Staubkomponenten. Im Zuge zahlreicher Überlegungen und thermodynamischer Berechnungen zu eventuellen Wechselwirkungen konnte der in Kapitel 5.4 beschriebene Effekt der CaCl_2 -Bildung während der Aufheizphase als Erklärung für die schlechten Verflüchtigungsergebnisse identifiziert werden. Als Lösung zum geschilderten Problem wurde ein Heißchargierung vorgeschlagen, die ihre Realisierung mit den im Anschluss beschriebenen Versuchen im rotierenden Konverter fand.

6.2 Halogenverflüchtigung im rotierenden Konverter

Der rotierende Konverter (TBRC – top blown rotary converter) wurde als Aggregat für die Halogenverflüchtigung ausgewählt, da er die geforderte Heißchargierung der Pellets erlaubt. Des Weiteren bietet der TBRC, dadurch dass er kippbar ist, die Möglichkeit, die Pellets nach der Halogenverflüchtigung noch im heißen Zustand direkt zur Reduktionsstufe weiterzuführen, sodass nur ein geringer Energieverlust entsteht. Diese Tatsache ist insbesondere deshalb von Bedeutung, da der untersuchte Verfahrensschritt als Vorstufe zur Reduktion bzw. Zinkrückgewinnung gedacht ist und sich daher in ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren eingliedern lassen sollte.

6.2.1 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden mit dem in Abb. 30 dargestellten TBRC der ARP GmbH in Leoben-Donawitz durchgeführt. Das Konvertergefäß ist in der Längsachse sowohl nach vorne als auch nach hinten kippbar und kann mit variabler Drehzahl betrieben werden. Die Beheizung des Aggregats erfolgt durch einen, vor die Konvertermündung schwenkbaren, Erdgas-Sauerstoffbrenner, der einen Betrieb mit variablem Sauerstoffüber- bzw. -unterschuss (λ) erlaubt. Aus dem Konverter austretende Abgase erfasst eine über der Konvertermündung angebrachte Abzugshaube.



Abb. 30: TBRC (Anlage ARP GmbH, Leoben-Donawitz)

6.2.2 Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente hochzinkhaltiger Staub mit der in Tab. 9 angeführten Zusammensetzung. Um die Chargierbarkeit zu erleichtern, vor allem aber um einen vermehrten Staubaustrag zu vermeiden, wurde der Staub vor der thermischen Behandlung unter Zusatz von Wasser, jedoch ohne Zugabe weiterer Bindemittel pelletiert. Anschließend erfolgte eine Unterteilung der hergestellten Pellets in zwei Größenklassen, mit Durchmessern von 6,3 bis 8 mm und von 8 bis 10 mm. Um den in Kapitel 5.4 beschriebenen Effekt der Kalziumchloridbildung zu unterdrücken, ist eine Heißchargierung der Pellets notwendig. Da das Material hierbei binnen kürzester Zeit von Raumtemperatur auf ca. 900 – 950 °C erhitzt wird, treten hohe thermische Spannungen auf, die, wie erste Tastversuche zeigten, zu einem Bersten der Pellets führen können. Durch eine vorangehende Trocknung war diesem Problem zwar sehr gut zu begegnen, jedoch standen nicht ausreichend Zeit und Trocknungskapazitäten zur Verfügung, um eine ausreichende und optimale Durchtrocknung der Pellets zu erzielen.

Zum Chargieren wurde das leicht nach oben geneigte Konvertergefäß zunächst auf eine Temperatur zwischen 900 und 950 °C vorgeheizt und dann mit einer Menge von ca. 17 kg Pellets beschickt. Etwa 10 Minuten nach dem Chargieren erreichte der nunmehr waagrecht gestellte Konverter die gewünschte Prozesstemperatur von 1050 – 1100 °C. Der Betrieb des Brenners mit Sauerstoffüberschuss bei $\lambda = 1,5$ gewährleistete eine oxidierende Atmosphäre im Konverter. Diese oxidierenden Bedingungen sollten Zinkverlusten vorbeugen, wie sie beispielsweise bei einer Behandlung in reduzierender Atmosphäre zu beobachten sind. Die mit ca. 2 U/min relativ langsam eingestellte Rotationsgeschwindigkeit des TBRC stellte einen Kompromiss dar zwischen der Vermeidung eines verstärkten Abriebs der Pellets einerseits und der Gewährleistung eines entsprechenden Stoffaustausches, sowie einer guten Durchmischung der Schüttung andererseits.

Unmittelbar nach dem Chargieren kam es in Folge der plötzlichen Halogenverflüchtigung zu einer sehr starken Rauchentwicklung im Konverter (siehe Abb. 31). Diese klang langsam ab, bis nach einer Prozesszeit von 135 Minuten kaum mehr Rauch zu erkennen war und die Versuche damit abgebrochen werden konnten. Wie in Abb. 32 dargestellt, wurde der TBRC durch Kippen des Konvertergefäßes entleert, sodass die Pellets an Luft abkühlten. Während des Versuchs erfolgte jeweils zu drei Zeitpunkten nach 60, 105 und 135 Minuten eine Probenahme.



Abb. 31: Rauchentwicklung am Beginn der Ausdampfphase



Abb. 32: Entleerung des TBRC

6.2.3 Versuchsauswertung

Der Verlauf der Fluor-, Chlor- und Bleientfernung während der thermischen Behandlung im TBRC ist in Abb. 33 dargestellt. Wie zu erkennen ist, beträgt das Fluor- und Chlorausbringen bereits nach einer Behandlungsdauer von 105 Minuten mehr als 90 %. Bei längerer Behandlungsdauer steigt das Ausbringen zwar noch weiter leicht an, ändert sich jedoch nur mehr geringfügig. Das Bleiausbringen nimmt mit zunehmender Behandlungsdauer hingegen noch deutlich zu. Mehrere Analysen mit unterschiedlichen Proben zeigen ähnliche Ergebnisse, sodass ein Analysenfehler weitgehend auszuschließen ist. Vielmehr liegt die Vermutung nahe, dass höhere Temperaturen zu Prozessende eine Verflüchtigung von oxidisch gebundenem oder metallischem Blei begünstigt haben. Der entsprechende Dampfdruck von Blei beträgt bei 1050 °C 357 Pa und bei 1100 °C 651 Pa, demgegenüber hat Bleioxid einen etwas höheren Dampfdruck, der bei 1050 und 1100 °C bei 511 bzw. 1059 Pa liegt. Diese Dampfdruckwerte lassen unter Berücksichtigung der langen Behandlungsdauer und der Tatsache, dass die Atmosphäre im Konverter durch die Verbrennungsabgase ständig erneuert wird, die aufgestellte Vermutung als durchaus realistisch erscheinen.

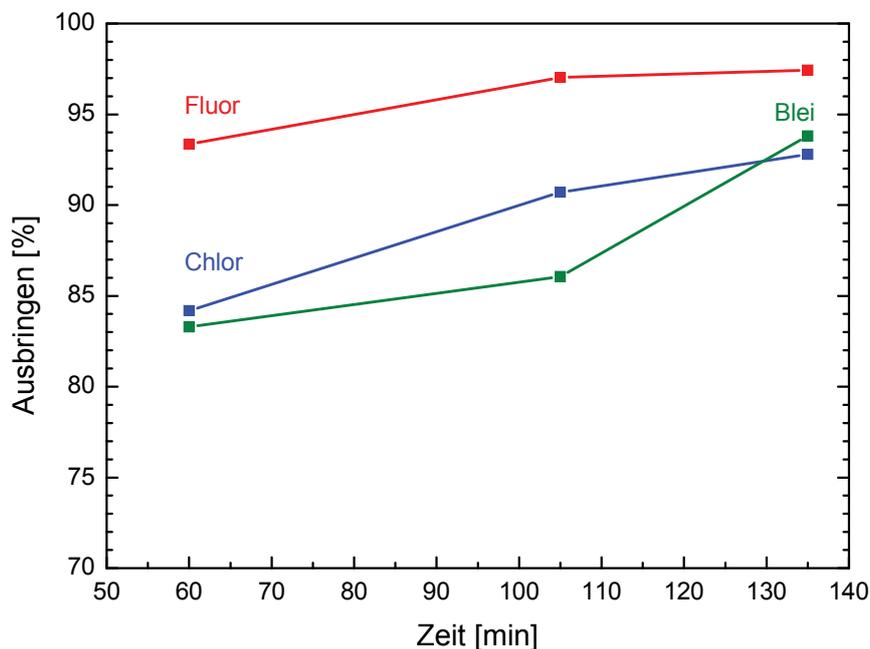


Abb. 33: Fluor-, Chlor- und Bleientfernung in Abhängigkeit der Behandlungsdauer

Der hohe Grad der Bleientfernung, der sehr gut mit der Chlorverflüchtigung korreliert, lässt den Schluss zu, dass ein Großteil des Chlors im Staub gebunden an Blei in Form von Bleichlorid (PbCl_2) vorliegt. Das hohe Fluorausbringen überrascht ein wenig, bestätigt damit

jedoch die in Kapitel 4.1 beschriebene Annahme, dass sehr viel Fluor in Form von Zink- und Bleifluorid vorliegt. Wäre, wie vielfach in der Literatur beschrieben, CaF_2 die dominierende Fluorphase, wäre eine so vollständige Fluorabtrennung sicherlich nicht zu realisieren gewesen.

Das Ausmaß des Zinkverlustes ist schwierig zu beurteilen, ist aber auf jeden Fall als gering einzustufen, weil sich das Zink im Staub von einem Ausgangsgehalt von 35 % (+/- 1 %) auf 40,6 % (+/- 3,2 %) in den behandelten Pellets aufkonzentrierte. Da sowohl die Analysenspannen sehr groß sind, aber auch der Gewichtsverlust bei der thermischen Behandlung nur sehr vage angegeben werden kann, ist eine seriöse Berechnung des Zinkverlustes nicht möglich. Auf alle Fälle ist aber von einem absoluten Zinkverlust von kleiner 10 % auszugehen. Dieser Verlust resultiert in erster Linie aus der Verdampfung von Zinkchlorid, ist aber sicherlich auch zu einem geringen Teil auf den mechanischen Übertrag von Staubkomponenten in das Abgas zurückzuführen.

Ein signifikanter Einfluss der Pelletgröße auf die Fluor-, Chlor- und Bleientfernung konnte in den durchgeführten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Abb. 34 zeigt eine Gegenüberstellung der Fluor-, Chlor- und Bleientfernungsraten in zwei Versuchen mit unterschiedlicher Pelletgröße.

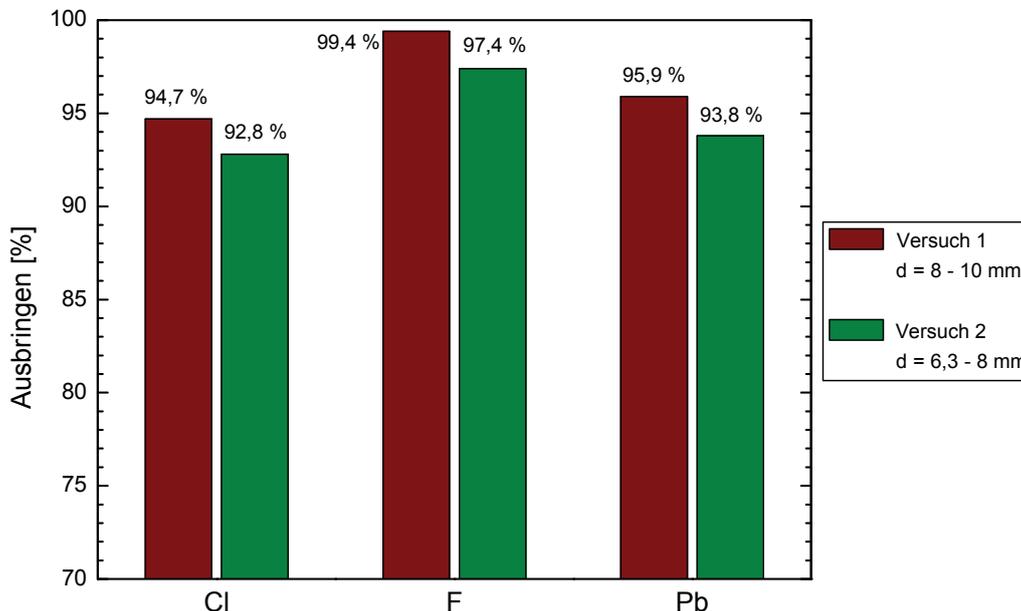


Abb. 34: Fluor-, Chlor- und Bleientfernung in Abhängigkeit der Pelletgröße

Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse zeigt, dass im Experiment mit den größeren Pellets, trotz weitgehend gleicher Versuchsbedingungen, sogar geringfügig bessere Verflüchtigungsraten erzielt wurden als bei den kleineren Pellets. Die Erklärung hierfür ist sehr wahrscheinlich, wie Tab. 12 zeigt, im wesentlich höheren Bruchanteil bei Versuch 1 zu suchen. Da die Pellets bei dieser Untersuchung nicht ausreichend getrocknet werden konnten, zersprangen viele Pellets bereits beim Chargieren. Die daraus resultierende Oberflächenvergrößerung dürfte die Verflüchtigungsraten positiv beeinflusst haben.

| | Versuch 1 | Versuch 2 |
|------------------|----------------------|----------------------|
| Pelletgröße | 8 – 10 mm | 6,3 – 8 mm |
| Dauer | 135 min | 135 min |
| Temperatur | 1060 °C (Mittelwert) | 1070 °C (Mittelwert) |
| Luftzahl | $\lambda = 1,5$ | $\lambda = 1,5$ |
| Bruch (< 3,5 mm) | 35 % | 19 % |

Tab. 12: Vergleich der Versuchsbedingungen zweier Verflüchtigungsversuche mit unterschiedlicher Pelletgröße

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Halogen- und Bleiverflüchtigung

Die Versuche zur selektiven Halogen- und Bleiverflüchtigung in der stehenden Retorte und im rotierenden Konverter brachten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Während in der stehenden Retorte die Verflüchtigungsraten weit hinter den Erwartungen zurück blieben, konnten die Versuche im rotierenden Konverter durch ausgezeichnete Ergebnisse überzeugen. Thermodynamische Berechnungen zeigten, dass Wechselwirkungen zwischen den Staubkomponenten und den Halogenverbindungen während des Aufheizprozesses die Ursache für die schlechte Blei-, Chlor- und Fluorverflüchtigung in der stehenden Retorte waren. Hieraus resultierte die sehr wesentliche Erkenntnis, dass für eine Halogen- bzw. Bleiabtrennung vor dem Reduktionsschritt ein sehr schnelles Aufheizen des Staubes auf eine Temperatur von über 950 °C notwendig ist, um die angesprochenen Wechselwirkungen zu unterdrücken. Die verfahrenstechnische Realisierung dieser Forderung erfolgte durch die in den TBRC-Versuchen durchgeführte Heißchargierung des Staubes. Die im Zuge dieser Versuche erzielten, sehr guten Verflüchtigungsergebnisse untermauerten die Richtigkeit der vorangegangenen, theoretischen Überlegungen.

Eine weitere wesentliche Erkenntnis ist, dass die Chlor- und die Bleiverflüchtigung sehr eng miteinander korrelieren. Hieraus kann gefolgert werden, dass sehr viel Chlor im Staub an Blei gebunden vorliegt. Höchst interessant ist ferner das sehr hohe Fluorausbringen, deutet

dies doch darauf hin, dass entgegen der weit verbreiteten Meinung Fluor nicht hauptsächlich in Form von CaF_2 im Staub vorliegt, sondern eher in Form der flüchtigen Verbindungen PbF_2 und ZnF_2 .

7. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Stahlherstellung über den Elektrolichtbogenofen fallen etwa 8 – 20 kg Staub pro Tonne erzeugtem Rohstahl an. Unabhängig ob dieser Staub deponiert oder einer Aufarbeitung zugeführt wird, entstehen den Stahlwerken für die Entsorgung enorme Kosten, die gegenwärtig rund 150 €/t betragen. Grund hierfür sind im Staub enthaltene, eluierbare Schwermetall-, Halogen- und Alkaliverbindungen, die zu einer Einstufung des Staubs als gefährlicher Abfall führen. Entsprechend streng sind die Auflagen für eine Deponierung, die beispielsweise eine Verfestigung des Abfalls mit Zement vor der Ablagerung verlangen. Ständig strenger werdende Umweltauflagen lassen zudem keine Entspannung der Situation erwarten, vielmehr ist mit weiter steigenden Entsorgungskosten und gleichzeitig schwindenden Deponiekapazitäten zu rechnen. Die Stahlwerksbetreiber halten daher Ausschau nach alternativen Entsorgungswegen für den Staub. Da der Staub Zinkgehalte von 20 – 40 % bei Eisengehalten von 20 – 35 % aufweist, erscheint eine Aufarbeitung sinnvoll und lukrativ. Dennoch werden selbst im mitteleuropäischen Raum nur etwa 60 % der Stäube und weltweit gar nur 45 % einer Aufarbeitung zugeführt.

Grund für diese wenig zufrieden stellende Situation ist der Mangel an effizienten, ökologisch und ökonomisch vertretbaren Aufarbeitungsmethoden. Trotz einer intensiven Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet in den letzten Jahren, gab es sowohl im hydrometallurgischen wie auch im pyrometallurgischen Bereich eine Vielzahl gescheiterter Entwicklungen. Heute dominierend sind Verfahren auf Basis karbothermischer Reduktion, die aber allesamt zusehends an ihre ökonomischen und ökologischen Grenzen stoßen, da sie folgende wesentliche Nachteile aufweisen:

Zumeist erfolgt nur die Rückgewinnung einer Staubkomponente, d.h. entweder von Zink oder von Eisen, der Großteil des behandelten Materials muss damit erneut entsorgt werden. Noch viel schwerer wiegt allerdings die oft schlechte Qualität und der damit einhergehende niedrige Wert des erzeugten Zinkproduktes. Durch mit dem Schrott eingetragene Kunststoffe und Zusätze bei der Stahlherstellung (z.B.: CaF_2) gelangen Chloride und Fluoride in den Staub, die im Zuge einer Aufarbeitung meist vollständig der Zinkphase folgen. Da diese Elemente bei Einsatz des Zinkproduktes in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung in der Elektrolyse entweder zu Elektrodenkorrosion (Cl) oder zu übermäßigem Anhaften der Zinkschicht an den Elektroden (F) führen, ist bei hohen Halogengehalten eine Gewinnung mittels Elektrolyse unmöglich. In diesem Fall müssen entweder deutlich niedrigere Verkaufserlöse oder zusätzliche, kostspielige Halogenentfernungsschritte in Kauf genommen werden. Trotz der großen Probleme, welche die Halogene verursachen, finden sie in heutigen Entwicklungen zur Staubaufarbeitung aber nach wie vor überraschend wenig Beachtung.

Um diesbezüglich Entwicklungen durchführen, aber auch um neue Verfahrenskonzepte hinsichtlich der Halogenproblematik diskutieren zu können, ist die Kenntnis der thermodynamischen und chemischen Grundlagen der einzelnen Halogenverbindungen unerlässlich. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst grundlegende thermodynamische Berechnungen zum Verdampfungsverhalten sowie der Stabilität der unterschiedlichen Halogenverbindungen in verschiedenen Atmosphären durchgeführt.

Auf den Ergebnissen dieser Berechnungen fußend, erfolgten im nächsten Schritt experimentelle Untersuchungen zur Halogenverflüchtigung in der stehenden Retorte und im rotierenden Konverter. Die Experimente in der stehenden Retorte wurden unter oxidierender bzw. neutraler Atmosphäre bei Temperaturen von 850 – 1150 °C und Verweilzeiten von 30 bis 120 Minuten durchgeführt. Im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Berechnungen blieben bei diesen Versuchen die erzielten Verflüchtigungsraten für Blei, Fluor und Chlor deutlich hinter den Erwartungen zurück. Im Zuge weiterführender Berechnungen und Überlegungen konnten Wechselwirkungen der Halogenverbindungen mit anderen Staubkomponenten als Ursache für die schlechten Verflüchtigungsraten identifiziert werden. So kam es durch den langsamen Aufheizprozess in der Retorte zu einer Umwandlung der flüchtigeren Chloride (z.B.: PbCl_2 oder ZnCl_2) in das sehr stabile und daher unter wirtschaftlichen Bedingungen nicht mehr verflüchtigbare CaCl_2 . Wie die Berechnungen zeigten, war dieser Effekt jedoch durch eine Heißchargierung des Staubes bei ca. 950 °C zu umgehen. Der rotierende Konverter bot diese Möglichkeit zur Heißchargierung, weshalb er als Aggregat für die weiteren Versuche ausgewählt wurde. Die nun bei einer Behandlungstemperatur von 1050 °C und einer Behandlungsdauer von 135 min erzielten Verflüchtigungsraten von jeweils deutlich über 90 % für Fluor, Chlor und Blei bestätigten eindrucksvoll die Richtigkeit der angestellten Überlegungen.

In einem möglichen Verfahren zum Recycling von ELBO-Staub wäre der rotierende Konverter auf alle Fälle der Reduktionsstufe zur Rückgewinnung von Zink und Eisen vorzuschalten. Für einen wirtschaftlichen Betrieb des Verfahrens wäre allerdings eine sofortige Weiterführung des heißen und dehalogenierten Produktes zur nachfolgenden Reduktionsstufe von großer Wichtigkeit. Die Reduktion selbst könnte dann mit Gas oder auch in Form einer Schlackenreduktion durch Einblasen der Pellets in ein mit Kohlenstoff gesättigtes Eisenbad erfolgen. Welche Möglichkeiten sich hier im Detail bieten und wie eine verfahrenstechnische Lösung ausschauen könnte, wäre im Zuge einer weiterführenden Arbeit zu untersuchen. Prinzipiell kann aber festgehalten werden, dass mit den erreichten Verflüchtigungsraten die Basis für die Produktion eines reinen und hochwertigen Zinkproduktes geschaffen wurde.

8. Literaturverzeichnis

- [1] Zinc Recycling – Zinc coated steel, Broschüre International Zinc Association (IZA), www.iza.com, 2000.
- [2] Zinc Recycling – The general picture, Broschüre International Zinc Association (IZA), www.iza.com, 2000.
- [3] Zunkel, A.D.: Electric arc furnace dust management: A review of technologies. *Iron and Steel Engineer*, vol. 74, no. 3, 1997, 33 – 38.
- [4] Heinen, K.-H.: *Elektrostahlerzeugung*, 4. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1997.
- [5] Jellinghaus, M.: *Stahlerzeugung im Lichtbogenofen*, 3. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1994.
- [6] Schmitt, R.J., C. Lembit Kusik, R. O’Neil, P.M. Cowx und C.T. Schade: Minimizing electric arc furnace dust generation. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, 1997, 567 – 581.
- [7] Zunkel, A.D.: EAF dust as an electrolytic zinc resource. Proc.: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, 1995, 579 – 587.
- [8] Badger, S.R. und W.A. Kneller: The characterization and formation of electric arc furnace (EAF) dusts. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, 1997, 95 – 97.
- [9] Matl, B.: *Aufarbeitung zinkhaltiger Stäube aus der Sekundärmetallurgie*, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [10] Liebman, M.: The current status of electric arc furnace dust recycling in North America. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 237 – 250.
- [11] Harp, G., R. Klima und R. Steffen: Examination and assessment of application possibilities of various processes for treatment of iron and steelwork residual and waste materials. Commission of the European Communities, Final Report, 1990.
- [12] Huber, J.C., F. Patisson, P. Rocabois, J.-P. Birat und D. Ablitzer : Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. Proc.: REWAS '99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999, 1483 – 1492.

- [13] Heard, R., T. Hansmann, J.L. Roth und D. Bolten: Recycling of zinc bearing residues with the PRIMUS process. Proc.: 61st Ironmaking Conference, Nashville, 2002, 683 – 692.
- [14] Roth, J.L., T. Hansmann, J. Monai und M. Solvi: PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. Revue de Metallurgie, Cahiers d'Informations Techniques. vol. 98, no. 11, 2001, 987 – 996.
- [15] Hansmann, T., R. Frieden, M. Solvi und J. Monai: Primus – ein neues Verfahren für das Recycling von Hüttenwerksreststoffen und die Reduktion von Eisenerz. Stahl und Eisen, vol. 120, no. 11, 2000, 49 – 53.
- [16] Hansmann, T., J.L. Roth, R. Frieden, G. Reis und M. Cunha: Primus – Iron for minimills. Proc.: 1st International Meeting on Ironmaking, Belo Horizonte, 2001, 463 – 473.
- [17] Jensen, J.T. und K. Wolf: Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace. Metallurgical Plant and Technology International, vol. 3, 1997, 58 – 60.
- [18] Springorum, D. und B. Steffes: Injection of recirculated dust from the EAF precipitator. Proc.: Injection Technology in Ironmaking and Steelmaking, Brussels, 1995, 131 – 136.
- [19] Drissen, P., M. Kuehn, H.-P. Jung, H. Tavernier und C. Grisvard: Recycling of EAF dust into the EAF especially from high alloy steelmaking. La Revue de Métallurgie-CIT, vol. 99, no. 4, 2002, 341 – 347.
- [20] Yang, Q. und B. Gustafsson: Studies on dust recycling in the electric arc furnace at Uddeholm Tooling AB. Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 32, no. 3, 2003, 147 – 156.
- [21] Sasamoto, H. und A. Fujisawa: Behaviour of zinc on dust recycling in EAF. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, 1997, 123 – 125.
- [22] Chabot, S.S. und S.E. James: Treatment of secondary oxides for use in an electrolytic zinc plant. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 379 – 395.
- [23] Olper, M. und M. Maccagni: Electrolytic zinc production from crude zinc oxides with the EZINEX Process. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 409 – 420.
- [24] Mushiake, K., K. Koike und N. Masuko: Removal of chloride ion from acidic sulfate bath by electrolytic oxidation. Proc.: Lead and Zinc 1995, Sendai, 1995, 451 – 456.

- [25] Menad, N., J.N. Ayala, F. Garcia-Carcedo, E. Ruiz-Ayucar und A. Hernandez: Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, vol. 23, 2003, 483 – 491.
- [26] Cinar Sahin, F., B. Derin und O. Yücel: Chloride removal from zinc ash. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 29, no. 5, 2000, 224 – 230.
- [27] Ye, G., J. White und L.-Y. Wei: Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching. Proc.: REWAS 99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999, 1503 – 1510.
- [28] Zabett, A.: Pyrometallurgical pre-treatment of EAF dust at reduced pressure. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, 1997, 697 – 702.
- [29] James, S.E. und C.O. Bounds: Recycling lead and cadmium, as well as zinc, from EAF dust. Proc.: Lead and Zinc 1990, Dallas, 1990, 477 – 495.
- [30] Downey, J.P. und J.P. Hager: Removal of halogens from eaf dust by pyrohydrolysis. Proc.: Residues and Effluents – Processing and Environmental Considerations, San Diego, 1991, 187 – 211.
- [31] Ye, G.: Characterization and removal of halogens in the EAF dust and zinc oxide fume obtained from thermal treatment of EAF dust. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 271 – 280.
- [32] Garcia-Carcedo, F., J.N. Ayala, N. Goicoechea, E. Allain, A. Hernandez, G.E. Ruiz-Ayucar, I. Danobeitia und N. Cornejo: Production of an ultra-pure fraction of ZnO by the recycling of EAF dust. Proc.: EPD Congress 2000, Nashville, 2000, 293 – 310.
- [33] Diaz, G., D. Martin und C. Lombera: An environmentally safer and profitable solution to the electric arc furnace dust (EAFD). Proc.: 4th European Electric Steel Congress, Madrid, 1992, 511 – 517.
- [34] Goicoechechea y Gandiaga, N. und B.G.E. Vergara: The situation of EAF Dust in Europe and the upgrading of the Waelz Process. Proc.: REWAS 99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, 1999, 1511 – 1520.
- [35] Diaz, G., D. Martin und C. Lombera: Zinc recycling through the Modified Zincex Process. Proc.: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, 1995, 623 – 635.
- [36] Diaz, G. und D. Martin: Modified Zincex Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 10, 1994, 43 – 57.

- [37] Sassen, K.-J. und R. Deike: Der DK-Prozeß – Das Recycling eisenhaltiger Reststoffe. Gießerei-Praxis, Heft 8, 2000, 321 –327.
- [38] Beyzavi, A.L. und C. Mattich: Operational practice with the Waelz kiln and leaching plant of TSU in Taiwan. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 345 – 359.
- [39] Mager, K., U. Meurer, B. Garcia-Egocheaga, N. Goicoechea, J. Rutten, W. Saage und F. Simonetti: Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: new developments of the Waelz Process. Proc.: Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, 2000, 329 – 344.
- [40] Funahashi, T., A. Kaikake und T. Sugiura: Recent development of Waelz kiln process for EAF dust treatment at Sumitomo Shisaka Works, Proc.: EPD Congress, San Antonio, 1998, 487 – 496.
- [41] Informationsbroschüre, B.U.S Zinkrecycling Freiberg GmbH, Freiberg, 2002.
- [42] Haase, K.: First experiences and results of the BSN-Process to recover zinc and lead from EAF dust. Gorham/Intertech Consulting, Proc.: Steel Mill Wastes 99, 1999, 65 – 72.

9. Anhang

Im Folgenden findet sich eine vollständige Auflistung, der in Kapitel 5.3 beschriebenen thermodynamischen Berechnungen. Die Diagramme zeigen das Verflüchtungsverhalten eines Moles der jeweiligen Verbindung unter Wasserstoff-, Stickstoff- und Luftatmosphäre bei steigender Temperatur.

9.1 Verdampfungsverhalten einzelner Chloride unter verschiedenen Atmosphären

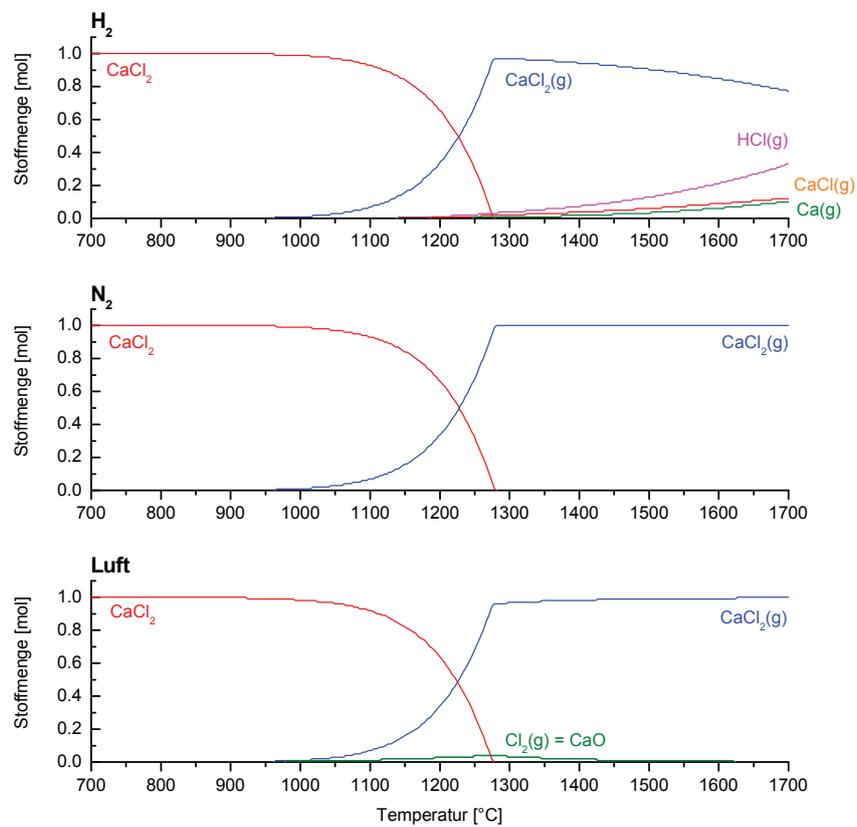


Abb. 35: Verdampfungsverhalten von CaCl₂

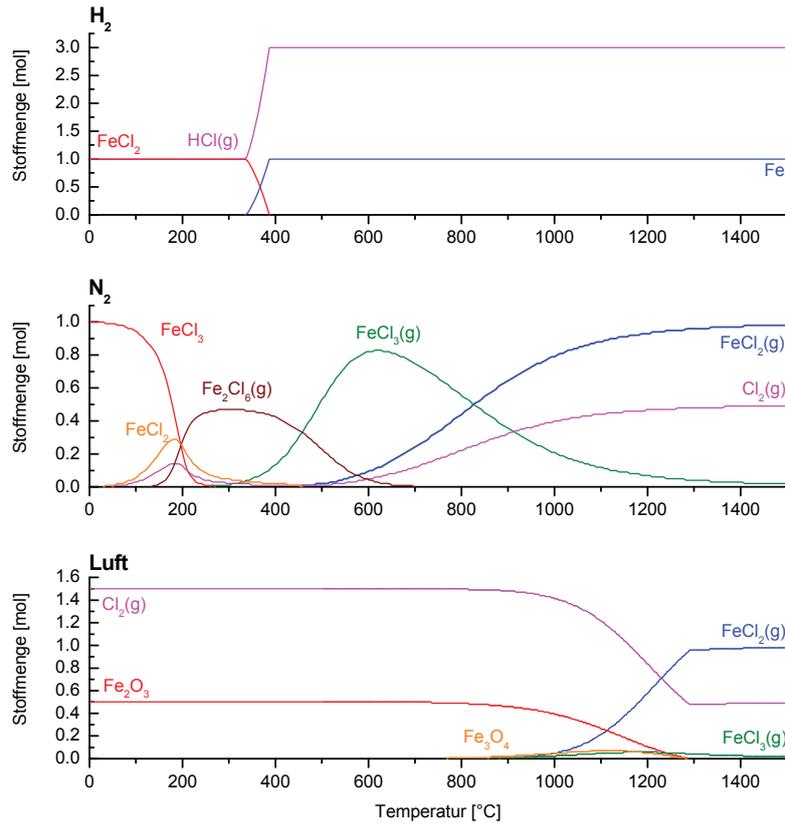


Abb. 36: Verdampfungsverhalten von FeCl₃

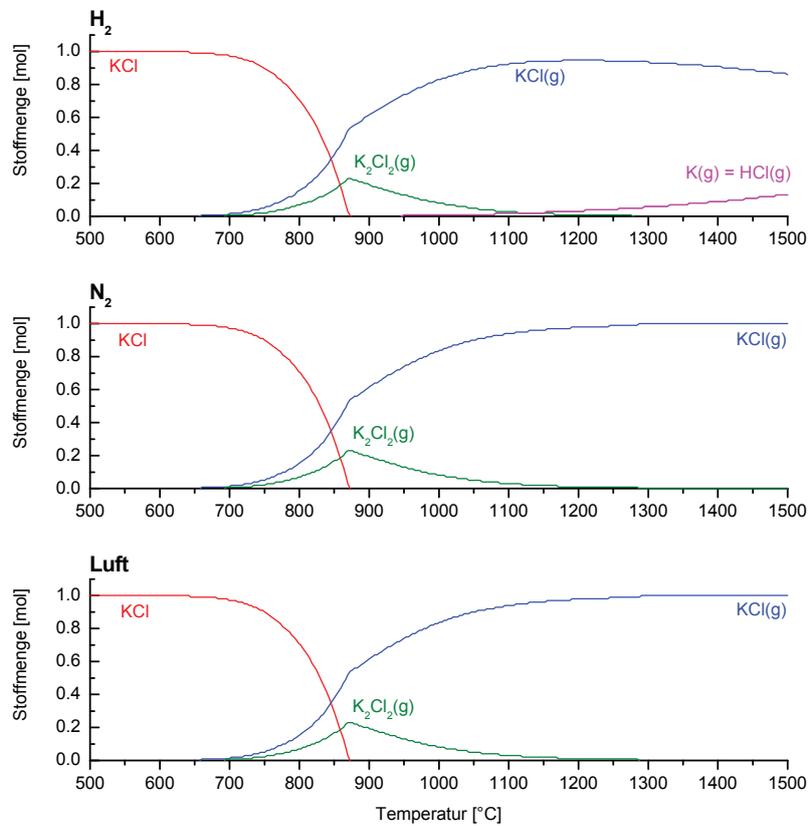


Abb. 37: Verdampfungsverhalten von KCl

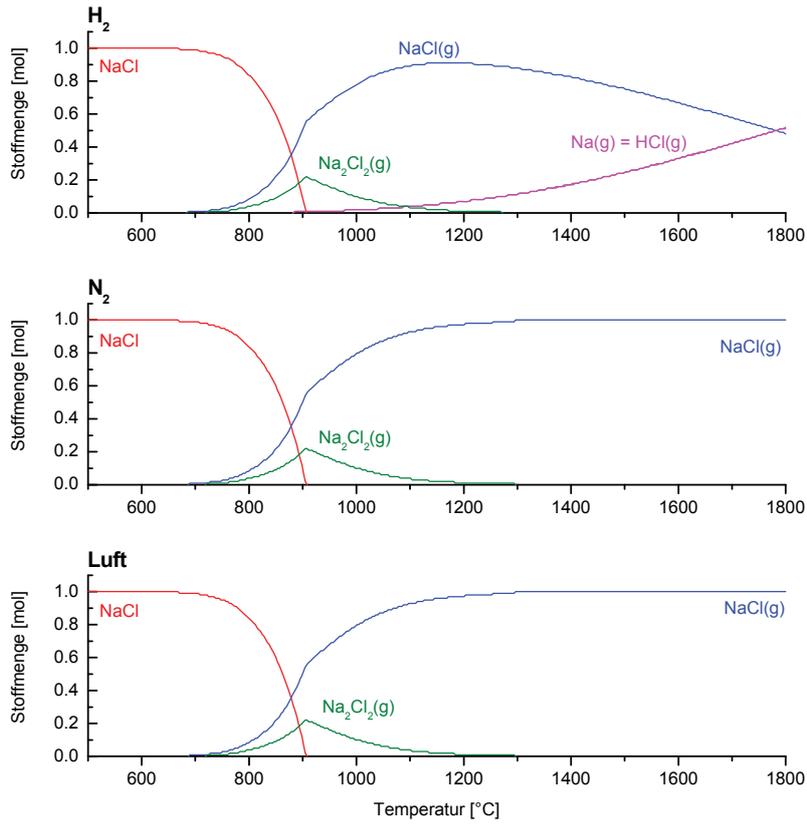


Abb. 38: Verdampfungsverhalten von NaCl

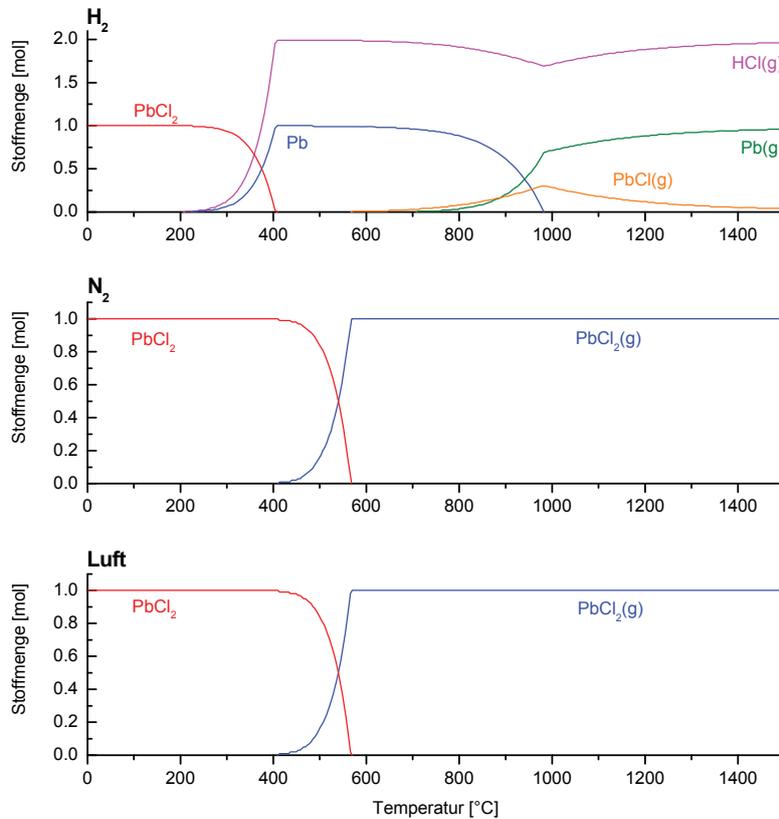


Abb. 39: Verdampfungsverhalten von PbCl₂

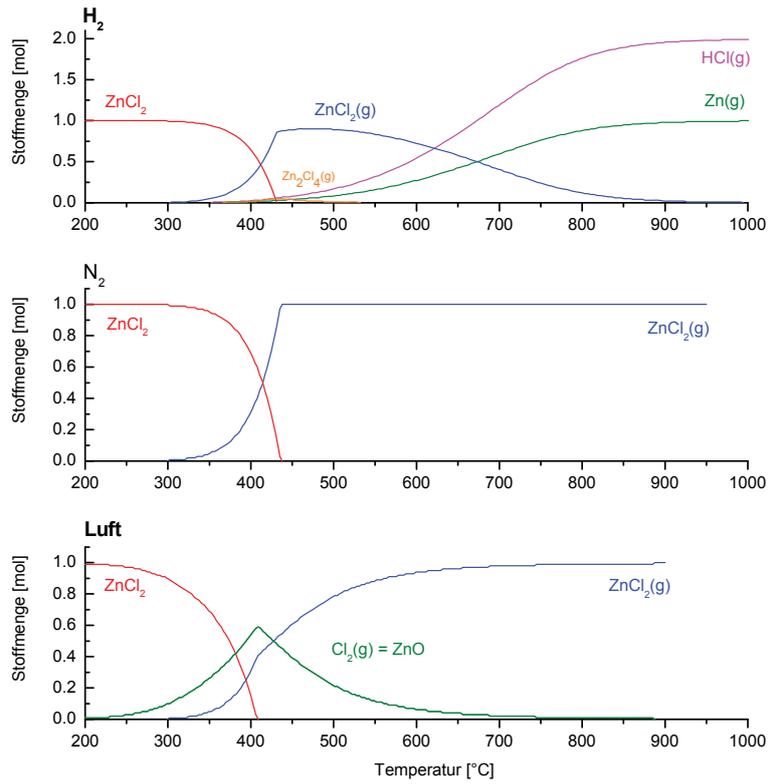


Abb. 40: Verdampfungsverhalten von ZnCl₂

9.2 Verdampfungsverhalten einzelner Fluoride unter verschiedenen Atmosphären

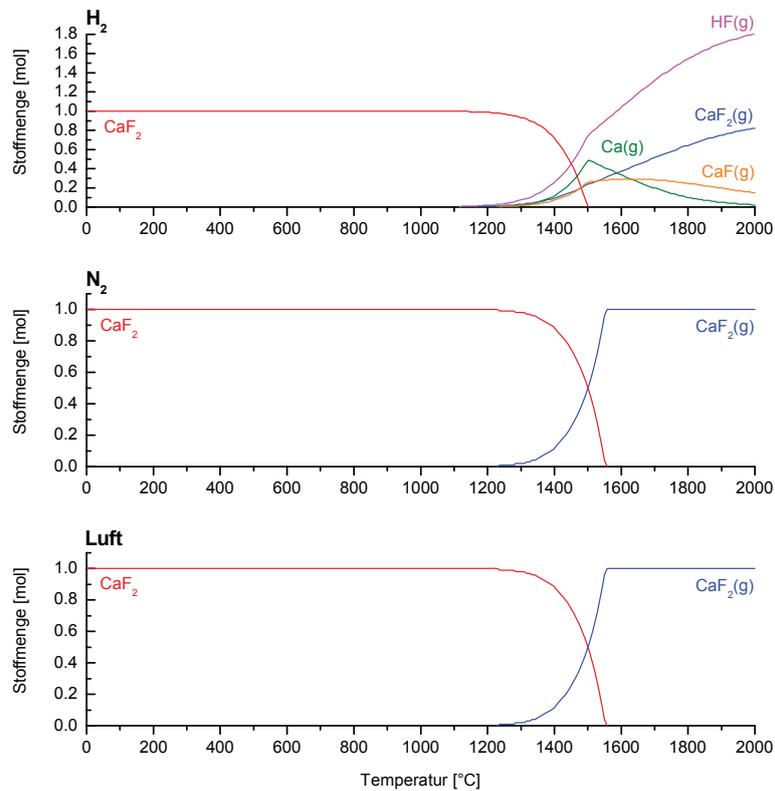


Abb. 41: Verdampfungsverhalten von CaF₂

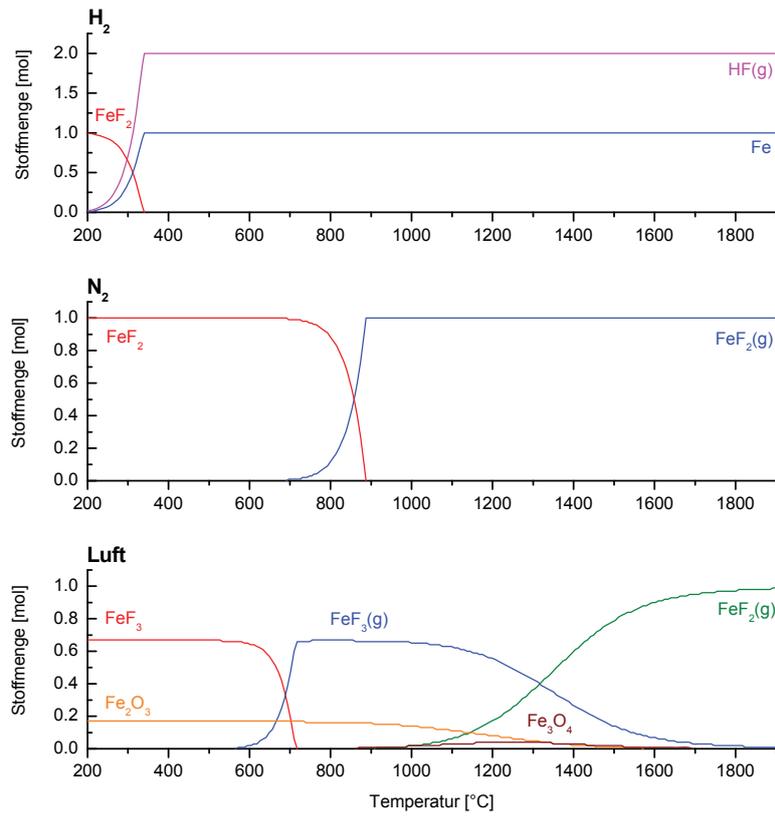


Abb. 42: Verdampfungsverhalten von FeF_2

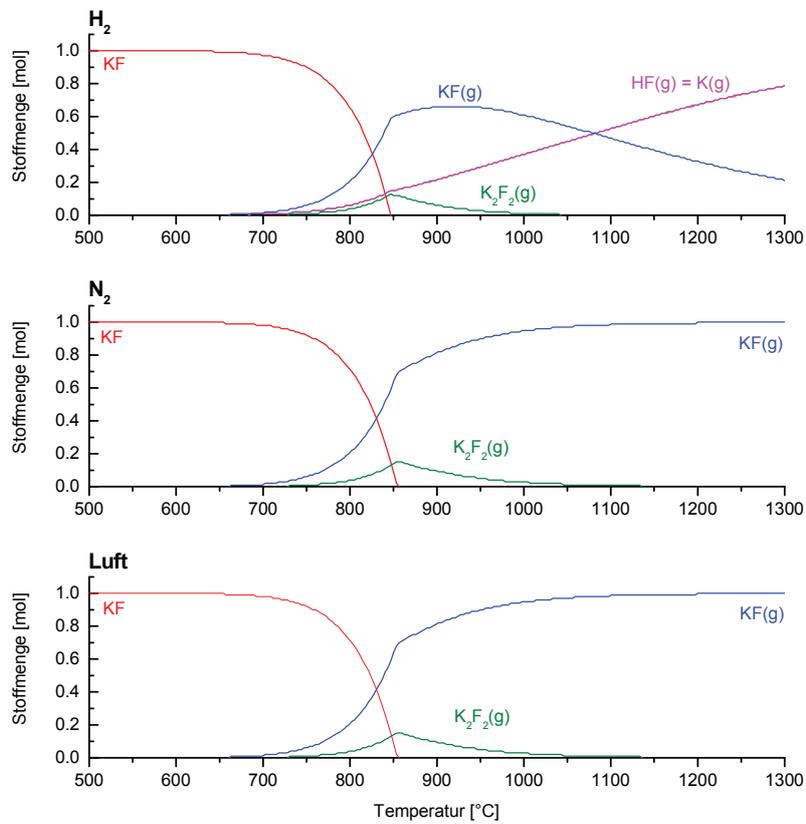


Abb. 43: Verdampfungsverhalten von KF

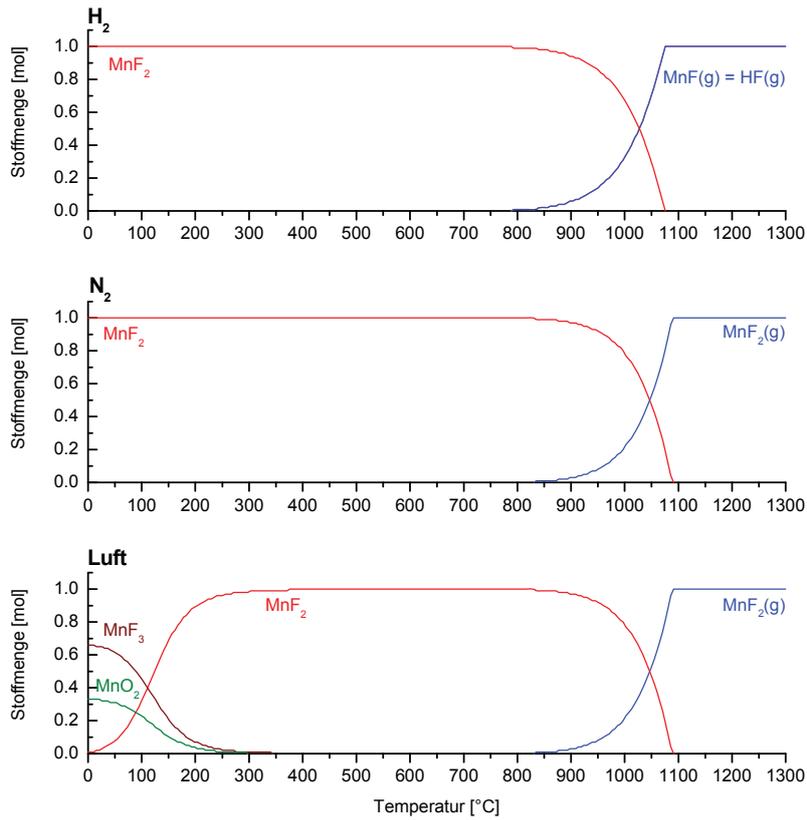


Abb. 44: Verdampfungsverhalten von MnF₂

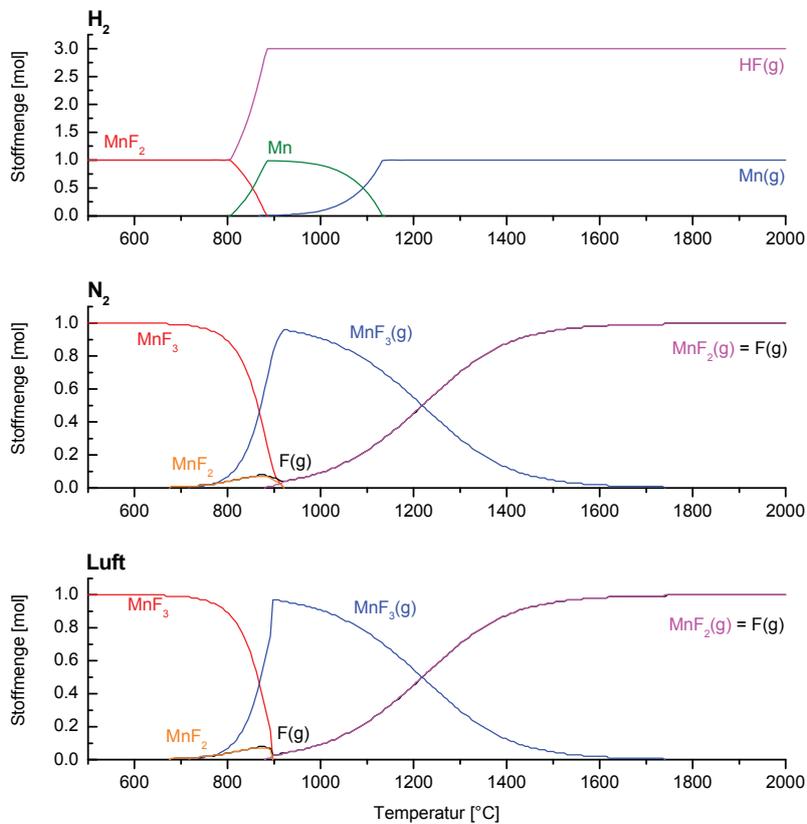


Abb. 45: Verdampfungsverhalten von MnF₃

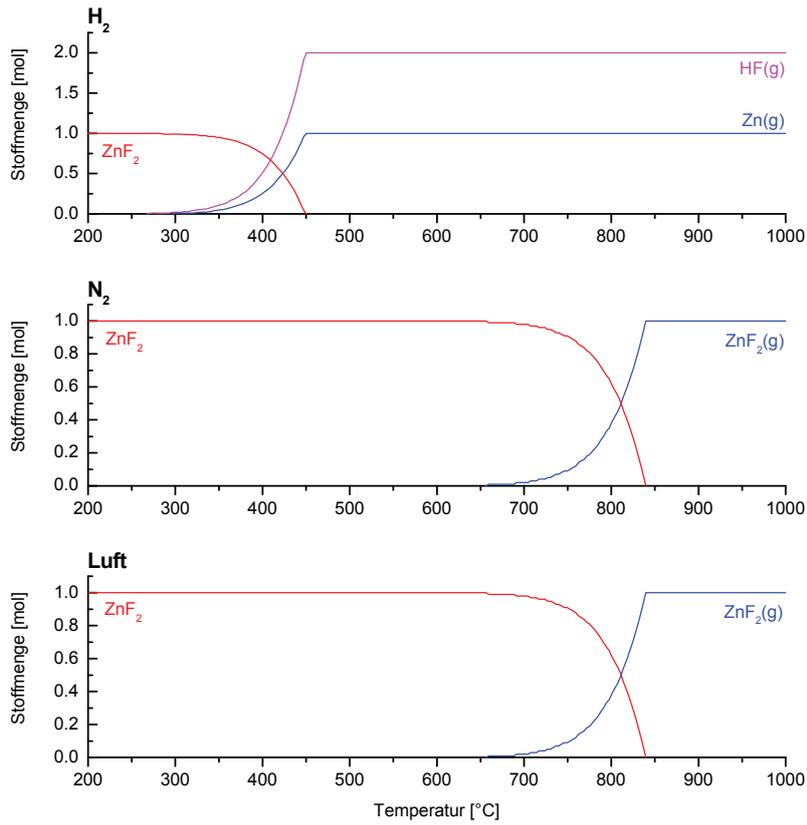


Abb. 46: Verdampfungsverhalten von ZnF_2

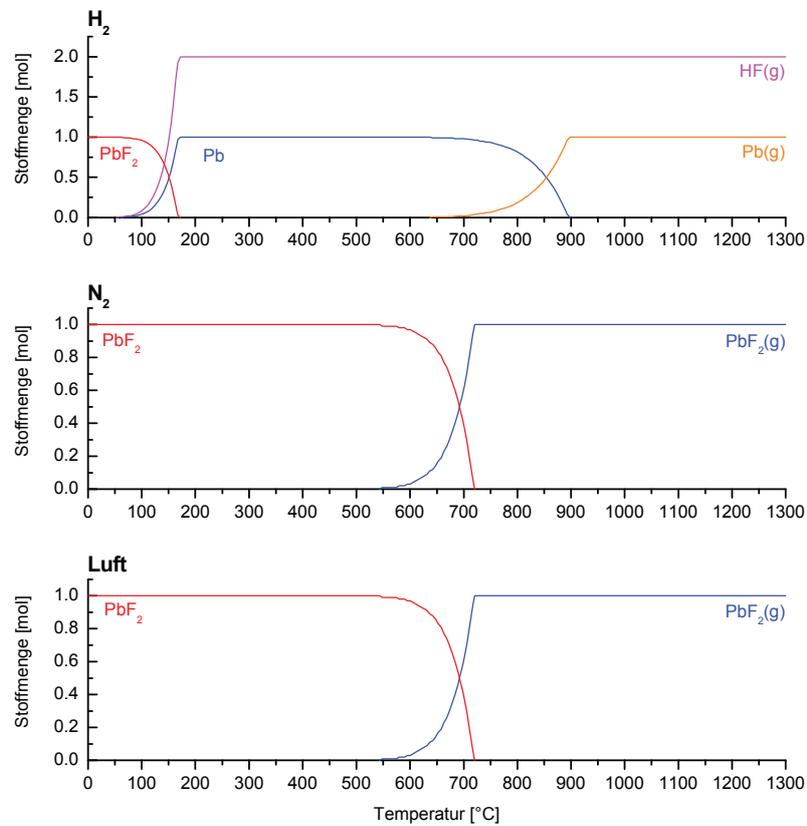


Abb. 47: Verdampfungsverhalten von PbF_2

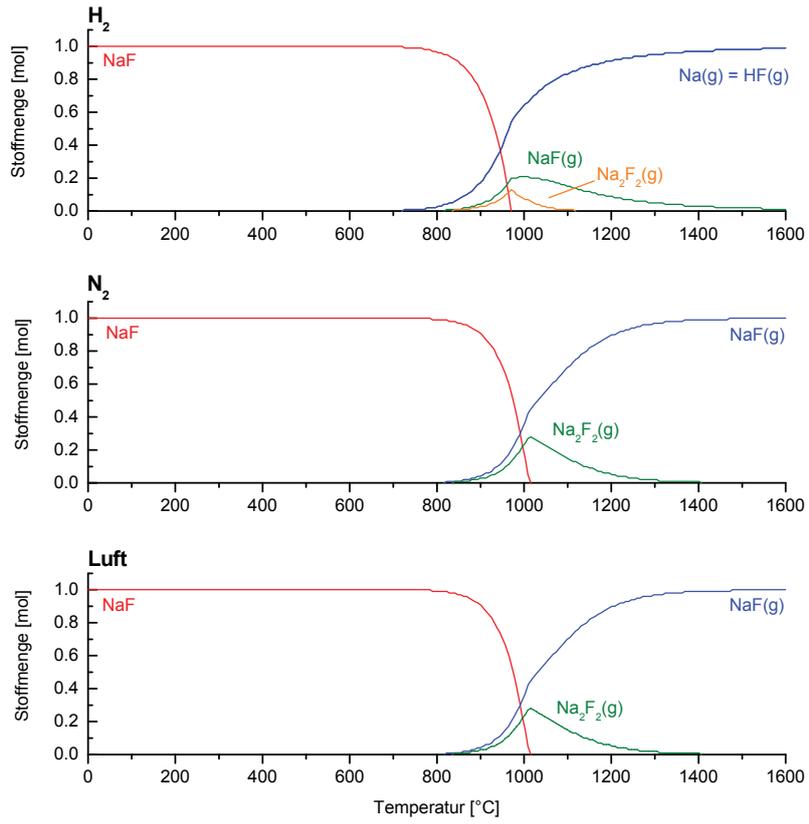


Abb. 48: Verdampfungsverhalten von NaF

10. Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| Abb. 1: | Zinkkreislauf [1]..... | 1 |
| Abb. 2: | Schema einer dreigeteilten Dachhaube über einem Elektrolichtbogenofen [4] | 6 |
| Abb. 3: | Verfahrensschema einer Elektroofenentstaubung [4]..... | 7 |
| Abb. 4: | Verlauf des Staubanfalls während des Schmelzzyklus [6]..... | 10 |
| Abb. 5: | Verfahrensschaubild des Wälzprozesses [41] | 19 |
| Abb. 6: | Reaktionen im Wälzrohr [34]..... | 21 |
| Abb. 7: | Reaktionszonen des Primus-Etagenofen [16]..... | 27 |
| Abb. 8: | Allgemeines Verfahrensschema des Primus-Prozess [14] | 28 |
| Abb. 9: | Verfahrensschema der Sinteranlage der Duisburger Kupferhütte [37] | 29 |
| Abb. 10: | Verfahrensschema des Hochofenprozesses der Duisburger Kupferhütte [37] | 30 |
| Abb. 11: | Verfahrensschaubild zur Sulfatisierung [31]..... | 39 |
| Abb. 12: | ΔG aufgetragen über der Temperatur für die angeführten Verfahren (Cl: ausgefüllte Symbole, F: leere Symbole). [31] | 40 |
| Abb. 13: | Verfahrensschaubild des modifizierten Zincex-Prozesses [35]..... | 42 |
| Abb. 14: | Freie Reaktionsenthalpie einzelner Chlorverbindungen als Funktion der Temperatur..... | 45 |
| Abb. 15: | Freie Reaktionsenthalpie einzelner Fluorverbindungen als Funktion der Temperatur..... | 46 |
| Abb. 16: | Dampfdruckkurven unterschiedlicher Chloride | 47 |
| Abb. 17: | Dampfdruckkurven unterschiedlicher Fluoride..... | 48 |
| Abb. 18: | Verhalten von $PbCl_2$, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoff | 50 |
| Abb. 19: | Verhalten von $PbCl_2$, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ in Abhängigkeit der Temperatur unter Stickstoff..... | 51 |
| Abb. 20: | Verhalten von $PbCl_2$, $ZnCl_2$ und $FeCl_3$ in Abhängigkeit der Temperatur unter Luft | 51 |
| Abb. 21: | Verhalten von $CaCl_2$ in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoffatmosphäre | 52 |
| Abb. 22: | Verhalten von PbF_2 , MnF_2 , FeF_2 und ZnF_2 in Abhängigkeit der Temperatur unter Wasserstoff | 53 |
| Abb. 23: | Verhalten von FeF_2 in Abhängigkeit der Temperatur unter Luft und Stickstoff | 54 |
| Abb. 24: | Verhalten von CaF_2 in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Atmosphären..... | 55 |
| Abb. 25: | Ergebnis der Reaktion zwischen 1 Mol $PbCl_2$, 1 Mol $ZnCl_2$ und 2 Mol CaO im Temperaturbereich zwischen 0 und 1100 °C | 57 |
| Abb. 26: | Verdampfungsverhalten von $PbCl_2$ | 59 |

| | |
|--|----|
| Abb. 27: Verdampfungsverhalten von ZnCl_2 | 59 |
| Abb. 28: Aufbau der Versuchsanlage | 61 |
| Abb. 29: Gewichtsverlust in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Verweilzeiten | 64 |
| Abb. 30: TBRC (Anlage ARP GmbH, Leoben-Donawitz) | 65 |
| Abb. 31: Rauchentwicklung am Beginn der Ausdampfphase | 67 |
| Abb. 32: Entleerung des TBRC | 67 |
| Abb. 33: Fluor-, Chlor- und Bleientfernung in Abhängigkeit der Behandlungsdauer | 68 |
| Abb. 34: Fluor-, Chlor- und Bleientfernung in Abhängigkeit der Pelletgröße | 69 |
| Abb. 35: Verdampfungsverhalten von CaCl_2 | 78 |
| Abb. 36: Verdampfungsverhalten von FeCl_3 | 79 |
| Abb. 37: Verdampfungsverhalten von KCl | 79 |
| Abb. 38: Verdampfungsverhalten von NaCl | 80 |
| Abb. 39: Verdampfungsverhalten von PbCl_2 | 80 |
| Abb. 40: Verdampfungsverhalten von ZnCl_2 | 81 |
| Abb. 41: Verdampfungsverhalten von CaF_2 | 81 |
| Abb. 42: Verdampfungsverhalten von FeF_2 | 82 |
| Abb. 43: Verdampfungsverhalten von KF | 82 |
| Abb. 44: Verdampfungsverhalten von MnF_2 | 83 |
| Abb. 45: Verdampfungsverhalten von MnF_3 | 83 |
| Abb. 46: Verdampfungsverhalten von ZnF_2 | 84 |
| Abb. 47: Verdampfungsverhalten von PbF_2 | 84 |
| Abb. 48: Verdampfungsverhalten von NaF | 85 |

11. Tabellenverzeichnis

| | | |
|----------|--|----|
| Tab. 1: | Zinkverbrauch – Menge und Gliederung [1]..... | 2 |
| Tab. 2: | Pyrometallurgische Verfahren zur Aufarbeitung von ELBO-Stäuben [3] | 16 |
| Tab. 3: | typische Zusammensetzungen von ELBO-Staub, Wälzoxid und Schlacken in Gewichtsprozent [39] | 23 |
| Tab. 4: | Zusammensetzung des Ausgangstaubs und der beim Primus-Prozess produzierten Stäube in Gewichtsprozent [13] | 27 |
| Tab. 5: | Zusammensetzung von Oxidklinker und Blei-Cadmium-Flugstaub in Gewichtsprozent [29] | 37 |
| Tab. 6: | Zusammensetzung von Wälzoxid vor (WO) und nach (DLWO) der Doppellaugung in Gewichtsprozent [34]..... | 41 |
| Tab. 7: | Verdampfungstemperaturen verschiedener Chloride und Fluoride bei Dampfdrücken zwischen 1 und 10^5 Pa. | 48 |
| Tab. 8: | Verdampfungstemperaturen der einzelnen Halogenverbindungen in oxidierender und inerter Atmosphäre sowie Umsetzungstemperaturen unter Wasserstoffatmosphäre | 56 |
| Tab. 9: | Zusammensetzung des für die Verflüchtigungsversuche verwendeten ELBO-Staubs | 61 |
| Tab. 10: | Versuchsbedingungen bei den Verflüchtigungsversuchen in der stehenden Retorte | 62 |
| Tab. 11: | Ergebnisse der Verflüchtigungsversuche in der stehenden Retorte | 63 |
| Tab. 12: | Vergleich der Versuchsbedingungen zweier Verflüchtigungsversuche mit unterschiedlicher Pelletgröße..... | 70 |