



# Dissertation

# Einschmelzen von schwermetallbelasteten Stäuben mit dem Ziel der Rohstoffrückgewinnung

# Entwicklung, Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage

erstellt am

## Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

**Vorgelegt von:** Dipl.-Ing. Franz Michael Dobay 0130117

Betreuer: Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, Februar 2017

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

### AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Ort/Datum

Unterschrift

## DANKSAGUNG

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben im Rahmen des K1-MET Forschungsprogramms und in enger Zusammenarbeit mit voestalpine Stahl Linz GmbH erstellt.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik, Hr. Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch, für die Möglichkeit diese Arbeit am Lehrstuhl verfassen zu können sowie für die wissenschaftliche Betreuung und hervorragende Unterstützung. Insbesondere bedanken möchte ich mich an dieser Stelle für die große Geduld und die immer wieder positiv motivierenden Anstöße zur Finalisierung der Arbeit, die aufgrund meiner Berufstätigkeit und Familiengründung doch erschwert war und länger dauerte.

Ein herzliches Dankeschön gilt auch den Mitarbeitern und Angestellten des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik, allen voran dem "Flash-Reaktor Team", für die uneingeschränkte Unterstützung während der gesamten Projektzeit.

Weiters möchte ich den Mitarbeitern des Projektpartners voestalpine Stahl Linz GmbH danken, die trotz wirtschaftlich schwieriger Zeiten immer hinter dem Projekt standen und an dessen Fortsetzung festhielten.

Aus tiefstem Herzen danke ich auch meiner Familie, meiner Frau Sandra, meiner Tochter Annalena sowie meinen Eltern und meiner Schwester, die mir alle immer und in jeder Lebenslage unterstützend zur Seite stehen. Vielen Dank für das große Verständnis, selbst wenn die gemeinsame Zeit oftmals darunter leidet.

#### Kurzfassung

# Einschmelzen von schwermetallbelasteten Stäuben mit dem Ziel der Rohstoffrückgewinnung

#### Entwicklung, Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage

Die Produktion von Roheisen und in weiterer Folge Rohstahl in einem integrierten Hüttenwerk ist verknüpft mit dem parallelen Anfall von Reststoffen wie z. B. Schlacken, Schlämme und Stäube. Diese Reststoffe enthalten meist noch sehr hohe Gehalte an Eisen und weiteren, wertvollen Schwermetallen. Stahlwerksstäube bspw., die in nicht vernachlässigbaren Mengen anfallen und weltweit heute noch zum Großteil deponiert werden, haben hohe Eisen- und Zinkgehalte. Steigende Rohstoffpreise und Deponiekosten erhöhen jedoch den Druck in Richtung Rückgewinnung und Nutzbarmachung dieser enthaltenen Wertstoffe. Ein erfolgsversprechendes Recyclingverfahren, mit Potential beide Wertstoffe parallel rückgewinnen zu können, ist das sogenannte RecoDust-Verfahren, welches oftmals auch vereinfacht als Flash-Reaktor bezeichnet wird. Das Verfahrensprinzip beruht auf einem karbothermischen Prozess und der selektiven Abtrennung bzw. Anreicherung der Wertstoffe. Die anlagentechnische Umsetzung des RecoDust-Verfahrens existiert in der, im Zuge dieser Forschungsarbeit entstandenen, Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben. Stahlwerksstäube oder auch andere Reststoffe werden darin in einem einstufigen Verfahren unter reduzierender Atmosphäre und sehr hohen Temperaturen bis zu 1.800°C, erzeugt durch eine Brenngas/Sauerstoff-Flamme, blitzartig erschmolzen. Schwer flüchtige Bestandteile des Staubes, wie z. B. Eisen, sammeln sich daraufhin als flüssige Schlacke im Bodenbereich der Brennkammer. Leicht flüchtige Bestandteile hingegen, wie z. B. Zink, verdampfen und gehen ins Abgas. Die Abtrennung des Zinkes aus dem Abgas kann im Anschluss an eine Nachverbrennung zu Zinkoxid durch Filtration als zinkreicher Filterstaub erfolgen. Das Ziel ist in einem stabilen Betrieb der Anlage sowohl Eisen als auch Zink in konzentrierter Form mit möglichst geringen Anteilen an hinderlichen Begleitstoffen zu gewinnen. Die eisenreiche Schlacke sollte das Potential zur Rückführung als Eisenträger in der Eisen- und Stahlindustrie, der zinkreiche Filterstaub zur Rückführung als Zinkträger in der Zinkindustrie haben. Die vorliegende Forschungsarbeit enthält die Entwicklung, Planung und den Bau der Flash-Reaktor Pilotanlage sowie die darauffolgende Inbetriebnahme und die daraus gewonnenen, ersten Ergebnisse bzw. Erkenntnisse als Basis für weitere Versuche und Optimierungsarbeiten an der Pilotanlage.

#### Abstract

#### Melting of heavy metal contaminated dusts with the objective of raw material recovery

#### Development, planning, construction and start-up of a Flash-Reactor plant

The production of pig iron and in further consequence of crude steel is linked with the concurrent output of residual materials like slags, sludges and dusts. These residual materials usually contain high levels of iron and other, valuable heavy metals. Steel mill dusts for example are produced in substantial quantities and with high iron and zinc content, but even today most of them are deposited worldwide. In times of rising raw materials prices and landfill costs, however, it becomes more and more important to recover and to utilize the contained valuable substances. A promising recycling process, with high potential to recover both primary valuable substances in the steel-mill dusts side by side, is the so-called RecoDust-Process, or in a simplified form it is also named Flash-Reactor. It is a carbothermic process with a selective separation and accumulation of the valuable substances. The Flash-Reactor pilot plant in the laboratory of the Chair of Thermal Processing Technology at the University of Leoben is the result of this research project and based on the function principle of the RecoDust-Process. In a single-step process the steel mill dusts and other residual materials can be melted down instantly under reducing conditions and high temperatures up to 1.800°C, wich are generated by a gas/oxygen flame. After the melting the less volatile components in the dust, like iron, are collected at the bottom of the combustion chamber as a liquid slag. The volatile components, such as zinc for example, are evaporated and flow towards the waste gase. Following an afterburning of the zinc into zinc oxide, as a solid form, a zinc-rich dust can be separated by filtration. The aim is a successful, stable operation of the plant and to manufacture an iron concentrate on the one hand and a zinc oxide concentrate on the other hand, containing small amounts of harmful by-elements. The ironrich slag should be usable as a high-quality iron source in the iron and steel industry and the zinc-rich dust should be recyclable in the zinc industry. This research paper includes the development, planning, construction and start-up of the Flash-Reactor plant. The results and findings of the start-up form the basis for further experiments and optimization works with the pilot plant.

## Inhaltsverzeichnis

#### Seite

| 1 | EIN  | ILEI | TUNG  | .4 |
|---|------|------|---|----|
|   | 1.1  | Pro  | blemstellung  | .4 |
|   | 1.2  | Ziel | setzung   | .6 |
| 2 | ST   | ÄUB  | E IN DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE                                    | .7 |
|   | 2.1  | Ent  | stehungsmechanismen der Stäube1                                       | 11 |
|   | 2.2  | Abs  | cheidung der Stäube aus den Prozessen1                                | 13 |
|   | 23   | Auf  | bau und Zusammensetzung   | 17 |
|   | 2.0  | Ver  | wertbarkeit   | 21 |
|   | 2.4  | 1    | Einfluss von Zink/Eisen-Verbindungen                                  | 22 |
|   | 2.4  | 2    | Einfluss von Blei und Bleiverbindungen                                | 23 |
|   | 2.4  | 3    | Einfluss von Halogenen und Halogenverbindungen                        | 24 |
| 3 | ZIN  | KKF  | REISLAUF IN DER EISEN- UND STAHLINDUSTRIE                             | 25 |
|   | 3 1  | Ver  | wertung zinkreicher Stäube  | 27 |
|   | 3.1  | 1    |   | 20 |
|   | 3.1  | 2    | Drehherd (RHF-Prozess)  | 34 |
|   | 3.1  | 3    | BSN-Verfahren (Badische Stahlwerke Nebenprodukte)                     | 35 |
|   | 3.1. | 4    | PRIMUS-Technologie (MHF)  | 37 |
|   | 3.1. | 5    | CONTOP-Technologie  | 41 |
|   | 3.1  | 6    | Verfahren zur internen Verwertung                                     | 47 |
|   | 3.2  | Ver  | wertung zinkarmer Stäube  | 50 |
|   | 3.2  | 1    | DK-Prozess (Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte)            | 50 |
|   | 3.2. | 2    | OxyCup-Verfahren  | 53 |
|   | 3.2  | 3    | RedIron-Prozess   | 58 |
|   | 3.2  | 4    | Verfahren zur internen Anreicherung                                   | 59 |
|   | 3.3  | Ver  | gleich der Recyclingverfahren6  | 33 |
| 4 | RE   | COE  | OUST-VERFAHREN  | 68 |
|   | 4.1  | Ver  | fahrensbeschreibung   | 70 |
|   | 4.2  | Flas | sh-Reaktor Prozess7   | 74 |
|   | 4.3  | Тес  | hnischer Entwicklungsstand des Flash-Reaktor Prozesses zum            |    |
|   |      | Sta  | rtzeitpunkt des Projektes und als Rahmenbedingung für die vorliegende |    |
|   |      | Arb  | eit7  | 79 |

| 5 | DI   | E PR   | OJEKTIDEE "FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE"                         | 82  |
|---|------|--------|---|-----|
|   | 5.1  | Kic    | k-off zur Pilotanlage   | 82  |
|   | 5.2  | Vor    | arbeiten zum Projekt "Flash-Reaktor Pilotanlage"              | 84  |
| 6 | PL   | .ANU   | ING DER FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE                             | 86  |
|   | 6.1  | Cha    | arakterisierung der Einsatzstoffe                             |     |
|   | 6.2  | Bas    | sic Engineering der Flash-Reaktor Pilotanlage                 | 88  |
|   | 6.2  | 2.1    | Spezifische Verfahrensbeschreibung und Anlagenauslegung       | 88  |
|   | 6.2  | 2.2    | Mengen- und Energiebilanzierung                               | 92  |
|   | (    | 6.2.2. | 1 Fixierung der Rahmenbedingungen                             | 92  |
|   | (    | 6.2.2. | 2 Bilanzierung  | 94  |
|   | (    | 6.2.2. | 3 Verweilzeiten   | 96  |
|   | 6.3  | Lag    | e- und Aufstellungspläne                                      | 96  |
|   | 6.4  | Sta    | ubwirtschaft  | 97  |
|   | 6.4  | 1.1    | Staublogistik- und Transportsystem                            | 98  |
|   | 6.4  | 1.2    | Staubfördereinheit  | 99  |
|   | 6.4  | 4.3    | Staubdosiereinheit  | 101 |
|   | 6.4  | 1.4    | Eintragsschnecke in Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon | 101 |
|   | 6.5  | Sta    | hlbau mit feuerfester Ausmauerung                             | 103 |
|   | 6.5  | 5.1    | Brennkammer bzw. Reaktorraum                                  | 103 |
|   | 6.5  | 5.2    | Steigrohr   | 105 |
|   | 6.5  | 5.3    | Konverter   | 106 |
|   | 6.5  | 5.4    | Quenche   | 108 |
|   | 6.5  | 5.5    | Statik, Wärmedehnung und Materialqualität                     | 109 |
|   | 6.5  | 5.6    | Das Abstichsystem   | 113 |
|   | 6.6  | Bre    | nnertechnik   | 114 |
|   | 6.6  | 5.1    | Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon                     | 115 |
|   | 6.6  | 6.2    | Stützbrenner  | 120 |
|   | 6.7  | Gas    | sversorgung   | 122 |
|   | 6.7  | 7.1    | Erdgas-, Sauerstoff- und Stickstoffversorgung                 | 123 |
|   | 6.7  | 7.2    | Druckluft- und Spülluftversorgung                             | 124 |
|   | 6.8  | Küł    | nlwirtschaft  | 125 |
|   | 6.9  | Nad    | chverbrennung und Abgaskühlung                                | 127 |
|   | 6.10 | Abo    | gassystem ab Quenche  | 130 |
|   | 6.11 | Sch    | llackenwirtschaft   |     |
|   | 6.12 | EM     | SR-Technik  |     |
|   |      |        |   |     |

| 7  | BA   | AU DER FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE                 | 137 |  |  |  |
|--|--|--|-----|--|--|--|
| 8  | INE  | BETRIEBNAHME DER FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE       | 141 |  |  |  |
| 8  | 3.1  | Vorbereitung der Inbetriebnahme                  | 141 |  |  |  |
| 8  | 3.2  | Kalte Inbetriebnahme                             | 141 |  |  |  |
| 8  | 3.3  | Heiße Inbetriebnahme                             | 142 |  |  |  |
| 8  | 3.4  | Nachbereitung der Inbetriebnahme                 | 146 |  |  |  |
|  | 8.4  | 4.1 Probenahme und Analysen                      | 146 |  |  |  |
|  | 8.4  | 4.2 Ergebnisse und Auswertung der Inbetriebnahme | 147 |  |  |  |
| 9  | SC   | CHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK                     | 157 |  |  |  |
| 10   | VE   | ERZEICHNISSE                                     | 160 |  |  |  |
|  | 10.1   | Literatur  | 160 |  |  |  |
|  | 10.2   | Abkürzungsverzeichnis                            | 175 |  |  |  |
|  | 10.3   | Tabellen   | 179 |  |  |  |
|  | 10.4   | Abbildungen                                      | 179 |  |  |  |
|  | 10.5   | Betreute Diplom- und Bakkalaureatsschriften      | 182 |  |  |  |
| AN   | IHAI   | NG A: "ZEITTABELLEN FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE"   | I   |  |  |  |
| ANHANG B: "PLÄNE, TABELLEN – FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE" IV           |  |  |     |  |  |  |
| ANHANG C: "BILDERDOKUMENTATION DER FLASH-REAKTOR<br>PILOTANLAGE"XVII |  |  |     |  |  |  |
| AN   | ANHANG D: "ERGÄNZUNGSUNTERLAGEN ZUR INBETRIEBNAHME DER<br>FLASH-REAKTOR PILOTANLAGE" |  |     |  |  |  |

## 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Die Stäube der Eisenund Stahlindustrie gelten aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften als Zusammensetzung und physikalischen aefährlicher Abfall. Dementsprechend müssen diese nach vorhergehender Inertisierung einer Deponierung, oder besser, einem geeigneten Recyclingverfahren, zugeführt werden. Der Vorteil einer Weiterverarbeitung in einem Recyclingprozess ist dabei die mögliche Rückgewinnung und Nutzbarmachung der in den Stäuben enthaltenen Rohstoffe. Weltweit werden heute aber noch immer  $\sim 2/_3$  der Stahlwerksstäube aus Elektrolichtbogenöfen (EAF) deponiert. Gerade die Stäube der Eisen- und Stahlindustrie enthalten jedoch sehr hohe Gehalte an Eisen und weiteren Schwermetallen, wie z. B. Zink, zur möglichen Rückgewinnung. Steigende Rohstoffpreise sowie steigende Deponiekosten erhöhen mitunter den Druck in Richtung Rückgewinnung und Nutzbarmachung dieser enthaltenen Wertstoffe. Eine Aufarbeitung der Stäube erfolgt derzeit aber vorwiegend nur in Europa und Amerika. [3, S.11ff] [100, S.137ff]

Der primäre Verwertungsweg von zinkreichen Stäuben aus Elektrolichtbogenöfen (EAF-Staub), mit Zinkgehalten von > 20 %, ist heute, mit allen Vor- und Nachteilen, der Wälzprozess. Für Stäube aus Linz-Donawitz-Konvertern (LD-Konvertern) eines integrierten Hüttenwerkes, mit Zinkgehalten von < 20 %, mangelt es jedoch an optimalen Verwertungsprozessen. Der Wälzprozess scheidet dafür aufgrund der zu niedrigen Ausgangszinkgehalte in den Stäuben aus. Diese Stäube enthalten einerseits, durch den der Automobilindustrie zu Einsatz zinkhaltiger Schrotte aus Kühlzwecken im Sauerstoffkonverter (O<sub>2</sub>-Konverter), bedeutende Mengen an Zink. Andererseits sind auch große Mengen an Eisen, vor allem auch im Interesse der Eisen- und Stahlindustrie, zur möglichen Rückgewinnung, enthalten. Die parallele Rückgewinnung beider Wertstoffe wäre naturgemäß die interessanteste Variante und hätte riesiges Potential, stellt aber auch mögliche Recyclingprozesse vor große Herausforderungen.

Ein erfolgsversprechendes Recyclingverfahren, mit Potential beide Anforderungen erfüllen zu können, ist das sogenannte RecoDust-Verfahren, welches oftmals auch vereinfacht als Flash-Reaktor bezeichnet wird. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht grundsätzlich auf einem karbothermischen Prozess und der selektiven Abtrennung bzw. Anreicherung von Wertstoffen. Die dreidimensionale Darstellung der im Zuge dieser Forschungsarbeit entstandenen Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik (TPT) der Montanuniversität Leoben (MUL) ist der Abbildung 1 zu entnehmen. [30] [31]



Abbildung 1: Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT in 3D-Darstellung [32] [123, S.36ff]

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Forschungsarbeit definiert sich in der Weiterentwicklung des RecoDust-Verfahrens. Die Basis dafür bilden die bestehenden, patentrechtlichen Schutzschriften und eine ältere Versuchsanlage der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH in Bludenz, an der bereits erste Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, betreffend einzelner Anlagenteile, aber auch den Prozess betreffend, durchgeführt wurden. Die Eignung des patentrechtlich geschützten Verfahrens bzw. des Flash-Reaktor Prozesses in einer Anlage Wertstoffe in den Stäuben der Eisen- und Stahlindustrie für eine nachfolgende Nutzbarmachung rückgewinnen zu können, ist nachzuweisen. Bau und Betrieb der Anlage sollte mit angemessenem, umsetzbarem technischen Aufwand erfolgen.

Im universitären Umfeld am Lehrstuhl für TPT der MUL ist dazu die Entwicklung, Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage, auf Basis des RecoDust-Verfahrens, geplant. Die Pilotanlage soll in einem stabilen, dauerhaften Betrieb in der Lage sein, Reststoffe der Eisen- und Stahlindustrie aufschmelzen zu können. Die aus der Pilotanlage gewinnbaren Produkte sollen Wertstoffe bereits in einer weiterverarbeitbaren Form enthalten. Der Fokus liegt zunächst auf dem Einsatz von schwermetallhaltigen Stäuben, aus LD-Konverter integrierter Hüttenwerke, sowie der Rückgewinnung und Nutzbarmachung von Eisen und Zink aus den Produkten der Pilotanlage. Sowohl Eisen als auch Zink sollen in Form von Konzentraten mit möglichst geringen Anteilen an hinderlichen Begleitstoffen anfallen. Das grundsätzliche Potential zur Rückführung dieser Konzentrate in der Eisen- und Stahlindustrie oder Zinkindustrie bzw. damit verbunden die Nutzbarmachung der darin enthaltenen Wertstoffe soll gegeben sein, wenngleich auch noch weiterführende Optimierungsforschungen dafür erforderlich sind. Denkbar ist natürlich auch jede andere Nutzbarmachung der Wertstoffe bzw. Verwertungsmöglichkeit in anderen Industriezweigen.

Die Erkenntnisse aus der Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage im Rahmen dieser Forschungsarbeit sollen die grundsätzliche Basis für weitere Versuche und Optimierungsarbeiten an der Pilotanlage darstellen.

Ergänzende Randthemen dieser Forschungsarbeit sind die Adaptierung der vorhandenen Infrastruktur des TPT-Technikums für die Flash-Reaktor Pilotanlage, die behördliche Bewilligung und die Beleuchtung der derzeitigen Situation der Aufarbeitung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie, insbesondere die der schwermetallhaltigen Stäube.

Die Umsetzung des RecoDust-Verfahrens in einer Flash-Reaktor Anlage im industriellen Maßstab, zur Rückgewinnung und Nutzbarmachung von Wertstoffen in Reststoffen der Eisen- und Stahlindustrie, ist langfristiges Ziel.

## 2 Stäube in der Eisen- und Stahlindustrie

Die Erzeugung von Roheisen und in weiterer Folge Rohstahl in einem integrierten Eisenund Stahlwerk ist auch verbunden mit der Erzeugung von etwa 480 kg Reststoffen pro Tonne erzeugtem Rohstahl. Schlacken, welche im Allgemeinen verwertet werden, sind davon mit 375 kg/t Rohstahl anteilsmäßig die größte Fraktion, gefolgt von den eisenhaltigen Reststoffen Stäube, Schlämme und Zunder, wie in Abbildung 2 zu erkennen ist. Diese haben einen Gesamtanteil von 60 - 65 kg/t Stahl. Sind nur geringe Gehalte an störenden Verunreinigungen vorhanden, kann intern rezirkuliert werden, was bei rund 30 - 40 kg der Reststoffe pro Tonne Stahl zutrifft. Sinterstaub, Hochofenstaub, der Grobanteil des Konverterstaubes und Walzzunder zählen zu diesen rezirkulierbaren Stoffen. Der Rest, wie Hochofenschlamm, Feinanteil des Konverterstaubes, Elektrolichtbogenofenstaub und Walzzunderschlamm ist, aufgrund Kontaminierung mit Nichteisenmetallen (NE-Metallen), Alkalien, Ölen usw., nicht intern rezirkulierbar. Allenfalls muss ein entsprechendes Verfahren zur Reduzierung der Verunreinigungen vorgeschaltet werden. Die geringen Gehalte an NE-Metallen erlauben auch keinen direkten Einsatz dieser Reststoffe in einem NE-Verhüttungsprozess. Die bisherige Lösung, solche Reststoffe auf Deponien zu verbringen, ist nicht zufriedenstellend und wird in Zukunft auch aus diversesten Gründen erschwert bzw. nicht mehr möglich sein. Die anfallenden Mengen an Produktionsrückständen sind in Tabelle 1 angeführt. [5, S.4] [91, S.365]



Abbildung 2: Eisenhaltige Entfallstoffe bei der Eisen- und Stahlproduktion [5, S.4] [91 S.365]

|  | Verteilung | Spezifischer<br>Anfall    |  |  |  |
|--|------------|---------------------------|--|--|--|
|  | [%]        | [ <sup>kg/</sup> t Stahl] |  |  |  |
| 1. Schlacken   |            |                           |  |  |  |
| Hochofen   | 53         | 255                       |  |  |  |
| O <sub>2</sub> -Konverter  | 17         | 82                        |  |  |  |
| Sonstige   | 8          | 38                        |  |  |  |
| Zwischensumme  | 78         | 375                       |  |  |  |
| 2. Eisenhaltige Reststoffe   |            |                           |  |  |  |
| Intern rezirkulierbar:   |            |                           |  |  |  |
| Sinterband   | 1,7        | 8                         |  |  |  |
| <ul> <li>Primärgasreinigung Hochofen (Hochofenstaub)</li> </ul>                      | 2,3        | 11                        |  |  |  |
| • O <sub>2</sub> -Konverter (Grobstaub)  | 0,8        | 4                         |  |  |  |
| Walzzunder   | 3,5        | 16,5                      |  |  |  |
| Intern nicht rezirkulierbar:   |            |                           |  |  |  |
| Sekundärgasreinigung Hochofen (Hochofenschlamm)                                      | 1          | 5                         |  |  |  |
| <ul> <li>O<sub>2</sub>-Konverter (Feinstaub)</li> </ul>                              | 3,2        | 15                        |  |  |  |
| Elektrolichtbogenofenstaub   |            | (14 - 16)*                |  |  |  |
| Walzzunderschlamm  | 0,5        | 2,5                       |  |  |  |
| Zwischensumme  | 13         | 62                        |  |  |  |
| 3. Sonstige Rückstände   |            |                           |  |  |  |
| Walzwerkabfall   | 5          | 24                        |  |  |  |
| Verschiedenes  | 4          | 19                        |  |  |  |
| Zwischensumme  | 9          | 43                        |  |  |  |
| 4. Gesamtsumme   | 100        | 480                       |  |  |  |
| * Der Anfall an Elektrolichtbogenofenstaub wurde in der Bilanz nicht berücksichtigt! |            |                           |  |  |  |

Tabelle 1: Anfallsmengen an Produktionsrückständen in integrierten Eisen- und Stahlwerken [91, S.365]

Die Menge an Entfallstoffen bei metallurgischen Verfahren ist im Wesentlichen abhängig von der Zusammensetzung der Einsatzstoffe und den Qualitätsanforderungen an die Erzeugnisse. [44, S.1]

Nicht rezirkulierbare Reststoffe im Bereich des Hochofens fallen vorwiegend in Form von Schlämmen aus der Nassgasreinigung an. Die Mengen liegen bei 4 - 6 <sup>kg</sup>/<sub>t</sub> produziertem Rohstahl. Eine interne Rezirkulation ist aufgrund zu hoher Verunreinigungen nicht durchführbar. Auch als Rohstoff für die NE-Metallurgie können diese Schlämme nicht herangezogen werden, da die Gehalte an NE-Metallen dafür zu gering sind. Der Zinkgehalt bspw. liegt bei diesen Schlämmen im Bereich von 3 - 10 %. [5, S.6] [91, S.367]

Die staubförmigen Reststoffe aus den Stahlwerken können grundsätzlich hinsichtlich Herkunft und produzierter Stahlqualität unterschieden werden:

- Konverterstäube aus integrierten Hüttenwerken
- Elektrolichtbogenofenstäube aus der Massenstahlerzeugung
- Elektrolichtbogenofenstäube aus der Edelstahlerzeugung

Unabhängig dieser Einteilung liegen die anfallenden Mengen im Allgemeinen bei 15 - 22 kg Staub pro Tonne erzeugtem Stahl. [3, S.48]

Eine tabellarische Auflistung der anfallenden Schlamm- und Staubmengen in der Eisen- und Stahlindustrie, wie sie in unterschiedlichen Literaturquellen zu finden sind, gibt Tabelle 2 wieder.

| Hochofen-<br>schlamm   | Konverterstaub<br>Grob- und<br>Feinanteil | Elektrolicht-<br>bogenofenstaub | Literaturquelle                                       |  |  |  |
|--|---|---------------------------------|---|--|--|--|
| [ <sup>kg/</sup> t Stahl]  | [ <sup>kg/</sup> t Stahl]                 | [ <sup>kg/</sup> t Stahl]       |   |  |  |  |
| 4 - 6  | 15 - 20                                   | 14 - 16                         | [91, S365]  |  |  |  |
| 8 - 10   | 15 - 20                                   | 10 - 15                         | [5, S.5]  |  |  |  |
| 8*   | 16  | 16                              | [44, S.2ff]   |  |  |  |
| 3 - 10*  | 14 - 24                                   | 15                              | nach [54] [78] [86] aus [96, S.54ff]                  |  |  |  |
| -  | -   | 14 - 20                         | nach [13] aus [96, S.93]                              |  |  |  |
| -  | -   | 10 - 15                         | nach [20] [61] aus [96, S.93]                         |  |  |  |
| -  | -   | 15                              | nach [92] aus [96, S.93]                              |  |  |  |
| -  | -   | maximal 25                      | nach [57, S.113] aus [96, S.93]                       |  |  |  |
| -  | -   | ca. 13                          | Firmenangaben zur<br>Massenstahlproduktion [96, S.93] |  |  |  |
| -  | -   | 14                              | Firmenangaben zur<br>Edelstahlproduktion [96, S.93]   |  |  |  |
| 3 - 10   | 14 - 20                                   | (12 - 15)**                     | [40, S.31ff]  |  |  |  |
| 3 - 10*  | 14 - 24                                   | 10 - 20                         | nach [78] [87] [96] [121] [122] aus [95,<br>S.36ff]   |  |  |  |
| -  | -   | 17                              | [63, S.288]   |  |  |  |
| 5,7*   | 5,7* 7,9 13,3 [86, S.81]                  |                                 |   |  |  |  |
| * Bezugsmenge 1 Tonne Roheisen<br>** Gilt für EAF-Staub aus der Produktion von C-Stahl und Cr/Ni-Stahl |   |                                 |   |  |  |  |

| Tabelle 2: Schlamm- | und Staubmengen | in der Eisen- und | I Stahlindustrie |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------------|
|                     | 5               |                   |                  |

Eine besondere Bedeutung hat die Aufarbeitung der Reststoffe und im Speziellen der Stahlwerksstäube gegenüber der Deponierung im deutschsprachigen Raum. Die Begründung liegt in den strengen gesetzlichen Vorgaben und Kontrollen in Ländern wie Österreich und Deutschland, die sich doch deutlich vom restlichen Europa abheben. Abbildung 3 zeigt die anfallenden Staubmengen in den Stahlwerken im deutschsprachigen Raum. Die Evaluierung wurde in den Jahren 2002/2003 durchgeführt. Befragt wurden zu 24 % Stahlwerke in integrierten Hüttenwerken und zu 76 % Elektrostahlwerke. [4, S.13ff]



Abbildung 3: Stahlwerksstaubmengen verteilt auf den spezifischen Anfall [4, S.14]

In Tabelle 3 sind die Jahresproduktionsmengen von Rohstahl der letzten 10 Jahre angeführt. Anhand dieser absoluten Mengen ist das quantitative Potential einer Nutzung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie gut ersichtlich. [125. S.1ff]

| Produktionsmenge an Rohstahl |                            |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
|------------------------------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                              | [in 1.000 Tonnen pro Jahr] |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| Jahr<br>Land                 | 2005                       | 2006      | 2007      | 2008      | 2009      | 2010      | 2011      | 2012      | 2013      | 2014      |
| Österreich                   | 7.031                      | 7.129     | 7.578     | 7.594     | 5.662     | 7.206     | 7.474     | 7.421     | 7.953     | 7.876     |
| Deutschland                  | 44.524                     | 47.224    | 48.550    | 45.833    | 32.670    | 43.830    | 44.284    | 42.661    | 42.645    | 42.943    |
| EU (28)                      | 195.681                    | 207.386   | 210.260   | 198.705   | 139.436   | 172.911   | 177.791   | 168.589   | 166.356   | 169.301   |
| Europa (Rest)                | 24.899                     | 28.124    | 30.533    | 31.621    | 29.034    | 33.650    | 39.079    | 39.917    | 38.627    | 38.374    |
| C.I.S.                       | 113.239                    | 119.908   | 124.169   | 114.345   | 97.691    | 108.200   | 112.663   | 110.739   | 108.408   | 106.079   |
| Nordamerika                  | 127.631                    | 131.421   | 132.618   | 125.138   | 83.772    | 111.562   | 118.675   | 121.586   | 118.978   | 121.159   |
| Südamerika                   | 45.485                     | 45.269    | 48.232    | 47.490    | 37.776    | 43.888    | 48.165    | 46.379    | 45.822    | 45.043    |
| Afrika                       | 17.955                     | 18.695    | 18.675    | 16.970    | 15.400    | 16.624    | 15.696    | 15.337    | 15.963    | 15.022    |
| Mittlerer Osten              | 15.257                     | 15.376    | 16.452    | 16.646    | 17.766    | 20.000    | 23.230    | 24.979    | 26.967    | 29.986    |
| Asien                        | 599.183                    | 675.226   | 758.385   | 784.090   | 811.866   | 918.449   | 995.457   | 1.026.801 | 1.123.646 | 1.139.714 |
| Australien/<br>Neuseeland    | 8.646                      | 8.691     | 8.783     | 8.424     | 6.014     | 8.149     | 7.248     | 5.808     | 5.588     | 5.466     |
| Welt                         | 1.147.975                  | 1.250.098 | 1.348.108 | 1.343.429 | 1.238.755 | 1.433.433 | 1.538.003 | 1.560.131 | 1.650.354 | 1.670.145 |

Tabelle 3: Jahresproduktionsmengen an Rohstahl [125, S1ff]

## 2.1 Entstehungsmechanismen der Stäube

Die Mechanismen bei der Entstehung von Stäuben in der Stahlindustrie sind, trotz unterschiedlicher Verfahren der Stahlherstellung und verschiedensten Stahlqualitäten, sehr ähnlich. Die wichtigsten wären die Verdampfung von flüchtigen Metallen und Verbindungen (Zn, Pb, Mg, Cl), CO-Bursting (Metall, Schlacke, Zink), das Verdampfen von Eisen im Bereich des Lichtbogens und der Austrag von Feststoffen bei Chargierung und durch Abrieb. [3, S.48] [10, S.183] [26, S.3] [41, S.2]

Stäube aus dem Elektrolichtbogenofen durchlaufen eine Reihe chemischer und physikalischer Vorgänge, ehe sie aus dem Abgasstrom abgeschieden werden. Nach Verlassen des Metallbades gelangen sie mit dem Abgasstrom in den Rauchgasabzug. Ausgangsstoffe sind Dämpfe, flüssige Metall- und Schlacketropfen, sowie feste Partikel. Die Entstehung dieser Ausgangsstoffe soll anhand Abbildung 4 näher erläutert werden. Im Bereich des Lichtbogens (1) und der Sauerstofflanzen (1') findet vorwiegend das Verdampfen der Metalle statt. In der Einflusszone des Lichtbogens (2) und der Sauerstofflanzen (2') werden grobe Tröpfchen herausgeschleudert, während feinste Tröpfchen durch Platzen von CO-Blasen an der Badoberfläche (3) und dem Aufplatzen von Blasen in der oxidierenden Ofenatmosphäre (4) entstehen. Die Chargierung von Schrott und zuschlagsstoffen in den Ofenraum (5) führt zum Einbringen von festen Partikeln und schlussendlich auch zu deren Austrag. Das Verdampfen flüchtiger Bestanteile ist neben dem Platzen der CO-Blasen (bubble-bursting) der wichtigste Entstehungsmechanismus für Staub im Elektrolichtbogenofen. [26, S.4] [41, S.5] [55, S.1486ff]



Abbildung 4: Schemadarstellung der Staubentstehungsmechanismen im EAF [41, S.6]

Zink gelangt aufgrund seiner niedrigen Siedetemperatur von 906°C durch Verdampfen im Ofen und anschließender Oxidation zu Zinkoxid (ZnO) im Abgasstrom schlussendlich in den Staub. Metalle wie Blei und Cadmium in oxydischer und metallischer Form verflüchtigen sich gleichfalls bei den im Lichtbogenofen vorherrschenden Temperaturen aufgrund hoher Dampfdrücke. Halogenverbindungen, eingebracht durch Kunststoffe und Verunreinigungen im Schrott, verdampfen ebenso und gelangen so auf gleiche Weise in den Staub. [3, S.49] [10, S.183]

Der wichtigste Mechanismus der Staubbildung ist das sogenannte "bubble-bursting" und wird mithilfe von Abbildung 5 näher erklärt. Grundsätzlich werden dabei zwei verschiedene Arten von Tröpfchen gebildet, und es kann in drei Schritte unterteilt werden. Wie im Teilbild (a) ersichtlich ist, kommt es zunächst zum Aufsteigen von Gasblasen bis hin zur Grenzschicht von Schmelze und Atmosphäre. Hier bildet sich ein Flüssigkeitsfilm an der Blasenoberfläche (liquid bubble cap), der mit zunehmender Verweildauer immer dünner wird. Folglich kommt es zur Instabilität und zum Aufplatzen des Flüssigkeitsfilmes, wie im Teilbild (b) zu sehen ist. Feinste Tröpfchen, sogenannte "film drops", werden herausgeschleudert und mit dem Abgasstrom mitgerissen. Die Anzahl der Tröpfchen ist dabei proportional zur Fläche des Films. Im Teilbild (c) schließt sich der gebildete Hohlraum in der Schmelze, wodurch im Zentrum eine Aufwärtsströmung entsteht. Dieser sogenannte "Rayleigh jet" ist aber meist instabil und zerfällt in grobe Tröpfchen (jet drops). Bei steigender Bläschengröße sinkt die Anzahl der gebildeten jet drops und ihre Größe nimmt zu. Da jet drops meist zu groß sind, um vom Abgasstrom mitgerissen zu werden, fallen sie ins Bad zurück und tragen so kaum zur Staubentwicklung bei. Damit ist beim Vorgang des bubble-burstings maßgeblich der im Teilbild (b) dargestellte Mechanismus für die Staubentwicklung verantwortlich. [3, S.49] [10, S.183] [26, S.5] [41, S.6]



Abbildung 5: Schematische Darstellung des Platzens von Gasblasen (bubble-bursting) an der Badoberfläche [41, S.6]

"Bubble-bursting" ist gleichsam bei Blasstahlverfahren der vorherrschende Mechanismus der Staubentwicklung. Der Sauerstoffstrahl besitzt hierbei eine sehr hohe Auftreffenergie, weshalb große Tropfen herausgeschleudert werden und einen parabolischen Flug durchlaufen, bevor sie wieder in das Bad zurückfallen. Der Kohlenstoffgehalt in der Schmelze ist gerade zu Beginn des Blasprozesses noch sehr hoch. Durch Aufnahme von Sauerstoff kann es deshalb zu CO-Blasen im Inneren dieser herausgeschlagenen Tropfen kommen; als Folge kommt es auch hier zum Vorgang des bubble-burstings. Geringfügig mitgerissene Feststoffe am Beginn des Blasvorganges tragen genauso zur Staubentwicklung bei, was eine Staubzusammensetzung aus Metall- und Schlackekomponenten verursacht. [26, S.6]

## 2.2 Abscheidung der Stäube aus den Prozessen

Die Erfassung der staubhaltigen Abgase und die nachfolgende Reinigung in Entstaubungsanlagen müssen möglichst vollständig erfolgen. Dabei wird, je nach Entstehungsort, bei der Erfassung des Abgases grundsätzlich in zwei verschiedene Einheiten unterteilt:

- Direkte Abgaserfassung am Ofengefäß/ Konverter (Primärabgas)
- Erfassung flüchtiger Primär- und Ofenabgase sowie Sekundäremissionen über Dachhauben

Über die Direktabsaugung können 85 - 88 % der anfallenden Prozessstäube erfasst werden. Die Ausführung der Abgaserfassung am Ofengefäß kann eine direkte oder indirekt örtliche sein. Die direkte Erfassung erfolgt über ein separates Deckelloch (DEC-System), während die indirekt örtliche Abgaserfassung sich oberhalb der Ofenöffnungen befindet (Side-Draft System). Eine Haubenabsaugung kann staubförmige Emissionen, die sich der Erfassung durch die Direktabsaugung entziehen und während bestimmter Betriebsphasen wie z. B. bei Chargiervorgang und Abstechen auftreten, erfassen. Mit dieser Kombination und ideal gewählter Zuluftführung, wie dies bei Stahlwerksneubauten gut zu gestalten ist, ist eine fast vollständige Erfassung aller Ofenprozessstäube möglich. Die Anordnung und Arbeitsweise einer dreigeteilten Dachhaubenabsaugung während verschiedener Betriebsphasen zeigt Abbildung 6. [4, S.5] [26, S.10] [47, S.710ff] [57, S.108] [62, S.19] [83, S.5ff]



Elektrolichtbogenofen [47, S.713]

Zur vollständigen Abscheidung der Stäube aus den Prozessen sind nach Erfassung der staubhaltigen Abgase weitere Prozessschritte erforderlich:

- Kühlung der erfassten heißen Abgase
- Entstaubung der gekühlten Abgase mittels Filteranlage

Verschiedenste Entstaubungsverfahren werden dafür angewendet, welche in Tabelle 4 angeführt sind. [26, S.10] [57, S.108ff] [62, S.19] [83, S.5]

Tabelle 4: Übersicht der Entstaubungsverfahren für Lichtbogenöfen [57, S111]

| Entstaubungsverfahren |                |                      |                      |              |  |
|-----------------------|----------------|----------------------|----------------------|--------------|--|
| N                     | assentstaubun  | Trockenentstaubungen |                      |              |  |
| Desintegrator         | Venturiwäscher | Nasselektrofilter    | Trockenelektrofilter | Gewebefilter |  |

Der Einsatz von Elektrofiltern ist, meist aufgrund niedriger Emissionsgrenzwerte für Staub bei Hüttenwerken, unzureichend. Aus diesem Grund muss auf Textilfilter, in Form von Schlauchfiltern, zurückgegriffen werden. Das staubbeladene Rauchgas durchströmt dabei die Schläuche, wodurch der Staub an der Rohgasseite hängenbleibt. Textilfilter arbeiten mit Grenztemperaturen von bis zu ~ 140°C. in Sonderfällen bis zu 200°C Filtereintrittstemperatur, was eine vorgeschaltete, trockene Rauchgaskühlung erforderlich macht. Die Abreinigung solcher Filter geschieht durch Druckluft, welche in regelmäßigen Abständen entgegen der eigentlichen Rauchgasführung von innen her den Schläuchen zugeführt wird (Jet-Puls Systeme). Eine andere Möglichkeit ist die Abreinigung im Gegenstromprinzip oder Rütteln. Die heutzutage gängigen Systeme sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Der abgeschiedene Staub fällt im Filterhaus nach unten und kann dort entnommen werden. [26, S.11ff] [57, S.111ff]



Abbildung 7: Schematische Darstellung der Wirkungsweise verschiedener Abreinigungssysteme von Schlauchfilteranlagen [57, S.112]

In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind zwei gängige Varianten von Abgasreinigungsanlagen dargestellt. In Abbildung 8 schließt direkt nach der Erfassung der heißen Abgase mittels Abzugshaube ein Dampfkessel zur Wärmerückgewinnung an. Die Abscheidung von Grobstaub sowie eine Temperatursenkung erfolgen im nachgereihten Kühlwäscher. Eine Feinentstaubung wird durch einen Elektrofilter, Sackfilter oder Venturifeinentstäuber bewirkt. Nach einem zusätzlichen Kühlschritt ist noch die Möglichkeit der Gasspeicherung zur weiteren Nutzung gegeben. Diese Form der Abgasreinigung ist bei Elektrolichtbogenöfen aufgrund zu geringer Gasmengen nicht wirtschaftlich, weshalb sie vorwiegend in integrierten



Hüttenwerken zum Einsatz kommt. Auf die Wärmerückgewinnung mittels Dampfkessel wird, wie Abbildung 9 zeigt, bei Elektrolichtbogenöfen verzichtet. [4, S.5ff] [119, S.57]

Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Abgasreinigung mit Gasspeicherung [1, S.647] [53, S.798] [69, S.57] [119, S.57]



Abbildung 9: Verfahrensschema einer Elektroofenentstaubung (Direkt- und Haubenabsaugung) [47, S.722]

In Abbildung 9 wird das Abgas durch Ansaugen von Falschluft über unterschiedliche Öffnungen gekühlt. Das staubbeladene Abgas der primären Abgaserfassung am Ofen sowie das Abgas der Hallenentstaubung gelangen in dieselbe Reinigungsanlage. Nachgeschaltete Filterhäuser sind mit Schlauchfilter ausgestattet und dienen der Entstaubung, wobei meist keine Trennung in Grob- und Feinstaub erfolgt. In der Darstellung ist zu sehen, dass die ersten drei Kammern des Filterhauses in Betrieb sind und den Abgasstrom vom Staub reinigen. Die letzte Kammer ist im Rückspülvorgang dargestellt, die Schlauchfilter werden dabei gereinigt. [4, S.6] [47, S.721ff]

## 2.3 Aufbau und Zusammensetzung

Die diskontinuierliche Verfahrensweise der Stahlherstellung bewirkt mit der Zeit eine starke Variation der anfallenden Staubmenge und deren Zusammensetzung. Die wichtigsten Faktoren, von denen die Staubmenge und Staubzusammensetzung abhängen, sind die angewandte Chargierpraxis, die produzierte Stahlgüte, die Ofengröße, die eingesetzte Schrottart, das verwendete Absaugsystem und die verwendeten Schlackenbildner. Große Unterschiede bestehen demnach von Charge zu Charge, aber auch innerhalb einer Charge durch unterschiedliche Betriebsbedingungen. Von maßgeblicher Bedeutung ist aber, wie bereits zuvor angeführt und in Abbildung 10 dargestellt, die Unterschiedung der staubförmigen Reststoffe hinsichtlich Herkunft und produzierter Stahlqualität. [3, S.48] [10, S.183] [26, S.7]



Abbildung 10: Entstehung und die grundlegenden Merkmale von Stahlwerksstäuben [3, S.10] [35, S.3]

Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop (REM), Korngrößenanalysen, chemischen Analysen usw. geben Informationen zu Aufbau und Zusammensetzung von Stahlwerksstäuben. Aufnahmen des REM zeigen sehr gut den strukturellen Aufbau des Stahlwerksstaubes, die unterschiedlichen Phasen im Staub und vor allem die Komplexität des Aufbaus von Stahlwerksstäuben. Korngrößenanalysen geben Aufschluss über das sehr breite Kornspektrum der Stäube, mit sehr feinen Partikeln von < 20 µm bis hin zu sehr groben Partikeln von 20 – 1.000 µm Korngröße. In der Literatur finden sich Angaben von 90 % der Staubpartikel, welche kleiner als 10 µm sind, bzw. im Speziellen bei Lichtbogenofenstäuben, von 85 % der Partikel mit Korngrößen von < 3 µm. Hierbei handelt es sich um sehr feine, nur Nanometer große Partikel aus Zinkoxid, oder homogene kugelige Partikel mit der Zusammensetzung des Stahls bzw. der Schlacke und partieller Zinkanreicherung. Die groben Partikel entstehen durch Agglomeration der feinen Partikel, bestehend aus Zinkoxid, Schlacke, Kohle oder Kalk. Die feinen Partikel werden dabei durch die Prozessführung in den Stahlwerksstaub eingebracht. Beim Prozess der Agglomeration verbinden sich mehrere feine Partikel zu einem größeren oder hängen sich an ein größeres Partikel an. Ein solches Agglomerat ist in Abbildung 11 dargestellt. Derartige Staubkörner bilden oftmals eine Zweiphasenstruktur mit metallischen Körnern, eingeschlossen und zusammengehalten von einer glasigen Schlackenphase. [3, S.49ff] [10, S.183ff] [26, S.7ff] [41, S.2ff] [72, S.955] [118, S.61]



Abbildung 11: REM-Aufnahme einer typischen Agglomeration im EAF-Staub [19, S.9]

Unabhängig von der Erzeugungsart bestehen Stahlwerksstäube aus Oxiden, Silikaten und Sulfaten. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub> und ZnO sind dabei häufig auftretende Oxide. Neben diesen Phasen und weiteren Verbindungen wie NaCl, KCl, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usw. treten noch Spinelle auf. Eine teilweise Substitution des Eisens durch andere Kationen in der Form (Fe, Mn, Mg, Zn, Ni)<sup>2+</sup>[((Fe, Al, Cr, Mn, V)<sub>2</sub>)<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> ist dabei typisch für Spinelle. In derselben Phase können sich dadurch unterschiedliche Eisengehalte ergeben, was infolge zu Fehlinterpretationen führen kann. Die Staubpartikel kommen oft auch in Form von mehrschichtigen Schalenstrukturen vor. In kugeliger Form treten auch die Phasen Zinkoxid und Zinkferrit auf, welche für die Aufbereitung des Staubes von Bedeutung sind. Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Zink, Zinkoxid und Zinkferrit im Staub. Bei sinkendem Zinkgehalt im Staub sinkt auch der Anteil an Zinkoxid, während der Anteil von Zinkferrit steigt. [3, S.50ff] [10, S.183ff] [26, S.7ff] [33, S.122] [41, S.2ff] [44, S.75] [71, S.44] [72, S.955ff] [118, S.61ff]

Wie bereits erwähnt, schwankt die Zusammensetzung der Stahlwerkstäube sehr stark, und eine Schwankungsbreite für einzelne Komponenten um den Faktor 10 ist durchaus im Bereich des Möglichen. Tabelle 5 und Tabelle 6 zeigen die große Bandbreite der Zusammensetzung von Konverterstäuben und Elektrolichtbogenofenstäuben.

|   | Hochofengas-<br>schlamm | Konverterstäube<br>(Grob- und<br>Feinstaub) | EAF-Stäube<br>(C-Stahl) | EAF-Stäube<br>(Cr/Ni-Stahl) |  |
|---|-------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|--|
|   | [Gew. %]                | [Gew. %]                                    | [Gew. %]                | [Gew. %]                    |  |
| Fe  | 25 - 35                 | 55 - 85,4                                   | 10 - 55                 | 25 - 40                     |  |
| Zn  | 0,1 - 5,0               | 0,36 - 17,2                                 | 2 - 46                  | 1 - 24,10                   |  |
| Pb  | 0,05 - 1,00             | 0,04 - 1,5                                  | 0,4 - 15,14             | < 0,19 - 1                  |  |
| Cu  | 0,01                    | 0,01 - 0,02                                 | 0,1 - 3                 | 0,3                         |  |
| Cd  | -                       | < 0,02                                      | 0,01 - 0,3              | -                           |  |
| F   | -                       | 0,03  | 0,1 - 1,5               | -                           |  |
| CI  | -                       | < 0,1 - 1,0                                 | 0,01 - 5,38             | -                           |  |
| Si  | -                       | 0,4 - 0,8                                   | 0,47 - 5                | 1,4 - 3,27                  |  |
| Ca  | -                       | 2,14 - 8                                    | 1 - 25                  | 2,14 - 3,57                 |  |
| Mg  | -                       | 0,4 - 1,63                                  | 0,77 - 12               | 1,21                        |  |
| Mn  | -                       | 0,77  | 0,08 - 5                | -                           |  |
| K   | -                       | 0,3 - 1,5                                   | 0,35 - 2,3              | -                           |  |
| Na  | -                       | 0,2 - 0,8                                   | 0,5 - 2,1               | -                           |  |
| Al  | -                       | 0,16  | 0,1 - 1,5               | 0,26                        |  |
| Cr  | -                       | -   | 0,39 - 5,13             | 0,2 - 11                    |  |
| Ni  | -                       | -   | 0,08 - 0,79             | 0,39 - 4                    |  |
| Мо  | -                       | -   | -                       | 0,2                         |  |
| С   | 20 - 35                 | 0,4 - 2,0                                   | 0,11 - 2,36             | 0,3 - 0,6                   |  |
| S   | -                       | 0,02 - 0,12                                 | 0,2 - 2,5               | -                           |  |
| Quellen: [3, S.11] [4, S.8ff] [5, S.5] [18, S.347] [33, S.122] [43, S.57] [44, S.75] [55, S1484]<br>[69, S.55] [96, S.56ff] [98, S.38] [111, S.64] [113, S22] [118, S.61] |                         |   |                         |                             |  |

Tabelle 5: Analysen typischer Stahlwerksstäube (Bereichsangaben)

| Zinkgehalt   | Eisengehalt   | Literaturquelle           |  |  |
|--------------|---------------|---------------------------|--|--|
| [Gew. %]     | [Gew. %]      |                           |  |  |
| 18,54        | 45            | [46, S.312] [7, S.26]     |  |  |
| 19,4         | 24,8          | [21, S.36]                |  |  |
| 23           | 30            | [46, S.312] [79, S.199]   |  |  |
| 2 - 46       | 10 - 45       | [46, S.312] [118, S.61]   |  |  |
| 27,8         | 29,73         | [46, S.312] [127, S.2106] |  |  |
| 20           | 30            | [46, S.312] [39, S.1874]  |  |  |
| 22,3 - 24,35 | 30,37 - 35,3  | [46, S.312] [120, S.2157] |  |  |
| 39           | 22,1          | [46, S.312] [77, S.2753]  |  |  |
| 15,9 - 26,7  | 32,3 - 37,7   | [46, S.312] [12, S.C122]  |  |  |
| 21,1         | 31,25         | [46, S.312] [76, S.30]    |  |  |
| 20           | 30            | [46, S.312] [66, S.258]   |  |  |
| 16           | 29            | [24, S.217]               |  |  |
| 15 - 25      | 31 - 40       | [56, S.531]               |  |  |
| 13,6         | 29,8          | [46, S.312] [56, S.532]   |  |  |
| 21,8 - 32    | 19,3 - 25,5   | [46, S.312] [93, S.545]   |  |  |
| 18,5         | 29,1          | [46, S.312] [84, S.28]    |  |  |
| 15 - 25      | 30 - 45       | [46, S.312] [129, S.228]  |  |  |
| 21,3         | 21,3          | [46, S.312] [22, S.36]    |  |  |
| 20,9         | 27,8          | [46, S.312] [45, S.85]    |  |  |
| 23,14        | 20,49         | [55, S.1484]              |  |  |
| 38,7         | 16,9          | [113, S.22]               |  |  |
| 17 - 32      | 17,88 - 34,98 | [98, S.38]                |  |  |
| 20           | 40            | [111, S.64] [43, S.57]    |  |  |
| 15 - 35      | 17,4 - 30     | [96, S.93]                |  |  |

Tabelle 6: Zink- und Eisengehalte von EAF-Stäuben (verschiedenen Literaturquellen)

## 2.4 Verwertbarkeit

Die Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben erfolgt meist pyrometallurgisch. Hydrometallurgische Verfahren scheitern meist an der Problematik der Laugung von Zinkferrit sowie der Trennung von Zink und Eisen. Zu über 90 % sind es karbothermische Verfahren, bei denen im Temperaturbereich von 1.100 - 1.300°C und der Zugabe von Kohlenstoff eine Reduktion des Staubes im festen Zustand erfolgt. Das Verhalten von Zink/Eisen-Verbindungen sowie von Blei-. und Halogenverbindungen nehmen dabei großen Einfluss auf eine optimale Prozessführung. Sie beeinflussen die Produktqualität sowie Metallausbringung und Deponierbarkeit der verbleibenden Rückstände stark. [10, S.185] [26, S.12] [83, S.12ff]

#### 2.4.1 Einfluss von Zink/Eisen-Verbindungen

Zink findet man in Stahlwerksstäuben in Form von Zinkoxid und zu 40 - 60 % auch in Form von schwerlöslichem Zinkferrit. Dabei handelt es sich um ein Zink/Eisen-Spinell mit der chemischen Formel: ZnO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In hydrometallurgischen Prozessen ist dessen Löslichkeit deutlich schlechter als jene von Zinkoxid. Der Zinkprimärmetallurgie ist diese Problematik ebenfalls bekannt, jedoch ist das Verhältnis von Zink zu Eisen dort wesentlich geringer. Ein möglicher Ausweg liegt in der Verwendung eines stärkeren Lösungsmittels, welches in der Lage ist auch Zinkferrit aufzubrechen. Ein anderer Lösungsweg wäre, nur jenes Zink zu laugen, welches nicht in Form von Zinkferrit vorliegt. Beide Wege sind keinesfalls ideal. Die partielle Laugung von Zink verursacht auch die Produktion größerer Mengen von Laugungsrückständen, die in weiterer Folge zu deponieren sind. Dieser Umstand senkt zum einen die Wirtschaftlichkeit von solch einem Recyclingverfahren, und zum anderen widerspricht es dem umfassenden Recyclinggedanken. Der Einsatz starker Laugungsmittel, wie z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl oder NaOH, ermöglicht das in Zinkferrit gebundene Zink zu lösen. Dabei sind aber bestimmte Betriebsbedingungen, wie hohe Laugungsmittelkonzentrationen, hohe Temperaturen, hohe Drücke und lange Laugungszeiten erforderlich. Gleichzeitig erfolgt immer auch eine teilweise Laugung des Eisens, das nachfolgend noch aus der Lösung abgetrennt werden muss. Dieser Prozessschritt ist aber mit erheblichen Schwierigkeiten und auch sehr hohen Kosten verbunden. [3, S.36ff] [4, S.19] [10, S.185ff] [26, S.13] [64, S.380ff] [83, S.12ff]

Zinkferrit zeigt auch eine deutlich schlechtere Reduzierbarkeit im Vergleich zu Zinkoxid bei pyrometallurgischen Prozessen. Hier gilt die Reaktionsgleichung:

$$ZnO \cdot Fe_2O_3(s) + 4CO(g) \Leftrightarrow Zn(g) + 2Fe(s) + 4CO_2(g)$$
(1)

inkl. der Boudouard-Gleichung:

$$CO_2(g) + C(s) \Leftrightarrow 2CO(g)$$
 (2)

An der Oberfläche eines Zinkferritpartikels erfolgt die Reduktion von Zinkferrit zu FeO, bzw. gasförmigen Zink, bei Temperaturen von > 1.000°C sehr rasch, während Folgereaktionen von FeO zu Fe schon deutlich langsamer verlaufen. Der geschwindigkeitslimitierende Faktor ist für beide die chemische Reaktion, wobei bei zunehmender Bildung einer Produktschicht an der Oberfläche jedoch mehr und mehr der Vorgang der Diffusion geschwindigkeitsbestimmend wird. Der Aufbau von Produktschichten kann in verschiedenen Formen und Kombinationen, wie poröses Eisen, dichtes Eisen über porösen Wüstit, dichtes Eisen über dichten Wüstit, Wüstit von porös bis dicht oder Magnetschichten, vorkommen. Die Diffusionsvorgänge werden dabei wesentlich von diesen Schichten bzw. Schichtenkombinationen beeinflusst. Verfahrenstechnisch sind die Prozesstemperatur, die Zusammensetzung des Reaktionsgases und die Verweildauer einflussnehmende Parameter auf die Ausbildung der Schichten. [3, S.36ff] [10, S.185ff] [26, S.13]

Mangan, Magnesium, Kalzium und Aluminium, in Form ihrer Oxide, werden häufig im Gitter des Zinkferrits aufgenommen. Abhängig von der jeweiligen Verbindung und dem Mengenanteil beeinflussen diese Verunreinigungsoxide das Reduktionsverhalten, hin zu höheren Reduktionsgeschwindigkeiten und Reduktionsgraden. Besonders hervorzuheben sind dabei CaO und MgO. Die Morphologie der gebildeten Produktschicht wird durch diese Oxide stark positiv beeinflusst. Eine Erhöhung von CaO oder MgO im Bereich von einem Gewichtsprozent und der dadurch verbesserten Diffusionsmöglichkeit hat bereits ein Vielfaches der Reduktionsgeschwindigkeit zur Folge. [3, S.39ff] [10, S.186] [26, S.13ff]

Ein wichtiges Faktum ist auch die Löslichkeit von Zinkoxid in Wüstit. Wüstit wird durch die unvollständige Reduktion von Zinkferrit gebildet und kann, bei ausreichender Verweilzeit, bis zu 15 % des Zinkoxids lösen. Dieses Zinkoxid steht in weiterer Folge für die Reduktion nicht mehr zur Verfügung, was ein Sinken der Ausbringung zur Folge hat. Für eine hohe Ausbringung von Zink aus dem Staub ist demnach eine möglichst vollständige Reduktion des Zinkferrits unerlässlich. [3, S.40] [10, S.186] [26, S.14]

Ungebundenes CaO kann bei 1.100°C das Zinkoxid im Zinkferrit ersetzen und sich somit positiv auf die Zerstörung von Zinkferrit auswirken.

$$ZnO \cdot Fe_2O_3(s) + 2CaO(s) \Leftrightarrow Ca_2Fe_2O_5(s) + ZnO(s)$$
(3)

Der Kalküberschuss muss dabei aber sehr hoch sein, was schlussendlich einer wirtschaftlichen Umsetzung entgegen spricht. [3, S.40] [10, S.186] [26, S.14]

## 2.4.2 Einfluss von Blei und Bleiverbindungen

In Stahlwerksstäuben liegt Blei meist in Form von Bleichlorid (PbCl<sub>2</sub>) und Bleioxid (PbO) vor. Bleisulfid (PbS) kann während des Aufarbeitungsverfahrens und bei vorhandenem Schwefel, der meist mit Reduktionsmittel eingebracht wird, entstehen. Bleichlorid besitzt den niedrigsten Verdampfungspunkt, gefolgt von Bleisulfid und Bleioxid. Die Verdampfung von metallischem Blei erfolgt merkbar erst ab Temperaturen von 1.400°C, die bspw. beim Wälzprozess nicht erreicht werden. Die Verflüchtigung von Blei ist aufgrund der darauffolgenden Anreicherung im Produktoxid erwünscht. Hier gilt es als unproblematisch und als Wertmetall. [10, S.186] [26, S.14]

In Aufarbeitungsaggregaten verflüchtigen sich Bleichlorid und Bleisulfid wesentlich schneller als Bleioxid oder metallisches Blei. Die Folge ist ein Verbleiben des Bleis in der Schlacke, nachdem es aus dem Oxid reduziert wurde, und damit verbunden eine deutliche Verschlechterung der Deponiefähigkeit der Schlacke. Die basische Eigenschaft der Schlacke begünstigt die Eluierbarkeit von Blei, was sich negativ auf die Deponiefähigkeit auswirkt und zu hohen Kosten führt. [10, S.186ff] [26, S.14]

Die Lösung des Problems ist ein völlig neuer Weg hinsichtlich der Prozessführung. Höhere Temperaturen zu Beginn des Prozesses bewirken eine höhere Verflüchtigung des Bleis und damit die erhöhte Anreicherung im Produktoxid. Gleichzeitig wird dadurch aber partiell aufgeschmolzen, und es kommt zu Ansatzbildungen und Agglomerationen. Die Zugabe von Chlor- und Schwefelträgern würde die Bildung von leicht flüchtigem Bleichlorid und Bleisulfid begünstigen. Hohe Kosten und die Erhöhung des Chloranteils, der im Produkt Zinkoxid unerwünscht und ohnehin bereits in erhöhtem Maße vorhanden ist, sprechen diesem Ansatz aber entgegen. [10, S.187] [26, S.14ff]

### 2.4.3 Einfluss von Halogenen und Halogenverbindungen

ZnO-Konzentrat, gewonnen aus der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben, kann für die weitere Verarbeitung in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung herangezogen werden. Neben Zinkoxid sind meist auch Halogene, die während der Aufarbeitung dem Weg des Zinkes folgen und so ebenfalls in das ZnO-Konzentrat gelangen, vorhanden. Dies führt zu Problemen, bei der Laugung folgenden Gewinnungselektrolyse. Chlor bspw. verursacht eine Korrosion an der Aluminium-Kathode und Blei/Silber-Anode. Ebenfalls kann es zur Bildung von Chlorgas an der Anode kommen, was die Arbeitssicherheit gefährdet. In der Literatur werden maximal zulässige Chlorkonzentrationen mit 30 - 200 mg/l angegeben, meist jedoch weniger als 100 mg/l gefordert. Das Vorhandensein von Fluor führt zu starken Anhaftungen von abgeschiedenem Zink an der Aluminium-Kathode, was in Folge den Vorgang des Strippens negativ beeinflusst. Die Konzentration von Fluor sollte 10 mg/l, bei vorhandenen Kathodenwascheinrichtungen 50 <sup>mg</sup>/<sub>I</sub>, nicht überschreiten. Weder bei Fluor noch bei Chlor ist eine gezielte Entfernung aus dem Elektrolyten möglich. Sehr strenge Grenzwerte, mit jeweils < 0,001 %, sind deshalb für die Einsatzstoffe hinsichtlich Fluor und Chlor unerlässlich. Dies hat zur Folge, dass meist vor der Laugung zusätzliche Dehalogenierungsschritte erforderlich sind. [3, S.19ff] [4, S.47] [10, S.187] [26, S.15]

Der Gehalt an Halogenen im ZnO-Konzentrat ist steuerbar durch geeignete Prozessmaßnahmen während der Aufarbeitung der Stahlwerksstäube im Wälzrohr oder Drehherdofen. Chloride und Fluoride mit Blei, Zink und Eisen haben sehr niedrige Verdampfungstemperaturen, weshalb es zur Überführung dieser Verbindungen in das ZnO-Konzentrat kommt. Nachfolgend kommt es zu den beschriebenen negativen Auswirkungen während der Gewinnungselektrolyse. Chloride und Fluoride mit Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe hingegen haben sehr hohe Verdampfungstemperaturen. Diese Verbindungen verbleiben in der Schlacke und somit sind Chlor und Fluor stabilisiert. Die Bildung von schwer flüchtigen CaCl<sub>2</sub> aus CaO und leicht flüchtigen, gasförmigen PbCl<sub>2</sub> bzw. ZnCl<sub>2</sub> wird durch langsame Aufheizvorgänge gefördert. Dies geschieht bei Temperaturen von 400 - 800°C. Bei raschen Aufheizvorgängen über 1.000°C findet dieser Vorgang nicht statt. Der Anteil von leicht flüchtigen Chloriden ist somit höher. [10, S.187] [26, S.15]

## 3 Zinkkreislauf in der Eisen- und Stahlindustrie

Die Stäube der Eisenund Stahlindustrie gelten aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften als gefährlicher Abfall und müssen entsprechend weiterverarbeitet werden. Eine Möglichkeit ist die derzeit gängige, teure Deponierung der Stäube nach erforderlicher, vorhergehender Behandlung und Inertisierung. Die bessere Alternative wäre ein geeignetes Recyclingverfahren, dessen Vorteil vor allem in der Nutzbarmachung und Rückführung der enthaltenen Wertstoffe, wie z. B. Zink, liegt. Die Stäube werden so zu wertvollen Rohstoffguellen, was wiederum einer nachhaltigen Nutzung entspricht. Die Faktoren der steigenden Rohstoffpreise sowie der steigenden Deponiekosten nehmen zusätzlich Einfluss auf die zunehmende Tendenz hin zu Recyclingverfahren für Stäube. Weltweit werden heute aber noch immer ~ 56 % der Stahlwerksstäube aus Elektrolichtbogenöfen deponiert, was Abbildung 12 zu entnehmen ist. Die Aufarbeitung des restlichen Anteils erfolgt vorwiegend in Europa und Amerika. [3, S.11ff] [6, S.197ff] [100, S.137ff] [102, S.77ff]



Abbildung 12: Anfall und Recycling von EAF-Stäuben 2011/2012 nach Weltregionen [101]

Die Unterscheidung zwischen den einzelnen Erzeugungsrouten für Stahl und den daraus hervorgehenden Stahlqualitäten ist bei der genaueren Betrachtung eines Eisen/Zink-Kreislaufes von großer Bedeutung. Die verschiedenen Herstellungsverfahren von Stahl wurden bereits in Kapitel 2 bzw. Abbildung 10 erörtert und sind maßgeblich für die Merkmale der dabei entstehenden Stäube verantwortlich. Sowohl im LD-Konverter eines integrierten Hüttenwerkes als auch im Elektrolichtbogenofen wird Stahlschrott als Einsatzmaterial verwendet. Dieser besteht zum Großteil aus Automobilschrott sowie Bauteil- und Prozessschrott. Allgemein kann gesagt werden, dass der Einsatz zinkbeschichteter Stähle in den letzten Jahrzehnten stark zugenommen hat; dies wiederum hat einen starken Anstieg des Zinkgehaltes im rücklaufenden Schrott verursacht. Über 60 % der jährlich erzeugten Zinkmenge wird mittlerweile für Korrosionsschutz von Stahl verwendet, womit über diesen Weg große Mengen an zinkbeschichtetem Stahl, und damit das Element Zink, in den Stahlkreislauf gelangen. Der Eintrag liegt im Bereich von 6 kg Zink pro Tonne Schrott. [3, S.9ff] [4, S.5] [9, S.9] [100, S.137]

Die hohen Prozesstemperaturen im Bereich von ca.  $1.500^{\circ}$ C lassen das am Stahl anhaftende Zink, welches einen darunterliegenden Verdampfungspunkt von 907°C hat, in die Gasphase übergehen. Der Großteil des verdampften elementaren Zinkes wird durch die oxidierende Atmosphäre über der Schmelze in Zinkoxid und Zinkferrit überführt und verlässt anschließend über den Abgasstrom den Ofen bzw. Konverter. Schlussendlich gelangt das Zink so in den Flugstaub. Auch andere flüchtige Elemente und Verbindungen, die durch das Einsatzmaterial eingebracht werden, verlassen den Ofen bzw. Konverter mit dem Abgasstrom. Dies gilt auch für nicht flüchtige Komponenten wie Schlackenteile und Feuerfestmaterial, die durch mechanische oder physikalische Einwirkung mit dem Abgasstrom mitgerissen werden. Das eingebrachte Zink verlässt den Prozess in geringen Mengen auch über die Schlacke und in gelöster Form mit dem Stahl. Die Anteile dieser Zinkmengen sind abhängig vom angewendeten Verfahren und von der produzierten Stahlqualität. Für den LD-Konverter bspw. gilt, dass ~ 10 % des Zinkes in die Schlacke und ~ 15 % in den Stahl übergehen. [3, S.9] [4, S.5] [9, S.11]

Stahlschrott wird im LD-Konverter primär für Kühlzwecke, mit einer maximalen Einsatzmenge von 30 %, eingesetzt. Im Zeitraum 2000 – 2006 betrug in Deutschland der Schrottanteil bei der Oxygenstahlerzeugung im Konverter nahezu konstant 18 % des metallischen Einsatzes. Für die Stahlindustrie ist der Elektrolichtbogenofen jedoch das Hauptrecyclingaggregat, darin ist Stahlschrott, neben den Zuschlägen, oftmals bis zu 100 % das alleinige Einsatzmaterial. Dementsprechend ist der Zinkgehalt in den entstehenden Flugstäuben aus Elektrolichtbogenöfen mit bis zu 40 % deutlich höher als in den Stäuben der LD-Konverter. Mit Schrott werden aber auch große Mengen an Verunreinigungen mit eingebracht. Die Zusammensetzung der Stäube aus Elektrolichtbogenöfen der Edelstahlindustrie variiert sehr stark aufgrund der großen Vielfalt der hergestellten Stahlqualitäten. Die Schmelzbarkeit der Stäube bei nachfolgenden pyrometallurgischen Verfahren ist durch hohe Chromoxidgehalte oftmals problematisch. All diese Umstände müssen bei der Auswahl des richtigen Recyclingverfahrens berücksichtigt werden und sind dabei nicht selten eine große Herausforderung. Trotz des größeren Anteils an Verunreinigungen sind die Stäube aus Elektrolichtbogenöfen der Massenstahlerzeugung die interessanteren Reststoffe für Recyclingverfahren. Der Grund liegt dabei schlicht und einfach am höheren Zinkgehalt. Abbildung 13 zeigt den Zusammenhang der Zink- und Eisenkreisläufe anhand eines Elektrolichtbogenofens. Der Anteil der Aufarbeitung von LD-Stäuben ist entsprechend geringer und beschränkt sich meist, aufgrund niedrigerer Zinkgehalte von < 20 %, nur auf die Rückgewinnung des Eisens in den Stäuben. [3, S.9ff] [4, S.7ff] [9, S.11] [119, S.55ff]



Abbildung 13: Stoffkreislauf der Elementkombination Eisen/Zink [9, S.13]

## 3.1 Verwertung zinkreicher Stäube

EAF-Stäube sind, wie bereits erwähnt, aufgrund ihrer höheren NE-Metallanteile und damit auch der höheren Zinkgehalte die interessanteren Reststoffe für Recyclingverfahren. Die Gewinnung der NE-Metalle steht dabei im Vordergrund. Die primäre Zinkproduktion erfolgt zu 85 % hydrometallurgisch, und dennoch ist die scheinbar logische Schlussfolgerung daraus, dass die Hydrometallurgie auch bei der Aufarbeitung von EAF-Stäuben einen hohen Stellenwert besitzt, nicht zutreffend. 99 % der EAF-Stäube werden durch pyrometallurgische Verfahren aufgearbeitet. Durchwegs sind es karbothermische Verfahren, bei denen durch den Einsatz von Koks oder Kohle eine Reduktion der NE-Metalle aus ihren Oxiden erfolgt. Hydrometallurgische Verfahren sind hinsichtlich Energie- und Anlagenkosten günstiger, haben aber aufgrund der Zinkferritproblematik und der damit verbundenen niedrigeren Zinkausbeute kaum eine Bedeutung. Die Bildung von Abwässern und unstabilen Schlämmen und Reststoffen sind weitere erschwerende Faktoren. Das führende pyrometallurgische Verfahren ist der sogenannte Wälzprozess, mit einem Anteil von ~ 80 %. Anteilig und nach Weltregionen unterteilt zeigt Abbildung 14 die wichtigsten Recyclingtechnologien für EAF-Stäube. [3, S.88] [4, S.19] [64, S.380ff] [69, S.53ff] [83, S.12ff] [100, S.137ff] [102, S.78ff] [128, S.34ff]



Abbildung 14: Recyclingtechnologien für EAF-Stäube im Jahre 2012 - anteilig und nach Weltregionen unterteilt [101]

Neben dem Wälzprozess sind:

- Drehherd (RHF),
- BSN-Verfahren (Badische Stahlwerke Nebenprodukte),
- Primus-Prozess (MHF) und
- CONTOP-Technologie

wichtige Verfahren für weitere die Aufarbeitung von EAF-Stäuben aus der Massenstahlerzeugung bzw. von Stäuben mit hohen NE-Metallanteilen. Verfahren wie der Plasmaofen oder Induktionsofen verwenden elektrische Energie zur Bereitstellung der benötigten Prozesswärme. Durch die hohen Energiekosten spielen diese Verfahren aber keine globale Rolle und kommen meist nur lokal bei günstiger Verfügbarkeit von elektrischer Energie zum Einsatz. Elektrolichtbogenofenstäube aus der Edelstahlproduktion bzw. aus der Produktion von nichtrostenden Stählen werden mit Verfahren wie der Elektroniederschacht-Lichtbogenofentechnologie (SAF) oder dem Scandust-Prozess verarbeitet. Die wichtigsten Aufarbeitungsverfahren werden nachfolgend im Detail beschrieben. [3, S.88ff] [4, S.19ff] [43, S.57ff] [83, S.12ff] [100, S.137ff] [102, S.79ff]

#### 3.1.1 Wälzprozess

Die Aufarbeitung von EAF-Stäuben mit > 20 % Zn-Gehalt erfolgt heute vorwiegend durch das Wälzverfahren. Das ursprüngliche Einsatzgebiet des Wälzverfahrens stellte früher jedoch die Aufkonzentrierung von zinkhaltigen Erzen dar. Heutige, moderne Wälzanlagen zur Verarbeitung von zinkhaltigen Stäuben bestehen meist aus mehreren Teilanlagen:

- Materialanlieferung und -vorbereitung,
- Wälzlinie und
- Waschanlage.

Die Produkte des Wälzprozesses sind ein mit NE-Metallen, vorwiegend Zinkoxid, angereichertes Wälzoxid und die Wälzschlacke. Eine Übersichtsdarstellung des Wälzprozesses ist der Abbildung 15 zu entnehmen. [2, S.104] [3, S.90] [4, S.24] [18, S.346ff] [36, S.446] [43, S.60] [69, S.53ff] [73, S.20ff] [83, S.18ff] [94, S.189ff] [100, S.139] [103, S.138ff] [112, S.130]



Abbildung 15: Verfahrensübersicht des Wälzprozesses [100, S.140]

Die Einsatzmaterialien für die eigentliche Wälzlinie müssen zunächst entsprechend aufbereitet werden. Damit wird eine stabile und homogene Beschickung bzw. Fahrweise im Wälzofen gewährleistet. In einem Intensivmischer werden selbstreduzierende Pellets (SRP), bestehend aus 55 % zinkhaltigen Staub, 30 % Kohlenstoff in Form von Koksgrus oder Feinkoks und 15 % Sand, hergestellt. Diese Pellets werden zur gleichmäßigen Beschickung

des Wälzofens verwendet. Die dabei benötigte Agglomeration zur Erzeugung dieser Grünpellets wird durch die Zugabe von ~ 10 % Wasser erzielt. Der beigemischte Sand dient als Schlackenbildner im Wälzofen. Alternativ wird auch Kalk oder Kalkstein anstelle des Sandes eingesetzt, was zur Unterscheidung zwischen saurem oder basischem Wälzprozess führt. Saure Wälzprozesse werden bei Basizitätsgraden von 0,2 - 0,5 und mit Sand als Zuschlagsstoff betrieben. Basische Wälzprozesse hingegen liegen bzgl. Basizitätsgrad bei 1,5 - 3 und verwenden Kalk oder Kalkstein, um dies zu erreichen. Die Basizität ist das Verhältnis der basischen Schlackenbestandteile CaO und MgO zu den sauren Schlackenbestandteilen SiO<sub>2</sub>. Saure Wälzschlacken werden häufig zum Straßenbau eingesetzt. Basische Schlacken finden, in Bitumen gebunden, ebenfalls Verwendung im Straßenbau bzw. bei Korngrößen von 0 - 8 mm sowie 8 - 16 mm werden sie für den Bau von Deponien und Wegen herangezogen. Die Vorteile des basischen Wälzprozesses sind die Bildung von nicht aufschmelzenden, ascheähnlichen Schlacken und der geringere Bedarf an Schlackenbildner. Ein prozesstechnisch wichtiger Parameter ist auch die Basizität der eingesetzten zinkhaltigen Stäube. Sie bestimmt die Menge der benötigten Schlackezusatzstoffe, den Schmelzpunkt, die Viskosität, und in weiterer Folge charakterisiert dies auch den Ofengang der Stoffe. Ein Basizitätsgrad von 1 sollte jedoch bei Wälzprozessen unbedingt vermieden werden. Brockenbilduna im Bereich des Feststoffeintrages und Ansatzprobleme am Ende des Rohres führen dadurch zu erheblichen Problemen während des Betriebes. Die eingesetzten Kohlenstoffträger dienen in erster Linie als Reduktionsmittel. Durch deren überstöchiometrischen Einsatz und eine kontrollierte Luftzufuhr verhindern sie aber auch ein Aufschmelzen der Schlacke. Der Austrag der Rückstände erfolgt in gesintertem, aber nicht geschmolzenem, Zustand. Die Menge des benötigten Kohlenstoffes ist dabei auch abhängig von der Metalloxidkonzentration in den zinkhaltigen Stäuben. [2, S.104] [3, S.90ff] [4, S.24ff] [18, S.346ff] [36, S.446] [43, S.60] [83, S.18ff] [94, S.190ff] [100, S.139ff] [103, S.139ff] [112, S.130ff]

Die Wälzlinie selbst besteht aus mehreren Einheiten. Dazu zählen eine Feststoffdosierungs-Wälzrohr, und Aufgabeeinheit, das eigentliche eine Schlackeaustragsund Granulationseinheit und eine nachgeschaltete Abgasschiene. Mit der Dosierungs- und Aufgabeeinheit ist die Feststoffdosierung und eine gleichmäßige, dem Bedarf angepasste Feststoffbeschickung des Wälzrohres gewährleistet. Mitthilfe einer Bandwaage erfolgt die exakte Dosierung der Pellets, des Koksgruses, gegebenenfalls Sand und Rückführkoks im vorgegebenen Verhältnis. Das Kernstück des gesamten Wälzprozesses ist das Wälzrohr, das im Gegenstrom geführt wird und in dem die Hauptreaktionen stattfinden. Typische Wälzrohre besitzen eine Länge von 40 - 65 m, haben einen Durchmesser von 3 - 4 m und sind, von der Feststoffeintragsseite ausgehend bis hin zur Schlackeaustrittsseite, leicht geneigt. Die geringfügige Neigung von 2-3% im Zusammenspiel mit einer langsamen 1<sup>U</sup>/<sub>min.</sub> bewirken, dass sich das feste Einsatzgut Richtung Rotation von ca. Schlackeaustrittsseite bewegt. Die durchschnittliche Verweilzeit der Feststoffe im Wälzrohr liegt im Bereich von 4 – 6 Stunden. Die feuerfeste Ausmauerung des Wälzrohres besteht aus Steinen mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil von ~ 60 % und einer Dicke von ~ 25 cm. Durchschnittliche Standzeiten liegen im Bereich von 11 - 13 Monaten. Nach den ablaufenden chemischen

Reaktionen im Wälzrohr kann in einen reduzierenden Reaktionsbereich in der Festbettschüttung und einen oxidierenden Reaktionsbereich in der Ofenatmosphäre unterteilt werden. Zum guten Verständnis des gesamten Prozesses ist aber eine Einteilung in insgesamt vier Ofenzonen sinnvoll. Diese Zonen sowie auch alle darin ablaufenden chemischen Reaktionen sind in Abbildung 16 ersichtlich. [2, S.104ff] [3, S.90ff] [4, S.24ff] [18, S.346ff] [36, S.446] [43, S.60] [83, S.18ff] [94, S.190ff] [100, S.140] [103, S.138ff] [112, S.131]



Abbildung 16: Reaktionszonen des SDHL-Wälzprozesses [112, S.132]

In **Zone 1** finden vorwiegend Trocknungs- und Aufheizvorgänge des Einsatzmaterials bzw. Schüttgutbettes statt. Als Wärmeguelle dienen dabei das im Gegenstrom geführte Ofengas bzw. ablaufende exotherme Oxidationsreaktionen in Zone 3 und Zone 4. Die dabei stattfindenden Wärmeübergangsvorgänge sind die Wärmeleitung aus der umlaufenden Ofenwand, die Wärmekonvektion zwischen Ofengas, Ofenwand und Schüttbettoberfläche und die Wärmestrahlung von Staubteilchen. Im mittleren Bereich, der Zone 2 des Wälzofens, laufen bei Temperaturen ab 1.200°C Reduktionsreaktionen, der in der Festbettschüttung vorhandenen Metalloxide, ab. Das erforderliche Reduktionsgas Kohlenmonoxid (CO) wird, bei den vorherrschenden hohen Temperaturen und dem Gesetz der Boudouard-Reaktion folgend, aus dem Kohlenstoff der Reduktionsmittel und dem Luftsauerstoff gebildet. Aufgrund des ausreichend hohen Dampfdrucks verflüchtigen sich Zink, Blei sowie Alkalien und deren Verbindungen aus der Festbettschüttung in die Ofenatmosphäre. Die Zone 3 ist gekennzeichnet durch eine exotherme Reoxidation des metallischen Eisens in der Schlacke. Dazu wird im Ofenaustragsbereich gezielt Prozessluft eingeblasen und die dabei ablaufende exotherme Oxidation erwärmt die am hinteren Ende des Wälzrohres eingebrachte Frischluft. Diese zusätzliche Reoxidationsstufe des Eisens in Zone 3 wird erst beim verbesserten
SDHL-Verfahren (Saage, Dittrich, Hasche, Langbein) des Wälzprozesses angewendet. Die dabei zusätzlich dem Gesamtprozess zur Verfügung gestellte Energie ermöglicht die Senkung des Reduktionsmittelbedarfes auf ca. 60 % des Bedarfes der klassischen Prozessführung. Dies entspricht einer unterstöchiometrischen Reduktionsmittelzugabe von ca. 70 - 80 %. Stützfeuerungen durch Gas- oder Ölbrenner, wie sie bei bisherigen Verfahrensvarianten des Wälzprozesses eingesetzt werden, sind somit meist überflüssig. Schlussendlich ergibt dies eine entscheidende Verbesserung der Energiebilanz und Steigerung des Durchsatzes von bis zu 25 % und die Einsparung von ~40 % der CO2-Emissionen. Die in Zone 4 der Ofenatmosphäre ablaufenden Reaktionen sind ebenfalls exotherme Reoxidationsreaktionen, verursacht durch die am hinteren Ende des Wälzrohres eingebrachte Frischluft und dem dabei entstehenden Luftüberschuss. Verdampftes Zink und Blei wird dadurch in die jeweilige oxidierte Form überführt und verlässt, zusammen mit dem Abgasstrom, an der Feststoffeintragsseite das Wälzrohr. In Zone 1 wird durch das Ofengas, wie bereits beschrieben, die Schüttung getrocknet und erwärmt. Der verbesserte SDHL-Wälzprozess und eine stark basische Prozessführung mit einer Basizität im Bereich von 2,5 -3,5 bringen zudem weitere Vorteile wie: eine höhere Zinkausbeute (91 - 93 %), eine ~ 10fache Reduzierung von Dioxinemissionen, eine Fixierung von ~60 % des Fluors in der Schlacke und höhere Standzeiten der Ausmauerung. Ein Flussbild sowie die Mengenbilanz des SDHL-Verfahrens zeigt Abbildung 17. [2, S.104ff] [3, S.90ff] [4, S.24ff] [18, S.346ff] [36, S.446ff] [43, S.60ff] [83, S.19ff] [94, S.190ff] [100, S.140] [103, S.140ff] [112, S.131ff]



Abbildung 17: Flussbild und Mengenbilanz des SDHL-Verfahrens [4, S.27]

Das staubbeladene Abgas verlässt das Wälzrohr an der Feststoffeintragsseite mit Temperaturen von 700 - 800°C und wird einer nachgeschalteten Abgasreinigungsanlage zugeführt. Mitgerissenes Einsatzmaterial scheidet sich zu Beginn in einer Absetzkammer ab, wodurch es zur Erhöhung der Zinkkonzentration im Wälzoxid kommt. Eine Kühlung des Abgases wird durch Einsprühen von Wasser über spezielle Düsen erzielt. Die eigentliche Hauptkühlung erfolgt mit der Zuführung von Umgebungsluft, bevor in den nachfolgenden Schlauchfiltern das rohe Wälzoxid mit Zinkkonzentrationen von 54 - 60 %, abgeschieden wird. Die durchschnittliche Zinkausbringung liegt bei 80-90 % und kann, wie bereits beschrieben, durch verschiedenste Maßnahmen (SDHL-Wälzprozess) entsprechend erhöht werden. Die durchschnittliche Ausbringung von Blei liegt etwas darunter. Die Emissionen von Dioxin und Quecksilber können durch den zusätzlichen Einsatz von Adsorptionstechniken mit Aktivkohle oder Herdofenkoks reduziert werden. Das Rohwälzoxid kann nun direkt brikettiert und zur Blei- und Zinkgewinnung in einen Imperial-Smelting Ofen (IS-Ofen) eingesetzt werden. IS-Öfen sind allerdings überholte Verfahren, und es werden nur noch wenige dieser Anlagen betrieben. Der heute übliche Verwertungsweg der Wälzoxide ist der Einsatz in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, was aber aufgrund der hohen Halogenkonzentrationen (CI, F) im Rohwälzoxid nicht unproblematisch ist. Die Konzentration von Chlor und Fluor kann durch einen weiteren Aufbereitungsschritt des Rohwälzoxides in Waschanlagen auf < 0,1 % bzw. bei Fluor auf < 0,15 % gesenkt werden. Diese Anlagen bestehen aus einer mindestens 2-stufigen Gegenstromwaschung und setzen zur Fällung von gelöstem Zink und Blei Natriumkarbonat ein. Die gelösten Salze im Waschwasser werden durch eine Verdampfungskristallisation abgetrennt. Das Nebenprodukt, die Wälzschlacke, findet vorwiegend für Bauzwecke mit geringen Anforderungen Verwendung. Die Abscheidung und Rückgewinnung des restlichen, nicht verbrauchten Kohlenstoffs, des metallischen Eisens und der Eisenverbindungen in der Wälzschlacke erfolgen durch den Einsatz eines Magnetscheiders. Die Wälzschlacken aus den SDHL-Wälzprozessen enthalten allerdings < 1 % Kohlenstoff und < 10 % metallisches Eisen. Ein neues Konzept wäre die anschließende Chargierung der noch heißen Wälzschlacke in einen Elektroofen. In der Wälzschlacke enthaltene Wertmetalle wie Eisen, Zink, Mangan, Chrom, Blei und Kupfer werden so durch eine thermische Reduktion und der Anreicherung in marktfähigen Produkten, wie Gusseisen und vor allem Zinkoxid, selektiv abgetrennt. In ersten Demonstrationsversuchen konnte so eine Halbierung der Schlackenmenge, bei gleichzeitiger Inertisierung der Mineralphase und der Gewinnung von zinkreichen Flugstaub sowie einer Eisenphase, erreicht werden. Gusseisen konnte, aufgrund von Kohlenstoffgehalten von < 1 % in der Eisenphase, bis dato noch nicht gewonnen werden. [2, S.104ff] [3, S.90ff] [4, S.25ff] [36, S.446ff] [70, S.151ff] [83, S.20ff] [94, S.190ff] [100, S.140ff] [103, S.138ff] [112, S.133ff] [128, S.35]

## 3.1.2 Drehherd (RHF-Prozess)

Der RHF-Prozess (Rotary Hearth Furnace), zu Deutsch Drehherdverfahren, findet breite Anwendung bei der Direktreduktion von Eisenerz. Die eisenreichen Materialien, wie AOD-Stäube (argon oxygen decarburization) oder Schlämme, stehen deshalb auch im Fokus bei der Aufarbeitung von Stahlwerksreststoffen mittels Drehherd. Nickelreiche Reststoffe, wie EAF-Stäube aus der Edelstahlerzeugung, verbrauchte Katalysatoren oder Ni/Cd-Batterien werden ebenfalls sehr häufig mittels RHF-Prozess aufgearbeitet. Häufig ist auch die Bezeichnung "RedIron-Verfahren" zu finden, eine junge Entwicklung, die ebenfalls auf der Herstellung von DRI (direct reduced iron) im Drehherdofen beruht und auf die Rückgewinnung von Eisen und NE-Metallen abzielt. Die erzeugten Produkte im Drehherd sind das bereits genannten DRI und ein NE-Metalloxid. Die Einsatzstoffe sind eisen- und zinkhaltige Reststoffe, wie z. B. EAF-Staub und ein für den Prozess erforderliches Reduktionsmittel bzw. ein entsprechender Kohlenstoffträger wie Kohle oder Koksgrus.

Die typischen Teile einer Drehherdanlage sind:

- Materialvorbereitung bzw. -aufbereitung,
- Drehherd mit Abgasreinigung und
- Heissbrikettierung oder Elektroofen.

Diese Anlagenteile sind im Übersichtsschema des Verfahrens in der Abbildung 18 zu sehen. [43, S.62] [100, S.141ff]



Abbildung 18: Verfahrensübersicht des Drehherdes (RHF-Verfahren) [100, S.142]

Für einen störungsfreien, funktionsfähigen und gleichmäßigen Betrieb eines Drehherdes ist eine entsprechende Aufbereitung der Einsatzstoffe erforderlich. Die Reststoffe und Kohlenstoffträger werden dazu auf eine einheitliche Korngröße durch Mahlung gebracht und anschließend in einem bestimmten Verhältnis zueinander homogen vermischt. Der Reduktionsmittelbedarf liegt bei ~ 160 <sup>kg</sup>/<sub>t</sub> Staub. Die Aufgabe dieser Mischung auf ein Drehteller und die Zugabe von Wasser erzeugen Grünpellets mit Korngrößen von 10 -20 mm. Vor der Chargierung der Pellets in den Drehherd dient eine Trocknung für eine physikalische Stabilisierung, die einen hohen Carry-over Anteil aus dem Ofen verhindert und den Bruch der Pellets bei Aufgabe und Hantierung reduziert. [43, S.62] [100, S.141ff]

Die Chargierung der Pellets im Drehherd erfolgt in der Aufgabezone, gleichmäßig verteilt und mit geringer Schütthöhe. Drehherde arbeiten mit einer langsamen Rotation, wodurch das in Segmenten lagernde Schüttgut langsam durch die einzelnen Ofenzonen bewegt wird. Eine Umdrehung benötigt ~ 15 - 20 Minuten und ein typischer Ofendurchmesser liegt im Bereich von ~ 13 m. In der Aufheizzone des Drehherdes sind an den feststehenden Wänden Brenner installiert, welche meist mit Erdgas befeuert werden. Der Bedarf an Brenngasenergie entspricht ~  $2,5^{GJ}/_t$  eingesetztem Staub. Die Zufuhr von externer Energie ist in der nachfolgenden Reaktionszone nicht mehr erforderlich. Hier verbrennt das CO-reiche Reaktionsgas aus den Pellets mit gezielt zugeführtem Luftsauerstoff. Nach Vollendung einer vollen Umdrehung ist die Charge (DRI) entsprechend ausreagiert und kann abgeworfen werden. Eine nachgeschaltete Heissbrikettierungsanlage dient der Stabilisierung der DRI-Units. Alternativ kann aber auch ein Elektroofen verwendet werden um DRI direkt aufzuschmelzen und in Roheisen und Schlacke zu trennen. Das Abgas wird, meist über mehrere Stellen in der Decke, abgezogen und durch Wassereindüsung und Luftzufuhr gekühlt. Ein dem Wälzoxid ähnlicher Staub kann über Schlauchfilter abgeschieden werden. [43, S.62] [100, S.141ff]

## 3.1.3 BSN-Verfahren (Badische Stahlwerke Nebenprodukte)

Das BSN-Verfahren ist ein von den Badischen Stahlwerken entwickeltes Verfahren zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben. Es beruht auf dem Prinzip des Wälzprozesses und arbeitet mit vier hintereinander geschalteten, indirekt beheizten Drehrohröfen. Das Aufgabematerial (Staubpellets) wird im **ersten Drehrohr** auf ~ 600°C erwärmt und dadurch getrocknet. Hierfür werden die heißen Prozessabgase der nachfolgenden Rohre genutzt, zusätzlich sind aber noch weitere Brenner als Wärmequelle erforderlich. Das **zweite Drehrohr** wird ebenfalls indirekt beheizt und besteht aus Keramik. Die oxidierende Atmosphäre und Prozesstemperaturen von 900 - 1.000°C im Drehrohr sorgen für eine Entchlorung und Bleientfernung, unter anderem durch das Verdampfen von PbCl<sub>2</sub>. Das **dritte Drehrohr**, ein indirekt beheiztes Stahlrohr mit einer Länge von 10 m und einem Durchmesser von 1 m, arbeitet bei Prozesstemperaturen von 1.150 - 1.350°C. Im Drehrohr

der Zugabe von Kohlenstoff. Dieser wird, in Form von Koksgrus, am vorderen Ende des Drehrohres eingebracht. Ein zu hoher Siliziumgehalt in den eingesetzten Pellets kann zu Störungen bzw. Verklebungen im dritten Rohr führen. Die nun entzinkten Pellets werden schlussendlich im **vierten Rohr**, einem wassergekühlten Drehrohr, gekühlt. In Abbildung 19 ist das Flussbild sowie die Mengenbilanz des BSN-Verfahrens dargestellt. [3, S.94] [4, S.28] [83, S.23ff]



Abbildung 19: Flussbild und Mengenbilanz des BSN-Verfahrens [4, S.28]

Für die indirekte Beheizung der Drehrohre wird Erdgas verwendet, was eine sehr genaue Temperaturregelung der Prozesse, im Schwankungsbereich von 5 - 10°C, ermöglicht. Die steigenden Energiepreise wirken sich diesbezüglich aber negativ auf die Wirtschaftlichkeit des BSN-Verfahrens aus. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch sehr große Abgasmengen, insbesondere im Vergleich zum Wälzprozess. Die Verarbeitung der Entfallstoffe kann, begünstigt durch die kleineren Anlagendimensionen, direkt vor Ort (Stahlwerk) erfolgen, wodurch der Transport von dioxinhaltigen Stäuben entfällt. Die thermische Behandlung der Staubpellets bzw. die indirekte Beheizung in den Drehrohren zerstört Dioxine und Furane, und die rasche Abkühlung im vierten Drehrohr verhindert auch deren Rückbildung. Die Rohre müssen dauerhaft in Rotation gehalten werden, um Schäden am Keramik- oder Stahlmantel zu verhindern. Aus diesem Grund ist eine sehr aufwändige und abgesicherte Stromversorgung der Anlagen zu gewährleisten. Das Keramikrohr besitzt grundsätzlich eine lange Lebensdauer und eine geringe Neigung zur Bildung von Ansätzen. Die große Materialempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen und bei der Entfernung dennoch gebildeter Ansätze macht dieses Drehrohr jedoch zu einem höchst kritischen Anlagenteil. [3, S.95] [4, S.29] [28] [83, S.24ff]

Die wesentlichen Produkte des BSN-Verfahrens sind ein hochqualitatives Zinkkonzentrat (technisches Zinkoxid), Eisenpellets und ein Blei-Alkali-Chlorid (PbCl<sub>2</sub>). Alle Produkte gelten als verwertbar, wodurch die eingesetzten Staubpellets rückstandsfrei verarbeitet werden. Der Eisengehalt der produzierten Pellets von 50 - 55 %, mit einem Metallisierungsgrad von 90 %, ermöglicht den Einsatz im Elektrolichtbogenofen. Der dafür gewünschte Restzinkgehalt von < 5 % in den Eisenpellets kann nicht immer eingehalten werden und schwankt im problematischen Bereich von 2 - 10 %. Das gewonnene PbCl<sub>2</sub> kann kostenneutral abgegeben werden; das Zinkprodukt wird, aufgrund der hohen Reinheit, in der Gummi- und Keramikindustrie weiterverarbeitet. Das BSN-Verfahren zeigt auch nicht die bei anderen Prozessen so dominant auftretende Fluor-Problematik. Der Grund liegt im Verzicht auf CaF<sub>2</sub> als Schlackenbildner in den Lichtbogenöfen der Badischen Stahlwerke. Als Problempunkt ist noch der hohe Bleigehalt im Zinkprodukt von > 0,2 % zu nennen. Die Gegenmaßnahme ist die Umstellung des Prozesses, wonach bereits im zweiten Drehrohr eine Kohlenstoffzugabe und dadurch bereits dort eine Zinkreduktion und Verdampfung erfolgt. Das Ergebnis dieser Maßnahme ist ein qualitativ schlechtes Zinkprodukt, abgezogen aus dem zweiten Drehrohr, aber die Erhöhung der Qualität des Zinkproduktes, welches aus dem dritten Drehrohr entnommen wird. [3, S.95] [4, S.29] [28] [83, S.24ff]

Der anfangs als höchst innovativ und wirtschaftlich geltende Prozess wurde, durch steigende Energiepreise vor allem des Hauptenergieträgers Erdgas, schlussendlich unwirtschaftlich. Die unzureichende Zinkproduktqualität, das ungelöste Bleiproblem in den Eisenpellets und anlagentechnische Probleme sind weitere Nachteile des Verfahrens. [3, S.95] [4, S.29] [83, S.25]

## 3.1.4 PRIMUS-Technologie (MHF)

Der PRIMUS-Prozess, ein von Paul Wurth entwickeltes, thermisches Verfahren, dient ursprünglich der Aufarbeitung und Behandlung von Stäuben und Schlämmen aus den Abgas- und Abwasserreinigungsanlagen der Stahlwerke. Ein Etagenofen bildet dabei das Kernstück der Anlage, in dem der Materialtransport von oben nach unten und der Gastransport gegenläufig verlaufen. Die Anlage kann unterteilt werden in:

- Rohmaterial Empfangs- und Vorbereitungsanlage,
- Mehrlagiger Drehherd (MHF) bzw. Etagenofen und
- Lichtbogenofen (EAF).

Ein entsprechendes Übersichtsschema einer PRIMUS-Anlage zeigt Abbildung 20. [4, S.29ff] [42, S49] [43, S.59ff] [83, S.25] [100, S.142]



Abbildung 20: Verfahrensübersicht einer PRIMUS-Anlage [100, S.143]

Das eingehende Material - Elektrolichtbogenofenstaub, Stäube und Schlämme von Hochöfen und Konvertern oder ölhaltiger Walzzunderschlamm - wird zunächst vorbereitet. Dies geschieht ähnlich der Aufbereitung bei Wälzanlagen. Der Intensivmischer, die Pelletieranlage und die nachfolgende Trocknung erzeugen homogene und stabile Pellets, welche dem pyrometallurgischen Prozess zugeführt werden können. Die Mikropellets enthalten, im Gegensatz zu den Pellets bei Wälzanlagen, keine Reduktionsmittel. Deren Korngrößen liegen zwischen 0,5 - 3 mm, erreichen maximal jedoch 10 mm. Die Bildung von stabilen Agglomeraten wird durch die Zugabe von Zement und der abschließenden Trocknung bewerkstelligt. [4, S.30] [42, S.50] [43, S.59ff] [83, S.26] [97, S.987] [100, S.142]

Das Hauptaggregat des PRIMUS-Prozesses ist der mehrlagige Drehherd (Etagenofen), der aus übereinanderliegenden Kammern besteht und am oberen Ende mit den Pellets beschickt wird. Die Schütthöhe variiert zwischen 15 - 20 mm und beeinflusst wesentlich den Metallisierungsgrad und die Zinkausbringung. In Abbildung 21 ist ein PRIMUS-Etagenofen bildlich dargestellt. Das Ofenvolumen und die Anzahl der Kammern kann dem jeweiligen Einsatzmaterial angepasst werden. Die einzelnen, freitragenden Böden der Abteilungen sind

aus feuerfesten Formsteinen aufgebaut und besitzen Öffnungen am Außen- oder Innenradius. Das Aufgabegut kann so, abwechselnd außen oder innen, in die jeweils darunterliegende Ebene gelangen und den Ofen von oben nach unten durchlaufen. Die Rotation von Krählarmen mit montierten Kratzern sorgt dabei für die benötigte Fortbewegung der festen Charge. Der Antrieb des Krählwerkes erfolgt über eine rotierende, gekühlte Achse. Die Beschreibung der einzelnen Prozesse bzw. Vorgänge im Etagenofen erfordert die Einteilung in drei Ofenzonen, wobei dem Weg der festen Charge gefolgt wird. In Zone 1 des Etagenofens erfolgt die Trocknung und Vorwärmung der Pellets, was durch die ständige Umwälzung, bedingt durch den Transportvorgang, sehr rasch und effizient funktioniert. Heißes Gas, das von unten nach oben den Ofen durchströmt, liefert die dafür notwendige Energie. Das erwärmte Material wandert nun weiter abwärts in die Zone 2, wo es unter oxidierenden Bedingungen auf 950 - 1.050°C erhitzt wird. Halogen- und Alkaliverbindungen verflüchtigen sich bei diesen Temperaturen und gelangen in den Abgasstrom. Chlor und Blei (PbCl<sub>2</sub>) sind jetzt im Idealfall vollständig abgetrennt und über den Abgasstrom ausgeschleust. Der letzte Prozessschritt im Etagenofen ist die in Zone 3 ablaufende Reduktion der Metalloxide (Zinkoxid, Eisenoxide) durch reduzierende Bedingungen im Materialbett. Das dafür benötigte Reduktionsmittel ist vorwiegend kostengünstige Kohle und wird dem Schüttgut im Ofen beigemengt. Eisen liegt nun in Form eines metallischen Eisenschwammes vor und kann schlussendlich im unteren Bereich des Etagenofens abgezogen werden. Das durch die Reduktion gebildete, metallische Zink verdampft infolge der hohen Temperaturen und gelangt so in den Gasraum. Überschüssiges CO aus der Reduktion entweicht zusätzlich dem Materialbett und kann, durch Injektion von Luft unmittelbar über dem Feststoff, zu CO<sub>2</sub> nachverbrannt werden. Die dadurch gebildete, stark oxidierende Atmosphäre führt auch zur Rückoxidation der Zinkdämpfe zu Zinkoxid, das schlussendlich in den Abgasstrom geleitet und dort als Metalloxid abtrennbar ist. Die Summe aller exothermen Oxidationsreaktionen in der Atmosphäre in Zone 3 liefert meist ausreichend Prozesswärme für den Betrieb des Etagenofens. Eine zusätzliche Wärmezufuhr ist, wenn überhaupt, nur geringfügig notwendig. [4, S.29ff] [42, S.50ff] [83, S.25ff] [97, S.989ff] [100, S.142ff]



Abbildung 21: Aufbau des PRIMUS-Etagenofens [42, S.50]

Eine Besonderheit ist der Betrieb des Etagenofens mit zwei verschiedenen Abgassystemen zur getrennten Erfassung des Abgases aus Zone 2 und Zone 3. Diese Betriebsvariante wird zur Aufarbeitung von zinkreichen Stäuben verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 22 ersichtlich. Aus dem Abgas der Zone 2 ist so ein stark bleihaltiges Konzentrat, aus dem Abgas der Zone 3 ein stark zinkhaltiges Konzentrat gewinnbar. Die Isolation des Zinkes von anderen flüchtigen Komponenten (Pb, Na, K, Cl, F) erzeugt so ein ZnO-Produkt mit einer Reinheit von > 95 %. Fluor und Chlor im ZnO-Produkt weisen dennoch Gehalte auf, die einen direkten Einsatz in der primären Hydrometallurgie der Zinkindustrie nicht ermöglichen und somit eine hydrometallurgische Nachbehandlung erforderlich machen. Die Qualität des erzeugten ZnO-Produktes liegt demnach kaum über der des gelaugten Wälzoxides. [3, S.95] [4, S.31] [42, S.51ff] [83, S.27] [100, S.143]



Abbildung 22: Flussbild und Mengenbilanz des PRIMUS-Verfahrens [4, S.31]

Das direkt reduzierte Eisen aus dem Etagenofen besteht aus 80 % Fe, 10 % Gangart, 8 % C und 0,1 - 0,3 % S und wird, unmittelbar anschließend, mit feinkörnigem Schlackebildner vermischt und in einen Schmelzofen (EAF) chargiert. Zum einen dient dies der Produktion von Roheisen in Form von Gusseisen, welches im Stahlwerk eingesetzt werden kann, und zum anderen der Restverflüchtigung der NE-Metalle. Die Betriebstemperatur dieser Öfen liegt bei > 1.300°C. Die ebenfalls gewonnene, inerte Schlacke findet im Straßenbau Verwendung. [4, S.31ff] [83, S.27ff] [100, S.143]

Die unzureichende Qualität des ZnO-Produktes in Kombination mit einem hohen Energiebedarf für die Erschmelzung der Eisenphase führen dazu, dass das PRIMUS-Verfahren heute vorwiegend für die Aufarbeitung von eisenhaltigen, aber zinkarmen Reststoffen eingesetzt wird. Nachteilig erweisen sich auch geringe Durchsatz- aber große Abgasmengen sowie Schwierigkeiten bzgl. der Gasführung, eine komplizierte Mechanik, die großen Flächen und die hohe Anzahl von Bauteilen eines Etagenofens. [3, S.95ff] [4, S.32] [83, S.28]

## 3.1.5 CONTOP-Technologie

Das CONTOP-Verfahren (CONtinuous smelting and TOP blowing) war ursprünglich die Kombination eines kontinuierlichen Schmelzvorganges im Zyklon und der Nachbehandlung

der entstehenden Schlacke mittels Aufblaslanzen. Heute werden Anlagen mit und ohne Aufblaslanzen als CONTOP-Verfahren bezeichnet. Der primäre Einsatzbereich ist die NE-Metallurgie, vor allem die Verarbeitung von Kupferkonzentraten, aber auch von Molybdän-, Zinn- und Antimonkonzentraten. Die VOEST-ALPINE Industrieanlagenbau GmbH & Co entwickelte diese Technologie weiter, und es entstanden diverse Versuchsanlagen für verschiedenste Einsatzstoffe. Die Rückgewinnung von Zink aus den Reststoffen der Eisenund Stahlindustrie, wie EAF-Stäuben, Schredderrückständen, usw., ist eines dieser Einsatzgebiete. Eine zu diesem Zwecke errichtete Anlage der Harzer Zink GmbH bzw. ein Übersichtsschema einer CONTOP-Anlage ist der Abbildung 23 zu entnehmen. [4, S.32] [105, S.92] [106] [107, S.194ff] [108] [109, S.429ff] [110, S.78ff] [124, S.68ff]



Abbildung 23: Verfahrensübersicht einer CONTOP-Anlage (Harzer Zink GmbH) [4, S.32] [105, S.93] [106] [107, S.200] [108] [109, S.431] [110, S.81] [124, S.71]

Zu Beginn ist eine Vorbereitung der Einsatzmaterialien erforderlich. Die herzustellende Vormischung besteht aus Stahlwerksstäuben, Kupolofenfilterstäuben, Sanden und Kohlenstoffträgern (z. B. Pyrolysekoks). Über einen Grobgutaufgabebunker wird diese Mischung auf ein darunter angebrachtes Beschickungsband aufgegeben und einem Trocknungs- und Brechaggregat zugeführt. Die dabei eingesetzte Drehtrommel ermöglicht die Trocknung auf < 3 % Feuchtigkeitsgehalt, die Zerkleinerung von vorhandenen Verklumpungen, einen zusätzlichen Mischeffekt und das Ausschleusen von groben Materialien. Die somit erzeugte Einsatzmischung besitzt eine Korngröße von < 2 mm, was für den nachfolgenden pneumatischen Eintrag in den Schmelzzyklon als Obergrenze gilt. Aus einem zwischengeschalteten Tagessilo wird das Einsatzmaterial durch eine Zellradschleuse entnommen, über eine Bandwaage dosiert und mittels pneumatischem Fördersystem zum vertikal ausgerichteten Schmelzzyklon, dem eigentlichen Herzstück eines CONTOP-Verfahrens, transportiert. Der eigentliche Eintrag in den Schmelzzyklon geschieht über sogenannte Möllerpumpen. Der Aufbau eines Hochleistungszyklons ist in Abbildung 24 dargestellt. Kleinere, meist ältere Zyklone sind mit einer Doppelmantelkonstruktion ausgestattet und werden mit Wasser unter Normaldruck gekühlt. Die Kühlung moderner Hochleistungszyklone erfolgt über eine Rohr-Rohr-Konstruktion und mit Druckwasser bzw. Kesselwasser. Die Rückgewinnung und Nutzung der im Kühlwasser enthaltenen Energie ist über eine Dampftrommel bzw. über die Bildung von Sattdampf möglich. Die Wasserkühlung der Schmelzzyklone ermöglicht auch eine Ausführung ohne feuerfeste Ausmauerung. Lediglich für die Anfahrphase der Zyklone wird eine dünnschichtige Stampfmasse aufgetragen, die in weiterer Folge durch eine sich bildende Schlackenschicht ersetzt wird. [107, S.194ff] [108] [109, S.428ff] [110, S.77ff] [124, S.69ff]



### Abbildung 24: Aufbau eines CONTOP-Schmelzzyklons in Rohrbauweise sowie bildliche Darstellung einer großtechnischen Rohrreaktoranlage [105, S.92] [106] [107, S.195ff] [108] [109, S.428] [110, S.77] [124, S.70]

Die Beschickung des Einsatzmaterials in den Zyklon erfolgt, zusammen mit Brennstoff und Sauerstoff, durch tangentiales Einblasen bei sehr hohen Geschwindigkeiten. Die Einblasdüsen sind oft mit zusätzlichen, ringförmig angebrachten, wassergekühlten Spezialbrennern (Erdgas/Sauerstoff-Brenner), den sogenannten Stützbrennern, versehen. Diese gewährleisten die sofortige Zündung des Kohlenstoffes. Brennstoffe bzw. Reduktionsmittel sind bspw. Kohle, Gummischredder oder andere kalorische Abfälle wie z. B. Räumaschen. Die Anzahl der Einblasöffnungen kann dabei variabel sein und den jeweiligen Erfordernissen des Einsatzmaterials angepasst werden. Der Betrieb des Schmelzzyklons kann sowohl unter reduzierenden, aber auch oxidierenden Bedingungen ablaufen. Die Verwendung von reinem Sauerstoff anstatt Luft im Schmelzzyklon ermöglicht höhere Temperaturen von 1.800 - 2.000°C, einen geringeren Verstaubungsgrad und sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten. Alle Reaktionen finden noch vor dem Auftreffen der tangential eingeblasenen Einsatzmischung an der gegenüberliegenden Reaktorwand statt. 70 - 80 % der Wärmeübertragung sind in der oberen Zyklonhälfte bereits abgeschlossen, dennoch ist die gesamte Höhe notwendig, um den Aufbau einer zyklonspezifischen Strömung zu gewährleisten. [4, S.32ff] [105, S.93] [107, S.195ff] [108] [109, S.429] [110, S.77ff] [124, S.70]

Die Schmelzzyklone des CONTOP-Verfahrens sind auf einem Unterofen, dem sogenannten Absetzherd, aufgesetzt. Ein Adapter, der an der Bodenaustrittsöffnung am Zyklon angebracht ist und sich bis hin zum Eintritt in den Unterofen erweitert, sorgt für eine einfache Montage am Absetzherd und der Reduzierung der Austrittsgeschwindigkeit. Abhängig von den Erfordernissen können auch mehrere Schmelzzyklone auf einem Unterofen angebracht sein. Die Unteröfen selbst sind, abhängig von den technischen Erfordernissen des Prozesses, mit einer feuerfesten Ausmauerung, inkl. einer aufgehängten Decke, ausgestattet. Im Inneren befindet sich meist ein Flüssigbad, aus dem periodisch abgestochen wird. Eine alternative Ausführungsvariante wäre ein wassergekühlter, wesentlich kompakterer Unterofen mit einem kontinuierlichen Schmelzeausfluss. Ein wichtiger Vorgang im Unterofen ist die Trennung der flüssigen und gasförmigen Phasen, die sich oberhalb im Schmelzzyklon gebildet haben. [105, S.93] [107, S.195] [108] [109, S.429] [110, S.77ff] [124, S.70ff]

Im Falle einer reduzierenden Atmosphäre im Schmelzzyklon, wie sie für die Verarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen eingestellt wird, verflüchtigen sich Zink und Blei aufgrund der hohen Temperaturen und wandern mit dem Abgasstrom Richtung Unterofen. Auch Halogenund Alkaliverbindungen folgen diesem Weg. Am Ende des Absetzherdes wird Luft eingeblasen und so das zink-, blei- und CO-haltige Gas nachverbrannt. Die dadurch gebildeten Oxide werden mit dem Abgas über einen Abhitzekessel geführt und in einem anschließenden Tuchfilter abgeschieden. Die Nachverbrennung im Absetzherd, welche bzgl. negativer Umweltauswirkungen einen unschätzbaren Vorteil birgt, ist mit Eintritt des Abgases in den Kesselbereich abgeschlossen. Eine rasche Abkühlung gewährleistet, dass die Bildung von Dioxinen und Furanen unterdrückt wird. Zwei Lanzen im vorderen Bereich des Herdes sorgen für die Beheizung und Warmhaltung des Herdes. Das in den Reststoffen enthaltene Eisen geht in Form von Eisenoxid in die Schlacke, welche diskontinuierlich alle 1,5-2 Stunden in Kübel abgestochen werden kann. Ein entsprechendes Flussbild inkl. Mengenbilanz und Charakterisierung der umgeschlagenen Stoffe beim CONTOP-Verfahren ist in Abbildung 25 zu sehen. Die Daten stammen aus dem Anlagenbetrieb der Harzer Zink GmbH und dienen durchaus als Beispiel für eine CONTOP-Anlage, die zur Aufarbeitung von zinkhaltigen Reststoffen verwendet wird. [4, S.33] [105, S.93ff] [106] [107, S.199ff] [108] [109, S.430ff] [110, S.78ff] [124, S.70ff]



Abbildung 25: Flussbild und Mengenbilanz des CONTOP-Verfahrens [105, S.94] [106]

Die schlechte Qualität des Reaktoroxides im Vergleich zum Wälzoxid und die geringe Zinkausbringung sind die wesentlichsten Nachteile des CONTOP-Verfahrens. Das abgeschiedene Reaktoroxid enthält neben Zinkoxid und Bleioxid auch Verunreinigungen wie Halogene (CI, F), was die Weiterverarbeitung in einer nachfolgenden Zinkelektrolyse erschwert. Der Einsatz bspw. einer Aufgabemischung mit 20 - 22 % Zinkgehalt erzeugt ein ~ 55 - 60 % Zn und 5 - 7 % Cl. Derartige Zinkgehalte Reaktoroxid mit in den Einsatzmaterialien können aber nur durch eine interne Aufbereitung, durch den Einsatz von EAF-Stäuben oder zumindest durch deren Zumischung erreicht werden. Eine andere Möglichkeit wäre die gezielte Kreislaufführung bzw. das mehrmalige Einsetzen zinkärmerer Materialien in den CONTOP-Prozess, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens verschlechtert. Hinzu kommen der hohe Zinkgehalt in der erzeugten Schlacke mit bis zu 7 % und der hohe Bedarf an reinem Sauerstoff für den Prozess. Die Vorteile des CONTOP-Verfahrens sind vor allem die Flexibilität hinsichtlich der technischen Realisierbarkeit von verschiedensten Anlagengrößen, die Möglichkeit des raschen An- und Abfahrens der Anlagen bei Störungen und die Nutzung der Abwärme zur Dampfproduktion und damit Stromerzeugung. [4, S.33] [105, S.93ff] [107, S.200ff] [108] [109, S.433ff] [110, S.80ff] [124, S.72ff]

### 3.1.6 Verfahren zur internen Verwertung

Die wesentlichen Ziele, die mit einem internen Recycling angestrebt werden, sind die Reduktion der Gesamtstaubmenge, die Erhöhung des Zinkgehalts im Staub und die Rückgewinnung von Wertstoffen aus dem Staub. Der jeweilige Anwendungsfall bestimmt dabei die Gewichtung bzw. wirtschaftliche Bedeutung der genannten Ziele. Die Rückgewinnung von hochwertigen, teuren Legierungselementen wie Cr, Ni, V oder Mo spielt eine große Rolle für die Edelstahlindustrie. Beim internen Recycling von Stäuben aus der Erzeugung von Baustählen und niedriglegierten Stählen sind die Reduktion der Gesamtstaubmenge und die Erhöhung des Zinkgehaltes im gewonnenen Staub vordergründig. Die Differenzierung zwischen zinkreichen Elektrolichtbogenofenstäuben und zinkärmeren Konverterstäuben ist, in Hinblick auf die interne Verwertung, allenfalls erforderlich. [3, S.98] [4, S.35] [34, S.341ff] [58, S.58] [83, S.31] [126, S.148ff]

Die interne Rückführung der Stäube in den Elektrolichtbogenofen bedient sich verschiedener Methoden:

- Chargierung mittels BigBags
- Chargierung in pelletierter Form
- Pneumatische Injektion

Sowohl für die BigBag-Chargierung als auch für die Chargierung von Pellets erfolgt eine Vermischung des Staubes mit einem Reduktionsmittel, bevor mit dem ersten Schrottkorb in den Ofen eingesetzt wird. Die BigBag-Variante verwendet zum Einsetzen große Säcke und ist kostengünstiger, da vor dem Chargieren der Mischung keine zusätzliche Pelletierung erforderlich ist. Die Reduktionsmittel Kohlenstoff oder FeSi gewährleisten, dass das im Staub enthaltene Zinkoxid zu Zink reduziert wird und in weiterer Folge verdampfen kann. Kohlenstoff fördert hierbei vorwiegend das frühzeitige und unbehinderte Abdampfen des Zinkes und ist im Verhältnis ein billiges Reduktionsmittel. FeSi hingegen bewirkt eine spätere Reduktion erst bei Bildung des Schmelzbades und folglich die vermehrte Ansammlung von Zink im Stahlbad. Die Oxidationswärme des Si, bei Verwendung von FeSi, kompensiert zudem den gesteigerten Energiebedarf und verringert Probleme mit zu hohen Kohlenstoffgehalten im Stahl. Der gesteigerte Energiebedarf ist bedingt durch den zusätzlichen Staubeinsatz, während der höhere Kohlenstoffanteil im Stahl vom Einsatz des Kohlenstoffes als Reduktionsmittel stammt. [3, S.98] [4, S.36] [33, S.122] [34, S.343ff] [58, S.58] [83, S.31ff] [126, S.148ff]

Das Einblasen von Staub mittels Luft oder Stickstoff über Lanzen ist die wesentlich teurere und kompliziertere Variante einer internen Kreislaufwirtschaft, eignet sich aber besser für die Rückgewinnung von im Staub enthaltenen Wertstoffen. Die schematische Darstellung für pneumatisches Staubrecycling ist Abbildung 26 zu entnehmen. Zunächst wird der abgeschiedene Staub aus den Filteranlagen des Stahlwerks in einem Staubsilo zwischengelagert, um eine ausreichende Bevorratung sicherzustellen. So kann eine kontinuierliche Staubrückführung und -versorgung des Elektrolichtbogenofens gewährleistet werden. Die Förderung in den Tagesbunker des Stahlwerkes erfolgt, abhängig von den angeforderten Staubmengen, über ein pneumatisches Fördersystem. Ein darunterliegendes Sendersystem dient der Vorbereitung des Staubes für den nachfolgenden Einblasvorgang in den Elektrolichtbogenofen. Dabei erfolgen eine Fluidisierung des Staubes, die Einstellung des Einblasdruckes und, nach Ausbildung einer ausreichenden Schlackenmenge im Ofen, der Transport und die Injektion des Staubes mittels Dichtestrom. Die meist mit Keramik beschichteten Einblaslanzen sind manipulierbar, um exakt in die Grenzschichte zwischen Schlacke und Metallbad einblasen zu können. [3, S.98] [4, S.36] [33, S.122ff] [34, S.343] [58, S.58ff] [83, S.32]



Abbildung 26: Schematische Darstellung des pneumatischen Staubrecyclings im EAF [33, S.123] [34, S.343]

Der eigentliche Einblasvorgang, währenddessen 1–2 % des Gewichtes der Schmelze eingebracht werden, muss innerhalb eines kurzen Zeitfensters von nur 10-15 Minuten geschehen. In Abhängigkeit der Ofengröße muss das Einblassystem somit mit Förderraten von > 200 <sup>kg</sup>/<sub>min.</sub> arbeiten. Auch die Einblasposition, exakt an der Phasengrenze zwischen Schlacke und Stahl, ist von großer Wichtigkeit, damit sich die im Staub enthaltenen Komponenten gut in der Schlacke lösen und Kohlenstoff gezielt initiiert wird. Der Zusammenhang mit der Schaumschlackebildung erfordert eine gute Abstimmung des Einblasvorganges, um einerseits eine nicht zu viskose Schlacke zu erzeugen, die in weiterer Folge zur vermehrten Bildung von Staub führt. Andererseits ist auch ein zu starkes Aufschäumen der Schlacke zu vermeiden, um ein Überlaufen aus der Ofentür zu verhindern. Eine optimale Abstimmung ist auch in Bezug auf die Förderung des Staubes notwendig, da meist aufgrund der schlechten Förderbarkeit und Fließbarkeit Probleme auftreten. Früher wurde deshalb eine Vorabvermischung des Staubes mit Kohlenstoffpulver noch im

Bunkersystem durchgeführt. Ein ideales Mischungsverhältnis bestand meist aus rund 25 - 30 % Kohlenstoff, um eine ausreichende Fließfähigkeit des Gemisches sicherzustellen und unerwünschte Vorgänge wie Clogging (Verstopfung der Leitungen) zu vermeiden. Entmischungen im Fördersystem führten allerdings zu prozesstechnischen Schwierigkeiten, vor allem zu einer gestörten Schaumschlackebildung bei der nachfolgenden Injektion in den Ofen. Neuere Systeme arbeiten daher mit einer getrennten Zuführung von Staub, Kohle und Sauerstoff in den Elektrolichtbogenofen und erlauben dadurch eine gezieltere prozesstechnische Steuerung. Den metallurgischen Anforderungen kann so besser entsprochen werden. [3, S.98] [4, S.36ff] [33, S.123] [34, S.343ff] [58, S.58ff] [83, S.32]

Die Reduktion der Schlacke und des Staubes bewirken eine Ansammlung von Cr und Ni im Stahlbad und ermöglichen somit die Rückgewinnung dieser teuren Metalle. Bei optimaler der Betriebsbedingungen ist auch die Ausbildung Abstimmung einer stabilen Schaumschlacke gegeben. Das Reduktionspotential kann zusätzlich durch Einblasen von FeSi mittels Luft oder Stickstoff über separate Lanzen erhöht werden. Die Reduktion von Chromoxid wird dadurch verbessert, und Chrom vermehrt aus der Schlacke in das Stahlbad überführt. Ein vergleichbares Reduktionspotential kann durch die karbothermische Umsetzung erst bei sehr hohen Temperaturen erreicht werden. Die Zugabe von Kohlenstoff ist aber limitiert. Die pneumatische Injektion kann, aufgrund der bereits genannten Möglichkeiten, sehr gut für die Rückgewinnung von teuren NE-Metallen verwendet werden, weshalb vor allem Edelstahlproduzenten auf diese Art des internen Staubrecyclings setzen. Das interne Recycling mittels BigBags oder Pellets ist dagegen die bevorzugte Variante im Zuge der Produktion von Baustahl und niedriglegierten Stählen. [3, S.98ff] [4, S.37] [33, S.123] [34, S.343ff] [83, S.32]

Das Potential für Einsparungen, welches durch internes Recycling erreichbar ist, kann nicht allgemein beziffert werden. Der jeweilige Einzelfall ist dafür hinsichtlich Betriebsbedingungen, Staubzusammensetzung, usw. genauer zu untersuchen. Allgemein schlussfolgernd können aber nachfolgende Aussagen festgehalten werden.

Die Staubmenge kann auf ~ 60 - 70 % der Ausgangsmenge reduziert werden. Ein höherer Zinkgehalt im Ausgangsstaub bewirkt dabei eine geringere Reduktion der Staubmenge, da mehr als 90 % des Zinkes wieder in den Staub überführt werden. Dies verursacht auch eine ~ 50 %-ige Zunahme des Zinkgehaltes im Staub, der It. Angaben der Betreiber bis zu 65 % Zink enthalten kann. Eine realistischere Obergrenze ist bei einem Zinkgehalt von 40 % zu sehen. Das im Staub enthaltene Eisen wird meist nicht im gewünschten Ausmaß in das Stahlbad überführt und somit auch nicht rückgewonnen. In Form von Eisenoxid wird es oftmals einfach verschlackt und erhöht somit die Schlackenmenge. Das interne Recycling bewirkt aber keine signifikante Verschlechterung der Stahlqualität. Die Variante der pneumatischen Injektion verursacht höhere Kosten aufgrund der komplexeren Anlagentechnik und eines leicht erhöhten Elektrodenverbrauches. [3, S.99] [4, S.37] [34, S.343ff] [58, S.59ff] [83, S.32ff] [126, S.152ff]

# 3.2 Verwertung zinkarmer Stäube

Stäube mit geringeren NE-Metallanteilen und damit auch niedrigeren Zinkgehalten, primär aus der Stahlproduktion mittels Konverter stammend, werden derzeit vorwiegend über nachfolgende Prozesse verarbeitet bzw. verwertet:

- DK-Prozess (Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte)
- OxyCup-Verfahren
- RedIron-Prozess
- Interne Anreicherung (voestalpine Stahl Linz)

Der Zinkgehalt dieser Stäube liegt meist < 20 % und die Rückgewinnung des enthaltenen Eisens steht im Vordergrund. Im Anschluss werden die Verfahren im Detail beschrieben. [4, S.19ff] [43, S.57ff] [83, S.12ff] [100, S.138]

### 3.2.1 DK-Prozess (Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte)

Der Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte zielt vorwiegend auf die Rückgewinnung von Eisen, ferner aber auch auf jene des Zinkes, in Reststoffen ab. Eisen wird dabei, über das Zwischenprodukt Sinter, in Form von hochwertigen Gießereiroheisen und Zink als Zinkkonzentrat über den Gichtstaub ausgebracht. Neben Eisenerz und Zuschlägen sind ~ 80 % des Einsatzmaterials im DK-Prozess eisenhaltige Sekundärrohstoffe, welche meist aus der Eisen- und Stahlindustrie stammen:

- Filterstäube und –schlämme aus Gasreinigungen (niedrig zinkhaltige Konverterstäube)
- Gichtgasstäube und Gichtgasschlämme (Hochofenschlamm)
- Walzenzunder und Walzenzunderschlämme
- Oxidische Stoffe der NE-Metallurgie
- Altsand und Ofenstäube aus Gießereien
- Strahl-, Schleif- und Putzereistäube aus Gießereien und Stahlverarbeitungsbetrieben
- Kupolofenstaub

Speziell legierte Roheisensorten können durch den Einsatz von kupfer-, phosphor- und chromhaltigen Reststoffen produziert werden. Der gesamte DK-Prozess beinhaltet mehrere Teilprozesse:

- Vorbereitung des Einsatzstoffes
- Sintervorgang
- Erschmelzen des Roheisens im Schachtofen
- Korrektur und Vergießen des Roheisens zu Masseln

Der Verfahrensablauf des DK-Prozesses ist in Abbildung 27 dargestellt. [4, S.22] [25, S.199ff] [43, S.57ff] [51, S.11ff] [52, S.150ff] [83, S.28ff] [94, S.7ff] [104, S.321ff] [119, S.57ff]



Abbildung 27: Verfahrensübersicht des DK-Prozesses [25, S.202] [94, S.8] [119, S.58]

Ein Zwangsmischer erzeugt zunächst eine Vormischung, die über einen Dosierbandwagen einem Mischband zugeführt wird. In der nachgeschalteten Mischtrommel erfolgen die Homogenisierung und eine leichte Pelletierung des Rohstoffmixes, um eine ausreichende Permeabilität nach Chargierung am Sinterband zu gewährleisten. Die Rezeptur der Mischung ist abhängig vom gewünschten Roheisen, welches im Hochofen produziert werden Großteil soll. Sie beinhaltet zum die eisenhaltigen Sekundärrohstoffe (meist Konverterstäube), aber auch Eisenerze, Zuschläge (Koksgrus, usw.) und die optimale Einstellung des Feuchtigkeitsgehaltes für die nachfolgende Sinterung. Die Zugabe von Eisenerz erfolgt meist zum Ausgleich von Schwankungen bei Zusammensetzung und Beschaffenheit der Sekundärrohstoffe und zur Auflockerung der feinen Sintermischung. [4, S.22] [25, S.202] [43, S.57] [52, S.152ff] [83, S.29] [94, S.9ff] [104, S.325] [119, S.58]

Der nächste Verfahrensschritt, die Sinterung, beginnt mit der Aufgabe der Mischung am kontinuierlich umlaufenden Sinterband und bezweckt die Agglomeration der Einsatzmischung, um eine gute Durchgasbarkeit der Möllersäule im Hochofen zu gewährleisten. Der aufgebrachte Sinterkuchen wird zunächst mittels Zündofen an der Oberfläche entzündet. Von oben nach unten durch den Kuchen hindurch gesaugte Luft

bewirkt die Verbrennung des Kohlenstoffes und infolgedessen zunächst eine Erwärmung und Trocknung. Bei Temperaturen von 1.400 - 1.450°C bildet sich dann eine heiße Durchbrennzone, die langsam nach unten wandert. Der Sinterkuchen wird währenddessen am Sinterband kontinuierlich und horizontal in Richtung Abwurfseite weiter transportiert. Die Erzkörner werden dabei oberflächlich angeschmolzen, und die Schlackenphase etwas weitergehend aufgeschmolzen. Erreicht die schmale Durchbrennzone den Boden des Sinterkuchens, ist der Sinterprozess damit abgeschlossen. Das Erstarren der Schlackenphase bewirkt nun ein Verkleben der Erzkörner und damit die Bildung eines steinartigen porösen Materials. Ein Stachelbrecher zerkleinert den abgeworfenen Sinter, und eine Siebanlage trennt die Feinfraktion, einen feinen Sinterstaub, ab. Der Anteil des Sinterstaubes liegt bei ~ 1 % der eingesetzten Menge und kann wieder dem Sinterprozess zugeführt werden. Der Sinter selbst enthält das eingebrachte Eisen und den Großteil des Zinkes und wird über Förderbänder dem Hochofen zugeführt. Die Konstanz der chemischen Zusammensetzung und der mechanischen Eigenschaften des Zwischenproduktes Sinter sind von großer Wichtigkeit und werden daher laufend kontrolliert. Elemente wie Natrium, Kalium, Schwefel, Blei oder Chlor verflüchtigen sich während der Sinterung und gehen in die Gasphase. Eine aufwendige, mehrstufige Gasreinigungsanlage sorgt für die ausreichende Reinigung des Abgases und Abscheidung entsprechender Bestandteile. Beinhaltet sind eine elektrische Gasreinigung zur Vorentstaubung, die Eindüsung von Kalkmilch mittels Sprühabsorber zur Entschwefelung und die Injektion von Koksstaub zur Abscheidung von Dioxinen im nachfolgenden Gewebefilter. [4, S.22ff] [25, S.202ff] [43, S.57ff] [52, S.152] [83, S.29] [94, S.10ff] [104, S.325] [119, S.58]

Die Hochofenanlage besteht aus mehreren Anlagenteilen wie Schachtofen, Bunker- und Beschickungsanlage, Winderhitzer Windzuführung, und Gichtgasabzug und Gichtgasentstaubung, Kraftwerk, Transporteinrichtungen sowie Gießmaschine zum Vergießen der Roheisenmasseln. Die Endprodukte sind das Hauptprodukt Roheisen und die Nebenprodukte Schlacke und Gichtgas, inkl. der staubförmigen Bestandteile. Die abwechselnde, chargenweise Einbringung von Möller (Sinter mit Zuschlägen) und Koks im Gichtbereich des Hochofens bildet die Möllersäule im Inneren des Ofens. Aus ihr wird das Roheisen erschmolzen. Im unteren Bereich des Hochofens sind 9-12 Windformen angebracht, durch die Heißwind eingeblasen wird. Die Zufuhr von Heißwind, welcher zusätzlich noch mit Sauerstoff angereichert wird, bewirkt die Verbrennung des vorhandenen Kokses und über die Boudouard-Gleichung die Bildung des benötigten Reduktionsgases CO. Das Erhitzen des Heißwindes auf ~ 1.000°C für den Einblasvorgang geschieht über vorgeschaltete, aufgeheizte Winderhitzer. Das gebildete Reduktionsgas steigt nun, dem Gegenstromprinzip entsprechend, im Hochofen nach oben, gleichzeitig wandert die Schüttung nach unten. Einerseits reduziert das Reduktionsgas die vorhandenen Eisenoxide indirekt oder direkt zu metallischen Eisen und erzeugt so das gewünschte Roheisen. Andererseits kommt es zum Wärmeaustausch, wodurch sich der herabbewegende Feststoff durch das heiße, aufsteigende Gas erwärmt. Das reduzierte, flüssige Roheisen und die ebenfalls produzierte, flüssige Schlacke sammeln sich im Herd des Hochofens und werden diskontinuierlich, in Abständen von 1,5 – 2 Stunden, abgestochen. Eine Gießmaschine

verarbeitet das hochwertige Hämatitroheisen schlussendlich zu Roheisenmasseln. In Abhängigkeit der gewünschten Roheisensorte kann alternativ zur Einstellung der gewünschten Zusammensetzung des Roheisens auch eine Legierungsbehandlung in der Pfanne oder in einem Induktionsofen (E-Ofen) der Gießmaschine vorgeschaltet sein. [4, S.23] [25, S.203ff] [43, S.58] [52, S.152ff] [83, S.30] [94, S.18ff] [104, S.325ff] [119, S.58]

Die Hochöfen des DK-Prozesses sind wesentlich kleiner als jene in integrierten Hüttenwerken. Des Weiteren gibt es grundlegende Unterschiede bzgl. Betriebsbedingungen und der Zusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe. Die eingebrachten Elemente Zink, Blei und Alkalien (Natrium, Kalium) verdampfen bei höheren Temperaturen, die im unteren Bereich des Ofens vorherrschen. Bei niedrigeren Temperaturen im oberen Bereich herkömmlicher Hochöfen kondensieren diese Elemente jedoch wieder, was zu Problemen wie bspw. Ansatzbildung führt. Eine Erhöhung bei Feuerfestverschleiß, Energiebedarf und Reduktionsmittelverbrauch sind ebenso Folgeerscheinungen dieser Problematik wie ein unruhiger Ofengang und Prozessstörungen. Der Einsatz von zinkhaltigen Reststoffen (0-30 % Zink; optimal 0 - 3 % Zink) ist aber durch Optimierung der Betriebsbedingungen und der intensiven Kontrolle des Prozesses, von der Sinteranlage bis zum Hochofen, dennoch möglich. Bspw. wurde die Gichtgastemperatur auf ~ 200°C erhöht. Die mehrstufige Reinigungsanlage des Gichtgases beinhaltet eine erste Trockenreinigungsstufe, bestehend aus einem Wirbler, der die Abscheidung des groben, zinkarmen Staubanteiles ermöglicht. Die Abscheidung der feinen, zinkreichen Staubpartikel geschieht durch eine zweistufige nasse Gasreinigung (Hordenwäscher und Theisenwäscher bzw. Desintegrator) und Abtrennung des Feststoffes durch Eindicker und Filterpresse. Das dabei gewonnene, hochwertige Zinkkonzentrat (ZnO-Konzentrat) enthält bis zu 65 % Zink und jeweils ~ 0,1 % Fluor und Chlor. Der niedrige Anteil der Halogene im Zinkkonzentrat erklärt sich durch die Verdampfung (bei ~ 1.450°C) bereits während des Sinterprozesses. Mehr als 95 % des im Hochofen eingebrachten Zinkes werden über die Gicht ausgeschleust und gewonnen. Die Weiterverarbeitung des Zinkkonzentrates ist in Imperial-Smelting Öfen und bei schlechterer Qualität auch in Wälzrohren möglich. [4, S.23ff] [25, S.203ff] [43, S.58] [51, S.12ff] [52, S.152ff] [83, S.30ff] [94, S.18ff] [104, S.325ff] [119, S.58]

## 3.2.2 OxyCup-Verfahren

Die übliche und überwiegende Herstellungsroute für Roheisen, als Vorprodukt für die Stahlherstellung, ist die Erschmelzung mittels Hochofenverfahren. Natürlich vorkommendes Erz in oxidischer Form wird, nach verschiedensten Verfahren der Aufbereitung, im Schachtofen eingesetzt und einem Reduktionsprozess unterzogen. Der OxyCup-Prozess hat ebenso wie der Hochofenprozess die Erzeugung von Roheisen zum Ziel und ist eine jüngere Kupolofen Entwicklung. Die Weiterverarbeitung des Roheisens geschieht in O<sub>2</sub>-Konvertern, Elektrolichtbogenöfen oder in Gießereien. Weitere Nebenprodukte des OxyCup-Prozesses sind ein mit Staub und brennbaren Bestandteilen beladenes Schachtofengas sowie eine

schmelzflüssige Schlacke. Der grundlegendste Unterschied des OxyCup-Prozesses gegenüber dem Hochofenprozess liegt in den verwendeten Einsatzstoffen, vorwiegend feinkörnige Reststoffe der Eisen- und Stahlindustrie, wodurch eine OxyCup-Anlage zum Recyclingaggregat dieser Materialien wird. Die Entfernung dieser Reststoffe aus dem internen Hüttenkreislauf hat zudem einen positiven Effekt auf die Produktion und die Qualität der erzeugten Produkte und wird auch aus umweltrelevanten Beweggründen angestrebt. Eine Ähnlichkeit des OxyCup-Verfahrens zum bereits beschriebenen DK-Prozess, welcher ebenfalls ein Schachtofenprozess ist, ist durchaus gegeben. Unterschiede gibt es bspw. hinsichtlich Aufbereitung der Einsatzstoffe und Prozessbedingungen. Die wichtigsten Anlagenteile des OxyCup-Prozesses sind:

- eine Rohmaterialaufbereitungseinheit bzw. Steinfabrik zur Herstellung von selbstreduzierenden Agglomeratsteinen,
- ein Lager- und Beschickungssystem für den Schachtofen,
- der Schachtofen als eigentliches Hauptaggregat,
- eine Heißwinderzeugungs- und Versorgungsanlage,
- ein Abgasreinigungssystem und
- ein entsprechendes System zum Handling des flüssigen Roheisens und der flüssigen Schlacke.

Der Aufbau einer üblichen OxyCup-Anlage, wie sie bspw. bei ThyssenKrupp Steel betrieben wird, ist der Abbildung 28 zu entnehmen. [14, S.29ff] [15, S.18ff] [16, S.2ff] [37, S.89ff] [43, S.58ff] [59, S.23ff] [60, S.30] [65, S.2ff] [68, S.187] [85, S.2ff] [99, S.23ff] [100, S.143]



Abbildung 28: Übersichtsschema einer OxyCup-Anlage sowie Aufbau eines selbstreduzierenden Agglomeratsteins [14, S.30ff] [15, S.19] [16, S.5] [37, S.95] [43, S.58] [60, S.30] [65, S.2ff] [67, S.7] [68, S.187]

Der OxyCup-Prozess ist, wie auch der Hochofenprozess, ein im Gegenstrom arbeitendes Aggregat. Das im Hochofen nach oben strömende Ofengas bzw. Reduktionsgas (CO) erwärmt die sich nach unten bewegende Feststoffsäule (Möllersäule) und reduziert die darin enthaltenen Eisenoxide aus den höheren in die niedrigeren Oxidationsstufen und schlussendlich zu Eisen. Die benötigte Wärme stammt dabei aus der Reaktion des Kohlenstoffes im Koks mit dem Sauerstoff, der durch Heißwind im unteren Bereich des Schachtofens eingebracht wird. Hohe Temperaturen an den Blasformen lassen wiederum das entstandene CO<sub>2</sub>, entsprechend der Boudouard-Gleichung, mit dem im Koks enthaltenen Kohlenstoff zu CO reagieren. Die Zuführung des Einsatzgutes in stückiger Form ermöglicht erst das Aufströmen des Reduktionsgases im Ofen, benötigt jedoch eine vorangehende Rohmaterialaufbereitung bei Einsatz feinkörniger Stäube und Schlämme. Die eisen- und zinkreichen Materialien und die darin enthaltenen Eisen/Sauerstoff-Verbindungen benötigen zudem ausreichende Reduktionszeiten, die durch die Geschwindigkeit der kinetischen Umsetzung mit dem Koks vorgegeben sind. Die Verweildauer in herkömmlichen Schachtöfen, wie eben einem Hochofen, ist hierfür meist zu kurz, weshalb kalt gebundene, selbstreduzierende Agglomeratsteine, als Besonderheit des OxyCup-Prozesses, zum Einsatz kommen. In den Steinen finden beim Aufwärmen autarke Reduktionsreaktionen durch den enthaltenen Kohlenstoff statt. Der Kohlenstoff stammt dabei von Koksgrus, der den Agglomeratsteinen beigemischt wird, und von den Reststoffen selbst. Die Reduktion im Inneren muss unbedingt kontrolliert ablaufen, damit die Steine nicht zerbrechen, weil dadurch die Durchgasung im Ofen gestört wäre. [15, S.18ff] [37, S.91] [43, S.59] [59, S.23ff] [60, S.32] [65, S.2]

Die Herstellung der Agglomeratsteine erfolgt in Steinfabriken, wo zunächst in einem Intensivmischer die feinkörnigen Reststoffe mit Koksgrus, Wasser, mineralischen Bindemitteln (Zementmischung) und weiteren Zusätzen vermischt und homogenisiert werden. Als Reststoffe kommen feinkörnige, eisenreiche Stäube und Schlämme aus allen Produktionsanlagen der Eisen- und Stahlindustrie, ölhaltige Walzzunderschlämme aus den Walzwerken und eisenhaltige Schlackenreste zum Einsatz. Einen guten Überblick der einsetzbaren Stoffe sowie der Einbindung eines OxyCup-Prozesses in einem integrierten Hüttenwerk gibt Abbildung 29. Der verwendete Koksgrus ist, aufgrund seiner Feinkörnigkeit, meist ebenfalls ein Nebenprodukt, welches nur schwer in anderen Prozessen einsetzbar ist und kann auf diese Weise sehr gut verarbeitet werden. Eine Rüttelpresse formt anschließend aus der hergestellten Mischung hexagonale Agglomeratsteine in der Größenordnung von 35 - 110 mm. Diese durchlaufen in weiterer Folge eine Trocknung und Aushärtung für die Dauer von maximal 3 Tagen, bevor sie über ein Förder- und Bunkersystem zur Chargierung dem Schachtofen zugeführt werden. Eine bildliche Darstellung eines Agglomeratsteines zeigt Abbildung 28. [14, S.29ff] [15, S.19ff] [16, S.4ff] [37, S.90] [43, S.58ff] [59, S.23ff] [60, S.30ff] [65, S.2] [85, S.3ff] [99, S.23]



Abbildung 29: Stofffluss eisenhaltiger Reststoffe im integrierten Hüttenwerk mit Einbindung des OxyCup-Verfahrens am Beispiel von ThyssenKrupp Steel [14, S.29] [15, S.22] [16, S.4] [43, S.59] [59, S.25] [60, S.32]

Die Aufgabemischung für den OxyCup-Schachtofen zur Chargierung über den Ofenkopf besteht einerseits aus den Agglomeratsteinen und andererseits aus weiteren eisenhaltigen Reststoffen wie Roheisen- und Stahlbären, Rinnenschutt, usw. Das Verhältnis liegt in etwa bei 70 zu 30. Zusätzlich werden noch Koks und Zuschläge (bspw. Kies) eingebracht. Die Mengen an produziertem Roheisen, aber auch die der Schlacke, sind abhängig vom Mischungsverhältnis der Einsatzcharge, insbesondere vom Verhältnis der Agglomeratsteine zu den Bären. Die Qualität des Roheisens und der Schlacke sind vergleichbar mit jener aus der Hochofenproduktion. Auch der spezifische Bedarf an Koks ist ähnlich dem beim Hochofenprozess. Die Schachtofensäule im Inneren misst ~ 10 m, wobei im unteren Bereich über eine Ringleitung Heißwind mit 500 - 620°C eingeblasen wird. Die dadurch in Gang gesetzte Verbrennungsreaktion mit dem Koksbett bewirkt Temperaturen vor den Blasformen von 1.900 – 2.500°C, die dann, während dem Aufsteigen der Gase und der dabei stattfindenden Wärmeabgabe an den nach unten wandernden Feststoff, auf ~ 250°C im oberen Ofenbereich abfallen. Das für die Reduktion benötigte Reduktionsgas wird fast ausschließlich in den Steinen selbst gebildet, was aber erst bei Temperaturen von ~ 1.000°C stattfindet. Ab 1.100°C läuft die CO-Bildung allerdings merklich und immer rasch ab, weshalb auch die Reduktion innerhalb kurzer Zeit abgeschlossen ist. Die gesamte Verweilzeit der Charge im Ofen beträgt deshalb nur maximal 1,5 Stunden, jene in der Temperaturzone oberhalb von 1.000°C nur 15 - 20 Minuten. Innerhalb dieser kurzen Zeit wird das gesamte Eisenoxid zu Eisenschwamm reduziert, bevor es ab 1.450°C aufgeschmolzen und mit ~ 1.510°C über ein Siphonsystem, zur Abtrennung der obenauf schwimmenden Schlacke, kontinuierlich abgestochen wird. Ca. 99 % des Eisens lassen sich dadurch in Form von Roheisen gewinnen und per Torpedopfannen in das Stahlwerk zur Weiterverarbeitung transportieren. Im Vergleich ist die Reduktion im Hochofen bei Temperaturen von 1.100°C nahezu abgeschlossen, während die Reduktion im OxyCup-Schachtofen erst ab dieser Temperatur stattfindet. Deshalb ist es auch erforderlich, dass im Temperaturbereich von 1.100 - 1.450°C die Poren in den Agglomeratsteinen und die Formfestigkeit der Steine vorhanden bleiben. Die Zusammensetzung der Agglomeratsteine muss dabei so gewählt werden, dass die Reduktionsrate schneller verläuft als der Verlust der Haftwirkung der ebenfalls beigemischten Bindemittel. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen, eingesetzten Reststoffe mitunter eine schwierige Aufgabe. Die gebildeten CO-Gase finden somit, infolge der dadurch sichergestellten Diffusion durch die Feststoffporen, immer einen Eisenoxid-Reduktionspartner. Freie Poren gewährleisten auch die Ausgasung des reduktionsbedingt gebildeten CO<sub>2</sub>-Gases in die Ofenatmosphäre. Eine saure Prozessführung hat negative Auswirkungen auf die Durchgasbarkeit der Steine, da es zu Verstopfungen der Poren durch niedrigschmelzende Eisensilikate kommt. Die Zugabe von Kalk und die Einstellung des Prozesses bei einer Basizität von B = 1 sorgt für die Bildung von hochschmelzenden Kalziumsilikaten und für ein Offenbleiben der Poren. In Abbildung 30 ist der Materialfluss einer OxyCup-Anlage, inkl. chemischer Analysen der Outputstoffe, dargestellt. Die eingesetzten Agglomeratsteine (45 % Gesamteisengehalt) setzen sich dafür zusammen aus 35 % Gichtgasreinigungsschlamm und 65 % Oxygenstaub (fein). [15, S.18ff] [16, S.6ff] [37, S.89ff] [43, S.58ff] [59, S.24] [60, S.32ff] [65, S.2ff] [68, S.176ff] [85, S.2ff] [99, S.24]



Abbildung 30: Materialfluss einer OxyCup-Anlage inkl. Charakterisierung der Outputstoffe [15, S.20]

Das mit den Reststoffen eingebrachte Zink verdampft bei einer Temperatur von ~ 2.000°C, wie sie in etwa noch bis 3 m oberhalb der Düsenebene vorherrscht, sehr rasch. Auch eingebrachtes Zinkoxid wird bei diesen Temperaturen reduziert und verdampft. Im oberen Schachtbereich hingegen sorgt die niedrigere Temperatur für eine Oxidation des Zinkes zu Zinkoxid, welches dann über den Ofenkopf mit dem Schachtofengas ausgetragen und in Form von Schachtofengasstaub mit Filteranlagen abgeschieden wird. Weitere Komponenten im Staub und Reaktionen des Zinkes mit diesen können das stark vereinfacht dargestellte Prozessverhalten von Zink allerdings beeinflussen. Es kommt auch zur Ausbildung von Zinksilikaten, welche bei einer nachfolgenden hydrometallurgischen Verwertung des Schachtofengasstaubes in Zinkhütten unerwünscht sind. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass nahezu das gesamte eingebrachte Zink in das Schachtofengas bzw. den daraus abgeschiedenen Staub übergeht und bspw. in einem nachfolgenden Wälzprozess verwertbar ist. Im Staub finden sich allerdings auch Blei und Alkalien in den unterschiedlichsten Verbindungen. Das Schachtofengas wird des Weiteren einer Nassgasreinigung unterzogen und anschließend in das Gasnetz des Hüttenwerkes zur Stromerzeugung mittels Kraftwerk eingespeist. 20 - 33 % des Gases dienen der Heißwinderzeugung für den Schachtofen. Der hohe Anteil an Agglomeratsteinen bei der Chargierung und die darin enthaltenen Begleitstoffe verursachen große Schlackenmengen, die es im Sinne eines Zero-Waste Prozesses zu verwerten gilt. Die saure, reduzierte Schlacke mit einer Basizität von B < 1 neigt beim langsamen Abkühlen in Beeten zur Ausbildung einer glasigen, kristallinen Struktur mit geringen Festigkeitseigenschaften. Eine gezielte Ofenfahrweise (CaO/SiO<sub>2</sub>-Basizität < 0,65) in Kombination mit einer sehr langsamen Erstarrung (Abkühlgeschwindigkeit < 2°C/<sub>min.</sub>) der Schachtofenschlacke in geeignet großen Schlackenkübeln führt allerdings zur Erzeugung einer inerten, granitharten Schlacke, welche im Weg- und Straßenbau sowie im Wasserbau einsetzbar ist. [15, S.20ff] [16, S.6ff] [37, S.89ff] [43, S.58ff] [59, S.24ff] [60, S.35] [65, S.4] [68, S.187ff] [85, S.2] [99, S.24]

## 3.2.3 RedIron-Prozess

Der Redlron-Prozess entspricht dem Funktionsprinzip des Drehherd-Verfahrens. Die Produkte sind ebenfalls DRI und ein NE-Metalloxid. Der Staubübertrag zwischen dem auf dem Herd chargierten Gut und der darüber befindlichen Gasphase ist sehr gering, was einen sehr hohen Zinkanreicherungsgrad im NE-Metalloxid zur Folge hat. Dieser Umstand ermöglicht auch den Einsatz von extrem niedrig zinkhaltigen Reststoffen wie den Stäuben aus integrierten Hüttenwerken. [43, S.62]

## 3.2.4 Verfahren zur internen Anreicherung

Der Einsatz zinkhaltiger Schrotte zu Kühlzwecken im O2-Konverter erzeugt auch zinkhaltige Stäube, die einer entsprechenden Weiterverarbeitung zugeführt werden müssen. Das Zink verdampft dabei durch hohe Prozesstemperaturen im Konverter; die Abscheidung der sich bildenden zinkhaltigen Stäube findet in der nachgeschalteten Tiegelgasreinigung statt. Eine Möglichkeit, die vorweg vorsieht zinkhaltige Konverterstäube zu vermeiden, ist die Entzinkung des Schrottes vor dem eigentlichen Einsatz im Stahlwerk. Ein anderer Zugang ist die Zinkanreicherung im Konverterstaub und damit die Erzeugung eines vermarktungsfähigen Produktes. Die dabei angewandte Grundidee ist die mehrmalige Staubrückführung in den Konverter, um den Zinkgehalt zu erhöhen und bei ausreichender Zinkkonzentration den Staub auszuschleusen und zu vermarkten. Zu diesem Zweck hat die voestalpine Stahl GmbH in Linz eine Anlage zur internen Zinkanreicherung in Betrieb genommen, diese im Laufe der Jahre stetig verbessert und zu einem komplexen Staubverarbeitungszentrum ausgebaut. Im Anschluss an die Tiegelgasreinigung besteht das System aus den Anlagen für Brikettierung, Pelletierung und Granulierung. Lager- und Fördereinrichtungen bewerkstelligen Staubtransport, Staubspeicherung und die Handhabung der jeweiligen, verarbeiteten Form des Staubes. Eine Messeinheit, welche Echtzeitdaten der Zinkkonzentration im Staub erfasst, ist ebenfalls Teil des Systems. Das dazugehörige Überblicksschema des internen Recyclingprozesses für Konverterstäube der voestalpine Stahl GmbH ist in Abbildung 31 zu sehen. Die darin enthaltenen Jahresangaben stehen für die Installationen der betreffenden Teilanlagen und spiegeln den Verlauf der Entwicklung des Verfahrens gut wider. [2, S.43ff] [4, S.19ff] [23, S.26ff] [48, S.41ff] [49, S.5ff] [69, S.55ff] [88, S.93ff] [89, S.34ff]



Abbildung 31: System des internen Recyclings von Konverterstäuben der voestalpine Stahl Linz GmbH [49, S.9] [89, S.35]

Bei der Erfassung von Konverterstäuben muss zwischen Primär- und Sekundärstäuben unterschieden werden. Sekundärstäube werden während der Schrottund Roheisenchargierung erfasst, mittels Schlauchfilter abgeschieden und pneumatisch zum Staubverarbeitungszentrum gefördert. Beim Frischen hingegen fallen Primärstäube an, die in Form von Grobstaub über einen Verdampfungskühler und mittels Elektrofilter als Feinstaub gewonnen und pneumatisch oder per Trogkettenförderer zur weiteren Staubverarbeitung transportiert werden. Bezogen auf die 3 x 160 t LD-Konverter am Standort Linz fallen insgesamt ~ 6.000  $^{t}/_{a}$  Sekundärstaub mit 0,5 - 20 % Zn, ~ 32.000  $^{t}/_{a}$  Grobstaub mit ~ 9 % Zn und ~ 58.000 <sup>t</sup>/<sub>a</sub> Feinstaub mit ~ 12 % Zn an. Das Verhältnis zwischen Grobstaub und Feinstaub liegt demnach bei ca. 35-40 zu 60-65 Teilen. Eine Heißbrikettieranlage verarbeitet mittels indirekt beheiztem Drehtrommelofen und Brikettierpresse die Mischung aus Grob- und Feinstaub bei ~ 700°C bindemittellos zu Briketts, die in dieser Form wieder in den Konverter rückführbar sind. Die in den Briketts enthaltenen, rückgeführten Zinkmengen erhöhen. zusammen mit dem zusätzlichen Zinkeintrag durch den Schrott, die Gesamtumlaufmenge an Zink während des Konverterprozesses. Die Chargierung der Briketts muss aber möglichst zu einem frühen Zeitpunkt des Blaseprozesses erfolgen, da sie aufgrund ihrer hohen Dichte die Schaumschlacke durchstoßen, nach unten wandern und erst an der Phasengrenze von Metallbad und Schlacke zu liegen kommen. Hier erfolgt dann der endotherme. reduzierende Vorgang der Brikettauflösung. Während Reduktionseinschmelzens der Briketts an der Phasengrenze muss auch das gesamte Zinkoxid reduzierend verflüchtigt werden, was eben durch ein möglichst frühzeitiges Einbringen gewährleistet wird. Die anschließende Aufoxidation des gebildeten, abkühlenden Zinkdampfes Abtrennung Tiegelgasreingigungsanlage und in der liefern ein ausschleusbares, staubförmiges Produkt mit Zinkgehalten von bis zu 25 - 30°%, welches an externe Verarbeiter geliefert werden kann. Die Verarbeitung erfolgt meist in Wälzrohren (> 14 % Zn) zur Zinkgewinnung oder bei geringeren Konzentrationen im DK-Prozess (< 9 % Zn) zur Roheisenerzeugung. Parallel zum Zinkanstieg im Staub steigt allerdings auch der Bleigehalt und die abgeschiedene Staubmenge. Die Rückführung der gesamten, von Charge zu Charge ansteigenden, Brikettmenge, in Kombination mit einer diskontinuierlichen Ausschleusung von Exportbriketts nach Erreichen des gewünschten Zinkgehaltes, bewirken eine Sägezahnfahrweise. D. h., dass die Kurvenverläufe für den Zinkgehalt im Staub und für die Staubmenge, aufgetragen über der Anzahl der Rückführzyklen, Sägezahnformen aufweisen. Diese unregelmäßigen Prozessbedingungen haben erhebliche, negative Auswirkungen auf den Konverterbetrieb und verursachen unstabile Blasebedingungen sowie enorme Auswürfe und Anbackungen im Abgassystem, insbesondere bei Schrägschacht und Verdampfungskühler. Zudem findet sich in den Briketts ein hoher CaO-Gehalt von oft mehr als 25 %, der einen raschen Zerfall der Briketts zu Staub durch Luftfeuchtigkeit in Gang setzt. Die Folgen sind eine schlechte Lagerungsfähigkeit der Briketts von maximal 3-5 Tagen sowie eine starke Staubentwicklung bei Umschlag und Manipulation, was vor allem in Hinblick auf die Vermarktungsfähigkeit der Exportbriketts nicht tragbar ist. In Abbildung 32 ist der Einfluss der rückgeführten Brikettmenge bzw. die Anzahl der Zyklen auf die



Zinkanreicherung und den Anstieg der Staubmenge zu sehen. [2, S.43ff] [4, S.35ff] [23, S.26ff] [48, S.41ff] [49, S.8ff] [69, S.55ff] [88, S.94] [89, S.34ff] [119, S.56ff]

Abbildung 32: Zinkanreicherung und Staubmengenanstieg bei unterschiedlichen Briketteinsatzmengen pro Charge [49, S.13]

Der Einsatz einer Echtzeitmessung (Onlinemessung) für den Zinkgehalt im Feinstaub, in Kombination mit einer Pelletieranlage, schafft bzgl. der genannten Probleme mit einer sich bildenden Sägezahnfahrweise Abhilfe. Die detektierten Echtzeitmesswerte erlauben die Einteilung in Staubgruppen und damit die Zuteilung in verschiedene Bunker für eine Ausschleusung und Pelletierung, sobald der gewünschte Zinkgehalt im Feinstaub erreicht ist. Eine Agglomeration mittels Pelletierung anstelle der Brikettierung ist aufgrund des Kornaufbaus des Feinstaubes erforderlich. Zudem weisen die Pellets eine bessere Lagerstabilität auf. Da der Feinstaub generell die höheren Zinkgehalte besitzt, ist, im Sinne der Ausschleusung des zinkreicheren Materials in Form von Exportpellets, dieses System auch in der Feinstaublinie installiert. Des Weiteren stellen sich auch ein stabiler Zinkgehalt in den produzierten Briketts sowie eine stabile, abgeschiedene Staubmenge ein. Das ermöglicht die gezielte Rückführung der Briketts mit einem Zinkgehalt von 9 - 14 %. Die Pelletieranlage besteht aus einem dreistufigen Aufbau aus Mischer, Reaktor und Pelletierteller mit anschließender Oberflächentrocknung. Als Messverfahren kommt ein Laserspektroskopiesystem (LIBS) bzw. neu ein Röntgenfluoreszenzspektrometer (RFA) zum Einsatz. Dieses erfasst, neben Onlinedaten bzgl. Zinkgehalt, auch den Eisen- und CaO-Gehalt. [48, S.47ff] [49, S.15ff] [88, S.93ff]

Der betriebliche Sonderfall einer roheisensparenden Fahrweise des Konverterprozesses erfordert zudem eine weitere Besonderheit des Verfahrens der Staubrückführung. Diese Fahrweise kann bei Hochofenzustellung, Rohstofflieferproblemen für den Hochofen oder auch bei günstigen Schrottpreisen auftreten. Der Energieeintrag für den Konverterprozess erfolgt primär durch das flüssige Roheisen. Zu 40 % ist es thermische Energie und zu 60 %

chemisch gebundene Energie in Form von Kohlenstoff oder anderen Eisenbegleitern. Die Brikettauflösung im Konverter an der Phasengrenze von Metallbad und Schlacke verursacht einen starken Wärmeentzug und folglich eine erhebliche Abkühlung des Metallbades und der darüber befindlichen Bodenschlacke. Die Kühlwirkung der Briketts beträgt dabei das 3,2fache der Kühlwirkung des Schrottes. Dieser Umstand erfordert die Abstimmung zwischen Schrotteinsatz und Briketteinsatz im Konverter, um eine vollständige Auflösung des Kühlschrottes zu gewährleisten. Da eine roheisensparende Fahrweise folglich auch einen erhöhten Schrotteinsatz nach sich zieht, um die geforderte, flüssige Rohstahlmenge pro Charge erzeugen zu können, muss auch die Einsatzmenge der Briketts reduziert werden. In manchen Fällen ist der Einsatz der Briketts generell zu stoppen. In Summe ergeben sich dadurch höhere Ausschleusungsraten und folglich höhere Exportmengen an Staub mit parallel dazu geringeren Zinkgehalten in den ausgeschleusten Produkten. Auch der niedrigzinkhaltige Grobstaub bzw. die Mischung mit diesem muss ausgeschleust und meist mittels DK-Prozess weiterverarbeitet werden. Teilweise kompensiert der erhöhte Schrotteinsatz und der damit vermehrte Zinkeintrag den Effekt des geringeren Zinkgehaltes in den ausgeschleusten Stäuben. Der Export in Brikettform hat sich allerdings, wie bereits angeführt, nicht bewährt, und die auszuschleusende Mischung aus Grob- und Feinstaub benötigt deshalb ein zusätzliches Aufbereitungsaggregat. Die Granulierung ist hierfür die einfachste und billigste Art, Stäube zu kompaktieren und damit staubfrei, lagerfähig und transportfähig zu machen. Über ein Silo-, Wiege- und Fördersystem werden die Stäube einem Reaktor zugeführt, hydratisiert, anschließend im Granulator granuliert und über ein Förderband ausgetragen. Die Verarbeitung des Grob- und Feinstaubes zu Granulat und des Feinstaubes zu Pellets ergibt zusätzlich den Vorteil mehrerer, exportfähiger Produkte mit unterschiedlichen Zinkgehalten. Der große Vorteil der internen Rückführung ist die Erzeugung eines vermarktungsfähigen Produktes aus den LD-Stäuben. Die großen Nachteile sind, dass sich dieses Verfahren auf die Verarbeitung von Konverterstäuben beschränkt und zusätzlich ein Wälzprozess vor den Zinkhütten, und/oder ein DK-Prozess zur Roheisenerzeugung, und damit ein externer Abnehmer eines Zwischenproduktes, nötig ist. [48, S.52ff] [49, S.33ff] [69, S.58ff] [89, S.38] [119, S.56ff]

Ein weiterer Ansatz und mögliche Weiterentwicklung ist, verstärkt Tiegelgasabwärme zu nutzen, um eine zu starke Abkühlung des Metallbades und der darüberliegenden Bodenschlacke im Konverter zu verhindern. Die Schaumschlacke wird dabei von unten her mit heißem Tiegelgas aufgeheizt. Der Reduktionseinschmelzvorgang des rückgeführten Staubes soll möglichst im oberen Bereich der Schaumschlacke und nicht in Metallbadnähe stattfinden. Dies erfordert allerdings das Einblasen des Staubes in loser Form, um ein zu starkes und tiefes Eindringen in die Schaumschlacke, wie es bei der Brikettchargierung der Fall ist, zu verhindern. Der pyrophore Charakter des Feinstaubes macht allerdings den Einblasvorgang in die Schaumschlacke gefährlich und umständlich, weshalb ein Einbringen in pelletierter Form sinnvoller ist. Die mit Zement gebundenen, kohlenstoffhaltigen Pellets zerbersten aufgrund der hydraulischen Bindung in kleine Bruchstücke und Staubpartikel. Die Schaumschlacke ist nun in der Lage, diese Pelletbruchstücke zu bremsen und ihr Absinken in die Nähe des Metallbades zu verhindern. Die richtige Kohlenstoffdosierung ist ein weiterer

wichtiger Faktor einer erfolgreichen Staubrückführung und muss durch Versuche bestimmt werden. Zu viel Kohlenstoff führt zu einer Eisenverarmung und Austrocknung der Schlacke. Wird zu wenig Kohlenstoff zugegeben, erhöhen sich die mit der Schlacke ausgetragenen Eisenmengen und die Entzinkung der Schlacke sinkt. In der Praxis ist die Schaumschlacke allerdings in turbulenter Bewegung, und es kommt zum Energie- und Wärmeaustausch innerhalb der Schlackenschichten. Ein bestimmter Wärmeentzug aus dem Metallbad ist somit möglich und bei niedrigem Schlackenstand in stärkerem Ausmaß vorhanden. Trotz fehlender Zahlen zu diesem Effekt kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Staubrückführung in Form von Pellets anstelle von Heißbriketts der Großteil der benötigten Energie für den Reduktionseinschmelzvorgang vom Tiegelgas und nicht vom Metallbad stammt. Das erwünschte Resultat ist eben eine geringere Abkühlung des Metallbades, und infolgedessen wird die Staubrückführung bei gleichzeitig erhöhter Schrotteinsatzmenge ermöglicht. [69, S.59ff]

## 3.3 Vergleich der Recyclingverfahren

Das breite Spektrum der anfallenden Reststoffe in der Eisen- und Stahlindustrie stellt, im Sinne einer Zero-Waste Technology, eine große Herausforderung für die Eisen- und Stahlproduzenten dar. Die vielfältigen Eigenschaften der Reststoffe und damit auch die Anforderungen an das jeweilig benötigte Recyclingverfahren führten zu einer ganzen Reihe von neuen Verfahrensentwicklungen auf diesem Feld. Das Stadium der theoretischen Bearbeitung bzw. das einer Versuch- oder Pilotanlage wurde aber nur selten überschritten. Das Recycling von Stahlwerksstäuben durch größtenteils pyrometallurgische Verfahren zeichnet sich besonders durch geringe Wirtschaftlichkeit aus, insbesondere auch deshalb, da meist nur kleine Staubmengen (< 300.000 <sup>t</sup>/<sub>a</sub>) in den Anlagen verarbeitet werden. Im industriellen Maßstab sind aktuell nur eine geringe Anzahl an verschiedenen Verfahren in Betrieb, die für gewöhnlich auch nur sehr spezialisiert auf die Rückgewinnung eines Wertstoffes und folglich auch auf den Einsatz eines Reststoffes sind. Die Verarbeitung unterschiedlichster Reststoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften und Zusammensetzungen in ein und derselben Recyclinganlage erfordert zumindest eine aufwendige und teure Materialvorbereitung oder ist in vielen Fällen nicht zufriedenstellend durchführbar. Auch sind die Zusammensetzung sowie die Eigenschaften eines Reststoffes von Charge zu Charge oftmals sehr unterschiedlich. Die wichtigsten Recyclingverfahren und die dabei einsetzbaren Reststoffe sind in Tabelle 7 übersichtlich zusammengefasst. [3, S.88ff] [4, S.19ff] [26, S.27] [69, S.53] [83, S.12ff] [99, S.25ff] [100, S.144]

| Prozess      |                                   | Wälz-<br>prozess | RHF-<br>Prozess | PRIMUS-<br>Technologie | OxyCup-<br>Verfahren |
|--------------|-----------------------------------|------------------|-----------------|------------------------|----------------------|
| Zinkhaltig   | EAF-Staub (zinkreich)             | Х                | 0               | Х                      | (X)                  |
|              | Gießereistaub                     | Х                |                 |                        |                      |
|              | Reststoffe aus Zinkhütten         | Х                |                 |                        |                      |
|              | Geringhaltige Zinkerze            | Х                |                 |                        |                      |
|              | Messingstaub                      | (X)              |                 |                        |                      |
|              | Zinkaschen                        | (X)              |                 |                        |                      |
|              | Alkalibatterien                   | (X)              |                 |                        |                      |
| Nickelhaltig | EAF-Staub (Edelstahlproduktion)   |                  | Х               | (X)                    |                      |
|              | Verbrauchte Katalysatoren         |                  | Х               | (X)                    |                      |
|              | Ni/Cd-Batterien                   |                  | Х               |                        |                      |
| Eisenhaltig  | EAF-Staub (zinkarm)               |                  | Х               | Х                      | (X)                  |
|              | AOD/BOF-Staub;<br>AOD/BOF-Schlamm |                  | х               | Х                      | х                    |
|              | Hochofenstaub/ -schlamm           |                  | Х               | Х                      | Х                    |
|              | Sinterstaub                       |                  | Х               |                        |                      |
|              | Walzzunder                        |                  | Х               | Х                      | Х                    |
|              | Ölhaltiger Walzzunder             |                  |                 | Х                      |                      |
|              | Eisenbären/ Rinnenschutt          |                  |                 |                        | Х                    |
|              | Schrott                           |                  |                 |                        | Х                    |

Tabelle 7: Rohstoffvergleich der angewandten Recyclingprozesse [99, S.25] [100, S.145]

Für staubförmige Reststoffe aus den Stahlwerken gilt, dass zinkreichere Stäube aus den Elektrolichtbogenöfen primär einer Zinkrückgewinnung und zinkärmere Stäube aus den Oxygenstahlwerken einer Eisenrückgewinnung zugeführt werden. Der steigende Zinkgehalt in den Stäuben der Oxygenstahlwerke fordert aber mehr und mehr eine gemeinsame Rückgewinnung von Zink und Eisen mit möglichst nur einem Verfahrensschritt. Der Wälzprozess ist Stand der Technik des Recyclings der Elektrolichtbogenofenstäube, und es werden ~ 80 % dieser Fraktion damit aufgearbeitet. Das Prinzip beruht auf der Verflüchtigung der NE-Metalle. Die übrigen Aufarbeitungsverfahren bedienen sich zwar differierender Prozesstechnologien, nutzen aber dasselbe Prinzip der selektiven Zinkverflüchtigung. Um einen großen Aufwand für eine etwaige Materialaufbereitung zu vermeiden, werden nur Stäube mit mehr als 20 % (> 18 %) Zinkgehalt verarbeitet. Dieser Umstand trifft vor allem Stäube aus den Blasstahlwerken, LD-, LDAC- und OBM-Werken, die aus diesem Grund intern angereichert werden müssen. Bei Unterschreitung dieser Grenze werden mitunter auch Lastschriften in Rechnung gestellt. Weltweit sind mehr als 40 Wälzanlagen in Betrieb, und es werden zudem auch neue Anlagen gebaut. Die Europäische Union führt den Wälzprozess derzeit als "Best Available Techniques" in den BREF's der NE-Metallindustrie, obwohl die Technik bereits über 100 Jahre alt ist. Die erzeugten Produkte

sind ein Rohwälzoxid mit ~ 60 % Zinkgehalt, das in der NE-Metallindustrie weiterverarbeitet wird und eine Wälzschlacke, die im Straßenbau und in der Zementherstellung Verwendung findet. Die Prozesszielsetzung der verschiedenen Verfahren ist bestimmend, welches Produkt als Haupt- und welches als Nebenprodukt gilt. [3, S.89] [26, S.27ff] [36, S.446ff] [69, S.53ff] [99, S.25ff] [100, S.144ff]

Der Drehherd ist in breiter Anwendung im Bereich der Direktreduktion von Eisenerzen. Aus diesem Grund ist das Verfahren auch bei der Aufarbeitung von eisenreichen Stahlwerksreststoffen, wie AOD-Stäube und -Schlämme, weitverbreitet. Weltweit sind insgesamt 12 Drehherdanlagen in Betrieb. Hauptprodukt des Prozesses ist der Feststoff DRI, und als Nebenprodukt wird ein staubförmiges Rohzinkoxid gewonnen. Seit einigen Jahren werden auch nickelreiche Reststoffe, wie EAF-Stäube aus der Edelstahlproduktion, verbrauchte Katalysatoren und Ni/Cd-Batterien verarbeitet. [26, S.27ff] [99, S.25ff] [100, S.144ff]

Eine der jüngsten Entwicklungen im Bereich der Reststoffaufarbeitung ist der PRIMUS-Prozess, obwohl Teile dieser Technologie schon seit vielen Jahren zu anderen Zwecken im Einsatz sind. Zwei PRIMUS-Anlagen werden weltweit betrieben. Die Hauptzielsetzung ist die Reduktion von Oxiden, im Speziellen der Eisenoxide, im Herd und die nachfolgende Erzeugung von Roheisen im EAF. Eisenoxidreiche Reststoffe sind deshalb auch die bevorzugten Einsatzstoffe. Die Mitbehandlung von NE-Oxiden ist aber problemlos möglich, und als Besonderheit können zwei Hauptprodukte, nämlich Rohoxid und Gusseisen gewonnen werden. Als Nebenprodukt gilt die Schlacke. [99, S.25ff] [100, S.144ff]

In der Gießereiindustrie ist das Prinzip des Schachtofens und damit die bereits sehr alte Kupolofen-Technologie weit verbreitet. Neuere Schachtofenentwicklungen sind aber auch zu Recyclingzwecken von hauptsächlich eisenreichen Reststoffen, wie Staub aus integrierten Hüttenwerken oder Bären aus der Stahlproduktion, im Einsatz. Dies liegt an der Fokussierung des Prozesses auf die Erschmelzung des metallischen Eisens. Weltweit sind 3 OxyCup-Anlagen in Betrieb. Flüssiges, heißes Eisenmetall ist das Hauptprodukt des OxyCup-Prozesses, als Nebenprodukte fallen Rohoxid und die Schlacke an. [26, S.27ff] [99, S.25ff] [100, S.144ff]

Im Folgenden sind in Tabelle 8 die erzeugten Produkte sowie die verwendeten Betriebsstoffe der verschiedenen Verfahren gegenübergestellt.

| Prozess               | Wälzprozess                                      | RHF-Prozess  | PRIMUS-<br>Technologie                     | OxyCup-Verfahren                                       |
|-----------------------|--|--|--|--|
| Reduktions-<br>mittel | Feinkoks/<br>Koksgrus<br>Anthrazit<br>Petrolkoks | Feinkoks/ Koksgrus<br>Anthrazit<br>Petrolkoks                              | Hochflüchtige<br>Kohle                     | Niederflüchtige Kohle<br>Gießereikoks<br>Hochofenkoks  |
| Schlacke-<br>bildner  | Sand oder Kalk<br>(Kalkstein)                    | Bindemittel  | Bindemittel (Kalk)<br>Sand                 | Zement   |
| Haupt-<br>produkt     | Rohwälzoxid<br>(Zn: 55 - 60 %)                   | DRI<br>(Fe <sub>met</sub> : 80 - 90 %,<br>Fe <sub>total</sub> : 30 - 70 %) | Rohzinkoxid<br>(Zn: 52 - 60 %)<br>Roheisen | Flüssiges, heißes<br>Eisenmetall<br>(Hochofenqualität) |
| Neben-<br>produkt     | Wälzschlacke                                     | Rohzinkoxid<br>(Zn: 50 - 65 %)   | Schlacke                                   | Rohzinkoxid<br>(Zn: 30 - 45 %)<br>Schlacke             |

Tabelle 8: Betriebsstoffe und Produkte der angewandten Recyclingprozesse [99, S.26] [100,S.146]

Niederflüchtiger Koks und Anthrazit sind die hauptsächlich verwendeten Reduktionsmittel im Wälz- und RHF-Prozess. Kohle und Gießereikoks hingegen werden für das OxyCup-Verfahren verwendet, und der alleinige Einsatz einer hochflüchtigen Kohle ist mit der PRIMUS-Technologie möglich. Kalk, Sand oder Zement als Schlackenbildner übernehmen auch die Bindefunktion in den Agglomeraten, lediglich dem Wälzprozess wird ein Bindemittel hinzugefügt. Der Energieverbrauch der Prozesse wird durch den Bedarf an Kohle/Koks, Erdgas und elektrischer Energie bestimmt. Jene Prozesse, wie Wälzprozess und RHF-Prozess, die die Schmelzphase vermeiden, haben auch einen geringeren Energiebedarf. Das Rohzinkoxid ist das einzig werthaltige Produkt, das durch den Einsatz zinkhaltiger EAF-Stäube von diesen Prozessen zu gewinnen ist. Der Einsatz von Reststoffen der Kohlenstoffstahlproduktion führt nicht zur Erzeugung eines metallischen Eisens in ausreichender Konzentration im Feststoffaustrag. Folglich führt ein geringerer Energiebedarf auch zu größeren Mengen an produzierten Rückständen (Schlacken). Reststoffe mit höheren Eisengehalten und/oder niedrigeren Zinkgehalten benötigen einen höheren Energieeintrag, so wie es bei PRIMUS-Prozess und OxyCup-Verfahren der Fall ist. Die Reststoffe werden dadurch in die flüssige Phase überführt, und neben dem Zinkoxid lässt sich so auch metallisches Eisen gewinnen. Die Verarbeitung des Rückstandes zu Eisenschwamm und der dadurch höhere Energiebedarf gelten auch für das BSN-Verfahren. Hinzu kommt noch, dass der Versuch ein Zinkoxid mit sehr hoher Qualität zu erzeugen, zusätzlich Energie benötigt und so große Mengen an atmosphärischen Emissionen produziert werden. Der Grund liegt in der Arbeitsweise des Verfahrens mit vier hintereinander geschalteten Drehrohren. Der einfache Eintrag des staubförmigen Kohlenstoffes zur Reduktion der Pellets hat einen geringen Ausnützungsgrad des gebildeten Reduktionsgases und damit einen hohen Emissionswert zur Folge. BSN-Anlagen sind aus diesem Grund auch bereits außer Betrieb. Der geringere Energiebedarf und

zusammenhängend damit die Erzeugung großer Rückstands- bzw. Schlackenmengen gelten neben dem Wälzrohr auch für das CONTOP-Verfahren. Einen Überblick über Verbrauchsund Produktionsdaten, Zinkausbeute, Fe-Metallisierung und Kosten der wichtigsten Recyclingverfahren gibt Tabelle 9. [4, S.34ff] [26, S.28] [99, S.26ff] [100, S.145ff]

| Prozess   |                                 | Wälzprozess     | RHF-<br>Prozess          | PRIMUS-<br>Technologie | OxyCup-<br>Verfahren                         |  |  |
|---|---------------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|--|--|--|
| Spezifischer<br>Verbrauch<br>[1/DMT <sub>RM</sub> ]       | Feinkoks/ Koksgrus              | 200 - 300 kg    | 180 - 250 kg             |                        |  |  |  |
|   | Koks                            |                 |                          |                        | ~ 170 kg                                     |  |  |
|   | Kohle                           |                 |                          | ~ 280 kg               | ~ 160 kg                                     |  |  |
|   | Schlackebildner/<br>Bindemittel | 20 - 200 kg     | ~ 50 kg                  | ~ 50 kg                | ~ 200 kg                                     |  |  |
|   | Elektrizität                    | 150 - 200 kWh   | ~ 150 kWh                | ~ 1.050 kWh            | ~ 100 kWh                                    |  |  |
|   | Gas                             | ~ 5 Nm³ (Start) | 60 - 100 Nm <sup>3</sup> | ~ 5 Nm³ (Start)        |  |  |  |
| Spezifische<br>Produktion<br>[1/DMT <sub>RM</sub> ]       | Rohzinkoxid                     | 300 - 350 kg    | 50 - 100 kg              | 300 - 350 kg           | 50 - 80 kg                                   |  |  |
|   | DRI                             |                 | 600 - 750 kg             |                        |  |  |  |
|   | Roheisen                        |                 |                          | 250 - 300 kg           | 300 – 1.000 kg                               |  |  |
|   | Schlacke                        | 600 - 650 kg    |                          | ~ 300 kg               | 300 - 400 kg                                 |  |  |
| Zinkausbeute  |                                 | 85 - 98 %       | 80 - 90 %                | > 95 %                 | > 95 %                                       |  |  |
| Fe-Metallisierung   |                                 | 50 - 75 %       | 80 - 90 %                | 100 % Roheisen         | 100 %<br>Flüssiges,<br>heißes<br>Eisenmetall |  |  |
| Spez. Investitionskosten<br>[US\$/(DMT <sub>RM</sub> /a)] |                                 | 180 - 300 (200) | 180 - 220                | ~ 500                  | 200 - 250                                    |  |  |
| Spez. Betriebskosten [US\$/DMT <sub>RM</sub> ]            |                                 | 120 - 200 (170) | ~ 100                    | 250 - 300              | ~ 200  |  |  |
| * DMT <sub>RM</sub> Dry Metric Ton Raw Material           |                                 |                 |                          |                        |  |  |  |

Tabelle 9: Kennzahlen der angewandten Recyclingprozesse [99, S.27ff] [100, S.147]

Das zuvor beschriebene Prinzip erklärt die geringe Fe-Metallisierung von 50 - 75 % des Wälzprozesses und 80 - 90 % des RHF-Prozesses. PRIMUS- und OxyCup-Prozess erreichen hier beinahe 100 %. Die Zinkausbeute ist bei allen Prozessen durchwegs hoch. In Tabelle 9 sind des Weiteren Investitions- und Betriebskosten der angewendeten Verfahren gegenübergestellt. Die Investitionskosten sind dabei abhängig von dem Anlagenkonzept, einer eventuell zusätzlich benötigten Materialaufbereitung, der Produkthandhabung, der Aufbereitung der Nebenprodukte, der vorhandenen Infrastruktur und der lokalen Umweltauflagen. Die tatsächlich entstehenden Investitionskosten sind daher detailliert und auf den jeweiligen Einzelfall bezogen exakt zu erheben. [26, S.28] [99, S.27ff] [100, S.146ff]
# 4 RecoDust-Verfahren

Die Gegenüberstellung der derzeit im Einsatz stehenden Recyclingverfahren für Reststoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie zeigt deutlich die Problematiken und Schwächen der einzelnen Verfahren. Die Verfahren müssen einerseits individuell und optimiert zur Aufarbeitung des jeweiligen Reststoffes abgestimmt sein, andererseits widerspricht dies der oftmals antagonistischen Anforderung, dass durch möglichst hohe Flexibilität des Verfahrens eine große Bandbreite an Reststoffen verarbeitbar ist. Der Bedarf an neuen und geeigneten Recyclingverfahren ist somit größer denn je. Die derzeit noch immer gängige Praxis der Deponierung dieser Reststoffe ist durch die sich immer mehr verschärfende Umweltgesetzgebung in Zukunft keine Option. Die Endlagerung widerspricht auch dem Zero-Waste Gedanken und den Grundsätzen der österreichischen Abfallwirtschaft, die Recycling von Abfall einer Beseitigung vorzieht. Erforderliche, teure Behandlungsschritte noch vor der eigentlichen Deponierung der Reststoffe und knappe Deponievolumen verschlechtern zudem die Wirtschaftlichkeit einer Deponierung. Der weltweit steigende Bedarf an Metallen (z. B. an Zink) und die notwendige Ressourcenschonung von Primärrohstoffen sind weitere gewichtige Argumente zur Nutzung der Reststoffe als Sekundärrohstoffe. Ökologie und Ökonomie sprechen daher eine deutliche Sprache für das Recycling von Reststoffen und die Nutzbarmachung der darin enthaltenen Wertstoffe. [11]

Die Stäube der Eisen- und Stahlindustrie stellen dabei aufgrund ihrer vielfältigen Zusammensetzung neue Recyclingverfahren vor große technische und wirtschaftliche Herausforderungen. Die vermehrte Nutzung von Zink als Korrosionsschutz für Stahl führt zum gemeinsamen Auftreten der Elemente Zink und Eisen in den Produkten und in dem der Eisen- und Stahlindustrie rückgeführten Schrott. Die hohe Flüchtigkeit des Zinkes in Kombination mit hohen Prozesstemperaturen in der Eisen- und Stahlindustrie verursachen eine Anreichung des Zinkes in den Abgasstäuben. Die bisherige Lösung, Zn-reiche Stäube aus Elektrolichtbogenöfen einer Zn-Rückgewinnung und Fe-reiche Stäube aus der Stahlerzeugung mittels Konverter einer Fe-Rückgewinnung zuzuführen, ist nicht mehr zeitgemäß, da mittlerweile auch erhebliche Mengen an Zink in Fe-reichen Stäuben enthalten sind. Neue Verfahren müssen also eine parallele Rückgewinnung von Eisen und NE-Metallen beherrschen, um nicht, wie bisherige Verfahren, nicht verwertbare Reststoffe wie z. B. Schlacken zu produzieren. Die parallele Rückgewinnung mehrerer Wertstoffe hebt zudem die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens. Die parallele Rückgewinnung von Eisen und Zink ist somit eine Anforderung, die ein neues Recyclingverfahren beherrschen muss; eine andere ist die Gewinnung eines nutzbaren Zinkproduktes bzw. Zwischenproduktes auch bei der Verarbeitung von Reststoffen mit niedrigen Zn-Konzentrationen. Das Zinkprodukt muss dabei möglichst frei von störenden Begleitelementen wie z. B. Eisen oder Halogenen sein, um es nachfolgend der Zinkindustrie zuführen und als Sekundärrohstoff nutzen zu können. Halogene wie Fluor oder Chlor, aber auch Blei, Alkalimetalle und Erdalkalimetalle haben ebenfalls hohe Dampfdrücke und folgen bei karbothermischen Aufarbeitungsverfahren größtenteils dem Zink in das Abgas. In einer nachfolgenden Gewinnungselektrolyse der Zinkindustrie erschweren oder verhindern sie im schlimmsten Fall die Rückgewinnung des Zinkes. Die Beimengung von Zuschlagsstoffen sollte bei neuen Recyclingverfahren ebenso wenig erforderlich sein wie die Notwendigkeit einer vorgeschalteten Behandlung, wie bspw. einer Agglomeration der Stäube. Ein nicht zu unterschätzender Aspekt sind auch die oftmals sehr großen, benötigten Durchsatzmengen der bestehenden Recyclingverfahren. Die standortbezogenen, anfallenden Reststoffmengen der Stahlerzeuger entsprechen meist nicht jener Größenordnung, die eine wirtschaftlich und technologisch sinnvolle Verarbeitung, mit bestehenden Recyclingverfahren am Standort, ermöglichen. Der Transport der Reststoffe über weite Strecken zu zentralen Aufarbeitungsanlagen ist weder umweltschonend noch ökonomisch. Ein Recyclingverfahren neues muss des Weiteren hohen Umweltverträglichkeitsanforderungen entsprechen, einen geringen Energiebedarf haben und zudem kostengünstig sein. Anforderungen an und Beweggründe für ein neues Recyclingverfahren sind in Tabelle 10 zusammengefasst. [3, S.88ff] [6, S.197ff] [8, S.43ff] [9, S.11ff] [35, S.5ff] [50, S.25ff] [75] [83, S.12ff] [90, S.81ff] [100, S.144ff]

Tabelle 10: Anforderungen an und Beweggründe für ein neues Recyclingverfahren

#### Anforderungen an ein neues Recyclingverfahren

- Gewinnung hochwertiger Produkte bzw. Zwischenprodukte mit möglichst hoher Wertstoffkonzentration und möglichst ohne Verunreinigungen (z. B. Zinkprodukt möglichst ohne Begleitelemente wie Fe, Halogene, Pb, etc.) und mit hoher Wertstoffausbringung (z. B. Zinkausbringung)
- Gewinnung gut nutz- und verarbeitbarer Produkte bzw. Zwischenprodukte (z. B. gut verwertbares Eisenprodukt)
- Parallele Rückgewinnung mehrerer Wertstoffe (z. B. Eisen und Zink aus Stäuben)
- Keine Erzeugung nicht verwertbarer Rückstandsmengen
- Flexibilität hinsichtlich der Aufarbeitung verschiedener Reststoffe
- Keine notwendigen Vorbehandlungen der Reststoffe bei Verarbeitung mittels Recyclingverfahren (z. B. Agglomeration von Stäuben)
- Kein erforderlicher Einsatz von Zuschlagsstoffen während dem Recyclingverfahren
- Hohe Umweltverträglichkeit des Recyclingverfahrens
- Emissionsvermeidung (Staub, CO<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>, etc.)
- Geringer Energieaufwand
- Geringer Kostenaufwand (Investment, Betrieb, Personal, etc.)
- Verarbeitung der Reststoffe möglichst vor Ort ("Mini Mill" Lösung mit Kundennähe und keiner Zentralisierung von Aufarbeitungsanlagen mit weiten Transportstrecken)
- Aufarbeitung der Reststoffe möglichst in Eigenregie und damit höchstmögliche Unabhängigkeit von anderen Unternehmen und deren Kostendiktat
- Flexibilität hinsichtlich Verarbeitungsmengen (z. B. Anlagenbatterien anstatt zentraler, kostspieliger Großanlagen)

#### Beweggründe für ein neues Recyclingverfahren

- Keine oder unzureichende Erfüllung der oben genannten Anforderungen bei bestehenden Recyclingverfahren
- Hoher Kostenaufwand bei alternativer Deponierung mit meist vorhergehender, aufwendiger und kostspieliger Behandlung bzw. Stabilisierung
- Strenge Umweltauflagen bei alternativer Deponierung
- Knappe Deponievolumen
- Grundsätze und Richtungsvorgabe durch Umweltgesetzgebung (Recycling vor Beseitigung)
- Nutzung der Reststoffe als Rohstoffquelle für Wertstoffe (Entgang von Sekundärrohstoffen bei Entsorgung und damit keine nachhaltige Ressourcennutzung)

Ein erfolgsversprechendes Recyclingverfahren hinsichtlich der in Tabelle 10 genannten Anforderungen ist das sogenannte RecoDust-Verfahren!

#### 4.1 Verfahrensbeschreibung

Das RecoDust-Verfahren beruht grundsätzlich auf einem karbothermischen Prozess und der selektiven Abtrennung bzw. Anreicherung von Wertstoffen. Das Verfahren ist bei metallhaltigen, staubförmigen Reststoffen zur selektiven Rückgewinnung von Zink nutzbar, auf das im Folgenden auch näher eingegangen wird. Möglich ist aber auch die selektive Rückgewinnung anderer, ebenso enthaltener Wertstoffe durch dahingehend angepasste Prozessbedingungen.

Eine Unterscheidung hinsichtlich Funktionsweise und Verfahrensvarianten kann in:

- 1-stufiges RecoDust-Verfahren → reduzierend betriebener Flash-Reaktor und
- 2-stufiges RecoDust-Verfahren → oxidierend betriebener Flash-Reaktor mit anschließender karbothermischer Reduktion in InduCarb

getroffen werden, welche in Abbildung 33 und Abbildung 34 dargestellt sind. [35, S.6ff]



Abbildung 33: Verfahrensvariante 1-stufiges RecoDust-Verfahren [35, S.7]



Abbildung 34: Verfahrensvariante 2-stufiges RecoDust-Verfahren [35, S.8]

Beide Varianten nutzen den sogenannten Flash-Reaktor als Einschmelzaggregat. Das 1stufige RecoDust-Verfahren besteht aus dem Flash-Reaktor als Hauptprozessaggregat und kann in vier aufeinanderfolgende Teilprozessschritte gegliedert werden, die in Abbildung 35 dargestellt sind. Diese Gliederung sowie die nachfolgende Beschreibung des 1-stufigen RecoDust-Verfahrens erfolgen bereits in Hinblick auf die anlagentechnische Umsetzung des Verfahrens mittels der Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT an der MUL.



Abbildung 35: 1-stufiges RecoDust-Verfahren (Blockfließbild) [31] [32]

Teilprozessschritt 1 ist die Verschlackung des eingebrachten Staubes unter reduzierenden Bedingungen, also unter Sauerstoffmangel. Die dafür erforderliche Energie und damit Temperatur wird durch unterstöchiometrische Verbrennung eines Brennstoffes, wie bspw. Erdgas oder Propan, mit Sauerstoff bereitgestellt. Die Verwendung flüssiger oder fester Brennstoffe, wie bspw. Schweröl oder Kohlestaub, ist aber ebenso denkbar. Hohe Prozesstemperaturen bis ~ 1.900°C und reduzierende Prozessbedingungen verursachen die Verdampfung des im Staub enthaltenen, leicht flüchtigen Zinkes, wodurch es in elementarer, gasförmiger Form in das Abgas 1 gelangt. Ein weiteres, gewinnbares und verwertbares Produkt des Teilprozessschrittes 1 ist die Schlacke, welche vorwiegend aus schwer flüchtigen Bestandteilen (Metalle, Metalloxide, etc.) besteht. Eine Verwendung ist als Eisenträger im Hochofen (Synthetisches Eisenerz), für die Portlandklinkerherstellung, als Betonzusatz, als Kalkträger, Schlackenbildner, Sandstrahlmittel oder Baustoff möglich [35, S.9]. Das Abgas 1 enthält aufgrund der reduzierenden Prozessbedingungen neben Zink noch weitere brennbare Bestandteile (H<sub>2</sub>, CO) und muss deshalb einer nachfolgenden Verbrennung unter oxidierenden Bedingungen zugeführt werden. Die Nachverbrennung im Teilprozessschritt 2 erfolgt durch die Zufuhr von Sauerstoff zu Oxidationszwecken und wird noch ergänzt durch die Zufuhr von Wasser und/oder Luft zu Kühlzwecken, sodass drei wesentliche Bedingungen durch diesen Prozessschritt erfüllt werden:

- Oxidation des elementaren, gasförmigen Zinkes zu festem Zinkoxid
- Oxidation zusätzlich im Abgas 1 enthaltener, brennbarer Bestandteile (H<sub>2</sub>, CO)
- Abkühlung des heißen Abgases 1

Das nun feste Zinkoxid befindet sich in Form eines ZnO-Konzentrates als Staubfracht im heißen Abgas 2, das nun im Teilprozessschritt 3 durch Beimengung von Wasser und/oder Luft eine **Abkühlung** durchläuft. Die anlagentechnische Umsetzung der nachfolgenden **Abgasreinigung** und Abtrennung des ZnO-Konzentrates im Teilprozessschritt 4 macht diese vorhergehende Abkühlung erforderlich, da der Einsatz von herkömmlichen Tuchfilteranlagen nur bis zu einer maximalen Temperatur von ~ 200°C möglich ist. Die Zugabe von Luft als weiterer Zwischenschritt noch vor der Abtrennung des ZnO-Konzentrates ist aus mehreren Gründen sinnvoll. Die Verwendung von Wasser zu Kühlzwecken führt möglicherweise zur Sättigung bzw. Taupunktunterschreitung im Bereich der Abgasreinigung, was anlagentechnisch problematisch ist. Durch Beimengung von Luft wird dem aber entgegengewirkt, und zudem ist eine feinere Temperatursteuerung des Abgases 4 möglich, was vor allem in der Phase des Anfahrens und Abfahrens des gesamten Prozesses von Vorteil ist.

Das abgetrennte und somit gewonnene ZnO-Konzentrat aus dem Abgas 4 kann anschließend zur Weiterverarbeitung in der Zinkhydrometallurgie verwendet werden. Die dortige Gewinnungselektrolyse reagiert allerdings äußerst empfindlich auf enthaltene Begleitelemente, wie bspw. Halogene, weshalb auf einen möglichst geringen Gehalt dieser Begleitelemente im ZnO-Konzentrat zu achten ist. Das ebenso aus dem Teilprozessschritt 4 austretende Abgas 5 ist Reingas, das an die Atmosphäre abgegeben werden kann.

Ein direkter Vergleich des 1-stufigen RecoDust-Verfahrens mit dem derzeit üblichen Aufarbeitungsverfahren, dem Wälzprozess, ist der Tabelle 11 zu entnehmen und zeigt deutlich die Vorteile dieses neuen Verfahrens.

| Parameter                 | Wälzprozess                        | 1-stufiges RecoDust-Verfahren      |
|---------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Verfahrenseinheit         | Drehrohr                           | Flash-Reaktor                      |
| Arbeitstemperatur         | 1.250°C                            | 1.500 - 1.900°C                    |
| Verweilzeit               | 5 - 6 h                            | einige Sekunden                    |
| Additiv                   | CaO, SiO <sub>2</sub> , Gips       | keine                              |
| Rückstand                 | Sinter                             | homogene Schlacke                  |
| (Zn-Gehalt)               | (4 - 8 %)                          | (0,2 %)                            |
| Rückstandsverwertung      | Deponie                            | industrielle Verwertung            |
| Energiebedarf (thermisch) | 6,0 <sup>GJ</sup> / <sub>t</sub>   | 5,5 <sup>GJ</sup> / <sub>t</sub>   |
| Brennstoff/               | Koks Petkoks                       | Gas, Schweröl, alternative         |
| Reduktionsmittel          |                                    | Brennstoffe, Kokereigas            |
| Abgas                     | 7.500 <sup>Nm3</sup> /t            | 2.600 <sup>Nm3</sup> /t            |
| break even Produktion     | 60.000 <sup>t</sup> / <sub>a</sub> | 10.000 <sup>t</sup> / <sub>a</sub> |

Tabelle 11: Evaluierung 1-stufiges RecoDust-Verfahren vs. Wälzprozess [35, S.11]

Im Vergleich zum 1-stufigen RecoDust-Verfahren arbeitet das 2-stufige RecoDust-Verfahren mit einer weiteren, dem Flash-Reaktor nachgeschalteten Hauptprozessstufe, der sogenannten InduCarb. Der Flash-Reaktor dient dabei, analog zum 1-stufigen RecoDust-Verfahren, als Einschmelzaggregat; der Unterschied liegt allerdings in der differierenden Betriebsweise unter oxidierender Atmosphäre. Das in den einzuschmelzenden Stäuben enthaltene Zink verbleibt dadurch in der beim Verbrennen gebildeten Schmelze in Form von Zinkoxid. Die während des Einschmelzvorganges gebildete Schlacke wird im Anschluss der InduCarb zugeführt, die im Wesentlichen aus einem Reduktionsofen, aufgebaut aus einer induktiv erhitzten Kohle- oder Koksschüttung, besteht. Die in der Schüttung rasch stattfindende Reduktion der Schlacke durch Reaktion mit glühender Kohle bei 1.400 -1.600°C führt zur Bildung von CO und Zn-Dampf, welche gasförmig aus dem Kopfbereich des Reduktionsofens abgezogen werden. Im Anschluss daran folgen eine endotherme Reaktion sowie Abkühlung des Gases auf ~ 600°C. Das Eindüsen von Wasser oder Wasserdampf führt einerseits zur raschen und effizienten Abkühlung des Gases und andererseits zur parallelen, chemische Umsetzung des Zn-Dampfes zu feinkristallinem Zinkoxid und Bildung von Wasserstoff. Diese Reformation des Gases und der dafür genannte Einsatz von Wasser oder Wasserdampf verhindern störende Rußeinschlüsse und ermöglichen somit die Bildung von hochreinem, feinkörnigem Zinkoxid. Nach weiterer Abkühlung des Gases kann das gebildete Zinkoxid daraus abgetrennt werden. Das Gas enthält aber ebenso CO und  $H_2$ , wodurch es einen besonders hohen Heizwert aufweist. Die deswegen sinnvolle Rückführung als Brenngas in die erste Prozessstufe, dem Einschmelzen der staubförmigen Reststoffe, verbessert in Summe wesentlich die Energiebilanz des 2stufigen RecoDust-Verfahrens. [35, S.6ff] [117]

Sowohl für Flash-Reaktor als auch für die InduCarb existieren mehrere patentrechtliche Schriften der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH, u. a.: [115] [116] und [117].

## 4.2 Flash-Reaktor Prozess

Der Flash-Reaktor - skizziert in Abbildung 36 - ist das Einschmelzaggregat sowohl für das 1stufige als auch für das 2-stufige RecoDust-Verfahren. Die im Nachfolgenden angeführten Flash-Reaktor Bauformen sind den Beschreibungen der Schutzschriften der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH entnommen. Der Flash-Reaktor besteht grundsätzlich aus einer Brennereinheit mit Dosierkonus, einer darunterliegenden Brennkammer und einer verbindenden Übergangseinheit dazwischenliegend.



Abbildung 36: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 1 mit konischer Brennkammer) [117]

Der Eintrag des Staubes oder anderer rieselfähiger Reststoffe in den Dosierkonus erfolgt durch Chargierung über eine tangential positionierte Förderschnecke. Diese ist im Inneren des Dosierkonus von einem perforierten Rohr umgeben, um einen gleichmäßigen Eintrag über den gesamten kreisförmigen Querschnitt des Dosierkonus bzw. der Länge der Eintragsschnecke sicherzustellen. Die Perforation des Rohres ist dabei spezifisch dem Einsatzmaterial angepasst. Mittig im Dosierkonus sitzt eine in axialer Richtung höhenverstellbare Brennerlanze mit zentralem Kanal für die Zufuhr von Brenngas und ummantelnder Ringleitung für die Zufuhr des Verbrennungssauerstoffes. Als Brenngase dienen bspw. Kohlenwasserstoffe wie Erdgas, Propan, etc. Am unteren Ende der Brennerlanze sitzt die Brennerdüse, wo Brennstoff und Verbrennungssauerstoff vermischt werden und eine heiße Brennstoff/Sauerstoff-Flamme erzeugen. Der Eintrag von Sekundärsauerstoff über einen Ringkanal und radiale Düsen im Bereich der Austragsöffnung des Dosierkonus dient der Ausbildung einer stabilen, turbulenten Wirbelschicht bzw. eines Fließbettes. Anstelle des Sekundärsauerstoffes besteht hier auch die Möglichkeit Inertgase, CO oder CO<sub>2</sub> einzudüsen. Inertgase, wie bspw. Edelgase, verhindern bei Chargierung von pyrophoren Stäuben die Gefahr des Rückschlagens der Flammen in den Dosierkonus. N2 eignet sich aufgrund der Stickoxidbildung dazu nicht. Der Dosierkonus ist durch eine Übergangseinheit mit der darunterliegenden Brennkammer verbunden. In Abbildung 36 ist dieser Übergang im oberen Bereich als Konfusor, mittig als Zylinder und im unteren Teil als Diffusor ausgebildet. Die direkt darunter anschließende Brennkammer kann ebenfalls als Diffusor ausgebildet sein. [117]

Die über die Förderschnecke in den Dosierkonus eingebrachte Charge gelangt über einen Ringspalt zwischen der Innenwand des Dosierkonus und der Brennerlanze abwärts in den Bereich des Ringkanals. Dort befindet sich die durch Sekundärsauerstoff ausgebildete, turbulente Wirbelschicht bzw. das ausgebildete Fließbett, wodurch es zur Vermischung der Charge mit Sekundärsauerstoff kommt. In weiterer Folge wird die vermischte Charge der Brenngas/Sauerstoff-Flamme zugeführt, aufgeschmolzen und in die darunterliegende Brennkammer eingetragen. Im unteren Teil der Brennkammer ist eine ringförmige Öffnung entlang des gesamten Umfanges vorhanden, um den Austrag der Verbrennungsabgase zu ermöglichen, welche anschließend über eine Absaugöffnung abgeleitet werden. Diese Bauform stellt einen Ringkanalunterofen dar, der die eigentliche Brennkammer im unteren Bereich umgibt. Die ringförmige Austragsöffnung für Verbrennungsabgase dient auch als Drosselstelle und gewährleistet so einen Rückfluss von mitgerissenen, radiale aufgeschmolzenen Tröpfchen aus dem Ringkanalunterofen. Im untersten Bereich des Ofens sammelt sich ein See aus flüssiger Schlacke, die im Optimalfall kontinuierlich ausgetragen wird. [117]

Ältere und von der soeben beschriebenen Variante leicht abweichende Flash-Reaktor Bauformen sind in der Abbildung 37 und Abbildung 38 dargestellt. Bei beiden Varianten ist die Brennereinheit als Dosier- und Mischzyklon ausgeführt, da das Aufgabegut von oben axial dosiert und mit einem im oberen Bereich tangential zugeführten Trägergas - meist Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Heiß- oder Kaltwind - vermischt wird. Aufgabegut und Trägergas beschleunigen dabei in einer schraubenlinienförmigen Bewegung abwärts hin zur axial gerichteten Austragsöffnung des Dosier- und Mischzyklons, wodurch es zur homogenen Vermischung kommt. Die Vermischung ist dabei besonders effizient, da die zurückgelegte, schraubenlinienförmige Wegstrecke relativ lang im Vergleich zur axialen Wegstrecke ist. Der Dosier- und Mischzyklon sitzt über der mit ihm verbundenen Brennkammer, in der die Mischung aus Aufgabegut und Trägergas eingestoßen wird und der Einschmelzvorgang stattfindet. Die zirkulierende Drallströmung bleibt dabei weitestgehend erhalten und sorgt dafür, dass die Feststoffpartikel im Verhältnis zur axialen Länge einen relativ langen Weg zurücklegen und so eine lange Kontaktzeit mit der Flamme gewährleistet ist. Koaxial zur Zyklonaustragsöffnung werden Brennstoff und weitere Gase bei Bedarf in die Brennkammer eingebracht. Die Vermischung des Brennstoffes im oberen Bereich mit dem Aufgabegut und dem Trägergas aus dem Zyklon führt zur besonders raschen Temperaturübertragung und raschem Aufschmelzen der Feststoffe. Die Brennkammer, meist in zylindrischer Bauform ausgeführt, besitzt eine tangential angeordnete Abgasabzugsöffnung im oberen Bereich, um die schraubenlinienförmige Strömung in der Brennkammer sicherzustellen. Für den Austrag der sich bildenden Schmelze bzw. Schlacke ist eine Bodenöffnung im unteren Bereich der Brennkammer angebracht. Derartige Flash-Reaktor Bauformen kennzeichnen sich besonders durch einen geringen Verschleiß, auch bei Einsatz von abrasivem Rohmaterial. Die Möglichkeit des Aufschmelzens von grobem Material, ein kontinuierlicher und

pulsationsfreier Betrieb, hohe Durchsatz- und Aufschmelzmengen und ein geringerer Verschleiß des Feuerfestmaterials sind weitere Charakteristika solcher Bauformen. [115] [116]



Abbildung 37: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 2 mit ringförmiger Brennstoffzufuhr) [115]

In Abbildung 37 ist die Austragsöffnung des Zyklons als Drall- bzw. Fallrohr ausgeführt, das in die Brennkammer hineinragt und von einem wassergekühlten Außenrohr mit Ringleitung für die koaxiale Zufuhr des Brennstoffes umgeben ist. Der wassergekühlte Mantel sowie die Kühlung durch die Brennstoffzufuhr selbst verringern die thermische Belastung durch die Brennstoffeintrag erfolgt als Mantel um das drallförmig eingetragene, aufzuschmelzende Material, und es kommt zu einer Durchmischung im Vormischbereich. Dadurch ist eine besonders intensive und rasche Übertragung der Verbrennungswärme auf die Feststoffpartikel gewährleistet. Die konische Ausführung der Brennkammerwände im unteren Teil der Brennkammer bezweckt die Anlagerung von schmelzflüssiger Schlacke (Schlackenpelz), um die Feuerfestauskleidung vor allzu starken Verschleiß zu schützen. Das Einsatzgebiet dieser Flash-Reaktor Bauform reicht von grobkörnigem Material, von bis zu 500 µm Durchmesser, bis hin zu extrem feinkörnigem Material, im Bereich von < 1 µm. [115]



Abbildung 38: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 3 mit zentraler Brennstoffzufuhr) [116]

Der Dosier- und Mischzyklon des Flash-Reaktors in Abbildung 38 besitzt eine zentrale, höhenverstellbare Brennstofflanze, eine von oben axiale Chargiermöglichkeit des Aufgabegutes sowie einen tangentialen Eintrag von Trägergas. Die zentrale Brennstoffzufuhr in die Brennkammer - koaxial zur Austragsöffnung des Zyklons - ermöglicht eine stabile, einstellbare Flamme sowie ein optimiertes Flammenbild, wodurch es zu einer Verbesserung des Ausbrandes und Umsetzung der Reaktanten bei hohen Temperaturen kommt. Der sich bildende Kreisringspalt zwischen der Innenwand des Zyklons und der Brennerlanze ermöglicht den Ausstoß des zu schmelzenden Materials in die Brennkammer als Mantel der Flamme. Die durch den tangentialen Eintrag des Trägergases in den Zyklon verursachte, schraubenlinienförmige Bewegung setzt sich dabei in der Brennkammer fort. Im oberen Bereich der Brennkammer ist ein Ringkanal für einen zusätzlichen, koaxialen Eintrag von Sekundärluft positioniert. Dieser Eintrag umgibt das aus dem Zyklon drallförmig eingetragene, aufzuschmelzende Material wiederum als Mantel und ermöglicht so eine Steuerung und Optimierung der Flammenform. Die rotierende Bewegung der eingebrachten Feststoffe sowie der ummantelnde Eintrag von Sekundärluft schützen zudem die Wände der Brennkammer vor einer Kollision mit dem Feststoff und daher die Feuerfestauskleidung vor allzu großem Verschleiß. Die Ringleitung für Sekundärluft in der Brennkammer muss sehr hohen Beanspruchungen, vor allem thermischer Art, standhalten, weshalb auch eine Positionierung außerhalb, im Bereich der Austragsöffnung des Dosier- und Mischzyklons, möglich ist. Die Sekundärluft wird in diesem Falle über Düsen in die Brennkammer eingebracht. [116]

Der Ausstoß des Brenngases sowie anderer Gase in die Brennkammer bewirken einen Saugdruck im Bereich der Mündung des Brenners. Dieser Saugdruck wirkt einem Rückschlagen der Flammen des Brenners in den Zyklon entgegen und erlaubt ein geringeres Druckniveau im Zyklon. Auf aufwendige Dosiereinrichtungen des Zyklons kann dadurch verzichtet werden, und der Einsatz von einfachen Dosierpendelklappen genügt. Die Höhenverstellung der Brennstofflanze ermöglicht die Auswahl der Größe des Ringspaltes zwischen Brennerlanze und Zyklonwand und damit die Regelung des gewünschten Saugdruckes und der Flammenform. [116]

Als Besonderheit kann Trägergas auch an mehreren Stellen des Zyklons tangential eingedüst werden, um auch schlecht rieselfähiges, backendes, oftmals heißes Material zu fluidisieren und gut förderbar zu machen. Diese optionalen Heißluft- bzw. Sauerstoffdüsen münden, tangential gerichtet, im Zyklon und können je nach Bedarf am gesamten Umfang und der gesamten Länge des Zyklons angeordnet sein. Z. B. können 3 Düsen gleichverteilt am Umfang des Zyklons, sodass sie jeweils einen Winkel von 120° zueinander einschließen, angebracht sein. Der Abzug der flüssigen Schmelze bzw. Schlacke geschieht über eine Bodenöffnung der Brennkammer, während das zugleich gebildete Verbrennungsgas über eine tangential angeordnete Abgasabzugsöffnung die Brennkammer verlässt. [116]

### 4.3 Technischer Entwicklungsstand des Flash-Reaktor Prozesses zum Startzeitpunkt des Projektes und als Rahmenbedingung für die vorliegende Arbeit

Die Verfahrensidee bzw. der durch die Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH patentrechtlich geschützte Flash-Reaktor Prozess wurde bis zur Errichtung der Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT der MUL nur an zwei Örtlichkeiten anlagentechnisch realisiert. Die ältere Versuchsanlage der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH in Bludenz fußt dabei auf eine lange Forschungs- und Entwicklungsarbeit betreffend einzelner Anlagenteile aber auch den Prozess betreffend. Die Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH führte bspw. Versuche zur Halogenentfernung und Ausbringung von Blei bei EAF-Stäuben gemeinsam mit dem Arbeitsbereich für Nichteisenmetallurgie (NEM) der MUL durch und experimentierte an der Versuchsanlage in Bludenz auch mit unterschiedlichsten Brennereinheiten [74, S.42ff] [35]. Als Ergebnis dieser Entwicklungsarbeit steht eine Brennereinheit, welche Merkmale aller zuvor im Kapitel 4.2 beschriebenen Varianten trägt und in Abbildung 39 dargestellt ist. Die Abbildung zeigt nicht nur die Brennereinheit, sondern auch die für die Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT an der MUL entwickelte Dosiereinheit der Stäube. Sauerstoffleitungen sind in der Abbildung blau, Brenngasleitungen gelb dargestellt. Die kreisringförmige Übergangsöffnung hin zur darunterliegenden Brennkammer ist grün, der Weg des Staubes dunkelrot markiert.



Abbildung 39: Brenner- und Dosiereinheit der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]

Der Eintrag des Staubes bzw. des Aufgabegutes in den Dosier- und Mischzyklon erfolgt bereits vordosiert über eine im Zyklon tangential positionierte Förderschnecke. Die Ummantelung der Förderschnecke durch ein Lochrohr im Inneren des Zyklons bewirkt ein gleichmäßiges Herabrieseln des Staubes über den gesamten Querschnitt des Zyklons bzw. der gesamten Länge der Förderschnecke, ähnlich der Form eines Vorhanges. Der Staub wird anschließend durch tangentiales Eindüsen eines Trägergases, in diesem Falle des Sekundärsauerstoffes, in die typische schraubenlinienförmige Bewegung versetzt und Richtung Zyklonaustragsöffnung transportiert, wobei eine Durchmischung des Staubes mit dem Sekundärsauerstoff stattfindet. Die drei Düsen des Sekundärsauerstoffes sind am Zyklonmantel, tangential ins Innere des Zyklons gerichtet, angebracht. Sie befinden sich im Bereich des konischen Teils des Zyklons auf unterschiedlichen Höhen. Die Düsen sind am Umfang des Zyklons gleichmäßig verteilt, sodass sie jeweils einen Winkel von 120° zueinander einschließen und werden über eine den Zyklon herumlaufende Ringleitung mit Sekundärsauerstoff versorgt.

Im Zentrum des Dosier- und Mischzyklons sitzt eine höhenverstellbare Brennerlanze, die einen zentralen Kanal für Brenngas (Propan oder Erdgas) und einen den zentralen Kanal ummantelnden Ringkanal für Primärsauerstoff besitzt. An der Mündung der Brennerlanze befindet sich die Brennerdüse, wo eine Vermischung des Brenngases mit dem Primärsauerstoff erfolgt, die Mischung schließlich aufgrund der hohen Temperaturen zündet und eine Flamme erzeugt. Die Zyklonaustragsöffnung ist als Fall- bzw. Drallrohr zylindrisch ausgeführt und bildet zusammen mit der Brennerlanze eine Kreisringöffnung, welche in Abbildung 39 grün markiert ist. Die gesamte Brennereinheit sitzt auf dem Deckel der Brennkammer auf, sodass das Fall- bzw. Drallrohr durch die feuerfeste Ausmauerung hindurch in die Brennkammer hineinragt. Aufgrund der hohen Temperaturen in der Brennkammer ist dieses Rohr als wassergekühltes Doppelmantelrohr ausgeführt. Die aus dem Zyklon kommende Mischung aus Staub und Sekundärsauerstoff wird nun schraubenlinienförmig durch die Kreisringöffnung am Zyklonausgang der Flamme zugeführt, wodurch in Folge der Staub in die darunterliegende Brennkammer eingetragen und dabei blitzartig aufgeschmolzen wird. Der Drall aus dem Zyklon setzt sich dabei über das Fall- bzw. Drallrohr in die Brennkammer hinein fort.

Die Brennkammer ist in Zylinderform ausgeführt, besitzt am Boden eine Austragsöffnung für die aufgeschmolzene Schlacke sowie eine radial angeordnete Austrittsöffnung für die zeitgleich sich bildenden Verbrennungsabgase. Diese Brennkammerbauform zeigt ein sehr gutmütiges Prozessverhalten während des Betriebes und ist im Vergleich zu einem Ringkanalunterofen, wie er in Abbildung 36 dargestellt ist, anlagentechnisch einfacher umsetzbar.

Die zweite anlagentechnische Realisierung des Flash-Reaktor Prozesses erfolgte durch Fa. BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG am Standort Kapfenberg. Die 2006 im industriellen Maßstab errichtete Anlage mit der Bauform eines Ringkanalunterofens basiert auf den Erkenntnissen aus der Versuchsanlage in Bludenz. Leider erfolgte bis zum heutigen Zeitpunkt noch keine Beaufschlagung der Anlage mit Aufgabegut (Staub), weshalb die heiße Inbetriebnahme noch ausständig ist.

# 5 Die Projektidee "Flash-Reaktor Pilotanlage"

Das große Interesse der Eisen- und Stahlindustrie an Verwertungsmöglichkeiten für deren Reststoffe veranlasste 2008 die Fa. voestalpine Stahl GmbH gemeinsam mit dem Lehrstuhl für TPT der MUL ein Projekt zur Thematik ins Leben zu rufen. Im Speziellen soll die Verwertung von Stäuben aus Konverterstahlwerken mit Fokussierung auf die Rückgewinnung der darin enthaltenen Metalle, vorrangig Zink und Eisen, Projektinhalt sein. Das langfristige Ziel ist eine dauerhaft zu betreibende Industrieanlage, die in der Lage ist, Metalle wie Zink und Eisen aus den Stäuben zu isolieren und damit einer Verwertung zugänglich zu machen. Das Know-how dafür soll durch eine Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT der MUL geschaffen werden, basierend auf dem vielversprechenden Flash-Reaktor Prozess und der ersten Versuchsanlage der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH in Bludenz. Die Finanzierung erfolgte über das geförderte K1-MET Projekt (Competence Center for Excellent Technologies in Advanced Metallurgical and Environmental Process Development): Area 1: "Zero Waste Processing in Metallurgy" - Projekt 2: "Centralised Recycling", mit Starttermin 01.07.2008.

Durch einen Vertrag zwischen den beteiligten Partnern voestalpine Stahl GmbH, der Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH und dem Lehrstuhl für TPT der MUL wurde zudem die Basis zur Regelung des bestehenden, patentrechtlichen Schutzes des Verfahrens geschaffen.

Eine Darstellung der durchgeführten Tätigkeiten im Rahmen des Flash-Reaktor Projektes sowie deren zeitlicher Verlauf ist der Abbildung: "ZEITTABELLE – Flash-Reaktor Pilotanlage" in Anhang A: "Zeittabellen Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

# 5.1 Kick-off zur Pilotanlage

Der ursprüngliche Projektplan sah vor, die Bludenzer Versuchsanlage nach Leoben an den Lehrstuhl für TPT der MUL zu überstellen. Einerseits war es so möglich auf die bestehenden Erfahrungen und Anlagenkomponenten aufzubauen und andererseits das wissenschaftliche Know-how und Umfeld der MUL in vollem Umfang für die Weiterentwicklung zu nutzen. Die neue Professur, die gute fachliche Übereinstimmung und Kompetenz des Lehrstuhls hinsichtlich der gestellten Anforderungen sowie das zur Verfügung stehende Technikum als Standort für die Pilotanlage bildeten optimale Rahmenbedingungen für das Vorhaben.

Das Projekt beschränkte sich zunächst auf die Umsetzung des 1-stufigen RecoDust-Verfahrens mit reduzierend betriebenem Flash-Reaktor, da die selektive Zinkabtrennung aus dem Staub in einer reduzierenden Atmosphäre über das Verbrennungsabgas einfacher zu handhaben ist. Im Zuge der Planungsarbeiten der Pilotanlage am Lehrstuhl sollte aber bereits die Möglichkeit berücksichtigt werden, zu einem späteren Zeitpunkt eine InduCarbAnlage hinzufügen zu können und die Pilotanlage damit zu einem 2-stufigen RecoDust-Verfahren ausbauen zu können. Die Umsetzung des 1-stufigen RecoDust-Verfahrens allerdings forderte bereits eine Erweiterung der Bludenzer Versuchsanlage durch zusätzliche Anlagenkomponenten. Davon war vor allem der Bereich des Verbrennungsabgases betroffen, wo zusätzliche Einheiten für Nachverbrennung, Abgaskühlung sowie Abtrennung der Staubanteile aus dem Abgas (Filter) benötigt wurden. Der Zementproduzent Fa. Holcim AG aus Untervaz/Schweiz stellte zu diesem Zweck einen geeigneten, gebrauchten Filter zur Verfügung.

Der Grundgedanke war durch Übersiedelung und geringfügige Erweiterung der Bludenzer Versuchsanlage diese am Lehrstuhl für TPT der MUL als Pilotanlage in Betrieb zu setzen. Die Datengenerierung und -auswertung aus diesem Betrieb sollte die Grundlage für eine Optimierung der Pilotanlage und des Prozesses und für ein späteres Upscaling hin zu einer Industrieanlage sein. Die erste Datenerhebung der Bludenzer Versuchsanlage zeigte zudem, dass hinsichtlich des räumlichen Platzbedarfes eine Übersiedelung, Erweiterung und der nachfolgende Betrieb als Pilotanlage im Technikum des Lehrstuhls für TPT möglich ist.

Im Juli 2008 wurde ein Kick-off Meeting im Rahmen des geplanten Projektes bei Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH in Bludenz abgehalten, während dem auch eine Besichtigung der Bludenzer Versuchsanlage stattfand. Die dabei durchgeführte, detaillierte Datenerhebung und Zusammenfügung zu einem Gesamtbild schafften Klarheit darüber, dass nur wenige Anlagenteile zur Übersiedelung nach Leoben geeignet waren. Vor allem der Stahlbau und die Feuerfestauskleidung waren durch zu hohe thermische Beanspruchung in einem sehr schlechten Zustand und deshalb für einen Betrieb in Leoben nicht mehr zu gebrauchen. Zur Übersiedelung geeignet waren nur die Brennereinheit (inkl. Dosier- und Mischzyklon sowie Brennerlanze), die Gasregelstation der Versuchsanlage und einige kleinere Anlagenteile wie bspw. der Stützbrenner. Die Erfahrungen aufgrund des Versuchsbetriebes seitens Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH zeigten auch, dass einige Anlagenteile hinsichtlich Dimensionierung eine Anpassung bzw. Neuplanung benötigten, um einen optimalen Betrieb zu ermöglichen.

Die Universitäten in Österreich betraf zu dieser Zeit auch eine Gesetzesänderung, wonach zur Errichtung und für den Betrieb einer derartigen Pilotanlage im Technikum des Lehrstuhls für TPT von der Behörde eine Arbeitsstättenbewilligung gem. ArbeitnehmerInnenschutzgesetz (AschG) einzuholen ist. Die dadurch erhöhten Anforderungen hinsichtlich Arbeitsschutz und -sicherheit erfüllte die Bludenzer Versuchsanlage ohne entsprechende Anpassungen und Änderungen nicht. Ein Betrieb als Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT war somit in dieser Form nicht möglich, da nicht erlaubt.

Die Änderungen und Anpassungen betrafen folglich primär die Neuplanung der Abgasschiene, des Stahlbaus und der feuerfesten Ausmauerung, aber auch die Entwicklung einer umfassenden Elektro-, Mess-, Steuer- und Regeltechnik (EMSR-Technik). Einerseits musste diese sämtliche, sicherheits- und genehmigungsrelevanten Punkte umfassen, andererseits auch Datenaufzeichnungen als Basis für die nachfolgende wissenschaftliche Auswertung und Optimierung der Anlage bewerkstelligen. Die somit fast gänzliche Neuplanung der Pilotanlage erforderte auch einen erweiterten infrastrukturellen Anpassungsbedarf (Stromversorgung, Gasversorgung, etc.) im Technikum des Lehrstuhls für TPT, um einen Betrieb der Anlage zu ermöglichen.

Diese neuen Rahmenbedingungen bedeuteten, dass die alleinige Übersiedelung und geringfügige Erweiterung der Bludenzer Versuchsanlage nicht ausreichten und der Betrieb als Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT in dieser Form nicht möglich war. Vielmehr wurde eine völlige Neuplanung unter Berücksichtigung aller zuvor genannten Punkte nötig, was für das gesamte Projekt hinsichtlich technischer Planung, Organisation und Finanzierung eine neue Ausgangssituation darstellte und eine Abänderung erforderte. Aufgrund der Wirtschaftskrise in den Jahren 2008, 2009 konnte dieser finanzielle Mehraufwand und somit das gesamte Projekt nur durch höchste Kraftanstrengung seitens der voestalpine Stahl GmbH verwirklicht werden.

## 5.2 Vorarbeiten zum Projekt "Flash-Reaktor Pilotanlage"

Der eigentlichen Planung, Errichtung und Inbetriebnahme der Pilotanlage vorausgehend waren einige Tätigkeiten erforderlich. Zunächst wurden die verwertbaren Anlagenteile der Bludenzer Versuchsanlage nach Leoben überstellt, darunter die Brennereinheit (inkl. Dosierund Mischzyklon sowie Brennerlanze), die Gasregelstation der Versuchsanlage, der elektrische Schaltschrank und einige kleinere Anlagenteile wie Stützbrenner, Pumpen, etc. Ebenso wurde die Filtereinheit der Fa. Holcim AG aus Untervaz in der Schweiz nach Leoben überstellt.

Der nächste Schritt war die Adaptierung des Technikums des Lehrstuhls für TPT der MUL entsprechend den geänderten Rahmenbedingungen für die Flash-Reaktor Pilotanlage. Nach Entrümpelung und Demontage alter, nicht mehr benötigter Versuchsanlagen der ehemaligen Ofenhalle des Wärmetechnikinstitutes konnte mit der Schaffung der benötigten Infrastruktur begonnen werden. Dabei wurde die für die Flash-Reaktor Pilotanlage erforderliche Infrastruktur wie ein Deckendurchbruch zwischen Erdgeschoß und Kellergeschoß mit herausnehmbarer Stahlplatte für Hebearbeiten, eine Stahlbühne im Obergeschoß, ein 5 t Hallenkran, ein Hallenbelüftungssystem sowie die Elektroinstallation geschaffen. Des Weiteren erfolgten die Vorarbeiten Errichtung eines Sauerstofftanks zur mit Verdampfungsanlage und die Installation der Erdgasversorgungsleitung für das TPT-Technikum.

Parallel dazu wurde das für das Technikum und die Pilotanlage erforderliche, behördliche Genehmigungsverfahren gestartet. Die durchzuführenden Bautätigkeiten wurden hierfür der Stadtgemeinde Leoben zur Anzeige gebracht. Der Antrag betreffend Arbeitsstättenbewilligung gem. AschG wurde der zuständigen Bezirkshauptmannschaft Leoben vorgelegt. Die fehlende Planung und die dadurch fehlenden Unterlagen der FlashReaktor Pilotanlage machten es erforderlich, das Verfahren der Arbeitsstättenbewilligung als behördlich begleitendes Verfahren durchzuführen. Die Abklärung genehmigungskritischer Punkte geschah so stets in Abstimmung mit der zuständigen Behörde. Die Abbildung: "ZEITTABELLE – Adaptierung TPT-Technikum für Flash-Reaktor Pilotanlage" in Anhang A: "Zeittabellen Flash-Reaktor Pilotanlage" zeigt die durchgeführten Tätigkeiten im Zuge der Adaptierungsarbeiten und deren zeitlichen Verlauf. Detailliertere Informationen dazu sind auch dem Bericht [29, S.10ff] zu entnehmen.

# 6 Planung der Flash-Reaktor Pilotanlage

Die Planung der Flash-Reaktor Pilotanlage ist, wie bei Anlagenprojekten üblich, unterteilt in ein Basic Engineering und Detail Engineering. Im zeitlichen Ablauf überschnitten sich Basic Engineering und Detail Engineering, und es wurden parallel dazu auch entsprechende Vorversuche (Ermittlung Schmelzverhalten der Stäube, Dosierversuche mit den Stäuben, usw.) durchgeführt.

Der detaillierte zeitliche Verlauf der Planung sowie ebenso jener der Errichtung und Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage ist dem Anhang A: "Zeittabellen Flash-Reaktor Pilotanlage" und der dortigen Abbildung: "ZEITTABELLE - Planung-Bau-Inbetriebnahme - Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen. Das Basic Engineering benötigt zu Beginn, als Basisinformation, die Charakterisierung der geplanten Einsatzstoffe.

# 6.1 Charakterisierung der Einsatzstoffe

Die Flash-Reaktor Pilotanlage zur Verwertung zinkhaltiger Stäube aus Konverterstahlwerken und im Speziellen zur Nutzbarmachung des darin enthaltenen Zinkes und Eisens ist auf Datenbasis einer Mischung aus LD-Feinstaub und LD-Grobstaub des Stahlwerkes der voestalpine Stahl GmbH Linz konzipiert. Diese Stäube sollen, einzeln oder auch gemischt, als erstes Einsatzmaterial verarbeitet werden. Die chemische Analyse dieser Mischung aus Fein- und Grobstaub ist der Abbildung 40 zu entnehmen. Der Einsatz gemahlener Hochofenschlacke in der Flash-Reaktor Pilotanlage ist ebenso möglich und geplant. Die Hochofenschlacke wurde z. B. als erstes Aufgabegut während der Inbetriebnahme eingesetzt, um, bedingt durch ihre geringere Aggressivität und durch Aufbau einer Schlackenschicht (Schlackenpelz), die innere Oberfläche der Feuerfestauskleidung in der Brennkammer zu schützen. Getrockneter Gichtschlamm wäre ein weiteres mögliches Einsatzmaterial für die Flash-Reaktor Pilotanlage.

| Probenahmedatum :   | 25.01.07 10:49               |  |
|---------------------|------------------------------|--|
| Probenbezeichnung : | Mischung Grob- und Feinstaub |  |
|                     | E Nr · 150/07                |  |

#### Ergebnisse:

| Komponente                 |        | Ergebnis Einheit |  |
|----------------------------|--------|------------------|--|
| Blei (Pb)                  | Pb     | 0.32 Gew. %      |  |
| Calzium(Ca)                | Ca     | 13.6 Gew. %      |  |
| Calziumoxid(CaO)           | CaO    | 19.03 Gew. %     |  |
| Chlor (Cl)                 | CI     | 0.30 %           |  |
| Eisen 2-wertig (Fe II)     | Fe II  | 13.59 Gew. %     |  |
| Eisen gesamt (Fe ges.)     | Fe tot | 43.55 Gew. %     |  |
| Eisen metallisch (Fe met.) | Fe met | 16.5 Gew. %      |  |
| Eisen-II-oxid (FeO)        | FeO    | 17.48 Gew. %     |  |
| Fluor (F)                  | F      | 0.041 %          |  |
| Kalium(K)                  | K      | 0.30 Gew. %      |  |
| Kalium-I-oxid(K2O)         | K2O    | 0.36 Gew. %      |  |
| Magnesium ( Mg )           | Mg     | 2.44 Gew. %      |  |
| Magnesium-II-oxid ( MgO )  | MgO    | 4.05 Gew. %      |  |
| Natrium(Na)                | Na     | 0.40 Gew. %      |  |
| Natriumoxid(Na2O)          | Na2O   | 0.54 Gew. %      |  |
| Schwefel (S)               | S      | 0.338 Gew. %     |  |
| Siliziumdioxid (SiO2)      | SiO2   | 1.72 Gew. %      |  |
| Zink (Zn)                  | Zn     | 13.2 Gew. %      |  |
| Aluminium (Al)             | Al     | 0.2 Gew. %       |  |
| Kohlenstoff (C)            | С      | 1.07 Gew. %      |  |
| Chrom (Cr)                 | Cr     | 0.031 Gew. %     |  |

Abbildung 40: Chemische Analyse der Mischung LD-Feinstaub und LD-Grobstaub [32]

Die Mischung aus LD-Feinstaub und LD-Grobstaub wurde auch hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens seitens der voestalpine in Linz untersucht. Die Fließtemperatur, ermittelt in reduzierender Atmosphäre im Erhitzungsmikroskop, liegt bei ~ 1.330°C. Der Fließpunkt des reinen LD-Feinstaubes liegt mit ~ 1.600°C weitaus höher, was in der Flash-Reaktor Pilotanlage eine darüberliegende Brennkammertemperatur voraussetzt und im Zuge der Planung Berücksichtigung findet. Ein ähnliches Ergebnis liefern auch Untersuchungen zum Schmelzverhalten der Stäube, die im Rahmen dieses Projektes am Lehrstuhl für TPT der MUL durchgeführt wurden und in der von Felser verfassten Bakkalaureatsarbeit [38, S.22ff] detailliert nachgelesen werden können. [32] [38, S.22ff]

# 6.2 Basic Engineering der Flash-Reaktor Pilotanlage

Das Basic Engineering sowie auch das darauf aufbauende Detail Engineering der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT der MUL sind maßgeblich abhängig von folgenden Einflussfaktoren:

- Fixierte Verfahrensvariante: "1-stufiges RecoDust-Verfahren mit reduzierend betriebenem Flash-Reaktor",
- übersiedelte, verwertbare Anlagenkomponenten der Versuchsanlage aus Bludenz,
- gewonnene Erkenntnisse und Erfahrungen durch den Betrieb der Versuchsanlage in Bludenz,
- Charakterisierung der geplanten Einsatzmaterialien sowie
- örtliche Gegebenheiten und Infrastruktur.

Detailliertere Informationen zum Basic Engineering sind auch der Diplomarbeit von Schönberg [114] zu entnehmen, welche ebenso im Rahmen dieses Projektes verfasst wurde.

#### 6.2.1 Spezifische Verfahrensbeschreibung und Anlagenauslegung

Die anlagentechnische Umsetzung aller Teilprozessschritte des 1-stufigen RecoDust-Verfahrens mit reduzierend betriebenem Flash-Reaktor, wie sie in Abbildung 35 bereits dargestellt und beschrieben sind, erfolgt nun in der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT. Die zu den Teilprozessen gehörenden und benötigten Anlagenteile (Units) zeigt das Verfahrensfließbild der Abbildung 41.



Abbildung 41: Flash-Reaktor Pilotanlage (Verfahrensfließbild) [31] [32] [114, S.22]

Die primären Anlagenkomponenten sind:

- Flash-Reaktor mit Brennereinheit (Dosier- und Mischzyklon) und Brennkammer (Reaktorraum),
- Konverter,
- Quenche und
- Filter.

Zusätzlich verfügt die Anlage über:

- Staubförder- und Dosiersystem,
- Eintragsschnecke in den Dosier- und Mischzyklon,
- Steigrohr,
- Air-Mix Einheit,
- Saugzuggebläse und
- Kamin.

Die Staubanlieferung erfolgt mittels BigBags oder Fässern, die in eine Übergabestation eingehängt werden. Ein über eine Vordosierschnecke an die Übergabestation angeschlossenes Winkelbecherwerk fördert den einzusetzenden Staub zur Dosiereinheit. Die Beschickung über eine Förderschnecke in den Dosier- und Mischzyklon erfolgt nach exakter Dosierung mittels Dosiereinheit.

Der Hauptprozessschritt, die Verschlackung des eingebrachten Staubes unter reduzierenden Bedingungen, geschieht in der Brennkammer (Reaktorraum). Zuvor wird der Staub in der darüber positionierten Brennereinheit dosiert, mit Sauerstoff vermischt, einer Brenngas/Sauerstoff-Flamme zugeführt und in die Brennkammer drallförmig eingetragen. Als Energieträger bzw. Brenngas zum Betreiben der Pilotanlage wird Erdgas verwendet, da bereits eine Versorgungsleitung seitens der Stadtwerke Leoben zur MUL gegeben ist. Die Schmelze, bestehend aus schwer flüchtigen Bestandteilen des Staubes, sammelt sich in Form eines Sees am Boden der Brennkammer, wo diskontinuierlich der Abstich stattfindet. Das Verbrennungsabgas enthält die leicht flüchtigen Bestandteile des Staubes, u. a. das gasförmige, nun elementare Zink, aber auch weitere brennbare Bestandteile (H<sub>2</sub>, CO, etc.). Eine anschließende Oxidation des Zinkes zu festem Zinkoxid ermöglicht die Abscheidung in Form eines Zn-Konzentrates aus dem Abgas.

Die Brennereinheit ist jene der Versuchsanlage aus Bludenz, deren Beschreibung in Kapitel 4.3 nachzulesen ist. Die geometrische Form der Flash-Reaktor Pilotanlage ist der Abbildung 42 zu entnehmen, die den Stahlbau und die Feuerfestauskleidung von Reaktorraum, Steigrohr, Konverter und Quenche zeigt.



Abbildung 42: Stahlbau und Feuerfest von Reaktorraum, Steigrohr, Konverter und Quenche [32]

Die Bauform der Brennkammer ist, wie auch die bewährte Form der Bludenzer Versuchsanlage, zylindrisch und besitzt im Bereich des Unterofens eine Austragsöffnung für die aufgeschmolzene Schlacke und eine radial angebrachte Austrittsöffnung für die zeitgleich sich bildenden Verbrennungsabgase. Hinsichtlich der Dimensionierung gibt es einige erforderliche Modifizierungen ausgehend von der Bludenzer Versuchsanlage, sodass die Brennkammer ein größeres Volumen aufweist und sich somit die Verweilzeit erhöht. Erfahrungswerte aus Bludenz haben gezeigt, dass eine zu geringe Verweilzeit, aber auch eine zu geringe Temperatur in der Brennkammer zu einem erhöhten Carry-over Anteil führt. Darunter ist ein erhöhter Austrag von nicht aufgeschmolzenen Staubteilchen mit dem Verbrennungsabgas zu verstehen. Eine schlechtere Qualität des über den Filter aus dem Abgas abgeschiedenen ZnO-Konzentrates und somit eine verschlechterte Zinkausbringung sind die Folge.

Die für die Abführung der Verbrennungsabgase radial im Unterofen angeordnete, runde Austrittsöffnung ist der Übergang hin zur Abgasschiene der Flash-Reaktor Pilotanlage. Zunächst schließt die Abgasleitung unter einen mit 45° nach oben geneigten Winkel an die Brennkammer an, bevor sie in ein senkrecht und parallel zur Brennkammer nach oben führendes Steigrohr übergeht. Das Steigrohr ist einerseits erforderlich, da die dahinter positionierte Nachverbrennung aufgrund der einschränkenden, räumlichen Gegebenheiten in der oberen Etage untergebracht sein muss. Andererseits bewirkt die Richtungsumkehr des Abgases während des Überganges von der Brennkammer in das Steigrohr eine Fliehkraft, die die aufgeschmolzenen und nicht aufgeschmolzenen Teilchen in den Schlackensee am Boden der Brennkammer schleudert. Dadurch lässt sich ein zu großer Fehlaustrag mit dem Abgas verhindern. Die in weiterer Folge nach oben gerichtete Abgasführung im Steigrohr führt zu einer Schwerkraftsedimentation, sodass die dennoch mitgerissenen Teilchen z. T. wieder zurück in die Brennkammer fallen und sich gleichfalls im Schlackensee sammeln. Ein entsprechend groß dimensionierter Steigrohrinnendurchmesser (Steigrohrquerschnitt) begünstigt diesen Effekt, da dadurch die Steiggeschwindigkeit des Abgases reduziert wird. Zudem sichert das Steigrohr aufgrund der zwangsläufig gegebenen Wärmeverluste die geplante Eintrittstemperatur für die direkt anschließende Nachverbrennung.

Der aufgrund der reduzierenden Atmosphäre in der Brennkammer erforderliche Teilprozessschritt der **Nachverbrennung** findet im sogenannten **Konverter** statt. Die zeitgleiche Eindüsung von  $O_2$  und  $H_2O$  über eine Zweistoffdüse schafft einerseits eine oxidierende Atmosphäre im Konverter, in der Zink zu festem Zinkoxid oxidiert und auch alle anderen brennbaren Bestandteile ( $H_2$ , CO) des Abgases nachverbrennen. Andererseits bewirkt die parallele Eindüsung von  $H_2O$  eine Abkühlung des Abgasstromes. Da im Konverter durch die Oxidation des Zinkes zu Zinkoxid auch eine erhöhte Staubfracht im Abgas entsteht, ist vor allem bei der Planung des Konverters darauf zu achten, dass es zu keinen Anlagerungen kommt. Dies ist für den Konverter umso wichtiger, da dieser horizontal ausgerichtet ist. Der Strömungsquerschnitt im Konverter ist deshalb entsprechend klein gestaltet, um eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit zu gewährleisten und Anbackungen zu verhindern.

Die Abgasreinigung und Abtrennung des im Abgasstrom enthaltenen ZnO-Konzentrates geschieht im Filter. Der Einsatz von Tuchfilteranlagen zu diesem Zweck ist bis zu einer maximalen Temperatur von ~ 200°C möglich, weshalb zwischen Konverter und Filter eine weitere Abgaskühlung in einer Quenche erforderlich ist. Zu diesem Zweck erfolgt die Eindüsung von Wasser und Luft über mehrere Zweistoffdüsen am Beginn der Quenche. Die Verwendung von Luft dient dabei der Zerstäubung und damit besseren Verteilung des Wassers im Abgas, hat aber keine relevante Kühlwirkung. Die Einschränkungen aufgrund der räumlichen Gegebenheiten führen zu einer Längenbeschränkung der Quenche in Folge der auch bei großem Strömungsquerschnitt und damit möglichst langer Verweilzeit in der Quenche nur eine Abkühlung des Abgases auf ~ 180°C erreicht wird.

Um nun die gewünschte, dauerhafte Betriebstemperatur des Tuchfilters von ~ 150°C sicherzustellen, erfolgt zwischen Quenche und Filter eine Luftzufuhr durch eine Air-Mix Einheit. Dies führt einerseits zur gewünschten Abkühlung des Abgases und andererseits, durch die Zugabe der Luft, zu einer Senkung des Wasserdampfgehaltes im Abgas. Der

Sättigungszustand des Abgases mit Wasserdampf und folglich eine anlagentechnisch problematische Taupunktunterschreitung, mit Kondensation im Filter oder der nachfolgenden Abgasleitung bis hin zum Kamin, werden dadurch verhindert. Die gezielte Beimengung zusätzlicher Luft ermöglicht zudem eine Feinregulierung der Abgastemperatur im Filter, was vor allem in der Phase des Anfahrens und Abfahrens der Flash-Reaktor Pilotanlage von Vorteil ist.

Nach dem Filter sorgt ein Saugzuggebläse für einen geringen, konstanten Unterdruck im System, der sich zurück bis in den Dosier- und Mischzyklon fortsetzt und auch von dort aus durch einen Drucksensor geregelt wird. Das durch den Filter gereinigte Abgas verlässt über einen Kamin das Anlagensystem ins Freie. Die Entnahme des im Filter abgeschiedenen ZnO-Konzentrates ist durch ein Schiebersystem am unteren Ende des Filters möglich.

### 6.2.2 Mengen- und Energiebilanzierung

Die Mengen- und Energiebilanzierung der Flash-Reaktor Pilotanlage ist detailliert der Diplomarbeit von Schönberg [114] zu entnehmen, welche ebenso im Rahmen dieses Projektes verfasst wurde.

#### 6.2.2.1 Fixierung der Rahmenbedingungen

Der eigentlichen Bilanzierung vorausgehend ist eine Fixierung der grundlegenden Rahmenbedingungen und Kenngrößen der Anlage nötig, welche hier erstmalig übersichtlich in Tabelle 12 zusammengefasst sind. Die Auswahl und Festlegung vieler dieser Größen gehen auf die Erfahrungen aus dem Betrieb der Bludenzer Versuchsanlage zurück, darunter der Staubdurchsatz, die Größe der Brennkammer, der Lambda-Wert der Verbrennung in der Brennkammer, der geschätzte Carry-over Anteil, etc.

| Tabelle 12: Rahmenbedingungen und Kenngrößen für die Auslegung der Flash-Reaktor |
|--|
| Pilotanlage [29] [30] [31] [32] [114] [123]                                      |

| Rahmenbedingung/Kenngröße                                | Wert  | Einheit          |
|--|-------|------------------|
| Staubdurchsatz   | ~ 300 | <sup>kg</sup> /h |
| Brennkammerdurchmesser innen                             | 1.100 | mm               |
| Brennkammervolumen innen                                 |       |                  |
| (zur Berechnung der erforderlichen Brennkammerhöhe von   | ~ 2   | m <sup>3</sup>   |
| Brennkammeroberkante innen bis zur Mitte der             |       |                  |
| Austrittsöffnung für Verbrennungsabgase)                 |       |                  |
| Brennkammertemperatur                                    | 1.900 | °C               |
| Reduzierende Bedingung in Brennkammer (Lambda-Wert)      | 0,8   | Lambda           |
| Fehlaustrag aus Brennkammer (Carry-over Anteil)          | 30    | %                |
| Steigrohrdurchmesser innen                               | 500   | mm               |
| Konverterdurchmesser innen                               | 315   | mm               |
| Temperatur Konvertereintritt                             | 1.500 | °C               |
| Oxidierende Bedingungen in Konverter (Lambda-Wert)       | 1,4   | Lambda           |
| Temperatur Konverteraustritt/Eintrittstemperatur Quenche | 800   | °C               |
| Innendurchmesser Quenche                                 | 600   | mm               |
| Austrittstemperatur Quenche                              | 180   | °C               |
| Filtereintrittstemperatur                                | 150   | C°               |
| Systemunterdruck im Dosier- und Mischzyklon              | 5     | mbar             |

Die gewählte Staubdurchsatzmenge von 300 kg/h ist ein Kompromiss aus einerseits der Begrenzung des Aufwandes für die Pilotanlage bei zu großen Durchsatzmengen, der letztendlich auch einen erhöhten Kostenaufwand bedeutet. Andererseits sind von zu klein gewählten Versuchsanlagen keine aussagekräftigen Ergebnisse für eine spätere Industrieanlage zu erlangen. Insbesondere thermische Kleinanlagen im Hochtemperaturbereich haben im Verhältnis sehr hohe Wärmeverluste, was vor allem in Hinblick auf ein späteres Upscaling hin zu einer Industrieanlage keine aussagekräftigen Ergebnisse liefert. Die aus Bludenz übernommenen Anlagenteile (Dosier- und Mischzyklon sowie Gasregelstrecke) sind ebenso auf diese Größenordnung ausgelegt und können für diese Durchsatzmengen verwendet werden.

Die erforderliche Brennkammerhöhe für das benötigte Brennkammervolumen von  $\sim 2m^3$ bezieht sich auf die gemessene Höhe zwischen Brennkammeroberkannte im Inneren bis zur Mitte der Austrittsöffnung für Verbrennungsabgase. Bei maximal angenommenen 0,5 Betriebskubikmeter Durchsatz in der Sekunde ergibt das eine Verweildauer in der Brennkammer von mindestens 4 Sekunden. Damit steht für den Aufschmelzvorgang des Staubes in der Brennkammer ausreichend Zeit zur Verfügung, um den Carry-over Anteil im Abgas möglichst gering zu halten. Der Innendurchmesser der Brennkammer ist zudem im Vergleich zur Versuchsanlage Bludenz von 900 auf 1.100 mm erhöht, um eine ausreichende Verweilzeit zu gewährleisten.

Die Festlegung der Input- bzw. Outputstoffe erfolgt, wie vorangehend bereits beschrieben, u. a. aufgrund verfahrenstechnischer und prozesstechnischer Erfordernisse, aber auch aufgrund von örtlichen Gegebenheiten. Als Energieträger bzw. Brenngas zum Betreiben der Pilotanlage wird bspw. Erdgas ausgewählt, da bereits eine Zuleitung seitens der Stadtwerke Leoben zur MUL vorhanden ist. Die Verwendung von reinem Sauerstoff geschieht vorrangig aufgrund der benötigten, hohen Temperaturen für die Verschlackung und des Bedarfes an Oxidationsmittel bei der Nachverbrennung. Auch spielt die Bildung von Stickoxiden, welche durch die alternative Verwendung von Luft als Oxidationsmittel bei hohen Temperaturen zwangsweise produziert werden, eine entscheidende Rolle für die Nutzung von reinem Sauerstoff. Zudem werden dadurch auch geringere Abgasmengen produziert. Die Abgaskühlung durch Verdampfen von Wasser erzeugt ebenso geringere Abgasmengen und ist, vergleichsweise zur Abgaskühlung mit Luft, effektiver.

#### 6.2.2.2 Bilanzierung

Die Bilanzierung der Flash-Reaktor Pilotanlage ist unterteilbar in eine Stoff- und Energiebilanz, wobei eine Abhängigkeit voneinander besteht. Eine dazu bereits in den Grundzügen existierende Bilanzierung des Arbeitsbereiches für NEM der MUL wird hierfür an die Erfordernisse der Flash-Reaktor Pilotanlage angepasst und entsprechend erweitert. Ausgehend vom Reaktorraum – da die Vorgänge in der Brennkammer Auswirkungen auf alle anderen Anlagenteile haben – erfolgt für jeden Anlagenteil (Unit) eine Teilbilanzierung, die sich schlussendlich zu einer Gesamtbilanz zusammenfügen. Maßgeblichen Einfluss auf die Bilanzierung haben dabei:

- Charakterisierung des Einsatzmaterials aus Kapitel 6.1
- Weitere Inputstoffe (Erdgas, O<sub>2</sub>, Luft, H<sub>2</sub>O)
- Spezifische Verfahrensbeschreibung und Anlagenauslegung aus Kapitel 6.2.1
- Fixierte Rahmenbedingung und Kenngröße aus Tabelle 12
- Stattfindende, chemische Reaktionen in den Anlagenteilen
- Pneumatischer Transport
- Wärmedurchgänge
- Technische Machbarkeit und Realisierbarkeit der Anlagenteile

Nach Berücksichtigung dieser Einflussparameter kann die Gesamtbilanz wie folgt, in Abbildung 43 und Abbildung 44, dargestellt werden. Die auftretenden Energieströme sind im Sankey-Diagramm in Abbildung 45 ersichtlich. Sämtliche Detailberechnungen sowie Teilbilanzierungen sind der Diplomarbeit von Schönberg [114] zu entnehmen, welche ebenso im Rahmen dieses Projektes verfasst wurde.



Abbildung 43: Stoffbilanz der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]



Abbildung 44: Energiebilanz der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]



Abbildung 45: Energieströme der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]

#### 6.2.2.3 Verweilzeiten

Die im Rahmen der Diplomarbeit von Schönberg [114] detailliert ermittelten Verweilzeiten in den einzelnen Anlagenteilen sowie gesamt sind der nachfolgenden Tabelle 13 zu entnehmen:

| Verweilzeiten | Wert     | Einheit |
|---------------|----------|---------|
| Reaktor       | 5,7      | S       |
| Steigrohr     | 2,4      | s       |
| Konverter     | 0,7      | s       |
| Quenche       | 2,3      | S       |
| Air-Mix       | 0,6      | S       |
| GESAMT        | knapp 12 | S       |

Tabelle 13: Überblick der Verweilzeiten in der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]

# 6.3 Lage- und Aufstellungspläne

Dem Festlegen und Charakterisieren der geplanten Einsatzstoffe sowie dem Basic Engineering folgt nun das Detail Engineering der Pilotanlage. Lage- und Aufstellungspläne der einzelnen Anlagenteile der Flash-Reaktor Pilotanlage sind den Abbildungen in Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

# 6.4 Staubwirtschaft

Die Staubwirtschaft der Pilotanlage besteht aus einem Staublogistik- und Transportsystem, der Staubfördereinheit, der Staubdosiereinheit und der Eintragsschnecke in den Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon des Flash-Reaktors. Die Handhabung des Staubes muss im gesamten System sicher und ohne Emissionen an die Umgebung sichergestellt sein.

Die detaillierte Beschreibung der Staubwirtschaft der Flash-Reaktor Pilotanlage ist der Diplomarbeit von Delfs [26], die Beschreibung der Ansteuerung und Einbindung der Staubwirtschaft in die EMSR-Technik der Diplomarbeit von Werner [123] zu entnehmen, welche beide ebenso im Rahmen dieses Projektes verfasst wurden. Das Schema des Staubförder- und Dosiersystems der Flash-Reaktor Pilotanlage ist in Abbildung 46 dargestellt, weitere Abbildungen sind in Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" ersichtlich.



Abbildung 46: Staubförder- und Dosiersystem der Flash-Reaktor Pilotanlage [31] [32]

#### 6.4.1 Staublogistik- und Transportsystem

Die Anlieferung von Staubmengen, wie sie in der Flash-Reaktor Pilotanlage verarbeitet werden, erfolgt praktischerweise mittels BigBags mit einem Fassungsvolumen von ~ 1 m<sup>3</sup> oder in 200 I Stahlfässern. Ein Hubstapler dient zum Abladen der Staubtransportbehälter, innerhalb des Technikums werden Hebearbeiten mit einem 5 t Hallenkran durchgeführt. Grobstäube sind in BigBags gut transportierbar, Feinstäube hingegen weisen aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und durch den Gehalt an metallischem Eisen eine höhere Reaktionsfreudigkeit auf. Bei Luftkontakt sind Reaktionen bis hin zur Selbstentzündung möglich, weshalb der Transport luftdicht in Stahlfässern erfolgen muss.

Die Schnittstelle hin zur Staubfördereinheit der Flash-Reaktor Pilotanlage bildet eine BigBag-Übergabestation. Der angelieferte BigBag wird in ein höhenverstellbares Stahlgerüst eingehängt, damit ist die Übergabestation für unterschiedliche Größen von BigBags geeignet. Die Austragsöffnung des BigBags mit Anschlussschlauch befindet sich auf der Unterseite. Eine Klemmvorrichtung verbindet den Schlauch mit einem Fallrohr und ermöglicht so einen staubfreien Materialaustrag des Staubes. Das Fallrohr für Staub verbindet als Übergangsrohr den BigBag mit der darunterliegenden Vordosierschnecke des nachfolgenden Winkelbecherwerkes. Im Übergangsrohr ist ein vibrierendes Sieb zur Abtrennung von Grobteilen im Staub installiert, welche ansonsten Schäden an der nachfolgenden Staubförder- und Dosiereinheit verursachen. Der Materialaustrag aus Stahlfässern erfolgt im Normalfall über die Öffnung des Deckels an der Oberseite und erfordert somit eine Sonderlösung, um staubfrei erfolgen zu können. Eine Fasswendezange, festgeklemmt in der Mitte des Fasses, und der Hallenkran ermöglichen eine Manipulation des Stahlfasses. An der Oberkante des Fasses wird zuvor ein Adapter mit Konus und Gewebeschlauch mittels Spannring festgeklemmt. Der Gewebeschlauch ist mittels verstellbarer Schlinge verschlossen, sodass zunächst kein Material ausfließen kann. Durch Wenden des Fasses mit festgeklemmtem Adapter und Gewebeschlauch hat nun das Stahlfass eine Austragsöffnung, ähnlich der des BigBags und kann über denselben Entnahmemechanismus entleert werden. Die Fasswendezange dient auch als Einhängevorrichtung des Fasses in die Übergabestation. Aufgrund dieser Sonderlösung für Fässer erhöht sich die Flexibilität der Übergabestation hinsichtlich der Aufnahme unterschiedlicher Staubtransportbehälter. Die Schüttdichte von Grobstäuben beträgt ~ 2 kg/l, weshalb die Fasswendezange für 200 I Fässer auf eine Masse von 400 kg ausgelegt ist.

BigBag mit Anschlussschlauch oder Stahlfass mit Gewebeschlauch sitzen im eingehängten Zustand in der Übergabestation auf einem Teller mit mittig liegender Öffnung auf, durch welche die Schläuche von oben eingefädelt werden. Der Teller wird zur Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit des Staubes aufgrund der starken Neigung zur Brückenbildung über einen Unwuchterreger bewegt. Sowohl der Gewebeschlauch des Fassadapters als auch der Anschlussschlauch des BigBags kann mittels der verstellbaren Schlinge geöffnet oder zusammengezogen und dadurch Fass oder BigBag wiederverschlossen werden. Das Verstellen der Schlinge eignet sich auch zur Steuerung des Stoffflusses. Die Planung und Fertigung der Fasswendezange, des Fassadapters, der BigBag-Übergabestation, der Staubfördereinheit und Teile der Eintragsschnecke erfolgten in Zusammenarbeit mit Fa. ifk (Ing. Franz Kaltseis GmbH).

#### 6.4.2 Staubfördereinheit

Der Materialaustrag des Staubes aus den Transportbehältern erfolgt, wie oben bereits beschrieben, staubdicht in ein Übergaberohr bzw. Fallrohr. Am unteren Ende dieses Fallrohres befindet sich eine Vollrohrschnecke. welche für das nachfolgende Winkelbecherwerk vordosiert. Das Winkelbecherwerk selbst fördert den Staub anschließend in den Vorratsbehälter der Dosiereinheit in die obere Etage. Die Vordosierschnecke hat die Aufgabe den Staub in einem bestimmten Mengenstofffluss an der Materialaufgabeseite des Winkelbecherwerks an das Becherwerk zu übergeben. Der Mengenstofffluss ist steuerbar über die Drehzahl der Schnecke. In nachfolgender Tabelle 14 sind die benötigten Drehzahlen n der installierten Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks, in Abhängigkeit der Staubdosiermenge m<sub>FR</sub> und des Einsatzmaterials in den Flash-Reaktor, angeführt. Die Berechnung erfolgt nach der Formel [17, S.U57]:

$$n = \frac{4 * m}{\pi * \varphi * S * D^2 * \rho} \tag{4}$$

Dabei wurden folgende Annahmen getroffen:

- Die Umrechnung der Staubdosiermenge m<sub>FR</sub> in den Flash-Reaktor auf die benötigte Fördermenge m der Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks erfolgt mit dem Faktor 8. Die Staubdosiermenge m<sub>FR</sub> in den Flash-Reaktor in 1 Stunde kann somit in ca. 7 - 8 Minuten über die Vordosierschnecke des Winkelbecherwerkes und anschließend über das Winkelbecherwerk in den Vorratsbehälter der Dosiereinheit nachgefüllt werden. Das entspricht den Anforderungen der Dosiereinheit des Flash-Reaktors. Das Zeitverhältnis vom Befüllen zum Entleeren des Dosiersystems von 1:5 darf für einen gut funktionierenden Betrieb nicht unterschritten werden.
- n ..... Drehzahl der Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks in U/min.
- m ..... Fördermenge der Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks in kg/min.
- ρ ..... Schüttdichte des Förderguts in <sup>kg</sup>/<sub>m3</sub> (gemahlene Hochofenschlacke und Feinstaub der vostalpine Stahl Linz GmbH 1.000 <sup>kg</sup>/<sub>m3</sub>; Grobstaub der voestalpine Stahl Linz GmbH 2.000 <sup>kg</sup>/<sub>m3</sub>)
- $\varphi$  ..... Füllungsgrad der Schnecke: 0,25
- S ..... Ganghöhe bzw. Steigung der Schnecke: 0,1 m
- D ..... Schneckendurchmesser: 0,15 m

| Staubdosiermenge<br>m <sub>FR</sub> in Flash- | Fördermenge m der<br>Vordosierschnecke             | Benötigte Drehzahl n der Vordosierschnecke des<br>Winkelbecherwerks in Abhängigkeit des Einsatzmaterials |  |   |  |
|---|--|--|--|---|--|
| Reaktor<br>[ <sup>kg/</sup> h]                | des<br>Winkelbecherwerks<br>[ <sup>kg/</sup> min.] | gemahlene<br>Hochofenschlacke<br>[ <sup>U</sup> / <sub>min.</sub> ]                                      | Grobstaub<br>[ <sup>∪/</sup> <sub>min.</sub> ] | Feinstaub<br>[ <sup>∪</sup> / <sub>min.</sub> ] |  |
| 50  | 6,67   | 15,1   | 7,5  | 15,1  |  |
| 100   | 13,33  | 30,2   | 15,1   | 30,2  |  |
| 150   | 20,00  | 45,3   | 22,6   | 45,3  |  |
| 200   | 26,67  | 60,4   | 30,2   | 60,4  |  |
| 250   | 33,33  | 75,5   | 37,7   | 75,5  |  |
| 300   | 40,00  | 90,5   | 45,3   | 90,5  |  |

| Tabelle 14: Drehzał | nlen der Vordosie | erschnecke des V | Vinkelbecherwerks |
|---------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                     |                   |                  |                   |

Die teureren Winkelbecherwerke sind für die Förderung verschiedenster Schüttgüter geeignet. Sie bestehen aus einem umlaufenden Becherband mit Gummiblockkette, an der Kunststoffbecher befestigt sind, in denen das Material transportiert wird. Das Becherband ist staubdicht eingehaust. Winkelbecherwerke können Schüttgüter kombiniert in horizontaler Richtung und vertikaler transportieren, ohne dabei eine Materialübergabe bei Richtungswechsel zu benötigen. Die Staubförderung im Falle der Pilotanlage erfolgt nach Übergabe aus der Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks in das Becherband zuerst horizontal in der unteren Etage, danach vertikal in die obere Etage und dort zum Schluss nochmals horizontal. Am Ende der horizontalen Förderung in der oberen Etage befindet sich die Abwurfstelle zur Staubübergabe an die Dosiereinheit. Der Staub fällt dabei aus den Bechern durch einen geschlossenen Gewebeschlauch hinab in den Vorratsbehälter der Dosiereinheit. Die Übergabe ist somit staubdicht.

Anstelle des Winkelbecherwerkes war zunächst auch angedacht den Staub über ein Vollrohrschneckenfördersystem oder pneumatisches Fördersystem in den Vorratsbehälter der Dosiereinheit zu fördern. Erfolgreiche Versuche mit Förderschnecken erfolgten bei Fa. AMMAG. Die billigeren Schneckenförderer neigen allerdings zur verstärkten Abrasion und Korrosion durch die eisenoxidhaltigen Stäube. Bei Stillstand der vertikalen Schnecke erfolgt durch die hohe Fluidisierung der Stäube ein Sammeln und Kompaktieren im unteren Bereich der Schnecke, was ein nachfolgendes Anfahren zumindest erschwert. Zudem weist eine optimale Förderung mittels Schnecke eine hohe Abhängigkeit vom einzusetzenden Material auf, sodass hinsichtlich Materialvariabilität ein Winkelbecherwerk deutlich flexibler ist. Die Kunststoffbecher des Winkelbecherwerkes korrodieren zudem nicht, und bei Start des Befüllvorganges der Dosiereinheit erfolgt sofort die Übergabe von Staub in den Vorratsbehälter, da noch Mengen der letzten Befüllung in den Bechern vorhanden sind. Eine pneumatische Förderung scheiterte an zu hohen Kosten und einer zu hohen Bauweise, durch einen zusätzlich benötigten Pufferbehälter oberhalb des Vorratsbehälters der Dosiereinheit, im zur Verfügung stehenden Technikum.

### 6.4.3 Staubdosiereinheit

Die Dosiereinheit der Flash-Reaktor Pilotanlage ist ein MechaTron® Dosierer Baureihe M der Fa. SCHENCK PROCESS AUSTRIA GmbH, mit der bei Planung und Fertigung der Dosiereinheit eng zusammengearbeitet wurde. Dargestellt ist der Dosierer in Abbildung 39 zusammen mit der Eintragsschnecke in den Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon des Flash-Reaktors sowie in Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage". Das Dosiersystem besteht aus einem 75 I Vorratsbehälter, zwei Wägezellen und einer Staubaustragseinheit mit Austragsschnecke. Der aus der Dosiereinheit ausgetragene, dosierte Massenstoffstrom wird über ein Fallrohr und einen dazwischen geklemmten, geschlossenen, flexiblen Schlauch an die Eintragsschnecke des Hauptbrenners übergeben. Damit die Dosiereinheit zur Übergabe an die Eintragsschnecke die erforderliche Höhe erreicht, ist diese auf einem Gestell montiert und kann dadurch jederzeit und sehr rasch von der Eintragsschnecke und der Brennereinheit getrennt und entfernt werden.

Der Dosierer kann über die gravimetrische Steuerung Schüttgüter über einen sehr weiten Massenbereich dosieren. Bei Beeinträchtigungen der Wägezellen, wie bspw. Vibrationen oder den Befüllvorgang des Vorratsbehälters, schaltet der Dosierer auf volumetrischen Betrieb. Die aktuelle Drehzahl der Austragsschnecke wird dabei eingefroren. Diese Betriebsform ist weniger exakt, da keine Kontrolle der Gewichtsabnahme im Vorratsbehälter durch die Wägezellen erfolgt. Die Genauigkeit des Dosiersystems sowie die Förderbarkeit von Feinstaub und Grobstaub der voestalpine Stahl Linz GmbH wurden am Standort Linz durch Versuche positiv getestet. Die Dosiergenauigkeit liegt mit den zum Einsatz geplanten Stäuben bei ausreichenden < 2 %.

Der Dosierer gibt zum Starten eines erforderlichen Befüllvorganges des Vorratsbehälters ein Signal aus, welches zur Einschaltung aller erforderlichen Fördereinrichtungen über die zentrale EMSR-Technik der Flash-Reaktor Pilotanlage verwendet wird. Die Fördereinrichtungen werden in rücklaufender Reihenfolge, beginnend bei Winkelbecherwerk bis hin zur BigBag-Übergabestation, gestartet. Der Befüllvorgang erfolgt diskontinuierlich, während die Dosierung kontinuierlich läuft.

### 6.4.4 Eintragsschnecke in Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon

Die Eintragsschnecke des Flash-Reaktors hat die Aufgabe den Hauptbrenner bzw. Dosierund Mischzyklon mit bereits exakt vordosiertem Schüttgut aus der Dosiereinheit zu beschicken. Sie wurde als einer der wenigen Anlagenteile der Bludenzer Versuchsanlage übersiedelt und nach Adaptierung für die Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT verwendet. Der Antrieb erfolgt, zentral gesteuert über die EMSR-Technik, durch einen 0,55 kW Motor und Frequenzumrichter, sodass Drehzahlen der Schnecke von 5 - 65 <sup>U</sup>/<sub>min.</sub> einstellbar sind. Die Eintragsschnecke ist am Mischzyklon befestigt und ragt tangential fast den gesamten Kreisquerschnitt des Mischzyklons ins Innere des Zyklons. Ein Rohr ummantelt die gesamte Länge der Eintragsschnecke. Im Inneren des Mischzyklons ist dieses Rohr als Lochrohr, außerhalb als Vollrohr ausgeführt. Der Eintrag in den Mischzyklon erfolgt durch die Bohrungen des Lochrohres. In Abbildung 39 ist die Eintragsschnecke in den Mischzyklon des Flash-Reaktors zusammen mit der Dosiereinheit dargestellt. Weitere Abbildungen sind in Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" enthalten.

Die Einbringung des Trägergases, des Sekundärsauerstoffes, erfolgt tangential über drei Düsen. Diese sind am Mantel bzw. Umfang des Mischzyklons in verschiedenen Höhen und 120° jeweils in einem Winkel von zueinander positioniert. gleichverteilt, Der Sekundärsauerstoff vermischt sich homogen mit dem über die Eintragsschnecke chargierten Staub und versetzt durch die tangential gerichtete Eindüsung die Mischung in die typische schraubenlinienförmige Bewegung abwärts Richtung Zyklonaustragsöffnung. Eine optimale homogene Durchmischung kann aber nur stattfinden, wenn der Staub über die gesamte Länge der Eintragsschnecke im Inneren des Mischzyklons möglichst gleichverteilt chargiert wird. Der Staub muss also, definiert und gleichverteilt über alle Lochrohrbohrungen, ähnlich der Form eines Vorhanges ("Staubvorhang") entlang des Lochrohres eingetragen werden. Ein verstärkter Eintrag über den ersten Abschnitt des Lochrohres, durch z. B. zu große Bohrungen, oder ein verstärkter Eintrag am Ende des Lochrohres, durch z. B. zu kleine Bohrungen, ist zu vermeiden. Im Idealfall ist der Füllgrad der Eintragsschnecke am Ende des Lochrohres bei null angelangt. Die gleichverteilte Einbringung hängt ab von der Art und Menge des eingebrachten Staubes, der Form des Lochrohres (Anzahl, Größe, Abstand und Position der Bohrungen) und der Drehzahl der Eintragsschnecke. Um die richtige Drehzahl der Eintragsschnecke, einstellbar durch Frequenzumrichter des Antriebsmotors, in Abstimmung mit dem chargierten Staub, der Staubmenge und der Form des Lochrohres zu ermitteln, wurden Vorversuche durchgeführt, welche detailliert in der Diplomarbeit von Delfs [26] angeführt sind.

Als Lochrohr dient das bereits in der Bludenzer Versuchsanlage verwendete Rohr mit Lochgrößen und Lochabständen von jeweils 4 mm. Gut rieselfähige Grobstäube sind damit chargierbar. Einige Grobstäube benötigen noch zusätzlich zur optimalen Chargierung eine Modifizierung des Lochrohres. An der Unterseite des Lochrohres ist außen mit Rohrschellen ein Abdeckblech aus Edelstahl asymmetrisch angebracht. Dieses ist dreiecksförmig und läuft auf eine Spitze am Ende des Lochrohres zusammen. Durch Abdecken der Bohrungen des Lochrohres bildet sich ein höherer Füllgrad im Inneren der Eintragsschnecke. Über die Kante des Abdeckbleches und durch die Bohrungen des Lochbleches erfolgt der Staubeintrag in den Mischzyklon. Das System regelt sich dabei weitestgehend unabhängig von der Drehzahl der Schnecke selbstständig. Mehr oder weniger Staub, in Abhängigkeit der dosierten Staubmenge, wird über die Kante des Abdeckbleches gleichverteilt über die Länge des Lochrohres eingetragen. Die Feinstäube verursachen bei Förderung durch die Eintragsschnecke ein Verstopfen des Lochrohres, sodass der Staub durch die Bohrungen hindurchgedrückt werden muss, und es in kürzester Zeit zu einem verstärkten Austrag am Ende des Rohres kommt. Durch Verwendung eines Lochrohres mit größeren Bohrungen von 11 mm und 4 mm Lochabstand sowie der Modifizierung durch das zuvor beschriebene Abdeckblech an der Unterseite des Lochrohres sind auch diese Stäube gut chargierbar.

### 6.5 Stahlbau mit feuerfester Ausmauerung

Der Stahlbau der Flash-Reaktor Pilotanlage mit feuerfester Ausmauerung für den Hochtemperaturbereich umfasst die Anlagenteile:

- Brennkammer bzw. Reaktorraum für das Erschmelzen der Stäube,
- Steigrohr als Verbindungsteil zwischen Brennkammer und Konverter,
- Konverter zur Nachverbrennung des Abgasstromes und
- Quenche zur Kühlung des Abgasstromes.

Die Planung des Stahlbaus und der feuerfesten Ausmauerung im Inneren sind eng miteinander verbunden. Dimensionsänderungen der feuerfesten Ausmauerung erfordern auch die Anpassung des ummantelnden Stahlbaus. Die im Basic Engineering festgelegten Rahmenbedingungen und fixierten Größen sind zu berücksichtigen. Eine dreidimensionale Ansicht der Flash-Reaktor Pilotanlage sowie die Konstruktionsdarstellung von Stahlbau und Feuerfest sind in Abbildung 1 und Abbildung 42 dargestellt. Weitere Abbildungen sind in Tabellen – Flash-Reaktor Anhang B: "Pläne, Pilotanlage" und Anhang C: Flash-Reaktor Pilotanlage" "Bilderdokumentation der ersichtlich. Die spezifische Verfahrensbeschreibung und Anlagenauslegung, auf die das nachfolgende Detail Engineering für Stahlbau und Feuerfest aufbaut, wurden bereits in Kapitel 6.2 erarbeitet. Die Planung und Fertigung von Stahlbau und feuerfester Ausmauerung erfolgten in Zusammenarbeit mit Fa. MAL GmbH und Aug. RATH jun. GmbH.

#### 6.5.1 Brennkammer bzw. Reaktorraum

Die Brennkammer der Flash-Reaktor Pilotanlage ist ein senkrecht stehendes zylindrisches Gefäß, in dem der Schmelzvorgang der Stäube, eingebracht von oben durch den Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon, stattfindet. Ein Stahlrohr bildet die äußere Ummantelung, im Inneren befindet sich eine feuerfeste Ausmauerung, um den Stahl vor den hohen Temperaturen zu schützen. Der äußere Durchmesser des Stahlmantels beträgt 1.760 mm bei einer Wandstärke von 8 mm und ist aus warmfesten Druckbehälterstahl (P265GH mit der Werkstoffnummer 1.0425) gefertigt. Im Inneren beträgt der Durchmesser,
wie in den grundlegenden Kenngrößen des Basic Engineerings bereits festgelegt wurde, 1.100 mm. Das Brennkammervolumen ergibt somit aufgrund der inneren Höhe von 2.460 mm  $\sim$  2,3 m<sup>3</sup>.

Der Aufbau ist modulartig und besteht aus drei übereinander positionierten Schüssen, die durch Flanschverbindungen miteinander verschraubt sind. Der oberste Schuss ist durch eine kreisrunde Abdeckplatte oben verschlossen. Dieser Deckel besitzt zentriert eine kreisrunde Öffnung, und darüber ist der Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon am Deckel aufsitzend montiert. Ein kleiner Rohrstutzen mit Flansch am Deckel dient zur Befestigung des Stützbrenners der Anlage. Die am Deckel befestigten Hauptbrenner und Stützbrenner ragen beide durch das Feuerfest hindurch hinein ins Innere der Brennkammer. Der unterste Schuss ist, analog zum obersten diesmal aber nach unten hin, durch eine Bodenplatte mit zentrierter kreisrunder Öffnung verschlossen. Eine zweite kreisrunde aber kleinere Bodenplatte ist unterhalb und zentriert auf die große Bodenplatte aufgeschraubt. Diese zweite Bodenplatte trägt den Abstichstein der feuerfesten Ausmauerung und hat ihrerseits auch eine zentrierte aber kleinere kreisrunde Öffnung. Durch diese Öffnung und durch die Bohrung des Abstichsteins kann die flüssige Schlacke aus der Brennkammer ausgetragen werden. Am untersten Schuss ist zudem ein Rohrstutzen mit einem Durchmesser von 1.160 mm, radial und in einem 45° Winkel nach oben gerichtet, angeschweißt. Dieses Verbindungsrohr ist mittels Flansch mit einem 45° Knie verschraubt, an dem wiederum das Steigrohr anschließt. Verbindungsrohr und 45° Knie verbinden somit die Brennkammer mit dem nachfolgenden Steigrohr. Im Inneren dieses Verbindungsrohres, des 45° Knies und des Steigrohres verläuft der Abgasstrom von der Brennkammer aufwärts gerichtet zum Konverter. Das 45° Knie und modulweise das Steigrohr sind im kalten Zustand gut demontierbar, wodurch die Brennkammer zugänglich ist.

Am 45° Knie ist an der Brennkammer abgewandten Seite ein kleiner Rohrstutzen mit Doppelmantelkühlung und Flansch angeschweißt. Durch diese Öffnung, welche durch die feuerfeste Ausmauerung hindurch ins Innere des Ofens reicht, ist mittels Schauglas ein Blick auf den Schlackensee am Boden der Brennkammer möglich. Die Temperatur des Schlackensees kann durch ein am Rohrstutzen befestigtes Pyrometer kontaktlos gemessen werden. Der in der Brennkammer sich bildende Abgasstrom durchläuft im unteren Bereich eine 180° Richtungsumkehr durch das Knie hindurch hinein in das Steigrohr. Aus diesem Grund ist keine freie Sicht auf den Schlackensee während des Schmelzbetriebes und deshalb auch keine kontaktlose Temperaturmessung in dieser Zeit möglich.

Brennkammer und Steigrohr sind vertikal und parallel in relativ geringem Abstand zueinander angeordnet. Dadurch ist in diesem Bereich die Wärmeabgabe des Stahlbaus an die Umgebung erschwert, und es kann lokal zur Überhitzung des Stahlbaus der Brennkammer kommen. Im Übergangsbereich zum Steigrohr ist deshalb am Stahlbau des untersten Schusses der Brennkammer eine Doppelmantelkühlung (Wurzelkühlung) angebracht. Der obere und untere Schuss der Brennkammer wird durch einen Mittelteil verbunden. Die Verschraubung erfolgt wieder durch Flanschverbindungen. Durch diesen Modulaufbau ist eine sehr hohe Flexibilität gegeben, sodass z. B. durch den Austausch des mittleren Schusses die Brennkammerhöhe und damit das Volumen und die Verweildauer in der Brennkammer bei Bedarf vergrößert oder verkleinert werden können. Die Art der Modulbauweise wurde bei allen Anlagenteilen des Stahlbaus der Flash-Reaktor Pilotanlage mit feuerfester Ausmauerung angewandt. Service- und Reparaturarbeiten an Stahlbau und Feuerfest bis hin zur Neuzustellung einer feuerfesten Ausmauerung eines Moduls sind so gut möglich.

Die feuerfeste Ausmauerung der Brennkammer sowie des angeschraubten 45° Knies der Abgasschiene besteht aus drei Lagen. Die beiden äußeren Lagen sind geformte, leicht bearbeitbare Feuerleichtsteine aus Aluminiumsilikatstein zur Isolation mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit. Die Anwendungsgrenztemperaturen liegen bei 1.760°C bzw. die der äußersten Schicht bei 1.350°C. Die innerste Schicht besteht aus einem ungeformten Erzeugnis (Stampfmasse) auf Korund Rohstoffbasis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis) mit Anwendungsgrenztemperatur liegt bei ~ 1.800°C. Stationäre Chromzusatz. Die Wärmedurchgangsrechnungen für die feuerfeste Ausmauerung der Brennkammer und des Steigrohres sind in Abbildung 47 ersichtlich.



Abbildung 47: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen der Brennkammer und des Steigrohrs [32]

### 6.5.2 Steigrohr

Das Steigrohr ist, wie auch die Brennkammer der Flash-Reaktor Pilotanlage, ein senkrecht stehender Zylinder. Der Stahlmantel hat einen äußeren Durchmesser von 1.000 mm und verjüngt sich im oberen Bereich auf den Durchmesser des Konverters von 695 mm. Im Inneren befindet sich, wie auch in der Brennkammer, eine feuerfeste Ausmauerung, sodass der Innendurchmesser 500 mm beträgt und sich oben auf den Innendurchmesser des

Konverters von 315 mm verjüngt. Die Wandstärke des Steigrohrstahlmantels aus warmfesten Druckbehälterstahl (P265GH mit der Werkstoffnummer 1.0425) beträgt 8 mm.

Der Aufbau ist wie bei Brennkammer bzw. Reaktorraum modulartig und besteht aus zwei übereinander positionierten Schüssen, welche durch Flanschverbindungen miteinander verschraubt sind. Der untere Schuss ist mit dem 45° Knie verbunden, das wie bereits beschrieben wurde an der Brennkammer anschließt. Am oberen Schuss schließt das vordere 90° Knie des Konverters an.

Das Steigrohr der Flash-Reaktor Pilotanlage erfüllt einige wichtige Funktionen. Die einschränkenden Räumlichkeiten im Technikum machen es erforderlich, dass der nachfolgende Konverter horizontal in der oberen Etage untergebracht werden muss, um schlussendlich in der anschließenden Quenche die erforderliche vertikale Länge zur Abkühlung des Abgases zu bekommen. Die Quenche reicht dabei von der oberen Etage hinab bis in die Kelleretage. Die Richtungsumkehr des Abgases der Brennkammer bei Übergang in das Steigrohr bewirkt eine Fliehkraft auf die aufgeschmolzenen und nicht aufgeschmolzenen Teilchen, sodass sie in den Schlackensee am Boden der Brennkammer geschleudert werden. Ein allzu großer Fehlaustrag (Carry-over) über das Abgas lässt sich dadurch vermeiden. Der nach oben gerichtete Abgasstrom im Steigrohr ist zusätzlich noch einer Schwerkraftsedimentation unterworfen. Der Innendurchmesser des Steigrohrs ist dazu mit 500 mm ausreichend groß dimensioniert, sodass es zu einer Reduzierung der aufwärts gerichteten Strömungsgeschwindigkeit des Abgases kommt und dadurch dennoch mitgerissene Teilchen wieder zurück in den Schlackensee der Brennkammer fallen. Die zwangsläufig entstehenden Wärmeverluste über die Länge des Steigrohrs senken und sichern zudem die Eintrittstemperatur im nachfolgenden Konverter.

Die feuerfeste Ausmauerung des Steigrohrs ist ebenso dreilagig ausgeführt wie jene der Brennkammer und ist der Abbildung 47 zu entnehmen. Die innerste Schicht besteht, wie auch bei der Brennkammer, aus einem ungeformten Erzeugnis (Stampfmasse) auf Korund Rohstoffbasis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis) mit Chromzusatz. Die mittlere Lage zur Isolation ist aus geformten Feuerleichtsteinen aus Aluminiumsilikatstein hergestellt. Die äußerste Schicht hingegen ist eine dünne, stark isolierende Aluminiumsilikatwolle.

### 6.5.3 Konverter

Das aus der Brennkammer strömende Abgas besitzt aufgrund der dortigen reduzierenden Atmosphäre brennbare Bestandteile wie H<sub>2</sub>, CO, aber auch elementares Zink. Im Konverter müssen nun diese Bestandteile nachverbrannt und das elementare Zink zu Zinkoxid oxidiert werden, indem O<sub>2</sub> eingebracht wird. Die parallele Eindüsung von H<sub>2</sub>O bewirkt eine Abkühlung des Abgasstromes. Eine feiner dosierte Abkühlung, vor allem während des Anfahr- und Abfahrbetriebes der Anlage, ist durch die alternative Eindüsung von Luft über die O<sub>2</sub> Leitung möglich. O<sub>2</sub> oder Luft und H<sub>2</sub>O werden über eine sogenannte Zweistoffdüse im vorderen Bereich des Konverters eingebracht.

Der horizontal positionierte Konverter ist, wie auch die Anlagenteile zuvor, modulartig aufgebaut. Das vordere 90° Knie schließt an das Steigrohr an und ermöglicht so die Umlenkung aus der Vertikalen in die Horizontale im Konverter. Der Mittelteil des Konverters besteht aus zwei Schüssen, wobei der erste einen äußeren Durchmesser von 695 mm und der nachfolgende von 615 mm besitzen. Der Innendurchmesser des Konverters hat durchgehend 315 mm und erweitert sich erst im hinteren 90° Knie auf den großen Innendurchmesser von 600 mm der anschließenden Quenche. Die Wandstärke des Mantels des Konverters aus warmfesten Druckbehälterstahl (P265GH mit der Werkstoffnummer 1.0425) beträgt durchgehend 8 mm.

Das vordere und hintere 90° Knie haben beide einen horizontal angeschweißten Rohrstutzen mit Flansch als Anschlussmöglichkeit. Am vorderen Knie wird so die Lanze mit Zweistoffdüse für das Einbringen von O<sub>2</sub> oder Luft und H<sub>2</sub>O aufgeschraubt. Der Rohrstutzen ist mit einem Doppelmantel ausgestattet, um bei Bedarf wassergekühlt zu werden. Am hinteren Knie dient der angeschweißte Rohrstutzen, der im Normalfall mit einem Deckel verschlossen ist, als Serviceluke (Handloch) für Reinigungs- und Servicearbeiten im Inneren des Konverters. Die Oxidation des Zinkes zu Zinkoxid führt zu erhöhten Staubfrachten und damit zur Gefahr von Anlagerungen im Inneren des horizontalen Konverters. Der klein gewählte Innendurchmesser von 315 mm wirkt durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten diesen Anlagerungen vorsorgend entgegen. Mit der Serviceluke wurde zusätzlich eine Zugangsmöglichkeit zur Entfernung von möglicherweise dennoch sich bildenden Anlagerungen geschaffen.

Die erste Hälfte des Konverters besteht noch aus einer zweilagigen, feuerfesten Ausmauerung. Die innere Schicht ist eine ungeformte Stampfmasse auf Andalusit Rohstoffbasis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>). Tendenziell nimmt die Abgastemperatur entlang der Abgasschiene ab, jedoch kommt es aufgrund der Nachverbrennung im vorderen Bereich des Konverters zu erneut höheren Temperaturen. Folglich muss auch die innere Stampfmasse eine höhere Anwendungsgrenztemperatur von bis zu 1.650°C haben. Die äußere Schicht der feuerfesten Ausmauerung im vorderen Teil des Konverters ist wiederum ein geformter, leicht bearbeitbarer Feuerleichtstein aus Aluminiumsilikatstein mit einer Anwendungsgrenztemperatur von 1.350°C. Das Feuerfest der zweiten Hälfte des Konverters ist ein einlagiges, ungeformtes Erzeugnis auf Schamotte Rohstoffbasis (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>). Die Anwendungsgrenztemperatur liegt etwas niedriger bei 1.350°C. Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen für die feuerfeste Ausmauerung des Konverters sind der Abbildung 48 zu entnehmen.



Abbildung 48: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen des Konverters [32]

### 6.5.4 Quenche

Das heiße Abgas wird durch Eindüsen von  $H_2O$  im Konverter auf ca. 800°C abgekühlt. Die Funktion der Quenche ist eine weitere Abkühlung auf ca. 180°C. Dazu wird  $H_2O$  am Beginn der Quenche durch insgesamt sechs Zweistoffdüsen eingebracht. Für diesen Vorgang benötigt der Abgasstrom eine ausreichende Länge und Verweildauer, weshalb die Quenche von der oberen Etage bis hinab in die Kelleretage reicht.

Die vertikal ausgerichtete Quenche kann grundsätzlich in zwei Hälften eingeteilt werden. Der Aufbau ist ebenso modulartia. bestehend aus Schüssen. verschraubt über Flanschverbindungen. Die Wandstärke des warmfesten Druckbehälterstahls (P265GH, mit der Werkstoffnummer 1.0425) der Quenche beträgt 5 mm. Der Außendurchmesser der ersten, oberen Hälfte beträgt 900 mm, der der unteren 800 mm. Der große Innendurchmesser hat durchgehend 600 mm, um eine möglichst lange Verweilzeit und damit Abkühlzeit für das Abgas in der Quenche zu ermöglichen. Am obersten Schuss der Quenche sind sechs Rohrstutzen mit Flanschen, am Umfang gleichverteilt jeweils in einem Winkel von 60° zueinander, angeschweißt. Darauf sind die 6 Stück Zweistoffdüsen, zur Einbringung von H<sub>2</sub>O und Zerstäuberluft in die Quenche, montiert.

Die feuerfeste Ausmauerung der ersten Hälfte der Quenche ist eine ungeformte Stampfmasse auf Basis einer mullitreichen Schamotte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>) mit einer Anwendungsgrenztemperatur von bis zu 1.500°C. Das Feuerfest der zweiten Hälfte der Quenche ist eine Leichtschamotte mit bis zu 1.100°C. Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen der Quenche sind in der Abbildung 49 dargestellt.



Abbildung 49: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen der Quenche [32]

Am Ende der Quenche ist ein Abschlusstopf befestigt, der einen Flanschanschluss für das weiterführende Abgasrohr besitzt und in Abbildung 42 zu sehen ist. Das vertikal nach unten strömende Abgas in der Quenche wird dort um 90° in die Horizontale umgelenkt. Entlang der äußeren Linie der Abgasströmung im Bereich der 90° Umlenkung kann sich Staub aus dem Abgas im Abschlusstopf ablagern. Diese Ablagerung schützt den Stahlbau vor der Staubbeladung des Abgases. Die Abgasführung in Form eines schlichten 90° Rohrbogens würde hier zu starker Belastung und Abnutzung der Rohrleitung führen. Die Abgasleitung ist ab dem Abschlusstopf der Quenche nicht mehr mit feuerfester Ausmauerung versehen, da das Abgas beim Verlassen der Quenche bereits auf eine Temperatur von ca. 180°C abgekühlt ist.

### 6.5.5 Statik, Wärmedehnung und Materialqualität

Der gesamte Stahlbau und damit auch die im Inneren des Stahlbaus befindliche feuerfeste Ausmauerung der Flash-Reaktor Pilotanlage werden über fixe Auflagerpunkte getragen. Die tragende Stahlkonstruktion ist in Abbildung 50 in roter Farbe dargestellt.

Die Brennkammer ruht, über vier angeschweißte Winkelfüße am Stahlbau des untersten Schusses, auf der Decke des Erdgeschoßes. Die Füße sitzen auf einem Auflagerkranz aus massiven Stahlträgern, die um die Brennkammer herum auf der Decke des Erdgeschoßes aufliegen. Das 45° Knie mit dem darüber befestigten Steigrohr ruht ebenso auf Stahlträgern, die auf der Decke des Erdgeschoßes aufliegen und auch Teil des Auflagerkranzes sind. Der Konverter hingegen wird getragen von einem Auflagerbock, aufsitzend auf der Stahlbühne des Technikums im oberen Stockwerk. Die Quenche ist über den obersten Schuss fixiert, indem dieser über Auflagerwinkel in der Stahlbühne des Technikums eingehängt ist.



Abbildung 50: Tragende Stahlkonstruktion und Wärmedehnungsfugen [32]

Die hohen Temperaturen, am Stahlbau von bis zu 250°C und am Feuerfestmaterial im Inneren von bis zu 1.900°C, verursachen Längendehnungen in vertikaler und horizontaler Richtung. Die Brennkammer kann sich dazu in vertikaler Richtung nach oben hin ausdehnen. Unterschiedliche Wärmeausdehnungen von Stahlbau und Feuerfest werden dabei durch eine Matte aus Hochtemperaturwolle unterhalb des Deckels der Brennkammer ausgeglichen. Die Quenche kann sich in vertikaler Richtung nach unten hin ausdehnen. Die vertikale Längendehnung des Steigrohrs und die horizontale Längendehnung des Konverters hingegen werden durch Wärmedehnungsfugen kompensiert. Aus Gründen der Reserve und der baulichen Toleranz haben diese Kompensatoren jeweils ein Ausmaß von 40 mm. D. h. zwischen oberstem Schuss des Steigrohrs und vorderem 90° Knie des Konverters hat der Stahlbau und das Feuerfest einen Spalt von 40 mm zur Kompensation der vertikalen Längendehnung des Steigrohrs. Die horizontale Längendehnung des Konverters wird durch einen 40 mm Spalt zwischen hinterem Schuss und hinterem 90° Knie des Konverters kompensiert. Die Spalten dieser Kompensatoren werden durch zusammenpressbare Hochtemperaturwolle ausgefüllt und am Umfang des Stahlbaus durch Manschetten umschlossen. An den Flanschverbindungen des Stahlbaus sind ebenso dünne Matten aus Hochtemperaturwolle zwischen den zusammenstoßenden Feuerfestmaterialien beigelegt, um unterschiedliche Wärmedehnungen zwischen Stahlbau und Feuerfest auszugleichen.

Das Feuerfest in der Brennkammer hat zum einen die Aufgabe widerstandsfähig gegenüber der sich bildenden aggressiven Schlacke zu sein und damit eine hohe chemische Beständigkeit zu haben. Zum anderen muss sie den hohen Temperaturanforderungen im Inneren der Brennkammer durch einen ausreichend hohen Schmelzpunkt entsprechen und auch ausreichend isolierend wirken, um den Stahlmantel vor zu hohen Temperaturen zu schützen. Ein Aufbau aus mehreren Lagen Feuerfest, wobei jede Lage unterschiedliche Eigenschaften aufweist, kann diesen Anforderungen am besten entsprechen. Die feuerfeste Ausmauerung ist hinsichtlich Dicke und Material optimiert und auf die Anforderungen im jeweiligen Anlagenteil ausgelegt. Dies ermöglicht eine Kostenoptimierung des an sich sehr teuren Feuerfestmaterials.

Die Beständigkeit der feuerfesten Ausmauerung des Flash-Reaktors gegen Angriffe durch verschiedenste Schlacken bei hohen Temperaturen wurde durch die voestalpine Stahl Linz in einer Tiegeltestversuchsreihe überprüft. Dazu wurden Probetiegel aus Hochtonerde-Beton gefertigt und jeweils mit einem Sackloch von 40 mm Durchmesser und einer Tiefe von 35 mm versehen. Das Innere der Sacklöcher wurde mit dem Feuerfestmaterial Carathplast 1800-Cr des Flash-Reaktors in einer Stärke von 5 mm ausgekleidet. 20 g granuliertes Schlackenmaterial als Angriffsstoff wurde nun pro Versuch in das Sackloch gegeben, abgedeckt innerhalb von 150 Minuten auf die Prüftemperatur von 1.620°C aufgeheizt und anschließend 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlung der Proben im Ofen erfolgte die diagonale Durchtrennung der Probetiegel; die Schnittbilder sind in Abbildung 51 zu sehen.



Abbildung 51: Tiegeltestversuchsreihe mit feuerfester Ausmauerung des Flash-Reaktors [32]

Die Ergebnisse zeigen eine sehr unterschiedliche Beständigkeit des Feuerfestmaterials gegenüber den verschiedenen Angriffsstoffen. Das Angriffsmaterial "TOP Mix", eine Schlacke aus dem CONTOP-Verfahren und hinsichtlich der Zusammensetzung sehr ähnlich der Schlacke aus dem Flash-Reaktor Prozess, erweist sich als aggressiv gegenüber dem Feuerfestmaterial und diffundiert hindurch. Die Schäden halten sich dabei allerdings in Grenzen, sodass die gewählte feuerfeste Ausmauerung als durchaus geeignet erscheint. Ebenso aggressiv ist das Material "A5K (Baustahl)-Schlacke", eine LD-Schlacke, die z. T. das Feuerfestmaterial auflöst.

Die erste heiße Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage soll mit einem möglichst unproblematischen, gegenüber dem Feuerfest nicht aggressiven Einsatzmaterial erfolgen. Die an der Innenwand in der Brennkammer anhaftende Schlackenschicht schützt in Folge das Feuerfest bei späterem Einsatz von aggressiveren Schlacken. Die dafür ursprünglich vorgesehene Hochofenschlacke aus Linz (Poolrinnenschlacke) zeigt im Zuge der Tiegeltests, dass sie das Feuerfest unterwandert und das Feuerfest in weiterer Folge sogar aufzuschwimmen beginnt. Für die erste heiße Inbetriebnahme eignet sich diese Schlacke daher nicht, im Gegensatz zur ebenso getesteten, gemahlenen Böhler-Schlacke, die ebenso eine Hochofenschlacke ist und ursprünglich für die Inbetriebnahme der Böhler Flash-Reaktor Anlage gedacht war. Diese zeigt keine signifikanten Angriffe und erscheint demnach am besten geeignet, als erstes Einsatzmaterial für die heiße Inbetriebnahme der Anlage zu dienen.

### 6.5.6 Das Abstichsystem

Der Austrag der schmelzflüssigen Schlacke, die sich am Boden der Brennkammer sammelt, erfolgt über einen speziellen, in der feuerfesten Ausmauerung der Brennkammer eingebetteten Abstichstein. Das Abstichsystem ist in der Abbildung 52 ersichtlich.



Abbildung 52: Das Abstichsystem der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]

Die Schlacke fließt durch den Abstichkanal des Abstichsteins hindurch, in ein darunter stehendes, mit feuerfester Ausmauerung versehenes, wannenförmiges Auffanggefäß. Das trockene Abstichsystem arbeitet ohne Wasser zur Abkühlung der Schlacke und benötigt deshalb auch keine aufwendige Abwasserwirtschaft. Das Verschließen des Abstichkanals erfolgt mit Hochofenstichlochmasse, indem diese portionsweise hineingepresst wird. Die hohen Temperaturen trocknen die Stichlochmasse, wodurch sie aushärtet und das Stichloch verschließt. Für einen neuerlichen Abstichvorgang ist der Abstichkanal mechanisch von öffnen. Ein verlässliches Verschließen des Abstichkanals unten zu mit Hochofenstichlochmasse ist aber nur bei leerer Brennkammer möglich. Der Betrieb der Flash-Reaktor Pilotanlage und die Chargierung des Einsatzmaterials ist deshalb während des Abstichvorganges aufgrund des nun offenen Abstichkanals einzustellen. Die Aufrechterhaltung des konstanten Unterdruckes in der gesamten Anlage ist in dieser Phase ebenso nicht möglich. Die Anlage kann aus diesen Gründen nur diskontinuierlich betrieben werden.

Der Abstichstein hat eine Höhe von 195 mm. Der zentrierte Abstichkanal misst 55 mm im Durchmesser und hat eine Länge von 145 mm. Der Durchmesser des Abstichkanals wurde aufgrund von Erfahrungswerten durch den Betrieb der Bludenzer Versuchsanlage mit 55 mm gewählt. Der Abstichstein sitzt auf einer kreisrunden Stahlplatte, die über einen Flanschring mit der Bodenplatte der Brennkammer verschraubt ist. Die hohe Brennkammertemperatur im Inneren und die hohe Schlackentemperatur von bis zu 1.700°C verursachen Wärmedurchgänge und damit Temperaturen am Stahlbau von bis zu 445°C. Flanschring und tragende Stahlplatte für den Abstichstein sind deshalb aus dem Werkstoff 1.4841 (DIN Bezeichnung: X15 CrNiSi 25-20), einem hitzebeständigen Cr/Ni-Stahl mit Anwendungstemperaturen von bis zu 1.100°C, gefertigt. Ideen dahingehend den Abstichstein mit einer geringeren Höhe oder mit konischem Abstichkanal zu fertigen, um den bis dahin noch unbekannten Fließeigenschaften der Schlacke und einem möglichen Einfrieren entgegenzuwirken, wurden zugunsten der Sicherheit wieder verworfen. Diese Formen des Abstichsteins erhöhen aufgrund der hohen Temperatur die Gefahr eines Durchbruches. Ein mögliches Austrags- und Verschlusssystem in Form eines Schiebers war zu diesem Zeitpunkt aufgrund der unbekannten Fließeigenschaften der Schlacke nicht planbar und umzusetzen.

### 6.6 Brennertechnik

Die Brenner der Flash-Reaktor Pilotanlage sind ein Stützbrenner für ein kontrolliertes Aufheizen der Anlage bis ~ 1.000°C und der Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon zur gezielten Vermischung von Staub und Sauerstoff und der anschließenden Erschmelzung des Staubes in der Brennkammer. Die beiden Brenner sind jene der Versuchsanlage in Bludenz, jedoch erweitert und adaptiert für den Einsatz an der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT. Die Planung und Adaptierung der Brenner erfolgten auf Basis der gewonnenen Erfahrungen mit der Versuchsanlage in Bludenz und in Zusammenarbeit mit Fa. MAL GmbH und Fa. Linde GAS GmbH. Bilder der Brenner sind dem Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen. Die Anlage entspricht den Anforderungen gem. ÖNORM EN 746 Teil 1 bis Teil 3 für Industrielle Thermoprozessanlagen [80] [81] [82].

#### 6.6.1 Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon

Die Funktionsweise des Hauptbrenners bzw. des Dosier- und Mischzyklons ist in Kapitel 4.3 bereits eingehend beschrieben. Die konstruktive Darstellung ist der Abbildung 39, die Bestandteile des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons sind der Abbildung 53 zu entnehmen.



#### Bestandteile des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons

Abbildung 53: Bestandteile des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons

Der Hauptbrenner besteht aus:

- Dosier- und Mischzyklon,
- höhenverstellbare, zentrale Brennerlanze,
- Ringleitung mit drei tangentialen Eintragsdüsen für Sekundärsauerstoff,
- wassergekühltes Fall- bzw. Drallrohr und
- Dreibeingestell zur Befestigung am Deckel der Brennkammer.

Der Dosier- und Mischzyklon besteht, wie jeder Zyklon, aus einem zylindrischen und einem konischen Bauteil. Im oberen zylindrischen Teil erfolgt der Eintrag des einzusetzenden Materials bzw. Staubes über die Eintragsschnecke. Die Eintragsschnecke selber ist auf einem angeschweißten Rohrstutzen mit Flansch am Zyklon angeschraubt. Im unteren konischen Teil ist die Eindüsung des Sekundärsauerstoffes über die Ringleitung mit tangentialen Eintragsdüsen untergebracht, wodurch erst die homogene Vermischung des Staubes mit dem Sekundärsauerstoff und der anschließende, schraubenlinienförmige Austrag über das Fall- und Drallrohr ermöglicht wird. Am oberen zylindrischen Bauteil sind neben dem Anschlussstutzen für die Eintragsschnecke des Staubes noch Anschlüsse für Spülluft und Stickstoff zur Spülung der gesamten Anlage mit Frischluft und/oder Inertgas vorhanden. Die Vorspülung mit Luft ist vor einem Brenneranlauf erforderlich, damit sichergestellt ist, dass die gesamte Anlage frei von einem brennbaren Gemisch ist. Die ÖNORM EN 746 schreibt hierfür einen vollständigen Luftwechsel in der Brennkammer und in den Abgaswegen vor, sofern die Brennkammertemperatur unter 750°C liegt. Die Brennstoffkonzentration muss in allen Teilen der Brennkammer und der Abgaswege unterhalb von 25 % der unteren Zündgrenze des Brenngases liegen. Dazu sind fünf vollständige Luftwechsel in der Brennkammer und den Abgaswegen gem. ÖNORM EN 746 erforderlich bzw. ausreichend. Die Dauer des Spülvorganges beläuft sich aufgrund Berechnungen mit dem vorhandenen Spülluftgebläse auf mindestens 7 Minuten, weshalb aus Gründen der gesicherten Einhaltung 10 Minuten als Spülzeit festgelegt wurden. Der gesamte Ablauf des Zündvorganges der Flash-Reaktor Pilotanlage wird durch einen Zündautomaten bzw. Feuerungsautomaten gesteuert. Im Falle eines Wiederanlaufes des Brenners in Folge einer Störabschaltung muss ebenso eine Vorspülung erfolgen. Die Spülung mit Inertgas bzw. Stickstoff hingegen ist bei bestimmten Störfallsituationen erforderlich. Die detaillierte Beschreibung dieser Spülung mit Inertgas bzw. Stickstoff in Folge von Störfällen sowie die detaillierte Ablaufbeschreibung des Zündvorganges mittels Feuerungsautomaten sind im Detail der Diplomarbeit von Werner zu entnehmen. [81, S.16ff] [123]

Ein Drucksensor, ebenso angebracht im oberen, zylindrischen Teil des Dosier- und Mischzyklons, dient zur Druckregulierung der Anlage. Die Regelvorgabe ist ein konstanter Systemunterdruck im Dosier- und Mischzyklon von 5 mbar, der bereits in Kapitel 6.2 als grundsätzliche Rahmenbedingung festgelegt wurde. Die Einstellung des festgelegten Systemunterdruckes ist durch Variieren der Drehzahl des Abgasgebläses, installiert am Ende der Abgasschiene nach der Filtereinheit, möglich. Ein konstanter Systemunterdruck und damit Saugdruck im Dosier- und Mischzyklon ist von enormer Bedeutung, damit es zu keinem Rückstau im Zyklon kommt. Hohe Temperaturen könnten dort zur Zündung des Gemisches aus Staub und Sekundärsauerstoff führen.

Der große Anschlussstutzen mit Schauglas oben auf am zylindrischen Teil des Dosier- und Mischzyklons ermöglicht die Beobachtung des Staubeintrages in den Zyklon. Das Schauglas gewährt aber auch einen Blick auf die Mündung des Hauptbrenners und damit auf die Erschmelzung des Staubes. Zudem lässt sich das Schauglas öffnen, wodurch Reinigungsund Servicearbeiten im Inneren des Hauptbrenners möglich sind. Die Temperatur an der Materialoberfläche des Dosier- und Mischzyklons kann an der installierten Vorortanzeige abgelesen werden.

Der Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon sitzt über ein dreibeiniges Gestell am Deckel der Brennkammer auf. Die Standfüße sind am konischen Teil des Zyklons angeschweißt und am Deckel der Brennkammer jeweils durch einen keilförmigen Bolzen fixiert. Bei Bedarf kann diese Verbindung und damit der Hauptbrenner sehr rasch entfernt werden. Die Positionierung des am Deckel der Brennkammer aufsitzenden Hauptbrenners ist in Abbildung 54 ersichtlich.



Abbildung 54: Position des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons auf der Brennkammer [32]

Das wassergekühlte Fall- und Drallrohr mit der innenliegenden Brennerlanze reicht dabei in die feuerfeste Ausmauerung hinein und endet, nicht variierbar, 30 mm vor der Innenkante der Ausmauerung. Die Brennerlanze hingegen ist für die Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage so eingestellt, dass sie 170 mm vor der Innenkante des Feuerfestes endet. Die Brennerlanze ist über eine Spindelvorrichtung am zylindrischen Bauteil des Dosier- und Mischzyklons mit dem Zyklon vertikal verstellbar verbunden. Dadurch ist es möglich, die Höhenposition der Brennerlanze in Bezug zu Fall- und Drallrohr und der Brennkammer bei Bedarf sehr rasch und einfach zu variieren.

Die Rohrleitungen und Regelstrecken des Hauptbrenners sind für Erdgas auf maximal 60 Nm<sup>3</sup> und für Sauerstoff auf maximal 100 Nm<sup>3</sup> ausgelegt. Die Sauerstoffversorgung teilt sich dabei in maximal mögliche 70 Nm<sup>3</sup> Primärsauerstoff und maximal 30 Nm<sup>3</sup> Sekundärsauerstoff auf. Über die Brennerlanze der Flash-Reaktor Pilotanlage werden durch den zentralen Kanal Erdgas, durch den ummantelnden Ringkanal Primärsauerstoff der Mündung des Brenners zugeführt. An der Brennermündung vermischt sich das Erdgas mit dem Primärsauerstoff, und als Folge der hohen Temperaturen in der Brennkammer kommt es zur Zündung des Gemisches. Brennertypen mit getrennter Zufuhr von Brenngas und Sauerstoff bzw. Luft sowie anschließender Vermischung und Zündung an der Mündung des Brenners bezeichnet man als Mündungsmischbrenner. Der charakteristische Bauteil solcher Brenner ist ein Luftdüsenstein an der Mündung, an der eben die genannte Vermischung erfolgt. Der Luftdüsenstein ist bei Kaltluftbrennern aufgrund der erleichterten Möglichkeit zur Konstruktionsvarianz meist aus temperaturbeständigen Edelstählen gefertigt und wird oftmals auch als Mischerscheibe bezeichnet. Die Luftscheibe kann nun mit Bohrungen oder Schlitzen versehen sein, die je nach Ausführung zu unterschiedlichen Verdrallungen der Verbrennungsluft führen und somit für die Formgebung der Flamme maßgeblich sind. Der Hauptbrenner der Flash-Reaktor Pilotanlage besitzt an der Brennermündung eine Brennerdüse, die mit 13 Stück 3 mm Bohrungen für die Einbringung von Erdgas versehen ist. Der Primärsauerstoff wird an der Brennerdüse, die Erdgaseinbringung ummantelnd, durch eine ringförmige Öffnung mit einem Außendurchmesser von 47 mm und einem Ringspalt von 1 mm eingebracht. Die Brennerdüse ist in der Abbildung 55 ersichtlich.

| Berechnung Austrittsfläche Hauptbrenner |     |          |                        |  |
|---|-----|----------|------------------------|--|
|   |     | Brenngas | Sauerstoff             |  |
| D                                       | mm  | 3,00     | 47,00                  |  |
| d                                       | mm  | 0,00     | 45,00                  |  |
| Anzahl                                  |     | 13,00    | 1,00                   |  |
| A                                       | mm2 | 91,89    | 144,51                 |  |
| Α                                       | m2  | 9,19E-05 | 1, <mark>45E-04</mark> |  |



Abbildung 55: Abmaße der Hauptbrennerdüse [32]

Die Besonderheit des Hauptbrenners der Flash-Reaktor Pilotanlage im Vergleich zu einem herkömmlichen Mündungsmischbrenner ist, dass die Brennerlanze noch durch ein wassergekühltes Fall- und Drallrohr ummantelt ist. Durch eine kreisringförmige Öffnung, die sich durch die Brennerlanze und das Fall- und Drallrohr ergibt, erfolgt der Austrag des Gemisches aus Sekundärsauerstoff und dem Einsatzmaterial bzw. dem Staub aus dem Zyklon. Die Mischung aus Staub und Sekundärsauerstoff wird dabei an der Brennermündung schraubenlinienförmig der dort gebildeten Flamme zugeführt, und der Staub in die Brennkammer hinein erschmolzen. Der Drall des Gemisches aus Staub und Sekundärsauerstoff aus dem Zyklon, der sich während des Erschmelzens in die Brennkammer hinein fortsetzt, sorgt durch einen guten Vermischungseffekt für einen raschen Schmelzvorgang auf sehr kurzer Distanz in der Brennkammer. Die schraubenlinienförmige Bewegung und der ummantelnde Eintrag des Gemisches um die Flamme reduzieren den Kontakt des Feststoffes mit der feuerfesten Ausmauerung und damit allzu großen Verschleiß.

Das Fall- und Drallrohr, als Übergangseinheit zwischen Dosier- und Mischzyklon und der Brennkammer, ist einer der am stärksten beanspruchten Teile der Flash-Reaktor Pilotanlage. Hohe Temperaturunterschiede, starke Abrasion durch Staub und Korrosionsangriffe stellen höchste Anforderungen an das Konstruktionsmaterial. Als Werkstoff ist deshalb X6CrNiTi18-10, ein nichtrostender austenitischer Stahl mit Werkstoffnummer 1.4541 und sehr guter Beständigkeit gegenüber einer Vielzahl von aggressiven Medien, in Verwendung. Die Temperatureinsatzbereiche solcher Stähle liegen bei bis zu 550°C. Die hohen Temperaturen in der Brennkammer bedingen eine Wasserkühlung des Bauteils, die in Form eines Doppelmantelrohrs ausgeführt ist. Der Kühlwasservorlauf wird oben dem Doppelmantel des Fall- und Drallrohrs zugeführt, strömt dann im inneren Ringspalt nach unten und anschließend im äußeren Ringspalt wieder nach oben, bevor er das Fall- und Drallrohr als Kühlwasserrücklauf wieder verlässt. Die Wasserrücklauftemperatur ist, um Dampfbildung im Kühlwasserkreislauf zu verhindern, mit maximal 60°C festgelegt. Der benötigte Kühlwasserbedarf liegt bei 1.100 kg/h. Detaillierte Berechnungen zu Kühlsystem und Kühlwasserbedarf sind den Diplomarbeiten von Schönberg und Werner zu entnehmen [114] [123]. Das Fall- und Drallrohr langt durch eine kreisrunde Öffnung im Deckel der Brennkammer durch die feuerfeste Ausmauerung in die Brennkammer hinein. Der sich bildende Spalt zwischen Feuerfest und dem Fall- und Drallrohr wird durch ringförmig zugeschnittene Hochtemperaturwolle abgedichtet, die auf das Rohr aufgesteckt wird und zwischen dem über das Rohr hinausstehenden Flansch und dem Feuerfest der Brennkammer eingeklemmt ist. Die Konstruktionszeichnung des Fall- und Drallrohres des Hauptbrenners ist dem Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

Die Verwendung des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons der Bludenzer Versuchsanlage an der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT war nur durch umfangreiche Adaptierungsmaßnahmen, welche bereits in der vorangehenden Beschreibung berücksichtigt sind, möglich. Die Brennerbauteile Staubeintragseinheit mit Eintragsschnecke, Anschluss für Spülluft, Anschluss für Stickstoff, Druckmessstelle, das gesamte Fall- und Drallrohr und die Befestigung des Brenners am Deckel der Brennkammer mussten adaptiert bzw. neu hinzugefügt werden.

### 6.6.2 Stützbrenner

Der Stützbrenner dient dem Anfahren der Anlage im kalten Zustand und dem kontrollierten Aufheizen der Anlage bis ~ 1.000°C. Der Brenner ist direkt neben dem Hauptbrenner auf einem am Deckel der Brennkammer angeschweißten Stutzen mit Flansch fixiert und ragt durch eine Kernbohrung im Feuerfestmaterial in die Brennkammer hinein. Bei Brennkammertemperaturen von mehr als ~ 1.000°C erfolgt durch Zufuhr von Brenngas und Sauerstoff die Zündung des Hauptbrenners und der Stützbrenner wird entfernt. Die dadurch entstehende Öffnung in die Brennkammer hinein wird durch einen speziellen Stöpsel aus Feuerfestmaterial verschlossen. Der Stützbrenner ist ebenso wie der Hauptbrenner ein Mündungsmischbrenner, bei dem sich Erdgas und Sauerstoff erst an der Brennermündung vermischen und anschließend das Gemisch zündet. Die Erdgaszufuhr zur Brennermündung erfolgt über den zentralen Kanal mit einem Durchmesser von 17 mm bzw. über 12 Stück 2,8 mm Bohrungen. Sauerstoff strömt über den ummantelnden Ringkanal mit einem äußeren Durchmesser von 30 mm zur Mündung. Die Stützbrennerdüse ist in Abbildung 56 ersichtlich.

| Berechnung Austrittsfläche Stützbrenner |     |          |                        |  |
|---|-----|----------|------------------------|--|
|   |     | Brenngas | Sauerstoff             |  |
| D1                                      | mm  | 17,00    | 41,00                  |  |
| d1                                      | mm  | 0,00     | 30,00                  |  |
| Anzahl1                                 |     | 1,00     | 1,00                   |  |
| A1                                      | mm2 | 226,98   | 613,40                 |  |
| D2                                      | mm  | 2,80     |                        |  |
| d2                                      | mm  | 0,00     |                        |  |
| Anzahl2                                 |     | 12,00    |                        |  |
| A2                                      | mm2 | 73,89    | 0,00                   |  |
| А                                       | mm2 | 300,87   | 613,40                 |  |
| Α                                       | m2  | 3,01E-04 | 6, <mark>13E-04</mark> |  |



Abbildung 56: Abmaße der Stützbrennerdüse [32]

Die Anfahrphase der Anlage im kalten Zustand benötigt kleinere Volumenströme an Erdgas und Sauerstoff. Die Volumenströme müssen zudem fein justierbar sein, um die Vorgaben des Feuerfestherstellers hinsichtlich Temperatursteigerung bzw. Temperaturkurve im Feuerfest einhalten zu können. Die Regelstrecke und Rohrleitungen des Hauptbrenners sind dafür nicht geeignet, da sie für den Betrieb der Anlage während des Materialeinsatzes ausgelegt sind. Die Regelstrecken und Rohrleitungen des Stützbrenners hingegen sind für kleinere Volumenströme, bei Erdgas für maximal 40 Nm<sup>3</sup> und bei Sauerstoff für maximal 80 Nm<sup>3</sup>, ausgelegt. Die Regelstrecke des Stützbrenners hat noch einen zusätzlich im Bypass geführten Strang. Über diese Bypassregelstrecke können dem Stützbrenner nochmals kleinere und feiner regelbare Volumenströme von maximal 15 Nm<sup>3</sup> Erdgas und maximal 25 Nm<sup>3</sup> Sauerstoff zugeführt werden. Solch kleine Volumenströme sind in der ersten Phase des Anfahrens bzw. des Aufheizens der Anlage erforderlich.

Die Anfahrphase im kalten Zustand beginnt mit der Spülung der Brennkammer und der Abgaswege, damit die gesamte Anlage frei von einem brennbaren Gemisch ist. Die ÖNORM EN 746 schreibt dafür fünf vollständige Luftwechsel in der Brennkammer und den Abgaswegen vor, sofern die Brennkammertemperatur unter 750°C liegt. Infolge einer Störabschaltung bei einer Brennkammertemperatur von unter 750°C ist, vor erneuter Einbringung eines brennbaren Gemisches und Zündung, der Spülvorgang ebenfalls durchzuführen bzw. zu wiederholen. Der Zündvorgang selber erfolgt durch den Reserve Feuerungsautomaten. Gründen der Sicherheit und erhält Aus der Feuerungsautomat aus den oben genannten Vorschreibungen heraus bei Brennkammertemperaturen von unter 800°C, und nicht wie in ÖNORM EN 746 vorgeschrieben bei unter 750°C, keine Freigabe zur Zündung ohne vorhergehende Spülung von Brennkammer und Abgaswegen. Die vom Spülluftgebläse stammende Spülluft muss 10 Minuten lang über einen Anschluss am Hauptbrenner eingebracht werden. Der der Vorspülung folgende Zündvorgang startet, indem der Feuerungsautomat zunächst die Magnetventile der Bypassregelstrecke des Stützbrenners öffnet. Die Volumenströme für Erdgas und Sauerstoff werden bereits per Handregelung voreingestellt. An der Brennermündung bildet sich nun ein brennbares Gemisch aus Erdgas und Sauerstoff, welches durch einen Lichtbogen eines Elektrodenstabes zündet. Der Lichtbogen bildet sich durch Zuleiten einer Hochspannung aus dem Zündtransformator an den Elektrodenstab an der Brennermündung.

Das Aufheizen der Anlage nach dem Zündvorgang erfolgt im Handbetrieb, indem die zugeführte Menge an Erdgas und Sauerstoff je nach Bedarf eingestellt und erhöht wird. Zunächst erfolgt die Zufuhr und Regelung über die Bypassregelstrecke des Stützbrenners, um im unteren Volumenstromniveau gut justieren zu können. Danach wird auf die Hauptregelstrecke des Stützbrenners umgeschaltet, und erst bei einer Brennkammertemperatur von ~ 1.000°C erfolgt die Zündung des Hauptbrenners, und der Stützbrenner kann abgeschaltet werden. Hochtemperaturanlagen benötigen neben einer Einrichtung zur Störabschaltung im Falle eines Zündausfalls während dem Anlaufen auch Flammenüberwachungseinrichtung während der Aufheizphase bis 750°C eine Wandtemperatur. Diese Aufgabe übernimmt ebenso der Feuerungsautomat, der zu diesem Zweck bis 800°C aktiv ist. Eine am hinteren Ende des Stützbrenners positionierte UV-Sonde, die über den zentralen Kanal direkten Sichtkontakt auf die Flamme an der Brennermündung hat, detektiert die vorhandene Flamme. Kommt es zu einem Flammenausfall, injiziert der Feuerungsautomat aufgrund des entsprechenden Signals der UV-Sonde eine Störabschaltung. Der gesamte Ablauf des Zündvorganges mit vorhergehender Vorspülung mit Luft muss dann neu gestartet werden. Der Hauptbrenner benötigt keine Flammenüberwachungseinrichtung, da er erst ab einer Brennkammertemperatur von über 800°C freigeschaltet ist. Temperaturen darüber gewährleisten ohnehin eine selbstständige Zündung von brennbaren Gemischen. Die Ablaufbeschreibung des Anfahrens der Anlage, des Zündvorganges mittels Feuerungsautomaten, des Hochfahrens der Anlage und der Flammenüberwachung sind detailliert der Diplomarbeit von Werner zu entnehmen. [81, S.16ff] [123]

Die Verwendung des Stützbrenners der Bludenzer Versuchsanlage an der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT erforderte die Adaptierung der Anschlüsse für Erdgas und Sauerstoff sowie das Hinzufügen der UV-Sonde zur Flammenüberwachung.

## 6.7 Gasversorgung

Die Gasversorgung der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT umfasst die Versorgung der Anlage mit Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff sowie Druckluft und Spülluft. Rohrleitungsverläufe der Gasversorgung sind den Lage- und Aufstellungsplänen, die EMSR-Technik betreffend Gasversorgung dem Rohr- und Instrumentenfließschema (R&I-Schema) der Flash-Reaktor Pilotanlage in Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" zu

entnehmen. Bilder zur Gasversorgung sind in Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" ersichtlich. Die Planung und Errichtung des Gasversorgungssystems erfolgten in Zusammenarbeit mit Fa. Linde GAS GmbH und Fa. Scherübel's Söhne GmbH. Detailliertere Informationen zur EMSR-Technik sowie Rohrleitungsplanung betreffend Gasversorgung sind in der Diplomarbeit von Werner angeführt. [123, S.13ff]

### 6.7.1 Erdgas-, Sauerstoff- und Stickstoffversorgung

Das Gasversorgungssystem der Flash-Reaktor Pilotanlage mit Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff ist unterteilbar in:

- Gasversorgungssystem bis hin zur Gasregelstrecke,
- Gasregelstrecke für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff sowie
- Gaszuleitungen von der Gasregelstrecke hin zur Flash-Reaktor Pilotanlage.

Die Erdgasversorgung der Anlage erfolgt über das zentrale Versorgungsnetz der MUL. Eine DN50 Leitung unter 1 bar Betriebsüberdruck verläuft über den Keller an der Südwestseite in das Technikum und im Anschluss hinauf zur zentralen Gasregelstrecke der Anlage im Obergeschoß. Der Sauerstoff kommt von einer durch Fa. Linde GAS GmbH eigens dafür errichteten Sauerstoffversorgungsanlage. Der Sauerstofftank mit 6.000 l Nutzvolumen ist an der Südostseite des Gebäudes, in dem sich auch das TPT-Technikum befindet, aufgestellt. Die Zufahrt mit LKW zur Befüllung des Sauerstofftanks in der Zierfeldgasse ist bei Bedarf Zierfeldgasse jederzeit über die Kreuzung Jahnstraße und möglich. Die Sauerstoffversorgungsleitung zur Gasregelstrecke verläuft, im Außenbereich an der Südseite des Gebäudes vom Sauerstofftank ausgehend, zunächst westwärts Richtung TPT-Technikum. Im Anschluss führt sie nach oben, bevor sie im Obergeschoß in unmittelbarer Nähe zur Gasregelstrecke durch die Außenmauer ins Innere des Technikums geleitet wird. Die Ausführung der Verrohrung ist in DN25 CU28x1 unter einem Betriebsüberdruck von 12 bar. Direkt im Anschluss an den Sauerstofftank befindet sich der 3.100 I Stickstofftank, von dem ausgehend auch weitere Institute mit Stickstoff versorgt werden. Die Stickstoffversorgungsleitung, ausgeführt in DN25 CU28x1 unter einem Betriebsüberdruck von 5 bar, verläuft parallel zur Sauerstoffversorgungsleitung. Sauerstoff- und Stickstofftank wurden aufgrund des höheren Bedarfes an Sauerstoff nach der Inbetriebnahme der Flash-Pilotanlage ausgetauscht, sodass Reaktor der größere 6.000 I Tank zur Sauerstoffversorgung zur Verfügung steht.

Die Gasregelstrecke für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff befindet sich auf der Südseite im Obergeschoß des Technikums. Die Aufgaben der Gasregelstrecke sind, für das jeweilige Medium den benötigten Druck sowie die Durchflussmenge in den Zuleitungen zur Anlage bereitzustellen. Dazu sind in jedem Strang Druckregler, Regelventile und diverse Absperrventile installiert. Die ursprüngliche Gasregelstrecke der Bludenzer Versuchsanlage wurde dafür übernommen und umfassend adaptiert bzw. erweitert. Zu den bereits beschriebenen, drei eingehenden Versorgungsleitungen der Gasregelstrecke für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff kommen sieben abgehende Medienleitungen, die zur Flash-Reaktor Pilotanlage führen, hinzu:

- Hauptbrennererdgas (Rohrleitung in DN25 bei 1 bar Betriebsüberdruck)
- Stützbrennererdgas (Rohrleitung in DN25 bei 1 bar Betriebsüberdruck)
- Hauptbrennerprimärsauerstoff (Rohrleitung in DN25 bei 6 bar Betriebsüberdruck)
- Hauptbrennersekundärsauerstoff (Rohrleitung in DN15 bei 6 bar Betriebsüberdruck)
- Stützbrennersauerstoff (Rohrleitung in DN25 bei 6 bar Betriebsüberdruck)
- Konvertersauerstoff (Rohrleitung in DN20 bei 6 bar Betriebsüberdruck)
- Stickstoff (Rohrleitung in DN25 bei 5 bar Betriebsüberdruck)

In diesen Zuleitungen zur Anlage fließen bereits die benötigten, durch die Gasregelstrecke hinsichtlich Druck und Durchflussmenge geregelten, Ströme. Die Leitungen verlaufen entlang der südseitigen und ostseitigen Wand von der Gasregelstrecke zu Hauptbrenner oder Stützbrenner der Anlage. Die Sauerstoffleitung zur Nachverbrennung verläuft von dort aus noch weiter zum Konverter. An der ostseitigen Wand, in der Nähe des Hauptbrenners, ist für jede dieser Leitungen eine händisch bedienbare Absperreinrichtung inkl. Gas- und Flammenrücktrittssicherung installiert. Kurz nach diesen Absperrvorrichtungen ist das letzte Stück jeder Zuleitung zu Hauptbrenner oder Stützbrenner als flexible Schlauchleitung ausgeführt. Die Sauerstoffleitung zum Konverter ist ebenfalls das letzte Stück als flexible Schlauchleitung ausgeführt.

### 6.7.2 Druckluft- und Spülluftversorgung

Konverter, Quenche und Filter der Flash-Reaktor Pilotanlage benötigen Druckluft als Betriebsmittel. Instrumente der EMSR-Technik werden z. T. ebenso mit Druckluft angesteuert. Das Schema der Druckluftversorgung ist dem Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen. Die primäre Versorgung erfolgt durch einen Schraubenkompressor der Fa. KAESER KOMPRESSOREN GmbH, Model ASD 37 T, der im Kellergeschoß des TPT-Technikums nordwestseitig aufgestellt ist. Dieser liefert bei eingestellten 8 bar Betriebsüberdruck im Druckluftversorgungsnetz eine maximale Menge von 234 <sup>m3</sup>/<sub>h</sub>. Dem Kompressor, mit integriertem Kältetrockner zur Entwässerung der Druckluft, ist ein 900 I Behälter als Pufferspeicher nachgeschaltet. Ein Micro-Feinstfilter reinigt die Druckluft von feinen Feststoffpartikeln und Öl, bevor sie der Anlage zugeführt wird. Die Druckluft entspricht somit nach ISO 8573-1 hinsichtlich Feststoff und Staub der Klasse 1, hinsichtlich Feuchtigkeit der Klasse 4 und hinsichtlich Gesamtölgehalt der Klasse 1. Die Druckluftversorgung der Flash-Reaktor Pilotanlage wird noch ergänzt, indem auch aus der zentralen Druckluftversorgung der MUL maximal 95 <sup>m3</sup>/<sub>h</sub> und einem kleineren Kompressor im TPT-Technikum Druckluft zugeführt werden kann. Die Zuleitung der Druckluft an die

einzelnen Abnehmerstellen erfolgt über eine zentrale Regelstrecke im Kellergeschoß. Diese besteht aus Absperr- und Regelventilen in den einzelnen Strängen, die im Anschluss zu den Abnehmern führen.

Spülluft wird zur Vorspülung der Brennkammer und Abgaswege vor Zünden des Stützbrenners der Flash-Reaktor Pilotanlage benötigt. Der detaillierte Ablauf des Spülvorganges mit Luft ist bereits unter Kapitel 6.6 eingehend beschrieben. Die Bereitstellung der Spülluft erfolgt durch das Spülluftgebläse, ein Radialgebläse mit einer Förderleistung von 910 <sup>m3</sup>/<sub>h</sub>, welches in der Nähe des Filters im Obergeschoß installiert ist. Die Einbringung der Spülluft geschieht über einen Anschlussstutzen am Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon der Anlage. Die Spülluft strömt davor in einer DN100 Rohrleitung vom Gebläse zum Brenner.

### 6.8 Kühlwirtschaft

Die Abgabe von Wärme an der heißen Oberfläche bzw. am Stahlmantel der Flash-Reaktor Pilotanlage an die Umgebung findet überwiegend durch natürliche Konvektion und Wärmestrahlung in ausreichendem Maße statt. Lediglich an drei neuralgischen Punkten der Anlage ist ergänzend eine erzwungene Konvektion durch gezielte Zuführung von Kühlwasser erforderlich. Diese drei Kühlstellen, bildlich dargestellt in Abbildung 57 und hier mit der Angabe der errechneten, benötigten Kühlwassermengen angeführt (in Klammer), sind:

- Kühlertopf bzw. das wassergekühlte Fall- und Drallrohr des Hauptbrenners (Kühlwasserbedarf: 1.100 kg/h),
- Rohrstutzenkühlung des 45° Knies am Übergang zwischen Brennkammer und Steigrohr für Pyrometer und Schauglas (Kühlwasserbedarf: 144 kg/h) und
- Wurzelkühlung am Übergang zwischen Brennkammer und Steigrohr (Kühlwasserbedarf: 190 <sup>kg</sup>/<sub>h</sub>).

Die Planung und Errichtung des Kühlwassersystems erfolgten in Zusammenarbeit mit Fa. Scherübel's Söhne GmbH und Fa. MAL GmbH. Bilder der Kühlwirtschaft sind im Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" enthalten. Detaillierte, wärmetechnische Berechnungen betreffend Kühlwirtschaft sind der Diplomarbeit von Schönberg zu entnehmen. Die EMSR-Technik sowie Rohrleitungsplanung zur Kühlwirtschaft sind in der Diplomarbeit von Werner angeführt. [114, S.59ff] [123, S.24ff]

Die drei Kühlstellen sind allesamt in Form eines Doppelmantels ausgeführt, in dem Kühlwasser gezielt durchgeleitet wird, um Wärme abzuführen. Von besonderer Bedeutung ist der Kühlertopf des Hauptbrenners. Die hohen Temperaturen in der Brennkammer würden ohne das wassergekühlte Doppelmantelrohr des Fall- und Drallrohres zur Überhitzung des darüber liegenden Dosier- und Mischzyklons führen. Die Selbstentzündung des darin

befindlichen Gemisches aus Staub und Sekundärsauerstoff könnte die Folge sein. Der Rohrstutzen am 45° Knie zwischen Brennkammer und Steigrohr ermöglicht durch ein Schauglas und eine Kernbohrung in der feuerfesten Ausmauerung einen Blick auf den Schlackensee am Boden der Brennkammer. Ergänzend dazu kann die Temperatur des Schlackensees durch ein am Rohrstutzen befestigtes Pyrometer kontaktlos gemessen werden. Die Wasserkühlung des Doppelmantelrohres verhindert die Überhitzung des Schauglases bzw. des Pyrometers. Die parallele Anordnung von Brennkammer und Steigrohr bewirkt eine gegenseitige Wechselwirkung betreffend Wärmestrahlung. Die unmittelbar an die Umgebung abgegebene Wärme kann so nicht in ausreichendem Maße abgeführt werden. Die Wurzelkühlung, ausgeführt als Doppelmantel mit Leitblechen im Kühlwasserführung, verhindert eine Inneren zur gezielten in Folge zu hohe Stahlmanteltemperatur.



Abbildung 57: Kühlstellen der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]

Das Kühlwassersystem ist als geschlossener Kühlwasserkreislauf ausgeführt und besteht neben den drei Kühlstellen aus Kühlwasserpumpe, Kühlwasserregelstrecke mit Regel- und Absperrventilen, Wärmetauscher mit Rückkühler im separaten Kühlmittelkreislauf und den Rohrleitungen. Der Kühlwasservorlauf wird über die Kühlwasserpumpe und die Kühlwasserregelstrecke im Kellergeschoß den Kühlstellen mit einer Temperatur von 45°C zugeführt. Die Kühlwasserstränge sind jede für sich über die Kühlwasserregelstrecke hinsichtlich Menge regelbar. An den Kühlstellen kommt es zur Wärmeübertragung auf das Kühlwasser. Die Temperatur des so erwärmten Kühlwasserrücklaufes ist für die Auslegung und Regelung des Systems mit 55°C festgelegt, darf aber, um Dampfbildung im Kühlwasserkreislauf unbedingt zu vermeiden, 60°C nicht überschreiten. Der erwärmte Kühlwasserrücklauf durchläuft im Anschluss eine Abkühlung auf das Temperaturniveau des Kühlwasservorlaufes im Wärmetauscher. Der geschlossene Kühlwasserkreislauf ist mit dem Kühlmittelkreislauf (35 % iges geschlossenen Glykol/Wasser-Gemisch) über den Wärmetauscher, einen Plattenwärmetauscher, indirekt verbunden. Der Wärmetauscher ermöglicht so die Wärmeübertragung vom Kühlwasser auf das Kühlmittel und in weiterer Folge durch den Rückkühler im Kühlmittelkreislauf an die Umgebung. Der 52 kW Rückkühler ist südwestseitig im Außenbereich auf einer Terrasse im Obergeschoß direkt im Anschluss an das TPT-Technikum installiert.

Bei Überhitzung, Dampfbildung oder Stillstand des Kühlwasser- oder Kühlmittelkreislaufes können die Kühlstellen über die Betriebswasserzuleitung mit Frischwasser gespeist werden. Das erwärmte Kühlwasser fließt in diesem Fall über die Abwasserleitung des Technikums ohne Kreislaufführung ab. Die Überwachung und Signalsendung für solche Störfälle geschieht durch Temperatur-, Druck- und Strömungssensoren.

# 6.9 Nachverbrennung und Abgaskühlung

Die Nachverbrennung des Abgases aus der Brennkammer sowie eine erste Abgaskühlung finden durch das Eindüsen von Sauerstoff, Wasser und/oder Luft über eine Zweistoffdüse am Beginn des Konverters statt. Eine weitere Abgaskühlung erfolgt durch Eindüsen von Wasser und Luft über sechs Zweistoffdüsen am Beginn der Quenche, die dem Konverter nachgeschaltet ist. Die Positionierung der Düsenlanzen bzw. Zweistoffdüsen ist der Abbildung 42, die Konstruktionszeichnungen dem Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" sowie Bilder dem Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen. Eine dritte, im Ausmaß viel geringere Abgaskühlung geschieht durch Luftzufuhr von einer Air-Mix Einheit in die Abgasleitung zwischen Quenche und Filter. Die Planung und Errichtung des Systems der Nachverbrennung und Abgaskühlung erfolgten in Zusammenarbeit mit Fa. Lechler GmbH. Detaillierte, wärmetechnische Berechnungen betreffend Nachverbrennung und Abgaskühlung sind der Diplomarbeit von Schönberg zu entnehmen. Die EMSR-Technik sowie Rohrleitungsplanung diesbezüglich sind in der Diplomarbeit von Werner angeführt. [114, S.19ff] [123, S.17ff]

Die Nachverbrennung des Abgases aus der Brennkammer ist aufgrund der reduzierenden Prozessbedingungen (unterstöchiometrisch mit Lambda-Wert 0,8) während der Verschlackung der Stäube in der Brennkammer erforderlich. Der dazu am Beginn des Konverters über eine Zweistoffdüse eingebrachte Sauerstoff schafft dafür die erforderliche, oxidierende Atmosphäre (überstöchiometrisch mit Lambda-Wert 1,4) im Konverter und lässt so elementares, gasförmiges Zink im Abgas aus der Brennkammer zu festem Zinkoxid oxidieren. Die nachfolgende Abgasreinigung im Filter ermöglicht in weiterer Folge die Abscheidung des nun festen Zinkoxides, in Form eines ZnO-Konzentrates, aus dem Abgas. Weitere, brennbare Bestandteile im Abgas aus der Brennkammer, wie H<sub>2</sub> und CO, werden gleichfalls nachverbrannt. Die zeitgleiche Eindüsung von Wasser und/oder Luft über die Zweistoffdüse am Beginn des Konverters dient der Abgaskühlung. Der Normalbetrieb der Flash-Reaktor Pilotanlage sieht die Eindüsung von Wasser zur Abgaskühlung vor, wodurch die Abgastemperatur während der Nachverbrennung von ~1.500°C am Beginn des Konverters auf ~ 800°C am Ende des Konverters gesenkt wird. Das Erhitzen und der stattfindende Phasenübergang (Verdampfung) des eingebrachten Wassers entziehen dem heißen Abgas Energie, wodurch der Kühleffekt am Abgas entsteht. Die Möglichkeit, zusätzlich oder alternativ Luft einzubringen, kann während der Anfahr- oder Abfahrphase der Anlage genutzt werden. Dabei ist eine im Ausmaß geringere, feinstufiger regelbare Abgaskühlung erforderlich. Das im Normalbetrieb der Flash-Reaktor Pilotanlage mit ~ 800°C aus dem Konverter in die Quenche eintretende Abgas erfährt nun eine Abkühlung, auf ~ 180°C am Ende der Quenche.

Die Eindüsung der Medien für Nachverbrennung und Abgaskühlung sowohl in den Konverter als auch in die Quenche erfolgt über Lechler Zweistoff-Laval-Düsen. Das Funktionsprinzip dieser Düsen beruht auf der Erzeugung eines Zweiphasengemisches aus Zerstäuberluft und Flüssigkeit bzw. Wasser in der Mischkammer im Inneren der Düse. Die Form der Düse bewirkt im Anschluss eine Beschleunigung des Gemisches auf Überschallgeschwindigkeit und in Folge eine sehr feine Zerstäubung der Tropfen. Die so aus der Düse ausgestoßenen, feinen Tropfen haben für eine erwünschte chemische und/oder physikalische Reaktion in einer Anlage eine sehr große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen. Die schematische Darstellung der Düsenlanze sowie die der Zweistoffdüse sind der Abbildung 58 zu entnehmen.



Abbildung 58: Lechler Pneumatik-Düsenlanze und Zweistoff-Laval-Düse [32]

Die Düsenlanze des Konverters hat Anschlüsse für Flüssigkeit bzw. Wasser, Zerstäuberluft und Sperrluft. Sie besteht aus dem Werkstoff: "Inconel 625", einer hochwertigen, temperaturbeständigen Ni/Cr/Mo-Legierung mit Niob-Zusatz, um die Beständigkeit gegenüber den hohen Temperaturen der Nachverbrennung zu gewährleisten. Während der Anfahrphase der Flash-Reaktor Pilotanlage wird dem Flüssigkeitsanschluss Wasser und dem Zerstäuberluftanschluss Druckluft zugeleitet. Die Druckluft übernimmt dabei die Zerstäuberfunktion in der Düse, und aufgrund der rein oxidierenden Atmosphäre - im Zuge der Anfahrphase auch in der Brennkammer - dienen sowohl das Wasser als auch die Druckluft rein zur Kühlung des Abgases. Die Mengenregelung für Wasser und Druckluft erfolgt durch eine Regelstrecke im Kellergeschoß des TPT-Technikums. In der frühen Anfahr- oder späten Abfahrphase der Anlage, währenddessen ein sehr geringer Kühlbedarf des Abgases besteht, kann auch alleinig Druckluft über die Zweistoffdüse zur Kühlung in den Konverter eingebracht werden. Im Normalbetrieb der Anlage, in dem aufgrund der unterstöchiometrischen Reaktionen in der Brennkammer eine Nachverbrennung im Konverter erforderlich ist, wird der Flüssigkeitsanschluss der Zweistoffdüse mit Wasser und der Zerstäuberluftanschluss mit Sauerstoff beaufschlagt. Im Konverter laufen nun durch den eingebrachten Sauerstoff die Nachverbrennung des Abgases und folglich des eingebrachten Wassers die Abgaskühlung parallel ab. Die Mengenregelung der Sauerstoffzufuhr geschieht durch die Gasregelstrecke, südseitig im Obergeschoß des TPT-Technikums.

Die sechs, am Umfang des Stahlmantels gleichverteilten Düsenlanzen der Quenche haben jeweils Anschlüsse für Flüssigkeit und Zerstäuberluft, über die Wasser und Druckluft der Quenche zugeführt werden. Die Mengenregelung der beiden Medien übernimmt wiederum die Regelstrecke im Kellergeschoß des TPT-Technikums. Die Zufuhr von ausschließlich Druckluft über die Zweistoffdüsen ermöglicht eine feinstufiger regelbare Abgaskühlung und ist während der Anfahr- oder Abfahrphase der Anlage bei geringerem Kühlbedarf des Abgases in Anwendung.

Die Wasserversorgung der Abgaskühlung sowohl in Konverter als auch in der Quenche ist durch die Betriebswasserzuleitung des TPT-Technikums gegeben. Im Normalbetrieb wird das von der Zuleitung kommende Wasser, über einen Wasserspeicher, die Betriebswasserpumpe und die Regelstrecke im Kellergeschoß, geregelt den Zweistoffdüsen zugeführt. Im Störfall, wie z. B. einem Ausfall der Betriebswasserpumpe, erfolgt die Wasserzufuhr zur Abgaskühlung direkt von der Betriebswasserzuleitung des TPT-Technikums zu den Zweistoffdüsen. Die Wasserversorgung in Leoben geht von einem Hochspeicher aus, sodass durch den vorhandenen, statischen Druck in den Leitungen aufgrund des Höhenunterschiedes die Wasserzufuhr zur Abgaskühlung der Anlage auch bei Stromausfall gewährleistet ist.

Die nach Abgaskühlung in der Quenche gegebene Abgastemperatur von ~ 180°C ist für die nachfolgende Abgasreinigung im Filter noch grenzwertig hoch. Herkömmliche

Tuchfilteranlagen arbeiten bei Betriebstemperaturen von ~ 150°C, mit speziellen Tuchfiltern bis maximal 200°C. Die beschränkte Raumhöhe im TPT-Technikum und damit die beschränkte Baulänge der vertikal ausgerichteten Quenche ermöglicht, selbst bei sehr groß gewähltem Innendurchmesser der Quenche von 600 mm, im Normalbetrieb aber lediglich die Abkühlung des Abgases auf ~ 180°C. Die kurze Verweilzeit des Abgases in der Quenche lässt keine stärkere Abgaskühlung zu. Ein weiterer Prozessschritt durch die sogenannte Air-Mix Einheit zwischen Quenche und Filter ist deshalb erforderlich, um auf die notwendige Abgastemperatur von ~ 150°C im Filter zu kühlen. Das Air-Mix Gebläse im Kellergeschoß, ein Radialgebläse mit 2,5 kW Leistung, fördert dazu im Normalbetrieb ~ 250 <sup>Nm3</sup>/<sub>h</sub> Luft über eine DN65 Leitung in die Abgasleitung. Ein Regelventil in der Air-Mix Leitung schafft die Möglichkeit, die Menge der Luftzufuhr zu regeln. Die zusätzliche Abgaskühlung ist ein Effekt dieser Luftzufuhr, ein anderer ist die Senkung des Wasserdampfgehaltes im Abgas durch Verdünnung mit Luft. Die Einbringung von Kühlwasser führt grundsätzlich zu einer Wasserdampfanreicherung im Abgas. Ist der Sättigungszustand des Abgases mit Wasserdampf erreicht bzw. kommt es durch die sinkende Abgastemperatur zur Taupunktunterschreitung, ist Kondensatbildung und Wasseransammlung im Filter und der nachfolgenden Abgasleitung bis hin zum Kamin der Fall. In der Anfahr- und Abfahrphase der Flash-Reaktor Pilotanlage kann durch Lufteinbringung die Abgastemperatur zudem feiner geregelt werden, was ein weiterer positiver Nutzen der Air-Mix Einheit ist.

### 6.10 Abgassystem ab Quenche

Das Abgassystem der Flash-Reaktor Pilotanlage reicht vom Ausgang der Brennkammer bis zum Kaminende. Das hier beschriebene System beginnt am Ausgang der Quenche im Kellergeschoß und endet mit dem Austritt des gereinigten Abgases am Kaminturm. Es umfasst die Anlagenteile: Filter, Saugzuggebläse, Kamin, die verbindenden Abgasleitungen dazwischen sowie die Bypassleitung hin zum Kamin. Die zwischen Quenche und Filter positionierte Air-Mix Einheit ist bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Die Positionen der einzelnen Teile des Abgassystems im TPT-Technikum zeigen die Pläne in Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage", eine Bebilderung des Abgassystems befindet sich in Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage". Berechnungen und Bilanzierungen betreffend das Abgas sind ergänzend der Diplomarbeit von Schönberg, Beschreibungen der installierten EMSR-Technik und Rohrleitungen der Diplomarbeit von Werner, zu entnehmen. [114, S.20ff] [123, S.17ff]

Der Filter zur Abgasreinigung hat die Aufgabe den Staub bzw. das ZnO-Konzentrat, welches das feste Zinkoxid enthält, aus dem Abgas abzuscheiden. Es handelt sich um eine herkömmliche, gebrauchte Tuchfilteranlage der Marke Beth, eine Schenkung des Zementproduzenten Fa. Holcim AG aus Untervaz/Schweiz an den Lehrstuhl für TPT. Die Arbeitstemperatur des Filters beträgt aufgrund der vorangehenden Abgaskühlung ~ 150°C.

Im Inneren befinden sich in ein Lochblech (Schlauchboden) am Kopf des Filters eingehängte Filterschläuche. Diese hängenden Filterschläuche bestehen aus Stützkörben aus Stahldraht, die mit Gewebeschläuchen der Fa. Gutsche überzogen sind. Die Gewebeschläuche "Gutsche porotex PPS +Antafin" sind ein Polyphenylensulfid Nadelfilz auf Polyphenylensulfid Stützgewebe, gesengt mit Spezialausrüstung Antafin. In der Filtrierphase strömt das Abgas entsprechend der durch das Saugzuggebläse vorgegebenen Strömungsrichtung von außen nach innen durch das Gewebe der Filterschläuche. Der staubförmige Anteil des Abgases bleibt so an der Außenseite des Gewebes hängen, was zur Abtrennung des Staubes aus dem folglich gereinigten Abgas führt, wie auch die Abbildung 59 zeigt.



Abbildung 59: Tuchfilteranlage während Filtrierphase und Abreinigungsphase [32]

Die vorhandene Tuchfilteranlage 415 FT 4 der Fa. Beth vom Typ 72.2.10 ermöglicht die Installation von insgesamt 72 Stück Filterschläuchen (6 Filterschlauchreihen mit jeweils 12 Filterschläuchen), mit je 2.400 mm Länge und je 160 mm im Durchmesser. Die richtige Anzahl an benötigten Filterschläuchen ergibt sich aus der erwünschten Filterflächenbelastung, die bei ca. einem Betriebskubikmeter Abgas pro Quadratmeter Filterfläche liegen sollte. Demnach sind für den Betrieb der Flash-Reaktor Pilotanlage mindestens 20 Filterschläuche notwendig, die restlichen Öffnungen bzw. Vorrichtungen zur Montage von Filterschläuchen am Schlauchboden sind zu verschließen. Die Bauform des Filters führt zur logischen Entscheidung, in der Praxis von den insgesamt 6 möglichen Filterschlauchreihen 3 zu verschließen und die übrigen 3 mit Filterschläuchen zu bestücken, sodass 36 Filterschläuche zur Abreinigung des Abgases zur Verfügung stehen.

Die Abreinigung der Filterschläuche vom hängengebliebenen Staub an der Außenseite geschieht in der sogenannten Abreinigungsphase. Der Filter wird dafür über die Druckluftanlage im Kellergeschoß mit Druckluft versorgt, die im Druckluftbehälter am Kopf

des Filters zwischengespeichert wird. Die Regelung der Druckluftzufuhr zu den Filterschläuchen und damit die Abreinigung der Filterschläuche übernimmt ein elektronisches Steuergerät. In regelmäßigen Abständen werden die Filterschlauchreihen nacheinander in entgegengesetzter Strömungsrichtung des Abgases über Düsenrohre mit Druckluft gespült. Der Druckluftstrahl reißt dabei aufgrund der Injektorwirkung Reingas mit, und das Gemisch aus beiden durchströmt die Filterschläuche so von innen nach außen, dass der an der Außenseite anhaftende Staub abfällt. Dieser sammelt sich in weiterer Folge im Staubsammeltrichter des Filterhauses, wo am unteren Ende die Entnahme des ZnO-Konzentrates über ein Schiebersystem erfolgt.

Die für den Abgasstrom der Flash-Reaktor Pilotanlage hinsichtlich Dimension zu große Tuchfilteranlage führt zu einer starken Abgaskühlung im Inneren, sodass die Tautemperatur des Abgases möglicherweise an neuralgischen Stellen unterschritten wird. Das Filterhaus ist aus diesem Grund, um zu geringe Wandtemperaturen und dadurch ein Kondensieren an der Innenwand des Filters zu verhindern, mit einer Isolierung aus Mineralwolle-Lamellen an der Außenwand ausgestattet.

Das Saugzuggebläse, ein Radialgebläse mit 6,7 kW Leistung der Fa. Beth vom Typ 031/280-4-K, war ebenso Teil der Schenkung der Fa. Holcim AG aus Untervaz/Schweiz an den Lehrstuhl für TPT. Es ist im Anschluss an den Filter auf der Reingasseite installiert und sorgt für einen geringen, konstanten Unterdruck im System von 5 mbar bis zurück in den Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon. Die Einstellung des gewünschten Druckes erfolgt durch Variieren der Drehzahl des Saugzuggebläses über einen SIEMENS MICROMASTER 430 Frequenzumformer. Den zur Regelung benötigten Istwert des Druckes erfasst ein Drucksensor im Dosier- und Mischzyklon. Im Anschluss an das Saugzuggebläse wird das gereinigte Abgas über ein Kaminsystem abgeleitet. Dazu befinden sich Anschlussstellen des Kamins im Erd- und Kellergeschoß des TPT-Technikums. Der gemauerte Kaminschacht verläuft zunächst unterhalb des Kellergeschoßes und mündet in den bestehenden Kamin außerhalb des Technikums, an der Nordseite. Dieser ebenso gemauerte Kaminturm hat einen inneren, quadratischen Querschnitt von 540x540 mm und eine Höhe von 28 m.

Die verbindenden Abgasleitungen zwischen Quenche und Filter, Filter und Saugzuggebläse sowie Saugzuggebläse und Kaminanschluss sind DN200 Rohrverbindungen aus 16Mo3 warmfestem Druckbehälterstahl mit Werkstoffnummer 1.5415. Im Dauerbetrieb ist eine Wandtemperatur bis ~ 530°C mit diesem Werkstoff möglich. In der Abgasleitung zwischen Quenche und Filter im Kellergeschoß befindet sich ein Kompensator zum Ausgleich von Wärmedehnungen. Direkt dahinter zweigt von der Abgasleitung die Bypassleitung ab, die am Boden des Kellergeschoßes in den Kamin führt. Im Störfall kann so heißes Abgas über die Bypassleitung direkt in den Kamin abgeführt werden, wenn aufgrund zu hoher Abgastemperaturen die Abfuhr über den Filter nicht möglich ist. Die Abgasführung solch eines Störfalls erfolgt durch entsprechende Stellungen von Regelklappen in den Abgasleitungen. Die Bypassleitung ist ebenso ein DN200 Rohr aus 16Mo3 warmfesten

Druckbehälterstahl. Ein weiterer Kompensator zum Ausgleich von Wärmedehnungen befindet sich in der Abgasleitung direkt hinter dem Saugzuggebläse.

### 6.11 Schlackenwirtschaft

Die Schlackenwirtschaft der Flash-Reaktor Pilotanlage ist so einfach wie möglich gehalten und greift auf die Erfahrungen aus dem Betrieb der Versuchsanlage in Bludenz zurück. Es umfasst das Abstichsystem der flüssigen, heißen Schlacke aus dem unteren Bereich der Brennkammer und die weitere Logistik der Schlacke. Ca. 172 <sup>kg</sup>/<sub>h</sub> Schlacke fallen bei maximaler Auslastung der Flash-Reaktor Pilotanlage an. Der Schlackenaustrag an der Anlage erfolgt durch einen Abstichkanal im Abstichstein, der in der feuerfesten Ausmauerung im Boden der Brennkammer eingebettet ist. Das ausgewählte, trockene Abstichsystem mit Abstichstein und Verschließen des Abstichkanals mittels Hochofenstichlochmasse sowie der Abstichvorgang selbst sind ausführlich bereits in Kapitel 6.5.6 beschrieben. Die Abhandlung der Thematik Abstich und Stoffaustrag aus der Flash-Reaktor Pilotanlage ist zudem auch detailliert der Diplomarbeit von Delfs zu entnehmen. [26, S.65ff]

Eine anfänglich noch vorhandene Idee eines nassen Abstichsystems mit Wasser als Kühlund Granuliermittel wurde aufgrund zu vieler, unbekannter Faktoren, eines zu hohen Sicherheitsrisikos und einer erforderlichen, aufwendigen Abwasserwirtschaft wieder verworfen. Ein trockenes Abstichsystem mit Schieberverschluss, wie es bei Pfannen in Stahlwerken im Einsatz ist, konnte vorläufig ebenso aufgrund zu vieler unbekannter Faktoren nicht in Betracht gezogen werden. Die fehlende Information betreffend die Aggressivität der Schlacke birgt möglicherweise die Gefahr eines sicherheitsrelevanten Angriffes auf das Feuerfestmaterial des Schiebersystems. Ein so nicht auszuschließender Durchbruch der flüssigen, heißen Schlacke hätte verheerende Folgen. Unbekannte Fließeigenschaften der Schlacke könnten wiederum zu unkontrollierbaren Abfließvorgängen oder andererseits zum Einfrieren des Abstichkanals und des Schiebersystems führen. Das vorläufig einfachste und sicherste Verschlusssystem des Abstichkanals ist demnach die auch beim Hochofen erfolgreich eingesetzte Stopfmasse bzw. Stichlochmasse. Das Öffnen des zunächst noch durch die Hochofenstichlochmasse verschlossenen Abstichkanals geschieht mechanisch durch Aufbohren. Im Falle des Einfrierens während des Abstiches ist der Abstichkanal ebenso zugänglich, um ihn wieder öffnen zu können.

Das gewählte, trockene Abstichsystem der Flash-Reaktor Pilotanlage sieht ein Abfließen der flüssigen, heißen Schlacke durch den Abstichkanal im Boden der Brennkammer in ein darunter stehendes, wannenförmiges Auffanggefäß vor. Die Abstichwanne wird dabei mittels Hochhubwagen auf ein Stahlgerüst unterhalb der Brennkammer abgestellt. Die Konstruktionszeichnung der Abstichwanne ist der Abbildung 60 zu entnehmen.



Abbildung 60: Seitenansicht der Abstichwanne für Schlacke mit Schnittbild [32]

Die insgesamt drei Abstichwannen sind allesamt aus 5 mm starkem Blech gefertigt, das durch einen Rahmen aus Formrohre mit 100 mm Höhe verstärkt wird. Die Außenmaße der Abstichwannen betragen 690 mm Breite, 890 mm Länge und 595 mm Höhe. Vier Hebeösen an den Ecken dienen dem Anheben mittels Hallenkran. Im Inneren ist jede Abstichwanne mit einer feuerfesten Ausmauerung versehen, einer Stampfmasse, wie sie u. a. auch zur Ausmauerung von Abstichrinnen bei Hochöfen verwendet wird. Die Ausmauerung verbreitert sich mit einem Winkel von 2-5° nach unten hin. Der im Anschluss an den Abstich erstarrende Schlackenblock in der Abstichwanne erhält so eine konische, sich nach unten hin verjüngende Form, sodass die Entnahme aus der Abstichwanne ohne Beschädigung des Feuerfestes möglich ist. Noch während der Abkühlphase werden dazu in die teigige Schlacke gebogene Eisendrähte eingeführt, über die im erstarrten Zustand der Schlackenblock angehoben werden kann. Vor jedem Abstich wird zusätzlich ein dickflüssiger Anstrich aus Zirkonsilikat an der Innenseite der Abstichwanne aufgetragen, damit es zu keinem Aneinanderhaften von Schlackenblock und Feuerfestmaterial kommt. Die Ermittlung der abgestochenen Schlackenmasse erfolgt durch eine Plattformwaage der Fa. SCHENCK PROCESS AUSTRIA GmbH im Kellergeschoß. Hebetätigkeiten zwischen Kellergeschoß und Erdgeschoß sind durch eine Luke in der Kellerdecke, im Bereich des Einfahrtstores, möglich.

### 6.12 EMSR-Technik

Die EMSR-Technik (Elektro-, Mess-, Steuer- und Regeltechnik) der Flash-Reaktor Pilotanlage wurde gemeinsam mit Fa. vatron gmbh, einem dem voestalpine Konzern entstammenden Unternehmen, erarbeitet und errichtet. Weitere beteiligte Unternehmen waren die Fa. Linde GAS GmbH und Fa. Bürkert Contromatic GmbH Austria. An dieser Stelle folgt ein kurzer Überblick, und es sei auf die Diplomarbeit von Werner verwiesen, in der die Planung der EMSR-Technik, inkl. sicherheitstechnischer Betrachtungen in Form einer Funktionsbeschreibung für die Anlage und die Rohrleitungsplanung sehr detailliert und umfangreich abgehandelt sind. [123]

Das R&I-Schema (Rohr- und Instrumentenfließschema) der Flash-Reaktor Pilotanlage gem. ÖNORM EN ISO 10628, basierend auf dem zuvor erstellten Verfahrensfließschema in Abbildung 41, ist dem Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen und lässt sich grundsätzlich in drei Prozesseinheiten unterteilen:

- Prozesseinheit 1: Flash-Reaktor mit Steigrohr inkl. Förder- und Dosiersystem
- Prozesseinheit 2: Abgassystem von Konverter bis Saugzuggebläse
- Prozesseinheit 3: Kühlwassersystem der Flash-Reaktor Pilotanlage

Die Prozesseinheit 1 umfasst die EMSR-Technik für:

- Versorgung und Eindüsung, inkl. Regelstrecke, von Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff für Haupt- und Stützbrenner,
- Versorgung und Eindüsung von Spülluft sowie Zündung der Brenner bei Anfahren der Pilotanlage,
- Flammenüberwachung,
- Förder- und Dosiersystem,
- Systemdruckregelung über Saugzuggebläse,
- Temperaturüberwachung in Brennkammer und Steigrohr.

Ein Zündautomat steuert und regelt die Spülluftversorgung und Zündung während des Anfahrens der Pilotanlage. Die Mengendosierung des Staubes erfolgt wiederum durch die EMSR-Technik der Dosieranlage der Fa. SCHENCK PROCESS AUSTRIA GmbH. Die Erfassung der Temperatur übernehmen mehrere Temperatursonden, die in verschiedenen Tiefen der feuerfesten Ausmauerung von Brennkammer und Steigrohr angebracht sind, sowie die berührungslose Temperaturmessung des Schlackensees am Boden der Brennkammer mittels Pyrometer. Die EMSR-Technik der Prozesseinheit 2 misst, steuert und regelt:

- die Versorgung und Eindüsung von Sauerstoff, Druckluft und Wasser im Konverter zur Nachverbrennung und Abgaskühlung,
- die Versorgung und Eindüsung von Druckluft und Wasser in der Quenche zur Abgaskühlung,
- die Versorgung und Zugabe von Luft in den Abgasstrom über die Air-Mix Einheit,
- die Temperaturüberwachung in Konverter, Quenche, Abgasleitungen, Air-Mix Einheit, Filter und Kamin,
- die Druckluftversorgung des Filters sowie den Abreinigungsvorgang der Tuchfilter,
- die Abgasführung bei Störfällen über eine Bypassleitung in den Kamin und
- die Detektion von Sauerstoff und Kohlenmonoxid im Abgas nach dem Filter.

Der Prozesseinheit 3 ist das Kühlwassersystem der Pilotanlage zugeordnet. Die EMSR-Technik misst, steuert und regelt damit:

- die Wasserkühlung des Fall- und Drallrohres des Hauptbrenners,
- die Rohrstutzenkühlung des 45° Knies am Übergang zwischen Brennkammer und Steigrohr und
- die Wurzelkühlung am Übergang zwischen Brennkammer und Steigrohr.

Die Steuerung und Regelung der Flash-Reaktor Pilotanlage erfolgt größtenteils zentral über alle Ventile und Antriebe den Prozessleitstand. wo Sensoren, von der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) Simatic - S7 der Fa. Siemens erfasst werden. Die Programmierung der SPS Simatic - S7 ermöglicht die Programmiersoftware Step7 V5.4. Für die Programmierung wird dabei zwischen den Anlagenphasen Ruhezustand, Handbetrieb, Anfahren, Normalbetrieb, Abfahren und Störabschaltung der Anlage unterschieden. Sämtliche Funktionsvorgänge während dieser Anlagenphasen sind in der Funktionsbeschreibung der Anlage genauestens gelistet. Bei Störfällen bspw. schaltet die SPS die Anlage selbstständig je nach Art des Störfalls vollständig oder teilweise ab. Die Schnittstelle zwischen SPS und Operator der Anlage am Prozessleitstand (Man Machine Interface) bildet die Visualisierungssoftware LabVIEW 8.6.1. Die Darstellung der Benutzeroberflächen sowie die Benennung von Sensoren, Ventilen und Antrieben ist den Ausführungen des R&I-Schemas angepasst. Ein Datenaufzeichnungsund Analyseprogramm der Fa. iba gestattet des Weiteren die Aufzeichnung und Auswertung aller Messwerte und Einstellungen während eines Versuches.

# 7 Bau der Flash-Reaktor Pilotanlage

Der Bau und die Errichtung der Flash-Reaktor Pilotanlage geschahen in Folge Zeitdrucks teils parallel zur Planung. Die exakte zeitliche Abfolge betreffend die Bautätigkeiten der Flash-Reaktor Pilotanlage, sowie die zeitliche Abfolge betreffend die vorhergehenden Adaptierungsarbeiten im TPT-Technikum sind den Zeitplänen in Anhang A: "Zeittabellen Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen. Die wesentlichen Anlagenteile wurden dabei in folgender Reihenfolge errichtet:

- Adaptierung des TPT-Technikums
- Sauerstoff- und Erdgasversorgung bis zur Gasregelstrecke der Flash-Reaktor Pilotanlage
- Stahlbau mit feuerfester Ausmauerung für Brennkammer, Steigrohr, Konverter und Quenche
- Gasregelstrecke der Flash-Reaktor Pilotanlage für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff
- Kühlwasser-, Betriebswasser- und Druckluftsystem der Anlage
- Sauerstoff- und Stickstoffzuleitungen von Gasregelstrecke zur Anlage sowie Stickstoffversorgung bis zur Gasregelstrecke
- Diverser Metallbau wie Abgasleitung, Air-Mix Leitung, Spülluftleitung und Adaptierung des Hauptbrenners bzw. des Dosier- und Mischzyklons
- Installation der EMSR-Technik
- Erdgaszuleitung von Gasregelstrecke zur Anlage
- diverse Fertigstellungsarbeiten wie Filterisolierung, Errichtung einer Arbeitsbühne für Abstich, Abdichtung der Anlage und Kamin und Installation der Plattenwaage
- Installation der Druckluftversorgungsanlage (Kompressor)
- Montage des Staubförder- und Staubdosiersystems
- Endinstallation der EMSR-Technik

Der Entrümpelung und Demontage alter, nicht mehr benötigter Versuchsanlagen der ehemaligen Ofenhalle des Wärmetechnikinstitutes folgend starteten die Adaptierungsmaßnahmen im TPT-Technikum. Das Verfahren der Arbeitsstättenbewilligung wurde aufgrund der zunächst noch nicht fertiggestellten Planung der Flash-Reaktor Pilotanlage als behördlich begleitendes Verfahren durchgeführt.

Der eigentliche Bau der Flash-Reaktor Pilotanlage startete mit der Errichtung des Sauerstofftanks inkl. Verdampfer und Versorgungsleitung zur Gasregelstation der Anlage. Die Installation der Erdgasversorgungsleitung vom Kellergeschoß zur Gasregelstrecke der Flash-Reaktor Pilotanlage folgte als nächste Bautätigkeit, bevor mit Stahlbau und feuerfester Ausmauerung für Brennkammer, Steigrohr, Konverter und Quenche begonnen wurde.

Die Stahlbaumontage musste zunächst ohne feuerfeste Ausmauerung geschehen, wobei alle vorgefertigten, modulartigen Einzelteile des Stahlbaus zusammengesetzt und erforderlichenfalls angepasst wurden. Im Anschluss folgte jedoch wieder die Demontage des bereits zusammengesetzten Stahlbaus in alle Einzelteile, um die feuerfeste Ausmauerung im Inneren des Stahlbaus anbringen zu können. Jedes Modul bzw. jeder Schuss des Stahlbaus wurde einzeln mit Feuerfestmaterial zugestellt. Der Aufbau der feuerfesten Ausmauerung besteht aus gemauerten, geformten Steinen im äußeren Bereich und einer ungeformten Feuerfestmasse im inneren Bereich, welche mit Hilfe einer Schalung in Form gebracht und eingestampft wurde. Nach abgeschlossener Zustellung und nochmaliger Montage des Stahlbaus, diesmal inkl. der feuerfesten Ausmauerung, war ein Ausheizen des Feuerfestmaterials notwendig.

Feuerfestmaterialien, welche nicht bereits gebrannt sind, wie bspw. die ungeformte Stampfmasse, müssen der Montage und einer mindestens 24-stündigen Wartezeit zur Lufttrocknung folgend ausgeheizt bzw. erstmalig aufgeheizt werden. Dadurch verdampft die oberflächliche aber auch innere Feuchtigkeit. Die Temperatur im Inneren des Ofens ist dazu, entsprechend einer vorgegebenen Temperatur/Zeit-Kurve (Ausheizkurve) durch den Feuerfesthersteller, in einer maximal vorgegebenen Geschwindigkeit anzuheben und bei Erreichen von bestimmten Temperaturniveaus (Haltepunkte) Mindestzeiten zu halten. Damit die Einhaltung der Temperatur im gesamten Ofen entsprechend der Ausheizkurve gewährleistet ist, sind an mehreren Stellen Temperaturmesssonden zu installieren. Die in der Flash-Reaktor Pilotanlage installierten Temperaturmesssonden sowie die Soll- und Istwerte der Ausheizkurve sind in Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage" enthalten. Die Soll-Ausheizkurve für das Feuerfestmaterial der Flash-Reaktor Pilotanlage sieht demnach nach 12 Stunden Aufheizen den ersten Haltepunkt bei 150°C vor, der 48 Stunden lang zu halten ist, damit zunächst die oberflächliche Feuchtigkeit verdampft. In dieser ersten Phase der Trocknung erfolgt die Abgabe des adsorptiv gebundenen Wassers. Die nachfolgende Temperatursteigerung kann mit 15°C pro Stunde erfolgen, wobei in Höhe von 300°C ein mindestens 24-stündiger und in Höhe von 600°C ein mindestens 20-stündiger Haltepunkt einzuhalten ist. In dieser Phase kommt es durch Kristallumwandlung zum Zerfall in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 SiO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O und damit zur Neubildung von Wasser. Erfolgt die Temperatursteigerung in dieser Phase zu schnell, so ist die Zeit nicht ausreichend, damit die innere Feuchtigkeit rechtzeitig an die Oberfläche zur Verdampfung gelangt. Entsprechende Temperaturen führen folglich aufgrund eines hohen Wasserdampfdruckes im Inneren der Steine zu Rissen und Absprengungen. Die Einhaltung der vorgegebenen Ausheizkurve ist deshalb von großer Bedeutung. Als Temperaturguelle für den Ausheizvorgang der Flash-Reaktor Pilotanlage diente ein am Deckel der Brennkammer montierter, mit Erdgas und Luft betriebener Gasbrenner. Der Betrieb des Brenners für den Ausheizvorgang war rund um die Uhr 16 Tage lang erforderlich und wurde im Schichtbetrieb durch die Mitarbeiter des Lehrstuhls für TPT überwacht. Die Ansteuerung des Brenners und damit die Regelung der Isttemperatur im Ofen erfolgte aufgrund der installierten Temperaturmesssonden. In

Abhängigkeit der dabei gemessenen Temperaturen wurde der Brenner elektronisch ausbzw. eingeschaltet und die ermittelten Istwerte aufgezeichnet.

In Abhängigkeit des Planungsstandes betrafen die nächsten Bautätigkeiten an der Flash-Reaktor Pilotanlage die Gasversorgung, Gasregelung bzw. -steuerung und die Gaszuleitung zu den Eintragsstellen an der Anlage. Darunter fielen, entsprechend dem erstellten R&I-Schema, die Errichtung der Gasregelstrecke für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff im Obergeschoß des Technikums sowie deren Zuleitungen zu den Eintragsstellen an der Anlage und die Stickstoffversorgungsleitung vom bestehenden Stickstofftank zur Gasregelstrecke. Die Errichtung des Druckluftsystems der Flash-Reaktor Pilotanlage umfasste die Anbindung an das bestehende Versorgungssystem der MUL, die Aufstellung einer zusätzlichen Druckluftversorgungsanlage (Kompressor) inkl. Speicherbehälter, den Bau einer Regelstrecke im Kellergeschoß sowie die Installation des verbindenden Rohrleitungssystems zwischen Druckluftversorgung, Regelstrecke und den Eintragsstellen an der Anlage.

Im Zuge des Baus des Kühlwasser- und Betriebswassersystems der Flash-Reaktor Pilotanlage wurden ebenso verbindende Rohrleitungen von den Versorgungsstellen hin zur Regelstrecke im Kellergeschoß sowie weiter zu den Anschluss- bzw. Eintragsstellen an der Anlage installiert. Die Errichtung einer Regelstrecke, entsprechend R&I-Schema, sowie der Einbau von Förderpumpen waren wie auch die Rohrleitungen gleichfalls für beide Systeme erforderlich. Der geschlossene Kühlwasserkreislauf wurde zusätzlich durch ein Rückkühlsystem für den erhitzten Kühlwasserrücklauf ergänzt. Dafür wurde ein Rückkühler am Dach im Außenbereich aufgestellt und angeschlossen sowie ein darüber laufender Kühlmittelkreislauf mit Wärmetauscher installiert. Der Wärmetauscher verbindet dabei den Kühlwasserkreislauf mit dem Kühlmittelkreislauf. Zur Fertigstellung des Betriebswassersystems folgten noch die Adaptierung und der Anschluss eines bestehenden Tanks im Kellergeschoß als Wasserspeicher.

Mit dem Stahlmantel für Brennkammer, Steigrohr, Konverter und Quenche war zwar bereits der Großteil des Stahlbaus errichtet, dennoch fehlten noch weitere Arbeiten und Anlagenteile aus Stahl. Dazu zählte die Fertigstellung der Abgasstrecke der Flash-Reaktor Pilotanlage, welche noch in das bestehende Kaminsystem integriert und mit dem bereits errichteten Filter verbunden werden musste. Des Weiteren fehlten die Zuleitungen des Air-Mix Systems und Spülluftsystems sowie die Adaptierungsarbeiten am Dosier- und Mischzyklon bzw. Hauptbrenner. Das wassergekühlte Fall- und Drallrohr des Hauptbrenners musste noch gefertigt und gemeinsam mit dem Brenner am Deckel des Reaktorraumes montiert werden.
Die Fertigstellung des Stahlbaus war die Basis für die Installation der EMSR-Technik wie:

- Installation aller elektrischen Leitungen
- Installation und Anschluss sämtlicher Sensoren f
  ür Temperatur, Druck, Durchfluss, usw.
- Installation und Anschluss aller steuerungs- und regelungstechnischer Komponenten wie Regelventile, Magnetventile, usw.
- Aufstellung und Anschluss der elektrischen Steuer- und Verteilerschränke sowie die Errichtung der Warte inkl. PC und
- Errichtung der Gasanalyse

Die Montage des Staubförder- und Staubdosiersystems, darunter die BigBag-Übergabestation, das Winkelbecherwerk mit Dosierschnecke sowie die Staubdosiereinheit, erfolgten zu einem späteren Zeitpunkt, da die dazugehörigen Planungsarbeiten noch nicht abgeschlossen waren. Erst nach der Errichtung des Staubförder- und Staubdosiersystems konnte auch die EMSR-Technik fertiggestellt und mess-, steuer- und regeltechnisch in das Gesamtsystem integriert werden.

Den Abschluss der Bautätigkeiten kurz vor Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage bildeten diverse Fertigstellungsarbeiten wie die Isolierung des Filterhauses und der Abgasleitungen, um Kondensation von Wasserdampf zu vermeiden, sowie die Überprüfung der Anlage und des Kamins hinsichtlich Undichtheiten und gegebenenfalls deren Abdichtung. Im Bereich des Abstiches wurde eine Arbeitsbühne errichtet und eine Schutzwand zur Abschirmung der Umgebung vor herumspritzender Schlacke aufgestellt. In der Nähe des Abstiches erfolgte die Aufstellung einer Plattenwaage zur Ermittlung der Schlackenmassen. Der Hauptbrenner wurde mittels Dreibein auf dem Deckel der Brennkammer montiert und mit der Dosiereinheit verbunden; ebenfalls wurde der Stützbrenner am Deckel der Brennkammer montiert.

# 8 Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage

Die Inbetriebnahme (IBN) der Flash-Reaktor Pilotanlage ist grundsätzlich unterteilbar in: Vorbereitungsphase, Kalte Inbetriebnahme (Kalte IBN), Heiße Inbetriebnahme (Heiße IBN) und Nachbereitungsphase. An dieser Stelle sei auch auf den Bericht: "Abschlussbericht zur Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage" verwiesen, der die gesamte IBN in sehr umfangreicher und detaillierter Weise enthält. [29] Ebenso sei verwiesen auf ergänzende Unterlagen in Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage".

# 8.1 Vorbereitung der Inbetriebnahme

Die Vorbereitungsphase der IBN der Flash-Reaktor Pilotanlage beinhaltete im Wesentlichen die Planung und Organisation der eigentlichen Kalten und Heißen IBN. Notwendige Arbeiten und Tätigkeiten sowie der Einsatz von benötigten Arbeitskräften und erforderlichen Fremdfirmen musste geplant und organisiert werden. Im Zuge dessen wurde bspw. ein Zeitplan der IBN, aber auch ein Schichtplan für die einzusetzenden Mitarbeiter des Lehrstuhls für TPT während der IBN erarbeitet. Praxistaugliche Unterlagen mit theoretischen und fachlichen Informationen für die IBN wurden erstellt, in denen z. B. Mengenströme von Einsatzstoffen wie Erdgas oder Sauerstoff, in Abhängigkeit der Betriebsweise und der eingesetzten Staubmenge, aufgelistet wurden.

Die fertiggestellten Bauarbeiten an der Anlage ermöglichten in dieser Phase nun nach und nach die IBN der einzelnen Anlagenteile, parallel dazu finalisierte Fa. vatron gmbh die Programmierung der EMSR-Technik. Die Versorgung mit Betriebsmedien Erdgas, Sauerstoff, Stickstoff und Druckluft wurde freigeschaltet, die dazugehörigen Vorratsbehälter befüllt und alle Anlagenteile dazu in Betrieb genommen. Im Anschluss erfolgte die Einstellung und Justierung von Durchflussmengen und Betriebsdrücken.

## 8.2 Kalte Inbetriebnahme

Die Freischaltung aller Betriebsmedien sowie die Betriebsbereitschaft aller Anlagenteile waren die Voraussetzungen für die Kalte IBN. Parallel zur Fortsetzung und gegebenenfalls Korrektur der Programmierung der EMSR-Technik erfolgte im Zuge der Kalten IBN die Funktionskontrolle aller Anlagenteile im kalten Zustand im Zusammenspiel mit der EMSR-Technik. Die niedrigen Temperaturen der Kalten IBN boten dabei den Vorteil, sämtliche Funktionalitäten der Anlage und eventuell eintretende Ereignisse an der Anlage unter sicheren Rahmenbedingungen testen zu können. Ein wesentlicher Teil der Kalten IBN war die Funktionskontrolle aller Betriebszustände sowie aller Störfall- und Notfallszenarien im kalten Zustand der Anlage und damit im sicheren Umfeld. Jeder Störfall wurde, nach simuliertem Eintreten, hinsichtlich korrekter Funktion und Reaktion aller Anlagenteile und der EMSR-Technik überprüft und bei Bedarf die Programmierung korrigiert. Zudem wurde jede einzelne Funktionskontrolle protokollarisch festgehalten. Ein Beispiel einer durchgeführten Funktionskontrolle ist das Auslösen eines Stromaus-Szenarios durch Betätigen des Hauptschalters. Anhand der eingehenden Signale in der Warte und durch Vorortkontrollen konnte nun überprüft werden, ob z. B. Ventile wie geplant geschlossen oder geöffnet haben oder die Staubdosierung wie geplant gestoppt hat. Die originale Datenaufzeichnung der EMSR-Technik bzw. das Protokoll dieses Stromaus-Szenarios durch Betätigen des Hauptschalters ist dem Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

Eine weitere wichtige Arbeit während der Phase der Kalten IBN war die Einbindung der Visualisierung für die spätere Bedienung der Anlage. Die Funktionskontrolle erfolgte bisher über die Programmieroberfläche, konnte aber nun auch über die Visualisierungsoberfläche durchgeführt werden. Notwendige Abänderungen an der Visualisierungsoberfläche, welche sich nun aufgrund der Erfahrungen mit der Bedienung der Anlage in der Praxis ergaben, waren somit zu diesem Zeitpunkt gut möglich.

## 8.3 Heiße Inbetriebnahme

Viele Betriebszustände, eventuell eintretende Ereignisse an der Anlage sowie Störfall- und Notfallszenarien, die bereits während der Kalten IBN hinsichtlich Funktion überprüft wurden, mussten nochmals im heißen Betriebszustand der Anlage durchgespielt werden. Dies galt vor allem dann, wenn aufgrund der hohen Temperaturen eine andere Reaktion der Anlage auf z. B. einen Störfall zu erwarten war oder es sich um ein sicherheitstechnisch relevantes Szenario handelte. Die Funktionsüberprüfung vieler Anlagenteile, wie bspw. die des Hauptund Stützbrenners, sowie die Funktionsüberprüfung vieler Szenarien konnten überhaupt erst bei hohen Betriebstemperaturen stattfinden.

Im zweiten Teil der Heißen IBN erfolgte erstmalig der Staubeinsatz in die Flash-Reaktor Pilotanlage. Am 13. Juli 2010 wurde erstmalig ~ 160 kg gemahlene Hochofenschlacke, am 14. Juli 2010 erstmalig ~ 170 kg LD-Feinstaub chargiert und aufgeschmolzen. Zusätzlich befanden sich am zweiten Tag noch ~ 30 kg gemahlene Hochofenschlacke vom Vortag im Dosiersystem, die ebenfalls mit aufgeschmolzen wurden. Nachfolgend werden diese beiden Staubeinsätze als "Kampagne 13.07.2010" und "Kampagne 14.07.2010" bezeichnet. Der Output der Anlage bei "Kampagne 13.07.2010" varen ~ 94 kg Schlacke und ~ 4 kg Filterstaub, bei "Kampagne 14.07.2010" ~ 177 kg und ~ 26 kg. Die wesentlichen Eckdaten dieser beiden Kampagnen sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

|  | "Kampagne 13.07.2010"      | "Kampagne 14.07.2010" |
|--|----------------------------|-----------------------|
| Einsatzmaterial  | gemahlene Hochofenschlacke | LD-Feinstaub          |
| Einsatzmenge [ <sup>kg</sup> / <sub>h</sub> ]            | 60                         | 60                    |
| Stöchiometrische Bedingungen                             | oxidierend                 | reduzierend           |
| Betriebstemperatur [°C]                                  | 1.500                      | 1.800                 |
| Betriebsunterdruck [mbar]                                | 5                          | 5                     |
| Erdgas Hauptbrenner [ <sup>m3</sup> / <sub>h</sub> ]     | 20 - 30                    | 30                    |
| Sauerstoff Hauptbrenner [ <sup>m3</sup> / <sub>h</sub> ] | 40 - 60                    | 48                    |
| Sauerstoff Konverter [ <sup>m3</sup> / <sub>h</sub> ]    | 0                          | 12                    |

| Tabelle 15: Eckdaten des Staubeinsatz | es bei IBN der Flash-Re | aktor Pilotanlage [29] |
|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|
|---------------------------------------|-------------------------|------------------------|

Die gemahlene Hochofenschlacke, welche bereits in Kapitel 6.5.5 unter der Bezeichnung "Böhler-Schlacke" untersucht und beschrieben ist, zeigt die geringste Aggressivität gegenüber dem Feuerfestmaterial. Die Verwendung der gemahlenen Hochofenschlacke als erstes Einsatzmaterial in der Flash-Reaktor Pilotanlage erfolgte aus der Logik heraus, an der Oberfläche im Inneren des Reaktorraumes einen Schlackenpelz aufzubauen, der bei nachfolgenden Aufschmelzvorgängen anderer Stäube schützend für die feuerfeste Ausmauerung wirkt. Die Förderung, Dosierung und Einbringung der gemahlenen Hochofenschlacke funktionierte problemlos, lediglich im Bereich der Aufschmelzzone kam es zu Anbackungen an der Innenoberfläche des wassergekühlten Fall- und Drallrohres des Hauptbrenners. Der Hauptbrenner bzw. der Einschmelzvorgang musste deshalb von Zeit zu Zeit gestoppt und die Anbackungen mechanisch entfernt werden. Der Eintrag der gemahlenen Hochofenschlacke über die Eintragsschnecke mit Lochrohr in den Dosier- und Mischzyklon sowie die entstehenden Anbackungen im Fall- und Drallrohr sind in Abbildung 61 dargestellt.



Abbildung 61: Eintrag und Anbackungen der gemahlenen Hochofenschlacke bei "Kampagne 13.07.2010" [29]

Die genaue Ursache für die entstehenden Anbackungen im Fall- und Drallrohr bei Einsatz der gemahlenen Hochofenschlacke konnte nicht geklärt werden. Denkbar sind die Zusammensetzung der Hochofenschlacke und/oder zu niedrige Temperaturen, da am darauffolgenden Tag der Einsatz des LD-Feinstaubes dieses Verhalten nicht zeigte. Der Versuch, die Höhenposition der Hauptbrennerlanze zu verändern, konnte jedenfalls keine Verbesserung bewirken.

Der erste Abstich erfolgte am 13. Juli 2010 ab ca. 15 Uhr, wobei sich das Öffnen des Abstichkanals im Boden der Brennkammer als äußerst schwierig herausstellte und nur durch den Einsatz eines Drucklufthammers bzw. Schlagbohrhammers möglich war. In der Bauphase wurde direkt oberhalb der Abstichöffnung eine Schüttung aus Quarzsand eingebracht, der auch den Abstichkanal füllte, um bei Bildung von flüssiger Schlacke während der IBN ein Einfrieren der Schlacke im Abstichkanal und damit Verschließen der Abstichöffnung mit erstarrter Schlacke zu verhindern. Im Zuge des Ausheizvorganges schmolz vermutlich dieser Quarzsand, da die Flamme des dafür verwendeten Brenners direkt auf die Abstichöffnung gerichtet und damit zu heiß war. Der dadurch verglaste Quarzsand erschwerte nun bei IBN das Öffnen des Abstichkanals. Das Abfließen der Schlacke selbst erfolgte ruhig und in einem zusammenhängenden, flüssigen Strang. Die erstarrte Schlacke aus dem Einsatz der gemahlenen Hochofenschlacke hatte glasige Konsistenz. Der Abstichvorgang am 13. Juli 2010 sowie die danach erstarrte Schlacke sind in der Abbildung 62 ersichtlich.



Abbildung 62: Abstich und erstarrte Schlacke bei "Kampagne 13.07.2010" [29]

Nach erfolgreichem ersten Abstich bei "Kampagne 13.07.2010" wurde der Abstichkanal mit einer speziellen Stopfmasse (Hochofenstichlochmasse), wie sie auch für die Hochöfen der voestalpine Stahl Donawitz zum Verschließen der Stichlöcher in Verwendung ist, verschlossen.

Der Einsatz von LD-Feinstaub am 14. Juli 2010 erfolgte, da dieser aufgrund des höheren Zinkgehaltes, im Vergleich zu LD-Grobstaub, das interessantere Einsatzmaterial für den Flash-Reaktor darstellt. Die mit gemahlener Hochofenschlacke vergleichbaren Korngrößen ermöglichten zudem die Überprüfung, ob es aufgrund dessen zu Anbackungen im Fall- und Drallrohr kommt.

Die Chargierung des LD-Feinstaubes startete erst nach Umstellung der Prozessbedingungen auf eine reduzierende Fahrweise. Die Förderung, Dosierung und Einbringung des LD-Feinstaubes funktionierte gleichermaßen problemlos wie am Vortag. Anbackungen an der Innenoberfläche des wassergekühlten Fall- und Drallrohres des Hauptbrenners waren zwar zu bemerken, jedoch stellte sich bei diesen ein Gleichgewicht ein, sodass sie in einem akzeptablen Ausmaß blieben. Eine Unterbrechung des Betriebes, zur mechanischen Entfernung dieser Anbackungen, war während des gesamten Staubeintrages bei "Kampagne 14.07.2010" nicht nötig. Der mit Hochofenstichlochmasse verschlossene Abstichkanal ließ sich vergleichsweise einfach aufbohren, und es musste nur geringfügig mit einem Schremmhammer nachgeholfen werden. Der Abstich hingegen verlief unruhig, mit keinem klar erkennbaren Schlackenstrang zu Beginn, und war zudem mit der Bildung von Schlackenspritzern verbunden. Mögliche Ursachen dafür könnten die differierende Zusammensetzung, der höhere Anteil reaktiver Bestandteile im Einsatzmaterial, die höheren Betriebstemperaturen und die reduzierenden Prozessbedingungen sein. Die erstarrte graue Schlacke ähnelte im Aussehen LD-Schlacken aus Stahlwerken. Der Abstichvorgang sowie die erstarrte Schlacke vom 14. Juli 2010 sind in Abbildung 63 dargestellt.





Abbildung 63: Abstich und erstarrte Schlacke bei "Kampagne 14.07.2010" [29]

Der Stahlmantel des Flash-Reaktors wurde während der gesamten Heißen IBN mittels Infrarotkamera auf sogenannte HotSpots - dabei handelt es sich um heiße Stellen am Stahlmantel aufgrund örtlicher Oxidationsreaktionen durch das Eindringen von Luft überprüft. Dies ist vor allem bei reduzierenden Prozessbedingungen im Inneren der Brennkammer von Bedeutung. Eine Überschreitung der vorausberechneten bzw. zulässigen Temperaturen am Stahlmantel war aber nicht feststellbar. In Abbildung 64 ist eine Wärmebildaufnahme des hinsichtlich hoher Temperaturen kritischen Bereiches zwischen Brennkammer und Steigrohr zu sehen.





Abbildung 64: Wärmebild vom Stahlmantel der Brennkammer/des Steigrohrs bei "Kampagne 14.07.2010" [29]

Nach Abschluss des zweiten Abstiches wurde die Anlage kontrolliert heruntergefahren bzw. die Temperatur innerhalb von zwei Tagen kontrolliert gesenkt.

### 8.4 Nachbereitung der Inbetriebnahme

Die Nachbereitungsphase der IBN umfasst die Themen Probenahme und Analysen sowie die Auswertung der Daten der IBN, darunter die Charakterisierung der Einsatzstoffe, eine Darstellung der verbrauchten Betriebsmittel und die Auswertung und Ergebnisse der beiden Versuchskampagnen vom 13. und 14. Juli 2010.

### 8.4.1 Probenahme und Analysen

Die beiden eingesetzten Stäube: "gemahlene Hochofenschlacke und LD-Feinstaub" wurden bereits vor der Heißen IBN beprobt und seitens des Betriebslabors der voestalpine Stahl Linz analysiert. Sieben Schlackenproben der "Kampagne 13.07.2010" wurden zur Analyse an das Betriebslabor der voestalpine Stahl Donawitz, fünf Schlackenproben der "Kampagne 14.07.2010" an das Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz geschickt. Die Entnahme der Schlackenproben der "Kampagne 13.07.2010" erfolgte direkt aus der dem Flash-Reaktor abfließenden, heißen Schlacke. Die Schlackenproben der "Kampagne 14.07.2010" wurden im erstarrten Zustand aus der befüllten Abstichwanne gezogen. Die dazugehörigen Analysen zeigten, dass die repräsentativeren Proben der eingegossenen Schlacke aus der mittleren Höhenschicht in der Abstichwanne stammten. In der obersten Höhenschicht der Schlacke war eine sehr porige Struktur aufgrund des unruhigen Abstichvorganges anzufinden und im unteren Bereich eine Vermischung mit Formsand gegeben. Die mittlere Höhenschicht hingegen wies eine sehr homogene Struktur auf. Der Formsand am Boden der Abstichwanne wurde vor dem Abstich als Trennschicht zwischen Schlacke und feuerfester Ausmauerung eingebracht.

Der Filterstaub der beiden Versuchskampagnen sammelte sich planmäßig im konischen, unteren Bauteil des Filterhauses. Der Filterstaub der "Kampagne 13.07.2010" wurde noch am selben Tag, direkt im Anschluss an die Versuchskampagne, entnommen. Die Entnahme des Filterstaubes der "Kampagne 14.07.2010" erfolgte hingegen erst ein paar Tage später schichtenweise aus dem Konus des Filterhauses. Dieser schichtenweise Austrag des Filterstaubes der "Kampagne 14.07.2010" ermöglichte die Zuordnung der Staubproben nach der Reihenfolge der Entstehung während der Versuchskampagne. Die unterste Höhenschicht des Filterstaubes im Konus des Filterhauses sammelte sich demnach zu Beginn, die oberste Höhenschicht am Ende der Versuchskampagne an. Zwei Filterproben der untersten Höhenschicht wiesen dabei auch deutlich geringere Zinkgehalte auf als die übrigen in höheren Lagen und konnten somit hinsichtlich ihrer Entstehung noch dem Einsatzmaterial: "gemahlene Hochofenschlacke" zugeordnet werden. Zu Beginn der "Kampagne 14.07.2010" wurde noch die im Dosiersystem verbliebene Restmenge von  $\sim$  30 kg an gemahlener Hochofenschlacke aufgeschmolzen, erst danach folgte die Chargierung des LD-Feinstaubes in die Anlage. Die Analysen der Filterstaubproben führte das Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz durch, ergänzende Referenzanalysen stammen aus dem Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL und sind dem Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

### 8.4.2 Ergebnisse und Auswertung der Inbetriebnahme

#### Die Einsatzstoffe der INB:

Die im Zuge der IBN eingesetzte gemahlene Hochofenschlacke sowie der LD-Feinstaub bestehen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung aus den in den Diagrammen der Abbildung 65 gezeigten Bestandteilen. Die Untersuchungen erfolgten durch das Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz (Analysen aus 2007 und 2010). Ergänzende Untersuchungen, hinsichtlich Korngrößenverteilung, durchgeführt durch das Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der MUL sowie weiterführende Untersuchungen mittels Erhitzungsmikroskop und Thermogravimetrie, durchgeführt durch das Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL, sind dem Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.



Abbildung 65: Chemische Zusammensetzung der Einsatzstoffe der IBN [29]

Die vier Hauptkomponenten der gemahlenen Hochofenschlacke ergeben eine für Hochofenschlacke durchaus übliche Basizität von knapp Eins. Enthaltene Alkalimetalle finden sich nach Einsatz in der Flash-Reaktor Pilotanlage im Filterstaub wieder. Die durchgeführte Korngrößenanalyse zeigt eine homogene, unauffällige, unimodale Verteilungsdichte mit Partikelgrößen von bis zu ~ 125 µm.

Der in der "Kampagne 14.07.2010" neben dem im Dosiersystem verbliebenen Rest an gemahlener Hochofenschlacke chargierte LD-Feinstaub besteht zum Großteil aus Eisen, Eisenoxiden, Zinkoxid und Kalk. Die ebenso enthaltenen Halogenide reichern sich bei Aufschmelzen in der Flash-Reaktor Pilotanlage aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit im aus dem Abgas abgeschiedenen Filterstaub an. Die bimodale Verteilungsdichte der Korngrößenanalyse, mit Partikelgrößen von bis zu ~ 180 µm, fällt nach oben hin bei ~ 160 µm rasch ab, was im Normalfall auf eine Absiebung des Staubes bei dieser Korngröße hinweist. In diesem Falle wurde der Staub aber nicht gesiebt. Untersuchungen des LD-Feinstaubes hinsichtlich Temperaturbeständigkeit im Erhitzungsmikroskop ergaben einen Erweichungspunkt von 1.134°C, einen Halbkugelpunkt von 1.489°C und einen Fließpunkt von 1.613°C. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen Oxidationsreaktionen der metallischen und niedrig oxidierten Bestandteile bei 400 – 600°C unter Luftatmosphäre sowie einen deutlichen Masseverlust, durch Verdampfen flüchtiger Bestandteile, bei 1.400°C unter Argonatmosphäre.

#### Der Betriebsmitteleinsatz bei IBN:

Die Heiße IBN-Phase kann, betreffend Betriebsmittelverbrauch, in mehrere Phasen unterteilt werden. Diese sind, in zeitlicher Reihenfolge, mit absoluten Betriebsmittelverbräuchen und der dazugehörigen Zeitdauer in Tabelle 16 angeführt. Die durch die EMSR-Technik originale Datenaufzeichnung der Betriebsmittelverbräuche an den Tagen der beiden Kampagnen sind dem Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage" zu entnehmen.

| Phase   | Sauerstoff | Erdgas | Druckluft          | Dauer      |
|---|------------|--------|--------------------|------------|
|   | [m³]       | [Nm³]  | [Nm <sup>3</sup> ] | [h]        |
| Aufheizen mit Stützbrenner bis 800°C              | 2.130      | 973    | 864                | 73h 19min  |
| Aufheizen mit Hauptbrenner ab 800°C               | 4.349      | 2.171  | 8.987              | 109h 42min |
| Betriebsphase "Kampagne 13.07.2010" inkl. Abstich | 137        | 69     | 478                | 7h 24min   |
| Zwischenphase (Warmhaltebetrieb & weiteres        | 900        | 450    | 1.324              | 18h 46min  |
| Aufheizen zwischen den beiden Kampagnen)          |            |        |                    |            |
| Betriebsphase "Kampagne 14.07.2010" inkl. Abstich | 306        | 151    | 532                | 5h 25min   |
| Zwischensumme                                     | 7.822      | 3.814  | 12.185             |            |
| Kühlphase zum Herunterfahren der Anlage           | -          | -      | 11.000             |            |
| Summe   | 7.822      | 3.814  | 23.185             |            |

Tabelle 16: Überblick der Betriebsmittelverbräuche während der IBN [29]

Der Sauerstoff- und Erdgaseintrag in die Anlage erfolgten während der Aufheizphasen über den Stützbrenner bzw. über die Brennerlanze des Hauptbrenners. In der Zwischenphase wurden Sauerstoff und Erdgas zum Warmhalten bzw. weiteren Aufheizen der Anlage zwischen den beiden Kampagnen über die Brennerlanze des Hauptbrenners eingebracht. Die Zuführung von Sauerstoff und Erdgas für die beiden Kampagnen geschah ebenso über die Brennerlanze des Hauptbrenners, wobei ergänzend Sekundärsauerstoff über die Ringleitung des Dosier- und Mischzyklons zugeführt wurde. Die "Kampagne 14.07.2010" benötigte darüber hinaus, aufgrund der reduzierenden Bedingungen in der Brennkammer, Sauerstoff zur Nachverbrennung im Konverter. Die Abkühlphase erforderte weder Sauerstoff noch Erdgas, jedoch wurde Druckluft zu Kühlzwecken eingebracht. Als weitere Druckluftverbraucher in allen Phasen sind die Zweistoffdüsen von Konverter und Quenche, der Abgasfilter sowie druckluftbetätigte Ventile zu nennen.

Die Ableitung durchschnittlicher, spezifischer Betriebsmittelverbräuche pro Zeiteinheit in den einzelnen Phasen der Heißen IBN aus den angeführten Absolutverbräuchen und Zeitspannen ist nur bedingt bzw. näherungsweise möglich. In den sehr langen Aufheizphasen mit Stützbrenner und Hauptbrenner erfolgten auch die Funktionsüberprüfungen der Anlagenteile, von Betriebszuständen sowie der Störfall- und Notfallszenarien. In dieser Phase war es deshalb immer wieder erforderlich den Betrieb der Anlage bzw. den Betriebsmitteleinsatz zu unterbrechen und für eine weitere Funktionsüberprüfung die Anlage abzukühlen und/oder neu aufzuheizen. Die beiden Brenner sind aus diesem Grund in den angegebenen Zeitspannen nur ~45 % der Zeit mit Betriebsmittel beaufschlagt worden. Die Steuerung des Stützbrenners ist zudem nicht automatisiert und nicht in der Datenaufzeichnung enthalten, weshalb dessen Verbräuche nur näherungsweise angegeben werden können.

In den beiden Kampagnen musste die Betriebsmittelversorgung des Hauptbrenners zum Abstich der Schlacke ausgesetzt werden. Im Verlaufe der "Kampagne 13.07.2010" kam es zu Anbackungen im Fall- und Drallrohr des Hauptbrenners, sodass für Reinigungsarbeiten ebenfalls die Zufuhr von Betriebsmitteln für den Hauptbrenner zu unterbrechen war. Der Abstich der "Kampagne 13.07.2010" war mit Schwierigkeiten, den Abstichkanal zu öffnen, verbunden. Zwischenzeitlich war deshalb eine kurze Aufheizphase zur Temperaturerhöhung erforderlich, in der zusätzlich Betriebsmittel notwendig waren.

Die genannten besonderen Betriebszustände bzw. Vorfälle schlagen sich allesamt in einem äußerst ungleichmäßigen Verbrauch an Betriebsmitteln nieder und führen bei Berechnung nur näherungsweise zu einem durchschnittlichen Betriebsmittelverbrauch.

#### Die Outputstoffe und Auswertung der "Kampagne 13.07.2010" bei INB:

Die während der "Kampagne 13.07.2010" der IBN durch Chargierung von ~ 160 kg gemahlener Hochofenschlacke aus der Flash-Reaktor Pilotanlage gewonnene Schlacke sowie der Filterstaub sind hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzungen in den Diagrammen der Abbildung 66 dargestellt. Die angegebenen Analysenwerte sind Mittelwerte aus den Analysen aller gezogenen Proben, die durch die Betriebslabore der voestalpine Stahl Linz und voestalpine Stahl Donawitz analysiert wurden.



Abbildung 66: Chemische Zusammensetzung von Schlacke und Filterstaub der "Kampagne 13.07.2010" [29]

Die am 13.07.2010 abgestochene Schlacke setzt sich im Wesentlichen aus den vier Hauptkomponenten: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO und MgO zusammen, welche mehr als 95 % der Schlackenmasse ausmachen und ebenso die Hauptkomponenten des gewonnenen Filterstaubes sind. Dies war einerseits zu erwarten, da auch die an diesem Tag chargierte, gemahlene Hochofenschlacke zum Großteil aus diesen vier Komponenten besteht. Andererseits liefern durchgeführte Massenbilanzen dieser Komponenten über die "Kampagne 13.07.2010", ergänzt um die Massenbilanz für  $Cr_2O_3$ , interessante, weiterführende Erkenntnisse. Die Zusammenfassung dieser Massenbilanzen ist in der Abbildung 67 in Form ihrer Massenflüsse ersichtlich.



Abbildung 67: Massenflüsse relevanter Komponenten bei "Kampagne 13.07.2010" [29]

Die Massenflüsse zeigen, dass bei Einsatz von gemahlener Hochofenschlacke nahezu der gesamte Austrag über die Schlackenphase erfolgt. Der Massenfluss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt insgesamt eine positive Bilanz. D. h., dass die Austragsmenge von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - der überwiegende Austrag erfolgt über die Schlacke - größer ist als die ursprünglich über die gemahlene Hochofenschlacke eingebrachte Menge an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Differenzmenge kann nur von der feuerfesten Ausmauerung stammen, die zu  $\sim 89$  % aus Alumina besteht, was auf einen Verschleiß dieses Materials während der Kampagne hinweist. Ähnlich verhält sich der Massenfluss von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da im Einsatzstoff kein Chromoxid, sehr wohl jedoch in der Schlacke und im Filterstaub, enthalten ist, was nur aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung, mit einem  $Cr_2O_3$ -Anteil von ~ 5 %, stammen kann. Die Anreicherung von  $Cr_2O_3$  aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung in der Schlacke ist dabei noch höher als bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da sich das Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 18:1 im Feuerfest auf ca. 7:1 in der Schlacke verschiebt. Die Berechnung des Verhältnisses in der Schlacke erfolgt dabei nach Abzug der  $Al_2O_3$ -Menge aus dem Einsatzstoff. Demnach findet sich im Verhältnis mehr Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als  $Al_2O_3$ . welches dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung zugerechnet werden kann, in der Schlacke wieder. Die Annahme, dass eine beachtliche Teilmenge an  $Al_2O_3$  aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung in der Anlage verblieben ist, ist demnach berechtigt, da auch kaum ein Austrag über den Filterstaub erfolgte. Demzufolge muss der Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung größer sein, als man lediglich aufgrund einer einfachen Massenbilanz, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Tracer-Material und über eine simple Berechnung aus Input- und Outputmenge, annehmen würde.

Die Massenbilanzen von SiO<sub>2</sub>, CaO und MgO sind allesamt negativ, d. h., dass im Output der Anlage geringere Mengen dieser Komponenten auffindbar sind als über den Einsatzstoff eingebracht werden. Der Verbleib dieser Komponenten in der Anlage könnte in Form des durchaus gewünschten Schlackenpelzes an der Innenwand der Brennkammer, aber auch in nicht prozessierter Form, als Ablagerung an Stellen mit geringer Strömungsgeschwindigkeit im Abgassystem, sein. Die Verluste der chargierten Mengen dieser Komponenten belaufen sich auf ~ 50 % und sind, hinsichtlich ihres Ausmaßes, untereinander vergleichbar. Insgesamt erreichen die über Filterstaub und Schlacke ausgetragenen Mengen ca. 60 % der Inputmenge.

#### Die Outputstoffe und Auswertung der "Kampagne 14.07.2010" bei INB:

Im Zug der "Kampagne 14.07.2010" der IBN wurde ebenfalls Schlacke und Filterstaub gewonnen, deren chemische Zusammensetzungen in den Diagrammen der Abbildung 68 ersichtlich sind. Das analysierende Labor war das Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz, dargestellt sind wiederum gemittelte Analysenwerte aller gezogenen Proben. Weitere chemische Vergleichsanalysen sowie Untersuchungen mittels REM und Erhitzungsmikroskop der beiden Outputstoffe erfolgten durch das Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL und sind im Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage" enthalten.



Abbildung 68: Chemische Zusammensetzung von Schlacke und Filterstaub der "Kampagne 14.07.2010" [29]

Zu Beginn der "Kampagne 14.07.2010" erfolgte die Chargierung der ~ 30 kg im Staubdosierungssystem verbliebenen Restmenge gemahlener Hochofenschlacke, ehe der Eintrag von ~ 170 kg LD-Feinstaub möglich war.

Die durchgeführte REM-Untersuchung der Schlacke zeigt, vor allem bei hoher Auflösung, sehr feine, runde Einformungen aus Eisenoxiden in Ca/Al-Silikaten, was auf eine sehr langsame Abkühlung der Schlacke schließen lässt. Die Ursache könnte nach Abstich der Schlacke die Bildung einer isolierenden Deckschicht im Abstichgefäß sein. Ein dadurch verursachter, langsamer Abkühlprozess im Gleichgewicht begünstigt möglicherweise Absetzvorgänge innerhalb der Schlacke und erschwert eine repräsentative Probenahme. Das Aufschmelzverhalten der Schlacke im Erhitzungsmikroskop ergab einen Erweichungspunkt von 1.418°C, einen Halbkugelpunkt von 1.432°C und einen Fließpunkt von 1.435°C, womit als Besonderheit der Schlacke ein Schmelzvorgang innerhalb eines sehr kleinen Temperaturbereiches gegeben ist. Die Ergebnisse der chemischen Vergleichsanalyse aus dem Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL Leoben ergab Unterschiede zu den Ergebnissen des Betriebslabors der voestalpine Stahl Linz. Vor allem die ermittelten Zinkgehalte unterscheiden sich dabei um bis zu knapp eine Zehnerpotenz, wobei das Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz durchgehend höhere Werte ermittelt hat. Dies kann einerseits an der Analyse selbst, andererseits aber auch an der Probennahme liegen. Der zuvor angesprochene, langsame Abkühlvorgang im Abstichgefäß führt denkbarerweise zur Schichtenbildung innerhalb der Schlacke, in denen sich Elemente unterschiedlich anreichern oder an ihnen verarmen. Für Zink ist dies insofern von Bedeutung, da ein zu hoher Gehalt in der aus dem Flash-Reaktor Prozess gewonnenen Schlacke zu Problemen bei einer möglichen Verwertung bzw. Rückführung im Hochofenprozess führt. Der Zinkgehalt eines "Synthetischen Erzes" sollte für den Einsatz im Hochofen in einen Bereich < 0,5 % liegen.

Der zum Großteil aus ZnO bestehende, ebenso gewonnene Filterstaub zeigt in ähnlicher Weise Unterschiede betreffend der ermittelten Analysenwerte aus dem Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL Leoben und der Ergebnisse aus dem Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz. Die ermittelten Zinkgehalte durch das Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL Leoben liegen dabei um ca. 10 Prozentpunkte höher als jene Werte aus dem Betriebslabor der voestalpine Stahl Linz, was wiederum an der Analyse, aber auch an der Probennahme liegen kann. Der Gehalt an ZnO, aber auch die Gehalte an Chlor, Kalium, Natrium und Fluor, sind für den Filterstaub der Flash-Reaktor Pilotanlage von besonderer Bedeutung, da diese maßgeblich die Verarbeitbarkeit des Staubes in der Zinkindustrie und damit die Verwertbarkeit und das Marktpotential beeinflussen. Der Filterstaub wurde ebenfalls einer Untersuchung im Erhitzungsmikroskop und einer REM-Untersuchung unterzogen. Das Aufschmelzverhalten des Filterstaubes unter dem Erhitzungsmikroskop ergab dabei einen Erweichungspunkt von 1.537°C und einen Halbkugelpunkt von 1.597°C. Der Fließpunkt liegt oberhalb von 1.626°C, konnte aber nicht genau bestimmt werden, da keine höheren Temperaturen mit dem vorhandenen Mikroskop erreichbar sind. Die ebenso durchgeführte REM-Untersuchung zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen prozessierten Partikeln, die sich aus der Dampfphase des Abgases heraus gebildet haben, und jenen Partikeln, die unprozessiert, als Carry-over Anteil, den Filter erreicht haben. Prozessierte Partikel sind einerseits kleiner, andererseits auch zinkreicher.

Die Massenbilanz der "Kampagne 14.07.2010" ergibt, im Gegensatz zur "Kampagne 13.07.2010", dass ca. <sup>1</sup>/<sub>8</sub> der ausgetragenen Masse über den Filterstaub die Anlage verlässt. Die über Filterstaub und Schlacke gesamt ausgetragene Menge entspricht dabei in etwa der chargierten Menge. Die Massenflüsse der wichtigsten Komponenten sind der Abbildung 69 zu entnehmen.



Abbildung 69: Massenflüsse relevanter Komponenten bei "Kampagne 14.07.2010" [29]

Die ausgetragene Menge an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist erneut größer, als über die Chargierung der Restmenge an gemahlener Hochofenschlacke eingebracht wird. Als Quelle der Differenzmenge kommt wiederum nur die feuerfeste Ausmauerung in Frage. Die Differenz zwischen Eintrags- und Austragsmenge ist aber ungleich größer als bei der "Kampagne 13.07.2010", was möglicherweise auf die höhere Brennkammertemperatur, die reduzierende Atmosphäre in der Brennkammer und die höhere Aggressivität des chargierten LD-Feinstaubes gegenüber der feuerfesten Ausmauerung zurückzuführen ist. Das Feuerfestmaterial scheint während dieser Kampagne höheren Belastungen ausgesetzt gewesen zu sein, was einen höheren Verschleiß und folglich den verstärkten Austragseffekt von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklären könnte. Der Austragseffekt bei Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allerdings ist geringer als jener am Tag zuvor, und das obwohl fast fünfmal so viel Alumina, welches dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung zugeordnet werden muss, in der Schlacke zu finden ist. Das Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung, zu Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verschiebt sich von 18:1 im Feuerfest auf ca. 44:1 in der Schlacke. Demnach findet sich, im Gegensatz zur "Kampagne 13.07.2010", im Verhältnis weniger Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Verschleiß des Feuerfestes, in der Schlacke wieder. Dies macht vorerst eine Berechnung und Vorhersage des Verschleißes der feuerfesten Ausmauerung unmöglich, und weder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> noch Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können in seriöser Weise als Tracer-Material dafür herangezogen werden. Die Berechnung aufgrund der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anreicherung in der Schlacke bei "Kampagne 13.07.2010" ergäbe einen deutlich größeren und bei "Kampagne 14.07.2010" hingegen einen deutlich kleineren, Verschleiß, im Vergleich zur Berechnung auf Basis der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anreicherung in der Schlacke. Es besteht zudem die Möglichkeit, dass Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung während der "Kampagne 13.07.2010" zunächst in der Anlage verblieben ist. Die höheren Prozesstemperaturen und reduzierenden Bedingungen am Tag darauf lösten das in der Anlage verbliebene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sodass es die Anlage im Zuge der "Kampagne 14.07.2010" primär über die Schlackenphase verlassen konnte. Die Bilanzierung über beide Kampagnen hinweg stützt diese Annahme. Das Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung, zu  $Cr_2O_3$  verschiebt sich dabei von 18:1 im Feuerfest auf ca. 23:1 in der Schlacke.

Der Massenfluss von SiO<sub>2</sub> bei "Kampagne 14.07.2010" verhält sich ebenso gegenläufig zu jenem bei "Kampagne 13.07.2010". Der Austrag von ca. 28 kg SiO<sub>2</sub> beträgt diesmal in etwa die zweifache Menge des Eintrags und erfolgte größtenteils über die Schlacke. Eine mögliche Quelle für die Differenzmenge sind jene ~ 30 kg SiO<sub>2</sub>, die bei "Kampagne 13.07.2010" durch die gemahlene Hochofenschlacke eingebracht wurden und zunächst in der Anlage verblieben sind. Eine weitere, mögliche Quelle wären Rückstände von Quarzsand, der vor der INB in die Brennkammer eingebracht wurde und zum Verschließen des Abstichkanals diente. Höhere Prozesstemperaturen und reduzierende Bedingungen könnten in beiden Fällen auch hier zum Lösen und zum Austrag von SiO<sub>2</sub> über die Schlacke bei "Kampagne 14.07.2010" geführt haben.

Sowohl CaO als auch MgO verbleiben bei "Kampagne 14.07.2010" zum Teil in der Anlage. Der Verlust durch Verbleib in der Anlage ist bei CaO mit ~ 16 % deutlich geringer und bei MgO mit ~ 50 % in etwa in gleicher Höhe wie bei "Kampagne 13.07.2010". Die Massenbilanzen von CaO und MgO sind bei beiden Kampagnen qualitativ und quantitativ sehr ähnlich.

Die Ausbringung des eingetragenen Eisens liegt bei knapp 60 % und geschieht wiederum, ähnlich wie bei den meisten anderen Komponenten, größtenteils über die Schlacke. Die Berechnung des Eisengehaltes erfolgte dabei durch Rückrechnung aus den diversen Oxidformen. Die Massenbilanz von ZnO zeigt ein ähnlich qualitatives und quantitatives Verhalten wie jene des Eisens. Auch die Zinkausbringung liegt bei knapp 60 %, wobei im Unterschied zur Eisenausbringung, mit einem Verhältnis zwischen Filterstaub und Schlacke von 8:1, über 90 % des Zinkes in den Filterstaub gehen.

Die vier Komponenten K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Fluor und Chlor spielen mengenmäßig für die "Kampagne 14.07.2010" eine untergeordnete Rolle, da weniger als ein Kilogramm in den Prozess eingebracht wurde. Ihre hohe Flüchtigkeit verursacht jedoch eine Anreicherung im Filterstaub, sodass sich der Gehalt an Na<sub>2</sub>O ungefähr verdoppelt und sich die Gehalte an Chlor und K<sub>2</sub>O sogar vervierfachen. Die Konzentration dieser Stoffe im Filterstaub sollte jedoch so gering wie möglich sein, da sie ansonsten, bei einer nachfolgenden Verwertung des Filterstaubes in der Zinkindustrie, der Zinkelektrolyse große Probleme bereiten. Fluor und Chlor im Filterstaub liegen bei Konzentrationen von 0,22 % und 1,6 %, dürfen aber, ohne negative Auswirkungen auf die Elektrolyse zu haben, jeweils 0,1 % nicht überschreiten.

# 9 Schlussfolgerung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Forschungsarbeit war es auf Basis bestehender, patentrechtlicher Schutzschriften und einer älteren Versuchsanlage der Fa. Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH in Bludenz das RecoDust-Verfahren weiterzuentwickeln. Das Prinzip des RecoDust-Verfahrens, welches grundsätzlich auf einem karbothermischen Prozess und der selektiven Abtrennung bzw. Anreicherung von Wertstoffen beruht, konnte in Form der Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT der MUL erstmals voll funktionsfähig anlagentechnisch realisiert werden. Die durchgeführten Entwicklungs-, Planungs- und Bauarbeiten im Rahmen dieser Forschungsarbeit führten schlussendlich zur erfolgreichen IBN der Flash-Reaktor Pilotanlage. Die IBN zeigte, dass es praktisch möglich ist entsprechend dem 1-stufigen RecoDust-Verfahren staubförmige Reststoffe der Eisen- und Stahlindustrie – als erstes gemahlene Hochofenschlacke unter oxidierenden, im Anschluss daran LD-Feinstaub unter reduzierenden Bedingungen - einzuschmelzen. Leicht flüchtige Bestandteile des eingesetzten LD-Feinstaubes, wie z. B. Zink, gingen im Zuge des Einschmelzens wie vorhergesehen in das Abgas. Die in der Abgasschiene anschließende Nachverbrennung mit reinem Sauerstoff und die Tuchfilteranlage ermöglichten die erfolgreiche Abscheidung eines ZnO-Konzentrates, in Form von zinkreichem Filterstaub. Schwer flüchtige Bestandteile hingegen, wie z. B. Eisen, sammelten sich wie gewünscht in erschmolzener, flüssiger Form am Boden der Brennkammer. Auch hier konnte erfolgreich ein angereichertes Konzentrat, in diesem Fall in Form einer eisenreichen Schlacke, gewonnen werden. Die IBN der Pilotanlage hat damit entsprechend dem vorgegebenen Ziel dieser Forschungsarbeit nicht nur gezeigt, dass die Anlage und damit das Verfahren in der Lage ist Reststoffe der Eisenund Stahlindustrie, insbesondere schwermetallhaltige Stäube aus LD-Konverter, einzuschmelzen, sondern auch, dass damit parallel zwei mit Wertstoffen angereicherte Konzentrate gewinnbar sind. Diese beiden Produkte enthalten Zink bzw. Eisen in weiterverarbeitbarer Form für die Zinkindustrie bzw. Eisen- und Stahlindustrie zur weiteren Nutzbarmachung. Die wichtigsten Teilprozessschritte der Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT der MUL - dem Weg des Staubes in der Anlage folgend – seien an dieser Stelle nochmals gelistete, um folglich darauf, und auf die dazugehörigen Anlagenteile schlussfolgernd eingehen zu können:

- Staubförderung und -dosierung durch Förder- und Dosiersystem
- Staubeintrag und Vermengung mit Sekundärsauerstoff durch Eintragsschnecke und Sauerstoffringleitung des Dosier- und Mischzyklons
- Verschlackung bzw. Erschmelzen des Staubes durch den Hauptbrenner in die Brennkammer hinein
- Nachverbrennung durch Sauerstoffeintrag im Konverter
- Abgaskühlung im Konverter und in der Quenche
- Abgasreinigung und Abtrennung des ZnO-Konzentrates durch Tuchfilteranlage
- Abstich der Schlacke aus dem Bodenbereich der Brennkammer

Das geplante und errichtete Staubförder- und Dosiersystem der Pilotanlage hat sich im Rahmen der IBN als gut geeignet erwiesen. Die beiden eingesetzten, unterschiedlichen, staubförmigen Reststoffe während der IBN konnten ohne Probleme gefördert und in ausreichender Genauigkeit dosiert werden, sodass hier von einer hohen Flexibilität hinsichtlich des Einsatzes unterschiedlichster, staubförmiger Reststoffe bei zukünftigen Kampagnen mit der Pilotanlage auszugehen ist.

Der Staubeintrag während der IBN in den Dosier- und Mischzyklon erfolgte wunschgemäß durch die Öffnungen des Lochrohres als "Staubvorhang" gleichverteilt über die gesamte Länge der Eintragsschnecke. Dieser Umstand ist vor allem auf die zuvor durchgeführten Abstimmungsversuche zwischen dosierter Menge, Drehzahl der Eintragsschnecke und Konstruktion des Lochrohres der Eintragsschnecke zurückzuführen. Der Einsatz weiterer Stäube sowie staubförmiger Reststoffe erfordert wiederum gleichartige Versuche zur Abstimmung. Die so gleichverteilt eingetragene Staubmenge konnte danach, soweit dies optisch ersichtlich war, gut mit der gewählten Menge an Sekundärsauerstoff vermengt werden, sodass sich eine schraubenlinienförmige Bewegung des Gemisches Richtung Ausgangsöffnung des Dosier- und Mischzyklons bildete. Im Bereich der Aufschmelzzone kam es am wassergekühlten Bauteil des Hauptbrenners zu Anbackungen der aufgeschmolzenen Stäube. Dieser Effekt trat auch bei Einsatz des LD-Feinstaubes auf, wobei sich in diesem Fall ein Gleichgewicht einstellte, sodass die Anbackungen in einem akzeptablen Ausmaß blieben. Eine mechanische Reinigung war folglich nicht erforderlich, könnte jedoch bei Einschmelzen anderer Stäube notwendig werden.

Die verwendete feuerfeste Ausmauerung auf Aluminiumsilikatbasis zeigte, vermutlich aufgrund der hohen Temperaturen und/oder der hohen Aggressivität des Einsatzmaterials gegenüber dem Feuerfest, Verschleißerscheinungen. Die erstellte Massenbilanz ergibt jeweils in Summe größere Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Absolutmengen in den Produkten aus der IBN als über die Eintragsmengen eingebracht wurde, sodass die Differenz nur von verschlissenem, ausgetragenem Feuerfest stammen kann. Die Massenbilanz wird jedoch erschwert, da es bei bestimmten Bestandteilen der Einsatzstoffe zu einem Verbleib in der Anlage gekommen ist. Diese haben sich vermutlich in Form einer Schlackenschicht an der Innenoberfläche der Brennkammer und/oder in Form von staubförmigen Ablagerungen in der gesamten Abgasschiene angesammelt. Inwieweit der Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung sowie der Verbleib bestimmter Bestandteile in der Anlage auch im länger andauernden Betrieb und nicht nur während der kurzen IBN-Phase auftreten ist weiterführenden Versuchskampagnen zu entnehmen. Die richtige Dimensionierung der feuerfesten Ausmauerung wurde bestätigt, da während des Betriebes bei entsprechenden Innentemperaturen in der Anlage die ermittelten, äußeren Stahlmanteltemperaturen im erwarteten, errechneten Bereich lagen.

Die geforderten, stöchiometrischen Bedingungen sowie Temperaturen von bis zu ~1.800°C in der Brennkammer für das Aufschmelzen der Stäube ließen sich durch die Verwendung von Erdgas als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel für den Hauptbrenner - somit ein Erdgas/Sauerstoff-Brenner - gut einstellen. Die Steuerung der Nachverbrennung erfolgte aufgrund gemessener  $O_2$ -, CO- und  $H_2$ -Werte im Abgas. Die Funktion und richtige Dimensionierung der Abgaskühlung konnten durch Messungen der Innentemperatur der Anlage im Bereich der Abgasschiene bestätigt werden.

Der erste Abstich der Schlacke stellte sich als äußerst schwierig heraus, da der Abstichkanal mit erstarrter Schlacke gefüllt war, die sich nur äußerst mühsam entfernen ließ. Diese Schlacke stammte vermutlich von Quarzsand, der vor der IBN zum Verschließen der Abstichöffnung in die Brennkammer eingebracht wurde und vermutlich bereits während des Ausheizvorganges der feuerfesten Ausmauerung aufgeschmolzen und wiedererstarrt ist. Das Öffnen des Abstichkanals für den zweiten Abstich war hingegen durch Aufbohren problemlos möglich, sodass sich die Verschlussvariante mit Hochofenstichlochmasse gut bewährte.

Die beiden gewonnenen, angereicherten Produkte während des Einsatzes des LD-Feinstaubes im Zuge der IBN der Pilotanlage, ein zinkreicher Filterstaub sowie eine eisenreiche Schlacke, haben beide Potential zur Rückgewinnung der beiden enthaltenen Wertstoffe Zink bzw. Eisen in der zink- bzw. stahlerzeugenden Industrie. Optimierungsarbeit ist noch hinsichtlich Erhöhung der Konzentrationen der beiden Zielkomponenten Zink und Eisen in den beiden Produkten sowie hinsichtlich Reduzierung der enthaltenen Begleitelemente nötig. Im Fokus stehen dabei vor allem die Reduzierung an enthaltenen Halogenen im Filterstaub der Anlage, welche die Zinkelektrolyse negativ beeinflussen, und die Reduzierung des Zinkgehaltes in der Schlacke, da dieser die Rückführung der Schlacke im Hochofen erschwert. Der bereits erwähnte, beobachtbare und nicht vernachlässigbare Verschleiß der feuerfesten Ausmauerung während der IBN würde im dauerhaften Betrieb die Instandhaltungskosten stark erhöhen und durch Austrag der Feuerfestbestandteile über die Produkte die Produktqualität massiv verschlechtern. Die Reduzierung des Verschleißes bzw. Austrages von Feuerfestmaterial erhöht somit automatisch die Konzentrationen der beiden Zielkomponenten Zink und Eisen in den Produkten und ist deshalb auch anzustreben. Gleiches gilt allerdings auch für unerwünschte Begleitelemente in den Produkten, deren Konzentrationen damit ebenso ansteigen sofern diese nicht parallel reduziert werden können.

Die IBN der Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT und damit auch die praktischen Versuche für diese Forschungsarbeit wurden im Sommer 2010 durchgeführt. Die endgültige Fertigstellung dieser Forschungsarbeit, insbesondere den schriftlichen Teil betreffend, erfolgte jedoch erst mit deutlichem zeitlichem Abstand, sodass zwischenzeitlich bereits eine nachfolgende Forschungsarbeit von Delfs finalisiert und veröffentlicht wurde. Diese Forschungsarbeit trägt den Titel: "Weiterentwicklung der Flash-Reaktor-Pilotanlage zum Recycling von Stahlwerkstäuben aus integrierten Hüttenwerken", beginnt im Anschluss an die IBN der Pilotanlage und beinhaltet weitere, erfolgreiche Kampagnen. Die Optimierung der Pilotanlage sowie die Verbesserung der Produktqualitäten werden darin intensiv thematisiert. [27]

# 10 Verzeichnisse

# 10.1 Literatur

- [1] Aichinger, Horst M.; Borgschulte, Bernhard; Britz, Horst; Held, Bruno; Meyer, Otto; Strohschein, Herbert: Stand des primärenergiesparenden Konvertergaseinsatzes in der Bundesrepublik Deutschland. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie (Hrsg.): stahl und eisen. 108. Jg., Heft 13. Düsseldorf: Stahleisen, 1988. S.645-654
- [2] Antrekowitsch, Helmut: Sekundärmetallurgie. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Nichteisenmetallurgie, 2011. – Skriptum zur Vorlesung Metallrecycling
- [3] Antrekowitsch, Jürgen: Aufarbeitung komplexer schwermetallhaltiger Reststoffe aus der Metallurgie. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Nichteisenmetallurgie, 2009. – Habilitationsschrift
- [4] Antrekowitsch, Jürgen: Aufarbeitung zinkhältiger Stahlwerksstäube unter besonderer Berücksichtigung der Halogenproblematik. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Nichteisenmetallurgie, 2004. – Dissertation
- [5] Antrekowitsch, Jürgen: Hydrometallurgische Aufarbeitung von zinkhaltigen Stäuben aus der Stahlindustrie. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für Nichteisenmetallurgie, 1999. – Diplomarbeit
- [6] Antrekowitsch, Jürgen, Antrekowitsch, Helmut; Hepberger, Ronald: Pyrometallurgische Aufarbeitung von Reststoffen in einem Flash-Reaktor. In: Lorber, Karl E.; et al. (Hrsg.): DepoTech 2004 – Abfall- und Deponietechnik Altlasten Abfallwirtschaft. Essen: Glückauf GmbH, 2004. S.197-204 – ISBN 3-7739-5993-1, Konferenzbericht der 7. DepoTech Fachtagung in Leoben/Österreich am 24. – 26. November 2004
- [7] Antrekowitsch, Jürgen; Antrekowitsch, Helmut: Hydrometallurgically Recovering Zinc from Electric Arc Furnace Dusts. In: Minerals, Metals & Materials Society TMS (Hrsg.): JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 53, No. 12. New York: Springer Science, 2001. S.26–28
- [8] Antrekowitsch, J.; Graller-Kettler, G.; Matl, B.; Pestalozzi, A.: Use of the Flash-Reactor Principle to Recover Zinc from Steel-Mill Dusts. In: Minerals, Metals & Materials Society TMS (Hrsg.): JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 57, No. 8. New York: Springer Science, 2005. S.43–46

- [9] Antrekowitsch, Jürgen; Griessacher, Thomas; Offenthaler, Dieter: Forschung im Bereich der Vernetzung von Zink und Stahl an der NE-Metallurgie der Montanuniversität Leoben. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoffund Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.9-18 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [10] Antrekowitsch, Jürgen; Griessacher, Thomas; Offenthaler, Dieter; Schnideritsch, Holger: Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben. In: Clemens, Helmut (Hrsg.); Krieger, Wilfried (Hrsg.); Moser, Peter (Hrsg.): BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 153. Jg., Heft 5. Wien: Springer, 2008. S.182-188
- [11] AWG 2002 Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft Abfallwirtschaftsgesetz 2002 (idF v. 20.06.2013) §§ 1 ff.
- [12] Baik, D. S.; Fray, D. J.: Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte. In: Institution of Mining and Metallurgy (Hrsg.): IMM Transactions: Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. Vol. 109, No. 3. Eastbourne: Manor Park Press, 2000. C121–C128
- [13] Bandt, O.: Umweltprobleme des Stahlschrottrecyclings. Werkstattreihe Nr. 72. Freiburg: Öko-Institut, 1991.
- [14] Bartels-von Varnbüler, Christian: Environment-friendly and energy optimized technologies for competitive iron and steelmaking. Düsseldorf: Steel Institute VDEh, 2007. – http://www.insteelcon.de/files/christian\_bartels-von\_varnb\_ler.pdf, Stand 11.08.2012, a lecture at the METEC InSteelCon 2007 – 3rd International Steel Conference on New Developments in Metallurgical Process Technologies, Düsseldorf, 11th – 15th June 2007
- [15] Bartels-von Varnbüler, Christian; Lemperle, Michael; Rachner, Hans –J.: Recovery of iron from residues using the Oxicup technology. In: German Iron and Steel Institute – VDEh (Hrsg.): Metallurgical Plant and Technology International. Vol. 29, Issue 1. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2006. S.18-26
- [16] Bartels-von Varnbüler, Christian; Lemperle, Michael: Zero Waste Zero Cost Concept for integrated Steel Mills – OxyCup Process for Steel Mill Waste Oxides. http://www.sternasia.com/file/Zero\_Waste.pdf, Stand 11.08.2012
- [17] Berger, C.; et al.: DUBBEL Taschenbuch für den Maschinenbau. 20. Auflage. Berlin: Springer, 2001. – ISBN 3-540-67777-1

- [18] Beyzavi, A. L.; Mattich, C.: OPERATIONAL PRACTICE WITH THE WAELZ KILN AND LEACHING PLANT OF TSU IN TAIWAN. In: Stewart, Donald L. (Hrsg.); Daley, James C. (Hrsg.); Stephens, Robert L. (Hrsg.): Fourth International Symposium on RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS. Warrendale, PA: Minerals, Metals & Materials Society, 2000. S.345-359 – ISBN 0-87339-494-1, Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS in Pittsburgh, PA, USA, October 22-25, 2000
- [19] Bruckard, W. J.; Davey, K. J.; Rodopoulos, T.; Woodcock, J. T.; Italiano, J.: Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. In: King, R. P. (Hrsg.); et al.: International Journal of Mineral Processing. Vol.75, Issues 1-2. Amsterdam: Elsevier B. V., 2005. S.1-20
- [20] B.U.S. Berzelius Umwelt-Service AG (Hrsg.): Umwelt-Bausteine Recycling von Stahlwerkstäuben. Frankfurt am Main: Berzelius Umwelt-Service AG
- [21] Caravaca, C.; Cobo, A.; Alguacil, F. J.: Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes.
   In: Shaub, Walter M. (Hrsg.): resources, conservation and recycling. Vol. 10, Issues 1-2. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1994. S.35–41
- [22] Castro, F.; Marques, E.: SOME STUDIES ON THE LEACHNING BEHAVIOUR OF ELECTRIC ARC FURNACE STEELMAKING DUSTS WITH WATER AND WITH ACETIC ACID: In: Kvackaj, Tibor (Hrsg.); et al.: Acta Metallurgica Slovaca. 4, Special Issue 4. Kosiče: Technical University Košice, Faculty of Metallurgy, 2001. S.36-38
- [23] Coletta, A.; Carcedo, F. G.; Linsley, K.; Bürgler, T.; Kohl, B.: technical steel research

   Reduction of iron ores Development of technologies for treatment of dust and sludges containing zinc and lead improve their recycle and reuse. EUR 19474 EN, Contract No 7210-AA/425, 823, 941, 145, 1 July 1996 to 30 June 1999. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001. ISBN 92-894-1094-9
- [24] Cruells, M.; Roca, A.; Núnẽz, C.: Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid. In: Ritcey, G. M. (Hrsg.); Slater, M. J. (Hrsg.): Hydrometallurgy. Vol. 31, Issue 3. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1992. S.213–231
- [25] Deike, Rüdiger; Dings, Joachim: Die Produktion von hochwertigem Gießereiroheisen aus eisenhaltigen oxidischen Reststoffen. In: Verein Deutscher Giessereifachleute e.V. (Hrsg.): GIESSEREI. 94. Jg., Heft 6. Düsseldorf: GIESSEREI-VERLAG GmbH, 2007. S.198-205

- [26] Delfs, Nicolas: Detail Engineering sowie Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt Material Ein- und Austrag. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010. – Masterarbeit
- [27] Delfs, Nicolas: Weiterentwicklung der Flash-Reaktor-Pilotanlage zum Recycling von Stahlwerkstäuben aus integrierten Hüttenwerken. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2013. – Dissertation
- [28] Discher, Heinz –P.; Apfel, Jens: Entwicklung eines Verfahrens zur thermischen Verdampfung von verwertbaren Metallen aus Elektroofenstäuben. Osnabrück: Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 1997. – Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Referat 21/2, Az.: 09860
- [29] Dobay, Franz M.; Delfs, Nicolas: Abschlussbericht zur Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010. – Bericht
- [30] Dobay, Franz M.; Delfs, Nicolas; Raupenstrauch, Harald; Schönberg, Andreas; Werner, Andrea: Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage.
   In: Lorber, Karl E.; et al: (Hrsg.): DepoTech 2010 Abfallwirtschaft Abfalltechnik Deponietechnik und Altlasten. Leoben: Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgung (IAE) Montanuniversität Leoben, 2010. S.397-401 ISBN 978-3-200-02018-4, Tagungsband zur 10. DepoTech Konferenz in Leoben/Österreich am 3. 5. November 2010
- Dobay, Franz M.; Raupenstrauch, Harald; Schönberg, Andreas; Werner, Andrea: [31] Flash-Reaktor Anlage zur Verwertung von Zn-hältigen Stäuben. In: Bilitewski, Bernd; Faulstich, Martin; Urban, Arnd I. (Hrsg.): 15. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung. Band 65 der Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten – Technische Universität Dresden, 1. Auflage. Dresden: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., 2010. S.239-245 – ISBN 978-3-934253-57-5, Tagungsband zur 15. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung am 09./10. März 2010 in Dresden
- [32] Dobay, Franz M.; Werner, Andrea: Dokumentation Flash-Reaktor Pilotanlage. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2011. – Dokumentation und Unterlagensammlung zur Flash-Reaktor Pilotanlage
- [33] Drissen, Peter: Internes Recycling von Elektroofenstäuben. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.121-126 – ISBN 978-3-940276-15-5

- [34] Drissen, P.; Kuehn, M.; Jung, H.-P.; Tavernier, H.; Grisvard, C.: Recycling of EAF dust into the EAF especially from high alloy steelmaking. In: French Society for Metallurgy and Materials (Hrsg.): Revue de Métallurgie. Vol. 99, Issue 4. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002. S.341-347
- [35] Edlinger, Alfred: RecoDust Verfahren Pyrometallurgische Raffination von Stahlwerksrückständen. Bludenz: Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH, 2007. – Deutsche Übersetzung des Vortrages am 2nd Meeting of the IISI-Project on By-Product Management vom 18. bis 20. Juni 2007 in Duisburg, Germany
- [36] EIPPCB European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau (Hrsg.): Draft Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Non-Ferrous Metals Industries. Sevilla: European Commission, Joint Research Centre (JRC), Institute for Prospective Technological Studies (IPTS), 2009.
- [37] Erdmann, R.; Kesseler, K.; Mudersbach, D.; Kühn, M.: A new product: "Hightly valuable slag from the Oxy-Cup". In: EUROSLAG The European Slag Association (Hrsg.): Slag Products Providing Sustainable Solutions for the Built Environment. EUROSLAG Publication No. 4. Duisburg: EUROSLAG, 2008. S.89-106 Proceedings of the 5th European Slag Conference, 19.-21. September 2007, Luxembourg
- [38] Felser, Julia P.: Untersuchung und Charakterisierung des Schmelzverhaltens von metallhältigen Stäuben. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2011. – Bakkalaureatsarbeit
- [39] Furukawa, Takeshi; Sasamoto, Hirohiko; Isozaki, Shinichi: DIRECT SEPARATION OF IRON AND ZINC METALS IN EAF GAS. In: Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.); Fundación Inasmet (Hrsg.): REWAS'04 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. Vol. II. Spain: Michelena Artes Gráficas, S.L., 2004. S.1873-1882 – ISBN 84-95520-05-2, Proceedings of the "REWAS'04: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" held in Madrid, Spain September 26–29, 2004
- [40] Gara, Stefan; Schrimpf, Sabine: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie. Band 92, M-092. Wien: Umweltbundesamt (Federal Environment Agency), 1998. – ISBN 3-85457-394-4
- [41] Guézennec, Anne –G.; Huber, Jean –C.; Patisson, Fabrice; Sessiecq, Philippe; Birat, Jean –P.; Ablitzer, Denis: DUST FORMATION IN ELECTRIC ARC FURNACE BIRTH OF THE PARTICLES. In: Seville, J. P. K. (Editor): Powder Technology. Volume 157, Issues 1-3. Amsterdam: Elsevier, 2005. S.2-11

- [42] Hansmann, Thomas; Frieden, Romain; Solvi, Marc; Monai, Jean: Primus ein neues Verfahren für das Recycling von Hüttenwerksreststoffen und die Eisenerzreduktion.
   In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 120. Jg., Heft 11. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2000. S.49-53
- [43] Harp, Günter: Eisenhaltige Kreislaufstoffe als sekundäre Rohstoffe in Europa. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 129. Jg., Heft 3. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2009. S.55-62
- [44] Harp, G.; Klima, R.; Steffen, R.: Examination and assessment of application possibilities of various processes for treatment of iron and steelwork residual and waste materials. Catalogue number: CD-NA-12613-EN-C. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1990. – ISBN 92-826-1265-1
- [45] Havlik, Tomas; Friedrich, Bernd; Stopić, Srećko: Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (Hrsg.): World of Metallurgy – ERZMETALL. Vol. 57, No. 2. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2004. S.83–90
- [46] Havlík, Tomáš; Souza, Bruna V.; Bernardes, Andrea M.; Schneider, Ivo A. H.; Miškufová, Andrea: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. In: Shackelford, Charles D. (Hrsg.); et al.: Journal of Hazardous Materials. Volume 135, Issues 1-3. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2006. S.311-318
- [47] Heinen, Karl –H. (Hrsg.): Elektrostahl-Erzeugung. 4. Auflage. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 1997. – Im Auftrag des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute VDEh
- [48] Heiss, Josef; Mizelli, Herbert: Staubmanagement der voestalpine im Stahlwerk LD3 in Linz seit Beginn der Staubverarbeitung 1989. In: Fachausschuß für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB (Hrsg.): Vernetzung von Zink und Stahl – Vorträge beim 42. Metallurgischen Seminar. Heft 109. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2006. S.41-62 – ISBN 3-935797-34-6
- [49] Heiss, Josef: Staubmanagement im LD 3 Stahlwerk der voestalpine Linz seit 1989. Linz: voestalpine Stahl GmbH, 2006. – Vortrag beim 42. Metallurgischen Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB vom 18.10. bis 20.10.2006 in Niklasdorf/Leoben
- [50] Hepberger, Ronald: Eine wirtschaftliche Betrachtung der Aufarbeitung von zinkhältigen Stahlwerksstäuben am Beispiel RecoDust. In: Fachausschuß für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB (Hrsg.): Vernetzung von Zink und Stahl – Vorträge beim 42. Metallurgischen Seminar. Heft 109. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2006. S.25-26 – ISBN 3-935797-34-6

- [51] Hillmann, Carsten; Moore, Christopher-M.; Sassen, Karl-J.: Verarbeitung von zinkhaltigen Oxygenstahlstäuben im Hochofen. In: Fachausschuß für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB (Hrsg.): Vernetzung von Zink und Stahl – Vorträge beim 42. Metallurgischen Seminar. Heft 109. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2006. S.11-16 – ISBN 3-935797-34-6
- [52] Hillmann, Carsten; Sassen, Karl-J.: Solution for dust and sludges from the BOF process. In: Stahlinstitut VDEh (Hrsg.): stahl und eisen. 126. Jg., Heft 11. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2006. S.149-156
- [53] Höffken, Erich; Gierig, Heinz; Reinitzhuber, Fritz: Gewinnung und Nutzung des Konvertergases aus dem Oxygenstahlwerk Bruckhausen der Thyssen Stahl AG. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie (Hrsg.): stahl und eisen. 104. Jg., Heft 16. Düsseldorf: Stahleisen, 1984. S.795-805
- [54] Höffken, Erich; Pflipsen, Heinz –D.; Seidelmann, Lothar; Auth, Rudolf: Die Entwicklung des Thyssen-Heißbrikettierverfahrens und seine betriebliche Anwendung. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Eisen- und Stahlindustrie (Hrsg.): stahl und eisen. 108. Jg., Heft 14, 15. Düsseldorf: Stahleisen, 1988. S.705-709
- [55] Huber, Jean –C.; Patisson, Fabrice; Rocabois, Philippe; Birat, Jean –P.; Ablitzer, Denis: SOME MEANS TO REDUCE EMISSIONS AND IMPROVE THE RECOVERY OF ELECTRIC ARC FURNACE DUST BY CONTROLLING THE FORMATION MECHANISMS. In: Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.); Fundación Inasmet (Hrsg.): REWAS'99 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. Vol. II. Spain: Michelena Artes Gráficas, S.L., 1999. S.1483-1492 – ISBN 84-923445-47, Proceedings of the "REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" held in San Sebastián, Spain September 5-9, 1999. TMS FALL 1999 EXTRACTION AND PROCESS METALLURGY MEETING
- [56] Jarupisitthorn, C.; Pimtong, T.; Lothanghum, G.: Investigation of kinetics of zinc leaching from electric arc furnace dusts by sodium hydroxide. In: Chen, Lih J. (Hrsg.); Chen, Haydn (Hrsg.); Gust, Wolfgang (Hrsg.): Materials Chemistry and Physics. Vol. 77, Issue 2. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. S531–535
- [57] Jellinghaus, Manfred: Stahlerzeugung im Lichtbogenofen. 3. Auflage. Düsseldorf: Stahleisen, 1994. – ISBN 3-514-00502-8
- [58] Jensen, Jan T.; Wolf, Kurt: Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace. In: German Iron and Steel Institute – VDEh (Hrsg.): Metallurgical Plant and Technology International. Vol. 3. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 1997. S.58-62

- [59] Kesseler, Klaus; Erdmann, Ronald: OxyCup-Schlacke ein neues Produkt für anspruchsvolle Märkte. In: Thyssen Krupp AG – Zentralbereich Technology (Hrsg.): ThyssenKrupp techforum. Band 9, Ausgabe 1. Düsseldorf: Thyssen Krupp AG, 2007. S.23-30
- [60] Kesseler, Klaus: ThyssenKrupp Steel recycles steel mill wastes into hot metal. In: German Iron and Steel Institute – VDEh (Hrsg.): Metallurgical Plant and Technology International. Vol. 28, Issue 1. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2005. S.30-35
- [61] Kola, R.: The treatment of E.A.F.-dust via the Waelz-ISF-Route. Bournemouth/U.K.: Oktober 1989. – Vortrag auf dem 3. Europäischen Elektrostahlkongreß
- [62] Krassnig, Hans –J.: Entstehung von EAF-Stäuben bei der Betonstahlerzeugung. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.19-31 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [63] Krassnig, Hans –J.; Luidold, Stefan; Antrekowitsch, Helmut; Kleimt, B.; Voj, L.: Energie- und Stoffbilanzierung eines 36-t-Elektrolichtbogenofens. In: Clemens, Helmut (Hrsg.); Krieger, Wilfried (Hrsg.); Wagner, Horst (Hrsg.): BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 152. Jg., Heft 9. Wien: Springer, 2007. S.287-291
- [64] Krüger, Joachim; Püllenberg, Reinhard: Überlegungen zum Eisenproblem bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung. In: GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (Hrsg.): Erzmetall. Band 34, Nr. 7/8. Weinheim: VCH, 1981. S.380-387
- [65] Küttner GmbH & Co. KG (Hrsg.): SHAFT FURNACE TECHNOLOGY for Scrap and Waste Recycling. Essen: Küttner GmbH & Co. KG, 2009. – http://www.kuettner.de/, Stand 11.08.2012
- [66] Leclerc, Nathalie; Meux, Eric; Lecuire, Jean –M.: Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitrilotriacetate anion and hexahydrated ferric chloride. In: Shackelford, Charles D. (Hrsg.); et al.: Journal of Hazardous Materials. Vol. 91, Issues 1-3. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2002. S.257-270
- [67] Lemperle, Michael: Cutting costs by charging with iron residues. In: Bundesverband der Deutschen Gießerei-Industrie e.V. (Hrsg.); Verein Deutscher Giessereifachleute e.V. (Hrsg.); Stahlinstitut VDEh (Hrsg.): Casting, Plant & Technology. No. 2. Düsseldorf: GIESSEREI-Verlag GmbH, 2012. S.6-7 – http://www.kuettner.de/, Stand 11.08.2012.

- [68] Lemperle, Michael: Zinkhaltige Hüttenwerksreststoffe im OXYCUP-Schachtofenprozess. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.175-196 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [69] Ludewig, Fritz: Rückführung von LD-Feinstaub in den Konverter bei maximaler Nutzung der Konverterabgaswärme und minimaler Badabkühlung. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.53-70 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [70] Lützerath, Andreas; Friedrich, Bernd: Aufbereitung von Wälzschlacke im Elektroofen.
   In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.151-164 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [71] Machado, Janaína G. M. S.; Brehm, Feliciane A.; Moraes, Carlos A. M.; Santos, Carlos A.; Vilela, Antônio C. F.: Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases. In: ABM Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (Hrsg.); et al.: Materials Research Ibero-american Journal of Materials. Vol.9, No.1. São Carlos: Cubo Multimídia, 2006. S.41-45 http://www.scielo.br/pdf/mr/v9n1/28569.pdf, Stand 30.01.2012
- [72] Machado, Janaína G. M. S.; Brehm, Feliciane A.; Moraes, Carlos A. M.; Santos, Carlos A.; Vilela, Antônio C. F.; Cunha, João B. M.: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. In: Fingas, Mervin (Hrsg.); et al.: Journal of Hazardous Materials. Vol. 136, Issue 3. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2006. S.953-960
- [73] Mager, K.; Meurer, U.; Wirling, J.: Minimizing Dioxin and Furan Emissions during Zinc Dust Recycle by the Waelz Process. In: Minerals, Metals & Materials Society TMS (Hrsg.): JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 55, No. 8. New York: Springer Science, 2003. S.20–25
- [74] Matl, Birgit: Aufarbeitung zinkhältiger Stäube aus der Sekundärmetallurgie. Leoben: Montanuniversität Leoben, Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, 2004. – Diplomarbeit
- [75] Matl, B.; Antrekowitsch, J.; Edlinger, A.; Offenthaler, D.: Processing of residues by a new developed Flash-Reactor. In: UMITTC – University of Miskolc – Innovation and Technology Transfer Centre (Hrsg.): microCAD 2005 – International scientific conference. Hungary: UMITTC, 2005. S.19-24 – ISBN 963-661-646-9, Proceedings of the microCAD 2005 held in Miskolc, Hungary 10-11 March 2005

- [76] McClelland, James M.; Metius, Gary E.: Recycling Ferrous and Nonferrous Waste Streams with FASTMET. In: Minerals, Metals & Materials Society TMS (Hrsg.): JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 55, No. 8. New York: Springer Science, 2003. S.30–34
- [77] Menad, Nourreddine; Yang, Qixing: THERMAL REDUCTION OF EAF DUSTS BY USING BF DUSTS AS A REDUCING AGENT. In: Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.); Fundación Inasmet (Hrsg.): REWAS'04 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. Vol. III. Spain: Michelena Artes Gráficas, S.L., 2004. S.2751-2760 – ISBN 84-95520-06-0, Proceedings of the "REWAS'04: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" held in Madrid, Spain September 26–29, 2004
- [78] Mertins, Ekkehart: Die Aufbereitung von Hochofengichtgasschlämmen ein Beitrag zur Entsorgung eines Abfallstoffes. In: GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhüttenund Bergleute (Hrsg.): Erzmetall. Band 39, Nr. 7/8. Weinheim: VCH, 1986. S.399-404
- [79] Mordoğan, H.; Çiçek, T.; Işik, A.: Caustic Soda Leach of Electric Arc Furnace Dust. In: Scientific and Technological Research Council of Turkey (Hrsg.): Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences. Vol. 23, No. 3. Ankara: Scientific and Technological Research Council of Turkey, 1999. S.199–207
- [80] Norm ÖNORM EN 746 Teil 1: 1997. Industrielle Thermoprozessanlagen Allgemeine Sicherheitsanforderungen an industrielle Thermoprozessanlagen.
- [81] Norm ÖNORM EN 746 Teil 2: 1997. Industrielle Thermoprozessanlagen Sicherheitsanforderungen an Feuerungen und Brennstoffführungssysteme.
- [82] Norm ÖNORM EN 746 Teil 3: 1997. Industrielle Thermoprozessanlagen -Sicherheitsanforderungen für die Erzeugung und Anwendung von Schutz- und Reaktionsgasen.
- [83] Offenthaler, Dieter: Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstäuben. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Nichteisenmetallurgie, 2006. – Diplomarbeit
- [84] Palencia, I.; Romero, R.; Iglesias, N.; Carranza, F.: Recycling EAF Dust Leaching Residue to the Furnace: A Simulation Study. In: Minerals, Metals & Materials Society TMS (Hrsg.): JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. Vol. 51, No. 8. New York: Springer Science, 1999. S.28–32
- [85] Peters, M.; Bartels-von Varnbüler, C.; Lanzer, W.; Birkhäuser, L.: OXI-CUP PROCESS – CUPOLA FURNACE FOR THE PROCESSING OF IN-PLANT WASTE

MATERIALS. Duisburg: Küttner GmbH & Co. KG (Hrsg.), ThyssenKrupp Stahl AG (Hrsg.), Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH (Hrsg.).

- [86] Philipp, Jürgen A.; Johann, Hubert P.; Seeger, Manfred; Brodersen, Hans A.; Theobald, Werner: Recycling in der Stahlindustrie. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 112. Jg., Heft 12. Düsseldorf: Stahleisen, 1992. S.75-86
- [87] Philipp, J. A.; Theobald, W.: Recycling in the Steel Industry. In: Proceedings to UNECE Seminar on Metallurgy and Ecology, Working Party on Steel. Sem. 19, R. 38. Nancy: 10.-14. Mai 1993
- [88] Pilz, Karl; Heiss, Josef; Klein, Albert; Ritter, Andrei; Langhoff, Norbert; Bjeoumikhov, Aniouar; Günther, Andreas; Wedell, Reiner: Prozessmessverfahren zur Onlinebestimmung des Zinkgehalts im Konverterstaub. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 130. Jg., Heft 11. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2010. S.93-99
- [89] Pilz, Karl; Schmid, Herbert; Heiss, Josef; Mizelli, Herbert: Anfall und Verwertung Znhaltiger Kreislaufstoffe in der voestalpine Stahl GmbH. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.33-42 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [90] Piret, Norbert L.; Melin, Albert E.: Kriterien der Prozeßwahl für die Verarbeitung von zinkhaltigen Rücklauf- und Rückstandsmaterialien. In: GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (Hrsg.): Erzmetall. 44. Jg., Heft 2. Weinheim: VCH, 1991. S.81-96
- [91] Piret, Norbert L.; Müller, Dietrich: Beurteilungskriterien der Verarbeitung von Reststoffen mit niedrigem Zinkgehalt aus der Eisen- und Stahlproduktion (I). In: GDMB Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (Hrsg.): Erzmetall. 46. Jg., Heft 6. Leipzig: Kunst und Touristik Leipzig, 1993. S.364-368
- [92] Polthier, Klaus: Dienstleistungen im Umweltschutz Erfahrungen und Perspektiven.
   In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 113. Jg., Heft 12. Düsseldorf: Stahleisen, 1993. S.86-88
- [93] Prado, F. G.; Prado, F. L.: EAF DUSTS: A VIABLE COMPLETE MINIMIZATION. In: Hager, John P. (Hrsg.); et al.: Extraction and Processing of the Treatment and Minimization of Wastes. Warrendale, PA: TMS The Minerals, Metals & Materials Society, 1994. S.543–553 – ISBN 0-87339-261-2, Proceedings of an International Symposium sponsored by the Extraction and Processing Division of TMS, and held at the TMS Annual Meeting in San Francisco, California, February 27-March 3, 1994

- [94] Rentz, Otto; Fröhling, Magnus; Nebel, Falk; Schultmann, Frank; Engels, Bernd: Integrierter Umweltschutz in der Metallerzeugung – Simulationsgestützte operative Produktionsplanung zur Optimierung metallurgischer Abfallverwertungsprozesse. Karlsruhe: Institut für Industriebetriebslehre und industrielle Produktion der Universität Karlsruhe (TH) im Auftrag des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, 2006. – ISBN 3-86644-028-6
- [95] Rentz, Otto; Hähre, Stephan; Jochum, Rainer; Geldermann, Jutta; Krippner, Martin; Schultmann, Frank: Exemplarische Untersuchung zum Stand der praktischen Umsetzung des integrierten Umweltschutzes in der Metallindustrie und Entwicklung von generellen Anforderungen. Forschungsprojekt 296 94 006. Karlsruhe: Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung der Universität Karlsruhe (TH) im Auftrag des Umweltbundesamts, 1999.
- [96] Rentz, Otto; Püchert, Holger; Penkuhn, Torsten; Spengler, Thomas: Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie – Konkretisierung des §5 Abs. 1 Nr. 3 BimSchG. Forschungsbericht 104 06 001, UBA-FB 96-002 im Auftrag des Umweltbundesamtes. Berlin: Erich Schmidt, 1996. – ISBN 3-503-03980-5
- [97] Roth, J. L.; Frieden, R.; Hansmann, T.; Monai, J.; Solvi, M.: PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. In: French Society for Metallurgy and Materials (Hrsg.): Revue de Métallurgie. Vol. 98, Issue 11. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2001. S.987-996
- [98] Ruh, Andreas; Krause, Tim: The Waelz Process in Europe. In: GDMB Society for Mining, Metallurgy, Resource and Environmental Technology e. V. (Hrsg.): 3. Seminar Networking between Zinc and Steel. Heft 125. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Informationsgesellschaft mbH, 2011. S.35-46 – ISBN 978-3-940276-35-3
- [99] Rütten, Jürgen T.: Application of Waelz and Other Processes on Treatment of Steel Mill (EAF) Dust. Düsseldorf: ValoRes GmbH, 2008. – http://www.valores.com/pdf/PPT-EAFTreat2008.pdf, Stand 11.08.2012, Presentation for Expert Meeting of DK Recycling & Roheisen GmbH, Duisburg, February 08, 2008
- [100] Rütten, Jürgen T.: Ist der Wälzprozess für EAF-Staub noch zeitgemäß? Stand der Technik und Herausforderungen. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.137-150 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [101] Rütten, Jürgen T.: Steel Mill Dust as Secondary Raw Material Technologies, Ecology and Economics. Songkhla/Thailand: May 9-11, 2012. – Presentation at the 10th International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering and

the 6th International Conference on Earth Resources Technology "Sciences and Technologies Towards 2012": PSU-IC 2012

- [102] Rütten, Jürgen T.: Various Concepts for the Recycling of EAFD and Dust from Integrated Steel Mills. In: GDMB Society for Mining, Metallurgy, Resource and Environmental Technology e. V. (Hrsg.): 3. Seminar Networking between Zinc and Steel. Heft 125. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Informationsgesellschaft mbH, 2011. S.77-90 – ISBN 978-3-940276-35-3
- [103] Saage, Eberhard; Hasche, Uwe: Optimization of the Waelz Process at the B.U.S Zinkrecycling Freiberg GmbH. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e.V. (Hrsg.): World of Metallurgy – ERZMETALL. Vol. 57, No. 3. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2004. S.138–142
- [104] Sassen, K.-J.; Deike, R.: Der DK-Prozeß Das Recycling eisenhaltiger Reststoffe. In: Hasse, Stephan; et al. (Hrsg.): Gießerei-Praxis. Heft 8. Berlin: Schiele & Schön GmbH, 2000. S.321-327
- [105] Sauert, Fried: Contop A cost-effective recycling technology for the steel and automotive scrap industry. In: German Iron and Steel Institute – VDEh (Hrsg.): Metallurgical Plant and Technology International. Vol. 25, Issue 4. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2002. S.92-96
- [106] Sauert, Fried (Hrsg.): CONTOP Recycling Technology A Hole-in-One Solution for the Environment. Linz: VOEST-ALPINE Industrieanlagenbau GmbH & Co, 2002. – Infobroschüre
- [107] Sauert, Fried: CONTOP von A bis Z (Antimon bis Zink). In: Clemens, Helmut (Hrsg.); Krieger, Wilfried (Hrsg.); Wagner, Horst (Hrsg.): BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte. 146. Jg., Heft 5. Wien: Springer, 2001. S.194-202
- [108] Sauert, Fried: CONTOP von A bis Z. http://www.sauert.net/contop/, Stand 01.07.2012
- [109] Sauert, F.; Kerney, U.; Pesl, J.: RECYCLING EAF DUST WITH CONTOP TECHNOLOGY. In: Stewart, Donald L. (Hrsg.); Daley, James C. (Hrsg.); Stephens, Robert L. (Hrsg.): Fourth International Symposium on RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS. Warrendale, PA: Minerals, Metals & Materials Society, 2000. S.427-441 – ISBN 0-87339-494-1, Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS in Pittsburgh, PA, USA, October 22-25, 2000
- [110] Sauert, Fried: CONTOP Recycling Technologie für zinkhaltige Stahlwerksstäube. In: Fachausschuß für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB (Hrsg.):

Vernetzung von Zink und Stahl – Vorträge beim 42. Metallurgischen Seminar. Heft 109. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2006. S.77-86 – ISBN 3-935797-34-6

- [111] Schenk, Johannes: Reduction Technologies for the Recycling of Iron and Steel Residues. In: GDMB Society for Mining, Metallurgy, Resource and Environmental Technology e. V. (Hrsg.): 3. Seminar Networking between Zinc and Steel. Heft 125. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Informationsgesellschaft mbH, 2011. S.63-76 – ISBN 978-3-940276-35-3
- [112] Schmitz, Daniel; Ruh, Andreas: Der SDHL-Wälzprozess: Ein komplexer Prozess in aller Kürze. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e. V. (Hrsg.): 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl. Heft 118. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2009. S.127-136 – ISBN 978-3-940276-15-5
- [113] Schneeberger, Gerald; Antrekowitsch, Jürgen: Characterization of Typical Dusts from Foundry and Steel Industry. In: GDMB Society for Mining, Metallurgy, Resource and Environmental Technology e. V. (Hrsg.): 3. Seminar Networking between Zinc and Steel. Heft 125. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Informationsgesellschaft mbH, 2011. S.21-30 – ISBN 978-3-940276-35-3
- [114] Schönberg, Andreas: Verfahrenstechnische Auslegung einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt Stoffund Energiebilanz. Graz: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2011. – Diplomarbeit
- [115] Schutzrecht AT 411363-B (2003-12-29). TRIBOVENT VERFAHRENS-ENTWICKLUNG GMBH. Pr.: AT 411363 2003-12-29
- [116] Schutzrecht AT 413283-B (2006-01-15). TRIBOVENT VERFAHRENS-ENTWICKLUNG GMBH. Pr.: AT 413283 2006-01-15
- [117] Schutzrecht AT 504073-B1 (2009-07-15). TRIBOVENT VERFAHRENS-ENTWICKLUNG GMBH. Pr.: AT 504073 2009-07-15
- [118] Sofilić, Tahir; Rastovčan-Mioč, Alenka; Cerjan-Stefanović, Štefica; Novosel-Radović, Vjera; Jenko, Monika: Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. In: Shackelford, Charles. D. (Hrsg.); et al.: Journal of Hazardous Materials. Vol. 109, Issues 1-3. Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2004. S.59–70
- [119] Stubbe, Gerald; Harp, Günter; Hillmann, Carsten; Scholl, Walter: Schließung von Stoffkreisläufen beim Einsatz von verzinktem Schrott im Oxygenstahlwerk. In: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Hrsg.); Wirtschaftsvereinigung Stahl (Hrsg.): stahl und eisen. 128. Jg., Heft 2. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 2008. S.55-60

- [120] Tedjar, F.; Prezeau, T; Juif, F.: RECUPAC PROCESS; A NEW FRIENDLY ENVIRONMENT SOLUTION FOR RECYCLING EAF DUST. In: Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.); Fundación Inasmet (Hrsg.): REWAS'04 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. Vol. III. Spain: Michelena Artes Gráficas, S.L., 2004. S.2153–2158 – ISBN 84-95520-06-0, Proceedings of the "REWAS'04: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" held in Madrid, Spain September 26–29, 2004
- [121] Theobald, W.: Ermittlung und Verminderung der Emissionen von halogenierten Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen – Untersuchung der Emissionen polychlorierter Dibenzodioxine und –furane und von Schwermetallen aus Anlagen der Stahlerzeugung. Abschlußbericht 104 03 365/01 im Auftrag des Umweltbundesamtes. Umweltbundesamt, November 1995.
- [122] Weiss, D.; Karcher, A.: Ermittlung und Verminderung der Emissionen von Dioxinen und Furanen aus thermischen Prozessen – Untersuchung der Zusammenhänge der Dioxin-/ Furanemissionen in Abhängigkeit von Einsatzstoffen und Minderungstechniken bei Elektrolichtbogenöfen. Forschungsbericht 104 03 365/17 im Auftrag des Umweltbundesamtes. Kehl: Umweltbundesamt, Februar 1996.
- [123] Werner, Andrea: Planung und Bau einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt EMSR-Technik. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010. – Masterarbeit
- [124] Witt, Carl E.: Der Schmelzreaktorprozeß der Harzer Zink GmbH. In: GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik (Hrsg.): ERZMETALL. Vol. 56, No. 2. Clausthal-Zellerfeld: GDMB Medienverlag, 2003. S.68– 74
- [125] Worldsteel Committee on Economic Studies (Hrsg.): Steel Statistical Yearbook 2015. Brussels: worldsteel ASSOCIATION, 2015. – www.worldsteel.org, Stand 09.07.2016
- [126] Yang, Qixing; Gustafsson, Börje: Studies on dust recycling in the electric arc furnace at Uddeholm Tooling AB. In: Edström, J.-O.; et al. (Hrsg.): Scandinavian Journal of Metallurgy. Vol. 32, Issue 3. Copenhagen: Blackwell Publishing, 2003. S.147-156
- [127] Ye, Guozhu; Burstrom, Eric: PHASE RELATIONS IN THE SYSTEM OF ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO AND ITS IMPORTANCE FOR ELIMINATION OF ZINC FERRITE IN EAF DUST.
   In: Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.); Fundación Inasmet (Hrsg.): REWAS'04 – GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY. Vol. III. Spain: Michelena Artes Gráficas, S.L., 2004. S.2103-2112 – ISBN 84-95520-06-0, Proceedings of the "REWAS'04: Global

Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology" held in Madrid, Spain September 26–29, 2004

- [128] Zunkel, Alan D.: Electric arc furnace dust management A review of technologies. In: Association of Iron and Steel Engineers (Hrsg.): Iron and Steel Engineer. Vol. 74, Issue 3. Pittsburgh: Association of Iron and Steel Engineers, 1997. S.33-38
- [129] Zunkel, Alan D.: RECOVERING ZINC AND LEAD FROM ELEKTRIC ARC FURNACE DUST: A TECHNOLOGY STATUS REPORT. In: Stewart, Donald L. (Hrsg.); Daley, James C. (Hrsg.); Stephens, Robert L. (Hrsg.): Fourth International Symposium on RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS. Warrendale, PA: Minerals, Metals & Materials Society, 2000. S.227-236 – ISBN 0-87339-494-1, Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS in Pittsburgh, PA, USA, October 22-25, 2000

## 10.2 Abkürzungsverzeichnis

| "Kampagne 13.07.2010"        | Erster Staubeinsatz (gemahlene<br>Hochofenschlacke) bzw. erste Versuchskampagne<br>am 13.07.2010 bei INB der Flash-Reaktor<br>Pilotanlage |
|------------------------------|---|
| "Kampagne 14.07.2010"        | Einsatz von LD-Feinstaub bzw. Versuchskampagne<br>am 14.07.2010 bei INB der Flash-Reaktor<br>Pilotanlage                                  |
| 3D-Darstellung               | dreidimensionale Darstellung  |
| A                            | Fläche  |
| a (z. B. für: ¼)             | Jahr  |
| AG                           | Aktiengesellschaft  |
| AOD (AOD-Staub, AOD-Schlamm) | argon oxygen decarburization  |
| AschG                        | ArbeitnehmerInnenschutzgesetz   |
| В                            | Basizität   |
| BF                           | blast furnace   |
| BOF (BOF-Staub, BOF-Schlamm) | basic oxygen furnace  |
| BREF                         | Best Available Techniques Reference oder Best<br>Available Techniques Reference Document  |
| BSN (BSN-Anlage, BSN-Verfahren)  | Badische Stahlwerke Nebenprodukte  |
|--|--|
| C.I.S.   | Commonwealth of Independent States (Azerbaijan,<br>Armenia, Belarus, Georgia, Kazakhstan,<br>Kyrgyzstan, Moldova, Russia, Tajikistan,<br>Turkmenistan, Uzbekistan and Ukraine) |
| CO-Bursting  | Prozess des Platzens von gebildeten Blasen aus<br>Kohlenmonoxid  |
| CONTOP (CONTOP-Technologie,<br>CONTOP-Verfahren,)                          | CONtinuous smelting and TOP blowing  |
| Cr/Ni-Stahl  | Chrom-Nickel-Stahl aus der Edelstahlerzeugung  |
| C-Stahl  | Kohlenstoffstahl aus der Massenstahlerzeugung  |
| D  | Durchmesser  |
| DEC-System   | Direct Evacuation Control System   |
| DIN  | Deutsches Institut für Normung   |
| DK-Prozess   | Schachtofenprozess der Duisburger Kupferhütte  |
| DMT <sub>RM</sub>  | Dry Metric Ton Raw Material  |
| DN (DN50)  | Nennweite (diamètre nominal; innerer Durchmesser eines Rohres oder Schlauchleitung)  |
| DRI  | direct reduced iron  |
| EAF (EAF-Staub)  | Electric Arc Furnace; Elektrolichtbogenofen (Staub<br>aus Elektrolichtbogenöfen)   |
| EG   | Erdgeschoß   |
| ELBO   | Elektrolichtbogenofen  |
| EMSR-Technik   | Elektro-, Mess-, Steuer- und Regeltechnik  |
| E-Ofen   | Elektroofen (z. B.: Induktionsofen)  |
| EU (28)  | Europäische Union (28 Mitgliedstaaten)   |
| Fe met   | Eisen metallisch   |
| Fe real  | Gesamteisengehalt inkl. Sauerstoff in Oxidformen   |
| Fe tot (Fe ges)  | Eisen total (Eisen gesamt)   |
| Flash-Reaktor (z. B.: Flash-Reaktor<br>Pilotanlage, Flash-Reaktor Prozess) | Einschmelzaggregat zum blitzartigen (flash)<br>Erschmelzen von Reststoffen (z. B.: Stäube) und<br>anderen Stoffen  |

| gem.  | gemäß  |
|---|--|
| GmbH & Co   | Gesellschaft mit beschränkter Haftung & Compagnie  |
| GmbH, GesmbH  | Gesellschaft mit beschränkter Haftung  |
| h   | Stunde   |
| HBI   | Hot Briquetted Iron  |
| Heiße IBN   | heiße Phase der Inbetriebnahme (der Flash-<br>Reaktor Pilotanlage)   |
| HO (HO-Schlamm)   | Hochofen   |
| IBN   | Inbetriebnahme (der Flash-Reaktor Pilotanlage)   |
| ISO   | International Organization for Standardization (Internationale Organisation für Normung)                           |
| IS-Ofen   | Imperial-Smelting Ofen   |
| K1-MET  | Competence Center for Excellent Technologies in<br>Advanced Metallurgical and Environmental Process<br>Development |
| Kalte IBN   | kalte Phase der Inbetriebnahme (der Flash-Reaktor<br>Pilotanlage)  |
| LD (LD-Feinstaub, LD-Grobstaub,<br>LD-Schlacke, LD-Staub, LD-Verfahren,<br>LD-Werk) | Linz-Donawitz  |
| LDAC-Werk   | Linz-Donawitz-Arbed-Centre-National Werk   |
| LIBS  | Laser Induced Breakdown Spectroscopy<br>(Laserspektroskopiesystem)   |
| MHF (Primus-Prozess)  | Multiple Hearth Furnace (Mehrlagiger Drehherd)   |
| MUL   | Montanuniversität Leoben   |
| NAFTA   | North American Free Trade Agreement  |
| NE (NE-Metalle, NE-Metallurgie,<br>NE-Oxide, NE-Verhüttungsprozess)                 | Nichteisen   |
| NEM (Lehrstuhl für NEM)   | Nichteisenmetallurgie (Lehrstuhl für   |
|   | Nichteisenmetallurgie)   |

| Ø  | Durchmesser   |
|--|---|
| O <sub>2</sub> -Konverter                        | Sauerstoffkonverter   |
| OBM-Werk   | Oxygen-Bottom-Maxhütte oder Oxygen-Bodenblas-<br>Metallurgie Werk   |
| OG   | Obergeschoß   |
| ÖNORM (ÖNORM EN)                                 | Österreichische Normen (in Österreich<br>übernommene europäische Normen)  |
| PC   | Personal Computer   |
| R&I-Schema                                       | Rohr- und Instrumentenfließschema   |
| RecoDust-Verfahren                               | Rückgewinnungsprozess für Wertstoffe in Stäuben<br>- Wortbildung aus recovery (Rückgewinnung) und<br>dust (Staub) |
| RedIron (RedIron-Prozess, RedIron-<br>Verfahren) | Direktreduktionsprozess - Wortbildung aus reduction (Reduktion) und iron (Eisen)                                  |
| REM  | Rasterelektronenmikroskop   |
| RFA  | Röntgenfluoreszenzanalyse   |
| RHF (RHF-Prozess, RHF-Verfahren)                 | Rotary Hearth Furnace (Drehherd)  |
| SAF  | submerged arc furnace (Elektroniederschacht-<br>Lichtbogenofentechnologie)  |
| SDHL (SDHL-Verfahren, SDHL-<br>Wälzprozesses)    | Saage, Dittrich, Hasche, Langbein   |
| SEAISI   | South East Asia Iron and Steel Institute  |
| SPS  | speicherprogrammierbare Steuerung   |
| SRP  | selbstreduzierende Pellets  |
| Т  | Temperatur  |
| TPT (Lehrstuhl für TPT)                          | Thermoprozesstechnik  |
| UG   | Untergeschoß, Kellergeschoß   |
| US\$   | United States Dollar  |

### 10.3 Tabellen

| Tabelle 1: Anfallsmengen an Produktionsrückständen in integrierten Eisen- und Stahlwerken         [91] S 365]                     |
|---|
| Taballa 2: Sablamm und Stauhmangen in der Figen und Stablindustria  |
| Tabelle 2: Schlamm- und Staubmengen in der Elsen- und Stahlindustrie  |
| Tabelle 3: Jahresproduktionsmengen an Rohstahl [125, S1ff]11  |
| Tabelle 4: Übersicht der Entstaubungsverfahren für Lichtbogenöfen [57, S111]14  |
| Tabelle 5: Analysen typischer Stahlwerksstäube (Bereichsangaben)       20   |
| Tabelle 6: Zink- und Eisengehalte von EAF-Stäuben (verschiedenen Literaturquellen)21  |
| Tabelle 7: Rohstoffvergleich der angewandten Recyclingprozesse [99, S.25] [100, S.145]64  |
| Tabelle 8: Betriebsstoffe und Produkte der angewandten Recyclingprozesse [99, S.26] [100,         S.146]                          |
| Tabelle 9: Kennzahlen der angewandten Recyclingprozesse [99, S.27ff] [100, S.147]67   |
| Tabelle 10: Anforderungen an und Beweggründe für ein neues Recyclingverfahren   |
| Tabelle 11: Evaluierung 1-stufiges RecoDust-Verfahren vs. Wälzprozess [35, S.11]73  |
| Tabelle 12: Rahmenbedingungen und Kenngrößen für die Auslegung der Flash-Reaktor<br>Pilotanlage [29] [30] [31] [32] [114] [123]93 |
| Tabelle 13: Überblick der Verweilzeiten in der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]96  |
| Tabelle 14: Drehzahlen der Vordosierschnecke des Winkelbecherwerks         100  |
| Tabelle 15: Eckdaten des Staubeinsatzes bei IBN der Flash-Reaktor Pilotanlage [29]143   |
| Tabelle 16: Überblick der Betriebsmittelverbräuche während der IBN [29]149  |

### 10.4 Abbildungen

| Abbildung 1: Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für TPT in 3D-Darstellung [32] [123, S.36ff]                    | 5 |
|---|---|
| Abbildung 2: Eisenhaltige Entfallstoffe bei der Eisen- und Stahlproduktion [5, S.4] [91 S.365]                      | 7 |
| Abbildung 3: Stahlwerksstaubmengen verteilt auf den spezifischen Anfall [4, S.14]10                                 | ) |
| Abbildung 4: Schemadarstellung der Staubentstehungsmechanismen im EAF [41, S.6]12                                   | 2 |
| Abbildung 5: Schematische Darstellung des Platzens von Gasblasen (bubble-bursting) an der Badoberfläche [41, S.6]13 | 3 |
| Abbildung 6: Schema einer dreigeteilten Dachhaubenabsaugung über einem Elektrolichtbogenofen [47, S.713]14          | 1 |

| Abbildung 7: Schematische Darstellung der Wirkungsweise verschiedener<br>Abreinigungssysteme von Schlauchfilteranlagen [57, S.112]15   |
|--|
| Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Abgasreinigung mit Gasspeicherung [1, S.647]<br>[53, S.798] [69, S.57] [119, S.57]16   |
| Abbildung 9: Verfahrensschema einer Elektroofenentstaubung (Direkt- und Haubenabsaugung) [47, S.722]16   |
| Abbildung 10: Entstehung und die grundlegenden Merkmale von Stahlwerksstäuben [3, S.10] [35, S.3]  |
| Abbildung 11: REM-Aufnahme einer typischen Agglomeration im EAF-Staub [19, S.9]18  |
| Abbildung 12: Anfall und Recycling von EAF-Stäuben 2011/2012 nach Weltregionen [101].25  |
| Abbildung 13: Stoffkreislauf der Elementkombination Eisen/Zink [9, S.13]27   |
| Abbildung 14: Recyclingtechnologien für EAF-Stäube im Jahre 2012 - anteilig und nach Weltregionen unterteilt [101]28   |
| Abbildung 15: Verfahrensübersicht des Wälzprozesses [100, S.140]   |
| Abbildung 16: Reaktionszonen des SDHL-Wälzprozesses [112, S.132]   |
| Abbildung 17: Flussbild und Mengenbilanz des SDHL-Verfahrens [4, S.27]32   |
| Abbildung 18: Verfahrensübersicht des Drehherdes (RHF-Verfahren) [100, S.142]  |
| Abbildung 19: Flussbild und Mengenbilanz des BSN-Verfahrens [4, S.28]  |
| Abbildung 20: Verfahrensübersicht einer PRIMUS-Anlage [100, S.143]   |
| Abbildung 21: Aufbau des PRIMUS-Etagenofens [42, S.50]40   |
| Abbildung 22: Flussbild und Mengenbilanz des PRIMUS-Verfahrens [4, S.31]41   |
| Abbildung 23: Verfahrensübersicht einer CONTOP-Anlage (Harzer Zink GmbH) [4, S.32]<br>[105, S.93] [106] [107, S.200] [108] [109, S.431] [110, S.81] [124, S.71]42  |
| Abbildung 24: Aufbau eines CONTOP-Schmelzzyklons in Rohrbauweise sowie bildliche<br>Darstellung einer großtechnischen Rohrreaktoranlage [105, S.92] [106] [107, S.195ff]<br>[108] [109, S.428] [110, S.77] [124, S.70]44 |
| Abbildung 25: Flussbild und Mengenbilanz des CONTOP-Verfahrens [105, S.94] [106]46   |
| Abbildung 26: Schematische Darstellung des pneumatischen Staubrecyclings im EAF [33, S.123] [34, S.343]  |
| Abbildung 27: Verfahrensübersicht des DK-Prozesses [25, S.202] [94, S.8] [119, S.58]51   |
| Abbildung 28: Übersichtsschema einer OxyCup-Anlage sowie Aufbau eines<br>selbstreduzierenden Agglomeratsteins [14, S.30ff] [15, S.19] [16, S.5] [37, S.95] [43,<br>S.58] [60, S.30] [65, S.2ff] [67, S.7] [68, S.187]    |

| <ul> <li>Abbildung 29: Stofffluss eisenhaltiger Reststoffe im integrierten Hüttenwerk mit Einbindung des OxyCup-Verfahrens am Beispiel von ThyssenKrupp Steel [14, S.29] [15, S.22] [16, S.4] [43, S.59] [59, S.25] [60, S.32]</li></ul> |
|--|
| Abbildung 30: Materialfluss einer OxyCup-Anlage inkl. Charakterisierung der Outputstoffe [15, S.20]  |
| Abbildung 31: System des internen Recyclings von Konverterstäuben der voestalpine Stahl<br>Linz GmbH [49, S.9] [89, S.35]  |
| Abbildung 32: Zinkanreicherung und Staubmengenanstieg bei unterschiedlichen<br>Briketteinsatzmengen pro Charge [49, S.13]61  |
| Abbildung 33: Verfahrensvariante 1-stufiges RecoDust-Verfahren [35, S.7]71   |
| Abbildung 34: Verfahrensvariante 2-stufiges RecoDust-Verfahren [35, S.8]71   |
| Abbildung 35: 1-stufiges RecoDust-Verfahren (Blockfließbild) [31] [32]72   |
| Abbildung 36: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 1 mit konischer Brennkammer) [117]75   |
| Abbildung 37: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 2 mit ringförmiger Brennstoffzufuhr) [115]77   |
| Abbildung 38: Skizze Flash-Reaktor (Bauform 3 mit zentraler Brennstoffzufuhr) [116]78  |
| Abbildung 39: Brenner- und Dosiereinheit der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]80  |
| Abbildung 40: Chemische Analyse der Mischung LD-Feinstaub und LD-Grobstaub [32]87  |
| Abbildung 41: Flash-Reaktor Pilotanlage (Verfahrensfließbild) [31] [32] [114, S.22]88  |
| Abbildung 42: Stahlbau und Feuerfest von Reaktorraum, Steigrohr, Konverter und Quenche [32]90  |
| Abbildung 43: Stoffbilanz der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]95  |
| Abbildung 44: Energiebilanz der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]95  |
| Abbildung 45: Energieströme der Flash-Reaktor Pilotanlage [114]96  |
| Abbildung 46: Staubförder- und Dosiersystem der Flash-Reaktor Pilotanlage [31] [32]97  |
| Abbildung 47: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen der Brennkammer und des Steigrohrs [32]105  |
| Abbildung 48: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen des Konverters [32]108  |
| Abbildung 49: Stationäre Wärmedurchgangsrechnungen der Quenche [32]109   |
| Abbildung 50: Tragende Stahlkonstruktion und Wärmedehnungsfugen [32]110  |
| Abbildung 51: Tiegeltestversuchsreihe mit feuerfester Ausmauerung des Flash-Reaktors [32]  |
| Abbildung 52: Das Abstichsystem der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]113  |
| Abbildung 53: Bestandteile des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons115  |

| Abbildung 54: Position des Hauptbrenners bzw. Dosier- und Mischzyklons auf der<br>Brennkammer [32]117    |
|--|
| Abbildung 55: Abmaße der Hauptbrennerdüse [32]119  |
| Abbildung 56: Abmaße der Stützbrennerdüse [32]12 <sup>2</sup>  |
| Abbildung 57: Kühlstellen der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]126  |
| Abbildung 58: Lechler Pneumatik-Düsenlanze und Zweistoff-Laval-Düse [32]128                              |
| Abbildung 59: Tuchfilteranlage während Filtrierphase und Abreinigungsphase [32]13                        |
| Abbildung 60: Seitenansicht der Abstichwanne für Schlacke mit Schnittbild [32]134                        |
| Abbildung 61: Eintrag und Anbackungen der gemahlenen Hochofenschlacke bei "Kampagne<br>13.07.2010" [29]  |
| Abbildung 62: Abstich und erstarrte Schlacke bei "Kampagne 13.07.2010" [29]144                           |
| Abbildung 63: Abstich und erstarrte Schlacke bei "Kampagne 14.07.2010" [29]14                            |
| Abbildung 64: Wärmebild vom Stahlmantel der Brennkammer/des Steigrohrs bei "Kampagne<br>14.07.2010" [29] |
| Abbildung 65: Chemische Zusammensetzung der Einsatzstoffe der IBN [29]148                                |
| Abbildung 66: Chemische Zusammensetzung von Schlacke und Filterstaub der "Kampagne<br>13.07.2010" [29]   |
| Abbildung 67: Massenflüsse relevanter Komponenten bei "Kampagne 13.07.2010" [29]157                      |
| Abbildung 68: Chemische Zusammensetzung von Schlacke und Filterstaub der "Kampagne<br>14.07.2010" [29]   |
| Abbildung 69: Massenflüsse relevanter Komponenten bei "Kampagne 14.07.2010" [29]154                      |

### 10.5 Betreute Diplom- und Bakkalaureatsschriften

Delfs, Nicolas: Detail Engineering sowie Inbetriebnahme einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt Material Ein- und Austrag. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010. – Masterarbeit

Felser, Julia P.: Untersuchung und Charakterisierung des Schmelzverhaltens von metallhältigen Stäuben. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2011. – Bakkalaureatsarbeit

Schönberg, Andreas: Verfahrenstechnische Auslegung einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt Stoff- und Energiebilanz. Graz: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2011. – Diplomarbeit

Werner, Andrea: Planung und Bau einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube – Schwerpunkt EMSR-Technik. Leoben: Montanuniversität Leoben, Department Metallurgie, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2010. – Masterarbeit

## Anhang A: "Zeittabellen Flash-Reaktor Pilotanlage"

| (70     |   |            |            |         |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
|---------|---|------------|------------|---------|------------------|----|----|---------------|----|------|---------------|----|---------------|
|         | ZEITTABELLE - Flash-Reaktor Pilotaniage   |            |            |         |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
|         |   |            |            |         |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| Kennung | Aufgabenname  | Anfang     | Abschluss  | Dauer   | 2008<br>Q1 Q2 Q3 | Q4 | Q1 | 2009<br>Q2 Q3 | Q4 | Q1 ( | 2010<br>Q2 Q3 | Q4 | 2011<br>Q1 Q2 |
| 1       | Start K1-MET Centralised Recycling (Area 1, Projekt 2)                                      | 01.07.2008 | 01.07.2008 | 0w      | <b>♦</b>         |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 2       | Adaptierung TPT-Technikum für Flash-Reaktor   | 14.07.2008 | 27.03.2009 | 37w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 3       | Demontage alte Versuchsanlage (Stossofen)   | 14.07.2008 | 08.08.2008 | 4w      |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 4       | Baumeisterarbeiten  | 04.08.2008 | 12.09.2008 | 6w      |                  | I  |    |               |    |      |               |    |               |
| 5       | Stahlbauarbeiten  | 11.08.2008 | 13.02.2009 | 27w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 6       | Belüftungsanlage  | 15.09.2008 | 23.01.2009 | 19w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 7       | Elektrik  | 18.08.2008 | 27.03.2009 | 32w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 8       | Sonstiges   | 15.09.2008 | 30.01.2009 | 20w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 9       | O2 Tank   | 27.10.2008 | 05.12.2008 | 6w      |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 10      | Planung Flash-Reaktor Pilotanlage   | 01.01.2009 | 30.06.2010 | 78w     |                  | 7  | 7  |               |    |      |               |    |               |
| 11      | Basic Engineering - Flash-Reaktor Pilotanlage   | 01.01.2009 | 30.07.2009 | 30w 1t  |                  | I  |    |               |    |      |               |    |               |
| 12      | Detail Engineering - Flash-Reaktor Pilotanlage  | 01.05.2009 | 31.05.2010 | 56w 2t  |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 13      | Vorversuche (Staubförderung, Staubdosierung, Schmelzverhalten,)                             | 07.12.2009 | 30.06.2010 | 29w 3t  |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 14      | Bau/Errichtung – Flash-Reaktor Pilotanlage  | 11.05.2009 | 09.07.2010 | 61w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 15      | Behördliches Genehmigungsverfahren  | 15.05.2008 | 06.05.2010 | 103w 1t |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 16      | Inbetriebnahme (IBN) – Flash-Reaktor Pilotanlage  | 10.08.2009 | 17.12.2010 | 71w     |                  |    |    | V             |    |      |               |    |               |
| 17      | Ausheizen der Feuerfestauskleidung Flash-Reaktor, Konverter und Quenche                     | 10.08.2009 | 26.08.2009 | 2w 3t   |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 18      | Vorbereitungsarbeiten zur IBN der Flash-Reaktor Pilotanlage                                 | 26.04.2010 | 09.07.2010 | 11w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 19      | IBN – Flash-Reaktor Pilotanlage - KALT  | 14.06.2010 | 02.07.2010 | Зw      |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 20      | IBN – Flash-Reaktor Pilotanlage – HEIß  | 30.06.2010 | 20.07.2010 | 3w      |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 21      | Nachbereitung - IBN – Flash-Reaktor Pilotanlage   | 19.07.2010 | 17.12.2010 | 22w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |
| 22      | Nachbearbeitung Planung, Bau/Errichtung und<br>Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage | 10.01.2011 | 29.04.2011 | 16w     |                  |    |    |               |    |      |               | ٧  |               |
| 23      | Dokumentation Flash-Reaktor Pilotanlage (Endstand Planungsunterlagen)                       | 10.01.2011 | 29.04.2011 | 16w     |                  |    |    |               |    |      |               |    |               |

| Anhang |
|--------|
|        |

| Z       | ZEITTABELLE – Adaptierung TPT-Technikum für Flash-Reaktor Pilotanlage   |            |            |            |   |  |  |  |  |  |  |
|---------|---|------------|------------|------------|---|--|--|--|--|--|--|
|         |   | 1          | 1          | 1          |   |  |  |  |  |  |  |
| Kennung | Aufgabenname  | Anfang     | Abschluss  | Dauer      | Ján     Feb     Már     Apr     Mai     Jun     Jul     Aug     Sep     Okt     Nov     Dez     Ján     Feb     Már     Apr     Mai     Jun     Jul     Aug     Sep     Okt     Nov     Dez     Ján     Feb     Már     Apr     Mai     Jun     Jul     Aug     Sep     Okt     Nov     Dez     Ján     Apr     Mai     Jun |  |  |  |  |  |  |
| 1       | Demontage alte Versuchsanlage (Stossofen)   | 14.07.2008 | 08.08.2008 | 4w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 2       | Räumung TPT-Technikum, Demontage Profilglas, Demontage Gasversorgung<br>Stossofen, Demontage Wasserversorgung Stossofen | 14.07.2008 | 18.07.2008 | 1w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 3       | Demontage Stossofen   | 21.07.2008 | 25.07.2008 | 1w         | l l   |  |  |  |  |  |  |
| 4       | Wiederherstellung Hauptzuleitung Kaltwasser TPT-Technikum   | 28.07.2008 | 01.08.2008 | 1w         | l   |  |  |  |  |  |  |
| 5       | Wiedereinbau Profilglas   | 04.08.2008 | 08.08.2008 | 1w         | l   |  |  |  |  |  |  |
| 6       | Baumeisterarbeiten  | 04.08.2008 | 12.09.2008 | 6w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 7       | Statische Untersuchungen  | 04.08.2008 | 08.08.2008 | 1w         | l   |  |  |  |  |  |  |
| 8       | Deckendurchbruch EG/KG (Bereich Stahlbühne, Bereich Einfahrtstor)   | 11.08.2008 | 05.09.2008 | 4w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 9       | Feinarbeit Beton + Montage Stahlplatte im Bereich Einfahrtstor  | 08.09.2008 | 12.09.2008 | 1w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 10      | Stahlbauarbeiten  | 11.08.2008 | 13.02.2009 | 27w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 11      | Demontage alte Stahlbühne   | 11.08.2008 | 29.08.2008 | 3w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 12      | Montage Stahlbühne/Stiegen/Kranbahn   | 06.10.2008 | 13.02.2009 | 19w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 13      | Montage Filteranlage  | 20.10.2008 | 31.10.2008 | 2w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 14      | Montage Krananlage  | 17.11.2008 | 21.11.2008 | 1w         | l l   |  |  |  |  |  |  |
| 15      | Korrektur Mängel Kranbahn/Wendeltreppe  | 12.01.2009 | 16.01.2009 | 1w         | 0   |  |  |  |  |  |  |
| 16      | Belüftungsanlage  | 15.09.2008 | 23.01.2009 | 19w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 17      | Demontage alte Lüftungsanlage   | 15.09.2008 | 19.09.2008 | 1w         | l l   |  |  |  |  |  |  |
| 18      | Montage Lüftungsanlage  | 15.09.2008 | 23.01.2009 | 19w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 19      | Elektrik  | 18.08.2008 | 27.03.2009 | 32w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 20      | Versetzen Beleuchtungsgruppe  | 18.08.2008 | 22.08.2008 | 1w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 21      | Anschluss/ Restliche Montage Beleuchtungsgruppe   | 20.10.2008 | 24.10.2008 | 1w         | I   |  |  |  |  |  |  |
| 22      | Anschluss Lüftungsanlage/Krananlage/Erdung O2-Tank  | 24.11.2008 | 12.12.2008 | 3w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 23      | E-Installation TPT-Technikum  | 01.12.2008 | 30.01.2009 | 9w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 24      | Elektrische Hauptzuleitung Flash-Reaktor  | 02.02.2009 | 06.02.2009 | 1w         | <b>I</b>  |  |  |  |  |  |  |
| 25      | EDV-Installation TPT-Technikum  | 09.02.2009 | 27.03.2009 | 7w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 26      | Sonstiges   | 15.09.2008 | 30.01.2009 | 20w        | $\square$   |  |  |  |  |  |  |
| 27      | Verlegung Heizungsleitung, Pumpengruppe (Demontage, Montage getrennt)   | 15.09.2008 | 14.11.2008 | 9w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 28      | Druckluftleitung TPT-Technikum  | 17.11.2008 | 23.01.2009 | 10w        |   |  |  |  |  |  |  |
| 29      | Kaltwasserleitung TPT-Technikum   | 17.11.2008 | 28.11.2008 | 2w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 30      | Erdgasleitung Weishaupt Gasbrenner  | 26.01.2009 | 30.01.2009 | 1w         | 0   |  |  |  |  |  |  |
| 31      | O2 Tank   | 27.10.2008 | 05.12.2008 | 6w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 32      | Verlegung Lüftungstegister  | 27.10.2008 | 21.11.2008 | 4w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 33      | O2-Tank Fundament   | 27.10.2008 | 05.12.2008 | 6w         |   |  |  |  |  |  |  |
| 34      | Behördliches Genehmigungsverfahren  | 15.05.2008 | 06.05.2010 | 103w<br>1T |   |  |  |  |  |  |  |

#### ZEITTABELLE – Planung-Bau-Inbetriebnahme – Flash-Reaktor Pilotanlage

| Z       | EITTABELLE – Planung-Bau-Inbetriebr  | nahme      | – Flash    | -Real   | xtor Pilotanlage   |
|---------|--|------------|------------|---------|--|
| Kennung | Aufgabenname   | Anfang     | Abschluss  | Dauer   | 2008 2009 2010 2011  |
| 1       | Planung - Flash-Reaktor Pilotanlage  | 01.01.2009 | 30.06.2010 | 78w     |  |
| 2       | Basic Engineering - Flash-Reaktor Pilotanlage  | 01.01.2009 | 30.07.2009 | 30w 1t  |  |
| 3       | Detail Engineering - Flash-Reaktor Pilotanlage   | 01.05.2009 | 31.05.2010 | 56w 2t  |  |
| 4       | Vorversuche (Staubförderung Schneckensystem - AMMAG)   | 07.12.2009 | 18.12.2009 | 2w      |  |
| 5       | Vorversuche Schmelzverhalten (Erhitzungsmikroskop)   | 01.01.2010 | 30.06.2010 | 25w 4t  |  |
| 6       | Vorversuche Staubdosierung 01 (Dosierung Einsatzstoffe)  | 08.03.2010 | 12.03.2010 | 1w      |  |
| 7       | Vorversuche Staubdosierung 02 (Dosierung Einsatzstoffe mit neuem Lochblech)  | 31.05.2010 | 04.06.2010 | 1w      |  |
| 8       | Bau/Errichtung – Flash-Reaktor Pilotanlage   | 11.05.2009 | 09.07.2010 | 61w     |  |
| 9       | O2-Leitung Flash-Reaktor Pilotanlage (O2-Tank bis Gasregelstrecke Flash-   | 11.05.2009 | 29.05.2009 | 3w      |  |
| 10      | Aufstellung O2-Tank  | 18.05.2009 | 22.05.2009 | 1w      |  |
| 11      | Erdung O2-Tank   | 08.06.2009 | 12.06.2009 | 1w      |  |
| 12      | Erdgasleitung Flash-Reaktor Pilotanlage (Anschluss MUL bis Gasregelstrecke   | 15.06.2009 | 26.06.2009 | 2w      |  |
| 13      | Plash-Reaktor)<br>Zaun O2-Tank   | 13.07.2009 | 24.07.2009 | 2w      |  |
| 14      | Stahlmantel Flash-Reaktor, Konverter, Quenche  | 27.07.2009 | 31.07.2009 | 1w      | -  |
| 15      | Feuerfestauskleidung Flash-Reaktor, Konverter und Quenche  | 03.08.2009 | 07.08.2009 | 1w      |  |
| 16      | Gasregelstrecke Flash-Reaktor Pilotanlage  | 12.10.2009 | 30.10.2009 | 3w      | · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·  |
| 17      | Kühlwasser- / Betriebswassersystem Flash-Reaktor, Konverter und Quenche  | 12.10.2009 | 06.11.2009 | 4w      |  |
| 18      | Druckluftsystem Flash-Reaktor, Konverter, Quenche und Filteranlage   | 12.10.2009 | 06.11.2009 | 4w      |  |
| 19      | O2/N2 Versorgungsleitungen (Gasregelstrecke bis Flash-Reaktor)   | 26.10.2009 | 20.11.2009 | 4w      |  |
| 20      | N2 Versorgungsleitung (N2-Tank bis Gasregelstrecke)  | 02.11.2009 | 06.11.2009 | 1w      |  |
| 21      | Metallbau Flash-Reaktor Pilotanlage (Abgasleitung Quenche-Filter, Airmixleitung,   | 02.11.2009 | 04.12.2009 | 5w      |  |
| 22      | Spulluttleitung, Adaptierungsarbeiten Flash-Reaktor Mischzyklon,)<br>M&R-Technik Installation                                  | 16.11.2009 | 04.12.2009 | 3w      |  |
| 23      | Erdoasleitung Flash-Reaktor Pilotanlage (Gasregelstrecke bis Flash-Reaktor)  | 23.11.2009 | 18.12.2009 | 4w      |  |
|         | Fertigstellung Bau Flash-Reaktor Pilotanlage (Isolierung Filteranlage,   |            |            |         |  |
| 24      | Arbeitsbühne Abstich, Abdichtung Flash-Reaktor Kopf, Abdichtung Reaktorboden,<br>Installation Plattenwaage, Abdichtung Kamin,) | 05.04.2010 | 09.07.2010 | 14w     |  |
| 25      | Installation Druckluftanlage Flash-Reaktor Pilotanlage (Kompressor, Integrierung<br>im TPT-Technikum)                          | 10.05.2010 | 11.06.2010 | 5w      |  |
| 26      | Montage Winkelbecherwerk   | 17.05.2010 | 28.05.2010 | 2w      |  |
| 27      | Endinstallation M&R-Technik  | 14.06.2010 | 18.06.2010 | 1w      |  |
| 28      | Behördliches Genehmigungsverfahren   | 15.05.2008 | 06.05.2010 | 103w 1T |  |
| 29      | Inbetriebnahme (IBN) Flash-Reaktor Pilotanlage   | 10.08.2009 | 17.12.2010 | 71w     | Δ  |
| 30      | Ausheizen Feuerfestauskleidung Flash-Reaktor, Konverter und Quenche  | 10.08.2009 | 26.08.2009 | 2w 3t   | -  |
| 31      | Vorbereitungsarbeiten zur IBN der Flash-Reaktor Pilotanlage  | 26.04.2010 | 09.07.2010 | 11w     |  |
| 32      | Planung/Organisation IBN, rechn. Vorarbeiten   | 26.04.2010 | 09.07.2010 | 11w     |  |
| 33      | Freischalten Betriebsmedien (Erdgas. Sauerstoff,)  | 14.06.2010 | 18.06.2010 | 1w      |  |
| 34      | IBN - Flash-Reaktor Pilotanlage - KALT   | 14.06.2010 | 02.07.2010 | 3w      | The second s |
| 35      | Programmierung/Funktionskontrolle einzelner Anlagenteile   | 14.06.2010 | 02.07.2010 | 3w      |  |
| 36      | IBN Gasanalyse   | 28.06.2010 | 02.07.2010 | 1w      |  |
| 37      | TEST: Szenarien Betriebszustände - kalt  | 21.06.2010 | 02.07.2010 | 2w      |  |
| 38      | IBN - Flash-Reaktor Pilotanlage - HEIß   | 30.06.2010 | 20.07.2010 | 3w      |  |
| 39      | Hochfahren   | 30.06.2010 | 14.07.2010 | 2w 1t   |  |
| 40      | TEST: Szenarien Betriebszustände – heiß  | 05.07.2010 | 12.07.2010 | 1w 1t   |  |
| 41      | Einsatz Hochofenschlackemehl/Feinstaub   | 12.07.2010 | 14.07.2010 | 3t      | l I  |
| 42      | Kontrolliertes Abfahren  | 14.07.2010 | 20.07.2010 | 1w      |  |
| 43      | Nachbereitung - IBN - Flash-Reaktor Pilotanlage  | 19.07.2010 | 17.12.2010 | 22w     |  |
| 44      | Probenahme/Probenaufbereitung  | 19.07.2010 | 30.07.2010 | 2w      |  |
| 45      | Analyse der Proben   | 26.07.2010 | 08.10.2010 | 11w     |  |
| 46      | Datensicherung   | 26.07.2010 | 06.08.2010 | 2w      |  |
| 47      | Datenauswertung IBN Flash-Reaktor Pilotanlage (Bericht)  | 27.09.2010 | 17.12.2010 | 12w     |  |
| 48      | Nachbearbeitung Planung, Bau/Errichtung und<br>Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage                                    | 10.01.2011 | 29.04.2011 | 16w     |  |
| 49      | Dokumentation Flash-Reaktor Pilotanlage (Endstand Planungsunterlagen)  | 10.01.2011 | 29.04.2011 | 16w     |  |



Anhang B: "Pläne, Tabellen – Flash-Reaktor Pilotanlage"

Aufriss TPT-Technikum [32]



Grundriss TPT-Technikum – EG/OG [32]



Grundriss TPT-Technikum – UG [32]



### Stahlbau mit feuerfester Ausmauerung der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]



Konstruktionszeichnung des Fall- und Drallrohres des Hauptbrenners [32]



R&I-Schema der Flash-Reaktor Pilotanlage [32] [123]



R&I-Schema der Flash-Reaktor Pilotanlage – Beschreibung [32] [123]



Druckluftversorgungsschema der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]



Pneumatik-Düsenlanze des Konverters [32]





Thermoelemente für Ausheizen der feuerfesten Ausmauerung der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]



Soll-Ausheizkurve für feuerfeste Ausmauerung der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]



Ist-Ausheizkurve für feuerfeste Ausmauerung der Flash-Reaktor Pilotanlage [29] [32]

# Anhang C: "Bilderdokumentation der Flash-Reaktor Pilotanlage"

### Staubwirtschaft:





Leere BigBag-Übergabestation mit Winkelbecherwerk (linkes Bild); BigBag-Übergabestation mit Wendezange und eingehängtem Stahlfass - dahinter Staubdosiereinheit sowie links daneben der Stahlbau der Flash-Reaktor Pilotanlage (rechtes Bild) [32]



Staubfördereinheit (Winkelbecherwerk) mit anschließender Staubdosiereinheit (linkes Bild); Staubdosiereinheit MechaTron® Dosierer Baureihe M der Fa. SCHENCK (rechtes Bild) [32]



Staubdosierversuch mit optimal gleichverteilter Staubchargierung in Form eines "Staubvorhanges" mittels Eintragsschnecke und Lochrohr mit 4 mm (linkes Bild) bzw. 11 mm (rechtes Bild) Bohrungen [26] [32]



Versuchsaufbau zu Ermittlung der benötigten Drehzahl der Eintragsschnecke zusammen mit Schenck Dosierer (linkes Bild); Modifiziertes Lochrohr der Eintragsschnecke mit asymmetrisch montiertem Abdeckblech an der Unterseite (rechtes Bild) [26] [32]

### Stahlbau mit feuerfester Ausmauerung



Stahlbau der Flash-Reaktor Pilotanlage ohne (linkes Bild) und mit (rechtes Bild) installiertem Staubfördersystem [32]



Stahlbau der Flash-Reaktor Pilotanlage im EG und OG des Technikums (linkes Bild); Stahlbau des Konverters im OG des Technikums (rechtes Bild) [32]





Stahlbau der Brennkammer im EG des Technikums mit installierten Thermoelementen (linkes Bild); Stahlbau im EG des Technikums von Brennkammer, Übergangsknie von Brennkammer zu Steigrohr und des Steigrohrs (rechtes Bild) [32]



Stahlbau des Konverters im OG des Technikums mit Übergangsknie zu Quenche (linkes Bild); Stahlbau der Quenche im EG des Technikums (rechtes Bild) [32]



Abgasleitung von Quenche zu Filter im UG des Technikums mit Kompensator (linkes Bild); Stahlbau des Übergangsknies von Quenche zu Abgasleitung im UG des Technikums (rechtes Bild) [32]



Zustellung der feuerfesten Ausmauerung der Brennkammer (linkes Bild); Feuerfeste Ausmauerung des Übergangsknies von Brennkammer zu Steigrohr (rechtes Bild) [29] [32]



Feuerfeste Ausmauerung im Inneren der Brennkammer mit Blick nach oben auf Öffnungen für Hauptbrenner und Stützbrenner (linkes Bild); Stahlbau des Bodens der Brennkammer im UG des Technikums mit Blick auf die Öffnung für den Schlackenabstich (rechtes Bild) [32]



Feuerfeste Ausmauerung des Konverters (linkes Bild); Feuerfeste Ausmauerung des Übergangsknies von Konverter zu Quenche (rechtes Bild) [32]



Wärmebild des Stahlbaus (Außenoberfläche) der Brennkammer und des Steigrohrs bei Ausheizvorgang der feuerfesten Ausmauerung [29] [32]



Wärmebild des Konverterstahlbaus (Außenoberfläche) bei Ausheizvorgang der feuerfesten Ausmauerung [32]

### **Brennertechnik**



Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon mit Ringleitung zur Eindüsung von Sekundärsauerstoff und Dreibeingestell zur Befestigung am Deckel der Brennkammer [32]



Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon mit wassergekühltem Fall- bzw. Drallrohr (linkes Bild); Hauptbrenner bzw. Dosier- und Mischzyklon – Untersicht (rechtes Bild) [32]



Herausgezogene, höhenverstellbare, zentrale Brennerlanze und Brennerdüse des Hauptbrenners [32]



Stützbrenner - angeschlossen und montiert am Deckel der Brennkammer (linkes Bild); Brennerdüse des Stützbrenners (rechtes Bild) [32]



Herausgezogener Stützbrenner der Flash-Reaktor Pilotanlage [32]

### Gasversorgung:





Sauerstoffversorgungsanlage im Außenbereich mit 6.000 I Tank (linkes Bild) und Stickstoffversorgungsanlage im Außenbereich mit 3.100 I Tank (rechtes Bild) [32]



Gasregelstrecke für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff auf der Südseite im OG des Technikums [32]



Gasversorgungsleitungen für Erdgas, Sauerstoff und Stickstoff in der Nähe des Hauptbrenners im OG des Technikums mit händisch bedienbaren Absperreinrichtungen sowie Gas- und Flammenrücktrittsicherungen [32] [123]



Druckluftversorgungsanlage bzw. Schraubenkompressor im UG des Technikums (linkes Bild); Druckluftregelungsstrecke im UG des Technikums (rechtes Bild) [32]



Wasser- und Druckluftregelstrecke im UG des Technikums [32] [123]



Spülluftgebläse im OG des Technikums [32] [123]
# Kühlwirtschaft:



Herausgezogener Hauptbrenner mit Kühlwasseranschlüssen für Kühlertopf bzw. wassergekühltes Fall- und Drallrohr (linkes Bild); Rohrstutzenkühlung am 45° Übergangsknie von Brennkammer zu Steigrohr mit installiertem Pyrometer (rechtes Bild) [32]





Wurzelkühlung mit Kühlwasseranschlüssen am Übergang von Brennkammer zu Steigrohr [32] [123]



Kühlwasserregelstrecke im UG des Technikums mit Regel- und Absperrventile sowie Plattenwärmetauscher [32] [123]

# Nachverbrennung und Abgaskühlung:



Zweistoffdüse am Beginn des Konverters für die Eindüsung von Sauerstoff, Wasser und/oder Luft (linkes Bild); 6 Stück Zweistoffdüsen am Beginn der Quenche für die Eindüsung von Wasser und Luft (rechtes Bild) [32]



Betriebswasserpumpe und Sensorik der Betriebswasserhauptleitung im UG des Technikums vor dem Wasserspeicher [32] [123]



Air-Mix Gebläse (linkes Bild) und Air-Mix Regelstrecke (rechtes Bild) im UG des Technikums [32]

### Abgassystem ab Quenche



Abgasleitung von Quenche zu Filter im UG des Technikums mit Bypassleitung inkl. Steuerklappen zur Umgehung der Tuchfilteranlage (linkes Bild); Isolierte Abgasleitung am Eingang des Filterhauses (rechtes Bild) [32]



Filterhaus der Tuchfilteranlage (linkes Bild); Isolierung des Filterhauses der Tuchfilteranlage im OG des Technikums (rechtes Bild) [32]



Isolierte Abgasleitung am Ausgang des Filterhauses mit Abgaserfassung zur Abgasanalyse (linkes Bild); Isolierte Abgasleitung zwischen Filterhaus und Saugzuggebläse (rechtes Bild) [32]





Saugzuggebläse ohne (linkes Bild) und mit (rechtes Bild) Isolierung der zu- und abführenden Abgasleitung [32]

# Schlackenwirtschaft



Abstichwanne am Stahlgerüst unterhalb der Brennkammer im UG des Technikums für die abfließende, flüssige, heiße Schlacke bei Abstich am 14.07.2010 [32]

### EMSR-Technik





Klimatisierter Schaltschrank im OG des Technikums [32] [123]



Schaltschrank im UG des Technikums (linkes Bild); CO und H<sub>2</sub> Gasanalyseschrank im EG des Technikums zur Analyse des Abgases (rechtes Bild) [32] [123]



Steuergerät der Dosiereinheit (linkes Bild); Steuergerät des Wasserrückkühlers (rechtes Bild) [32] [123]

| Flash<br>Reaktor  | Dosiersystem   | Vatron  |
|---|--|---|
| Image: constraint of the second sec | Extended<br>Winder<br>Reference<br>RL RVI Nuzakrizing<br>RL RVI Nuzakrizing<br>RVI Nuz | Home Betraboxasser Druckluft Sauerstoff Brigas Statustoff-Spulluft Kühlinasser Betrabart Betrabart Dosiersystem Abgassystem |
| Alarm quttieren   | Alarm Set Tine Act Time Bestfrebung  | ProzessHat  |

Benutzeroberfläche bzw. Visualisierung für Operator am Beispiel des Staubförder- und Dosiersystems [32] [123]



Benutzeroberfläche bzw. Visualisierung für Operator am Beispiel des Abgassystems [32] [123]

# Anhang D: "Ergänzungsunterlagen zur Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage"



#### ibaAnalyzer D:\PDA\_Daten\100705\flash\_047\_2010-07-05\_19.00.00.dat

<u>IBA</u>

iba

Datei 0: D:\PDA\_Daten\100705\flash\_047\_2010-07-05\_19.00.00.dat Startzeit: 05.07.2010 19:00:00 Dateizeit: 3600.000 sec

Abtastzeit: 0.200 sec

|    | SignalName              | X1          | X2          | X2 - X1 | Y1   | Y2   | Y2 - Y1 | Einheit |
|----|-------------------------|-------------|-------------|---------|------|------|---------|---------|
| 1  | DB23\BA_Anfahren_kalt   | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   | 1       |
| 2  | DB23\BA_AUS             | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 1.00 | 1.00    |         |
| 3  | DB23\Fehler_Prozesshalt | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 1.00 | 0.00    |         |
| 4  | DB23\Watchdogimpuls_2   | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 5  | DB20\01602              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    | <br>    |
| 6  | DB20\01604              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 7  | DB20\01606              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 8  | DB20\01608              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 9  | DB20\01609              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 10 | DB20\01610              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 11 | DB20\01612              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 12 | DB20\01614              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 13 | DB20\01616              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 14 | DB20\01617              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 15 | DB20\01618              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 1.00 | 1.00    |         |
| 16 | DB21\02619              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 1.00 | 1.00    |         |
| 17 | DB21\02603              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 18 | DB21\02604              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 19 | DB21\02612              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 1.00 | 0.00    |         |
| 20 | DB21\02613              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 21 | DB21\02620              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 0.00 | -1.00   |         |
| 22 | DB21\02621              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 1.00 | 1.00    |         |
| 23 | DB22\03601              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 24 | DB22\03602              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 1.00 | 0.00    |         |
| 25 | DB22\03606              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 0.00 | 0.00 | 0.00    |         |
| 26 | DB22\03607              | 19:57:50.11 | 19:58:00.34 | 10.22   | 1.00 | 1.00 | 0.00    |         |

### 2/2

Originale Datenaufzeichnung der EMSR-Technik am 05.07.2010 bzw. Protokoll der Funktionsüberprüfung des Stromaus-Szenarios durch Betätigen des Hauptschalters [29] [32]



Sympatec GmbH System-Partikel-Technik

# HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 4





| Verteilungssumme |       |       |       |                    |        |        |        |  |  |  |
|------------------|-------|-------|-------|--------------------|--------|--------|--------|--|--|--|
| x₀/μm            | Q3/%  | x₀/μm | Q3/%  | x <sub>0</sub> /µm | Q3/%   | x₀/μm  | Q3/%   |  |  |  |
| 4,50             | 18,79 | 18,50 | 54,74 | 75,00              | 98,42  | 305,00 | 100,00 |  |  |  |
| 5,50             | 22,71 | 21,50 | 59,89 | 90,00              | 99,62  | 365,00 | 100,00 |  |  |  |
| 6,50             | 26,31 | 25,00 | 65,39 | 105,00             | 99,93  | 435,00 | 100,00 |  |  |  |
| 7,50             | 29,58 | 30,00 | 72,35 | 125,00             | 100,00 | 515,00 | 100,00 |  |  |  |
| 9,00             | 34,01 | 37,50 | 80,93 | 150,00             | 100,00 | 615,00 | 100,00 |  |  |  |
| 11,00            | 39,22 | 45,00 | 87,36 | 180,00             | 100,00 | 735,00 | 100,00 |  |  |  |
| 13,00            | 43,86 | 52,50 | 91,93 | 215,00             | 100,00 | 875,00 | 100,00 |  |  |  |
| 15,50            | 49,08 | 62,50 | 95,85 | 255,00             | 100,00 |        |        |  |  |  |

| Verteilungsdichte (log.)                         |                   |                    |                   |   |                     |                    |                   |  |  |  |
|--|-------------------|--------------------|-------------------|---|---------------------|--------------------|-------------------|--|--|--|
| x <sub>m</sub> /μm                               | q <sub>3</sub> lg | x <sub>m</sub> /μm | q <sub>3</sub> lg | x <sub>m</sub> /µm                                | q <sub>3</sub> lg   | x <sub>m</sub> /μm | q <sub>3</sub> lg |  |  |  |
| 1,50   | 0,16              | 16,93              | 0,73              | 68,47   | 0,32                | 278,88             | 0,00              |  |  |  |
| 4,97   | 0,45              | 19,94              | 0,79              | 82,16   | 0,15                | 333,65             | 0,00              |  |  |  |
| 5,98   | 0,49              | 23,18              | 0,84              | 97,21   | 0,05                | 398,47             | 0,00              |  |  |  |
| 6,98   | 0,53              | 27,39              | 0,88              | 114,56  | 0,01                | 473,31             | 0,00              |  |  |  |
| 8,22   | 0,56              | 33,54              | 0,88              | 136,93  | 0,00                | 562,78             | 0,00              |  |  |  |
| 9,95   | 0,60              | 41,08              | 0,81              | 164,32  | 0,00                | 672,33             | 0,00              |  |  |  |
| 11,96  | 0,64              | 48,61              | 0,68              | 196,72  | 0,00                | 801,95             | 0,00              |  |  |  |
| 14,20  | 0,68              | 57,28              | 0,52              | 234,15  | 0,00                |                    |                   |  |  |  |
|  |                   |                    |                   |   |                     |                    |                   |  |  |  |
| Auswertung                                       | : WINDOX 4.2.1.0  | , HRLD Stabi       | 1.2               | Produkt: mechVTSS08                               |                     |                    |                   |  |  |  |
| Revalidierur                                     | ıg:               |                    |                   | Dichte: 1,80 g/cm <sup>3</sup> , Formfaktor: 1,00 |                     |                    |                   |  |  |  |
| Referenzmes                                      | sung: 06.08 12:   | 35:23              |                   | DispMeth.:  | DispMeth.: mechvt10 |                    |                   |  |  |  |
| Kontamination: 0,00 % C <sub>opt</sub> = 35,23 % |                   |                    |                   |   |                     |                    |                   |  |  |  |
|  |                   |                    |                   |   |                     |                    |                   |  |  |  |

 Meßbedingung: mechVTSS08\_1

 Zeitbasis:
 1000,00 ms

 Start:
 c.opt >= 0,50%

 Gültigkeit:
 immer

 Stopp:
 5,00s c.opt <= 1,00% oder 10,00s Echtzeit</td>

Benutzerparameter: Parameter 1: SM TPT 27.7.2010 Parameter 2: Parameter 3: Parameter 4:

Korngrößenanalyse der gemahlenen Hochofenschlacke für Einsatz bei "Kampagne 13.07.2010" (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der MUL) [29] [32]



Sympatec GmbH System-Partikel-Technik

# HELOS-Partikelgrößenanalyse WINDOX 4

Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes, DI Friedrich KittingerHELOS (H1473) & RODOS, R5: 0.5/4.5...875μm06.08.2010, 12:37:21,4840



Korngrößenanalyse des LD-Feinstaubes für Einsatz bei "Kampagne 14.07.2010" (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Institutes für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes der MUL) [29] [32]



Untersuchungen des LD-Feinstaubes für "Kampagne 14.07.2010" im Erhitzungsmikroskop (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



Thermogravimetrische Untersuchungen des LD-Feinstaubes für "Kampagne 14.07.2010" (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



Datenaufzeichnung der Betriebsmittelverbräuche am Tag der "Kampagne 13.07.2010" [29] [32]



Datenaufzeichnung der Betriebsmittelverbräuche am Tag der "Kampagne 14.07.2010" [29] [32]



Gewonnene, erstarrte Schlacke in Abstichwanne (linkes Bild) und Filterstaub (rechtes Bild) aus "Kampagne 13.07.2010" [32]



Gewonnene, erstarrte Schlacke in Abstichwanne (linkes Bild) und Filterstaub (rechtes Bild) aus "Kampagne 14.07.2010" [32]



Chemische Vergleichsanalysen der Schlacke aus "Kampagne 14.07.2010" (Analysen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



REM-Untersuchung der Schlacke aus "Kampagne 14.07.2010" (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



Untersuchungen der Schlacke aus "Kampagne 14.07.2010" im Erhitzungsmikroskop (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]

|             | Chara   | kto                            | rició             |                   | na    |        |        |       |                   |      |   |        |
|-------------|---|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------|--------|--------|-------|-------------------|------|---|--------|
|             | Ullara  | NICI                           | 11310             | 51 U              | ng    |        |        |       |                   |      |   |        |
|             | Flas  | hrea                           | aktoi             | rpro              | bduk  | te: C  | )xidis | cher  | Stau              | ıb   |   |        |
|             |   | F                              | -e <sub>ges</sub> | S                 | Mg    | O Zi   | n Pb   | o SiC | D <sub>2</sub> Ca | С    |   |        |
|             |   | :                              | 3.50              | 1.1               | 6 0.9 | 66 66  | .5 0.6 | 4 5.´ | 1 5.5             | 1    |   |        |
|             |   | ſ                              | MnO               | Al <sub>2</sub> C | )3 K  | N      | a F    | C     | С                 |      |   |        |
|             |   | (                              | 0.29              | 1.0               | 2 1.3 | 35 0.4 | 6 0.1  | 9 1.8 | 6 0.0             | 7    |   |        |
|             |   | Fe <sub>ges</sub>              | s S               | 5                 | MgO   | Zn     | Pb     | Cu    | SiO <sub>2</sub>  | CaO  |   |        |
|             |   | 43.3                           | 3 0.              | 12                | 2.7   | 17.2   | 0.16   | 0.02  | 1.7               | 11.2 |   |        |
| 1 Alexandre |   |                                |                   |                   |       |        | 1      |       |                   |      | ī |        |
|             |   | MnC                            |                   | 03                | К     | Na     | Cd     | F     | Cl                | С    |   |        |
|             |   | 1.0                            | 0                 | .3                | 0.3   | 0.24   | <0.02  | 0.03  | <0.1              | 0.76 |   |        |
| 15          | University of<br>Department Me<br>Nonferrous Me | Leoben<br>tallurgy<br>etallurg | n<br>Iy           |                   |       |        |        |       |                   |      |   | [Gew%] |

Chemische Vergleichsanalysen des Filterstaubes aus "Kampagne 14.07.2010" (Analysen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



REM-Untersuchung des Filterstaubes aus "Kampagne 14.07.2010" (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]



Untersuchungen des Filterstaubes aus "Kampagne 14.07.2010" im Erhitzungsmikroskop (Untersuchungen durchgeführt im Labor des Lehrstuhls für NEM der MUL) [29] [32]