



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit



Zero-Waste-Konzept zur Aufarbeitung
von EAF-Staub auf Basis von
Metallothermie

Gerald Leonidas Haslinger, BSc.

März 2019

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben. Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Entstehung dieser Masterarbeit unterstützt und motiviert haben.

An erster Stelle gebührt mein Dank Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch der meine Masterarbeit betreut und begutachtet hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlichst bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Dipl.-Ing. Dr. mont. Manuel Leuchtenmüller, ohne den diese Arbeit nicht hätte entstehen können. Meine Dankbarkeit gebührt der Bereitschaft und Tatkräftigkeit bei Fragen zu unterstützen und Anregungen zu schaffen.

Weiters gilt meine Wertschätzung den technischen und studentischen MitarbeiterInnen des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, die mich bei der Durchführung der im Zuge der Masterarbeit benötigten Versuche, entschlossen unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für die bedingungslose Unterstützung während meines gesamten Studiums. Sie war immer für mich da und die ganzen Jahre in vielerlei Hinsicht eine große Stütze.

Ein ebenso großes Dankempfinden gilt meiner Freundin Anna, die mich durch ihren beruhigenden, stets optimistischen Charakter durch turbulente Zeiten manövrierte.

Gerald Haslinger

Leoben, im Juni 2020

Abstract

The increasing CO₂ problematic forces the development of an innovative treatment process for electric arc dust with a lower emission level. This master thesis gives an overview of commercially available technologies for recycling zinc from EAF dust and describes the current state of research. Furthermore, the thermodynamic behaviour of zinc oxide with iron is approximated.

Based on the previous work regarding the reduction mechanism of iron and zinc oxide, a feasibility study was started at the Chair of Nonferrous Metallurgy, in which the metallothermic reduction of zinc oxide using iron was tested in various furnace. Best results were obtained using an induction furnace with integrated bottom flushing of nitrogen.

Based on the results of the tests, considerations can be made on the feasibility of a steel mill dust recycling concept. In the discussion the limitations of the experiment are described.

Kurzfassung

Aufgrund der steigenden CO₂-Problematik ist es erstrebenswert ein Aufbereitungsverfahren für Elektrolichtbogenstaub mit niedrigerem Emissionsgrad zu entwickeln. Die vorliegende Abschlussarbeit befasst sich mit den momentan kommerziell verwendeten Technologien zum Recycling von Zink aus EAF-Staub. Weiters wird der aktuelle Stand der Forschung dargestellt. Ferner erfolgt ein Näherbringen des thermodynamischen Verhaltens von Zinkoxid mit Eisen. Ausgehend vom Reaktionsverhalten der beiden Elemente startete eine Machbarkeitsstudie am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, in welcher unterschiedliche Parameter und diverse Ofentypen Verwendung fanden. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Induktionsofen mit integrierter Bodenspülung von Stickstoff erzielt.

Auf Basis der Ergebnisse der Versuche lassen sich Überlegungen zur Realisierbarkeit eines Stahlwerksstaub Recyclingkonzeptes anstellen. Die Limitationen des Versuches werden in der Diskussion näher erläutert.

Eidesstattliche Erklärung

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Affidavit

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

.....
Vorname Nachname

Leoben, Juni 2020

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORIE	3
2.1	Elektrolightbogenofen-Staub	3
2.2	Staubaufbereitungsverfahren	5
2.2.1	Geschichte.....	6
2.2.2	Aufbereitungsverfahren	7
2.2.2.1	Wälzprozess	7
2.2.2.2	RHF	11
2.2.2.3	PRIMUS.....	12
2.2.2.4	PIZO	15
2.2.2.5	Elektrische Lichtbogenofentechnik (JP Steel)	16
2.2.2.6	Ezinex, Ezinex & Indutec	16
2.2.2.7	In-Process-Seperation	19
2.2.2.8	OXYCUP.....	20
2.2.2.9	Coke-packed bed process	22
2.2.2.10	Ausmelt	23
2.2.2.11	ESRF Prozess	24
2.2.2.12	Plasmaprozesse	25
	Scandust Prozess	26
	Plasma Arc Prozess	27
	Submerged Plasma Verfahren	28
2.2.2.13	Contop.....	29
2.2.3	Gegenüberstellung.....	30
2.3	Theoretischer Hintergrund	32
2.3.1	Thermodynamische Betrachtung	32
3	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	36
3.1	Verwendete Materialien	36
3.1.1	Stahlwerksstaub.....	36
3.1.2	Feuerfest.....	37
3.1.3	Tiegelherstellung.....	37
3.1.4	Probenvorbereitung und Analyse	39
3.2	Untersuchungen im widerstandsbeheizten Ofen	41
3.2.1	Aufbau	41
3.2.2	Durchführung	43
3.3	Untersuchungen im Widerstandsofen mit Spüllanze	44
3.4	Untersuchungen im Lichtbogenofen.....	49
3.5	Untersuchungen im Induktionsofen.....	53
4	DISKUSSION	60
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	63
6	LITERATUR	63
7	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	68
8	TABELLENVERZEICHNIS	70

1 Einleitung

Nach Eisen, Aluminium und Kupfer ist Zink das am vierthäufigsten verwendete Metall. Im Jahr 2018 wurde Zink im Wert von 2,22 Milliarden Euro aus Minen abgebaut [1]. Es findet aufgrund seiner guten Korrosionsbeständigkeit zu einem großen Teil als Rostschutz in der Stahlverzinkung sowie im Apparate- und Maschinenbau Verwendung. Beim sogenannten Verzinken erfolgt ein Überzug von Zink über Eisen oder Stahl. Dies geschieht pyro- beziehungsweise hydrometallurgisch. Es bildet aufgrund seines unedlen Charakters eine stabile Patina, die das Grundmaterial gegen Oxidation schützt. Selbst bei Beschädigung dieser Passivschicht hemmt es die Korrosion des zu schützenden Metalls, indem es als Opferanode arbeitet. Zink stellt dem korrodierenden Eisen auch wenn kein lokaler Kontakt besteht Elektronen zur Verfügung, solange es mit dem Eisen elektrisch leitend verbunden ist. Dies geschieht, da das Zink ein niedrigeres Redoxpotential als Eisen besitzt. Es ist unedler deshalb oxidiert es unter oxidierenden Bedingungen leichter und wirkt daher als hervorragender Rostschutz. Zur Verzinkung von Stahl finden 60 % der weltweiten Zinkproduktion Verwendung, wodurch es in den Recyclingkreislauf von Stahl gelangt [2]. Grundsätzlich werden Stahlprodukte am Ende ihrer Lebensdauer als Schrotte gesammelt und vom Schrotthändler an ein Stahlwerk zum Aufarbeiten verkauft. In einem Elektrostahlwerk ist dieser Schrott der wesentlichste Einsatzstoff, wodurch auch signifikante Mengen an Zink chargiert werden [1, 3–6].

Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen im Elektrolichtbogenofen und des mit 907 °C niedrigen Siedepunktes von Zink verdampft dieses und sammelt sich in den Abgasfiltern. Dieser Staub wird als Stahlwerksstaub bezeichnet. Pro Tonne Rohstahl fallen zwischen 10–20 kg Staub an [7]. 2014 stieg das tatsächliche globale EAF-Staubaufkommen (Electric Arc Furnace) auf 8,746 Mio. t [8]. Der Anteil an Zink aus dem Staub aus der integrierten Stahlherstellung, also aus der Gewinnung des Eisens aus dem Erz über den Hochofen und anschließend den Linz-Donawitz (LD) liegt bei maximal 8–10 % [9]. Aus der Elektrostahlerzeugung fällt Staub mit einem viel höherem Gehalt an Zink an. Durch die im Lichtbogenofen herrschenden hohen Temperaturen verflüchtigen neben dem Zink auch Blei, Cadmium und die Halogenverbindungen mit Chlor und Fluor. Die Filteranlagen des Abgasreinigungssystems des Ofenaggregates fangen diese Elemente auf, wodurch sie in den Staub gelangen. Aus umwelttechnischer Betrachtungsweise sind diese Elemente nicht unbedenklich, da durch sie Probleme bei der Deponierung entstehen [4]. Die chemische Zusammensetzung des Staubes zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

Tabelle 1: Typische chemische Analyse von Elektrostahlwerksstaub [9]

	Zn	Pb	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Cl	F
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Anteil	17–32	0,1–3	23–45	3,5–15	1,7–9	1–8	0,1–4	0,1–0,5

Die integrierte Route enthält weniger Zink als die Elektrostahlroute. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Einsatzstoffe. Während bei der Elektrostahlroute Schrott das Haupteinsatzmittel darstellt, ist es in der integrierten Route Roheisen. Die Schrottzugabe erfolgt hier in kleineren Mengen und dient der Kühlung des Prozesses. Der aus dem integrierten Herstellungsweg, genauer dem LD-Verfahren, anfallende Staub wird häufig als niederzinkhaltiger Staub klassifiziert [3, 4].

Der Recyclinganteil an EAF-Staub lag 2014 bei 47 %, bei der damaligen Staubproduktion entspricht von circa 8,5 Millionen Tonnen entspricht die 0,8 Millionen Tonnen recycelten Zink [10]. Die gesamte Zinkproduktion belief sich 2019 auf 13,49 Millionen Tonnen [11]. Der Recyclinganteil liegt bei 25 % [12].

2 Theorie

Das folgende Kapitel erörtert die Entstehung von Elektro-Stahlwerksstaub und dessen chemische Zusammensetzung. Weiters beschreibt es industriell etablierte Aufbereitungsverfahren sowie wissenschaftliche Neuentwicklungen und experimentelle Konzepte.

2.1 Elektrolichtbogenofen-Staub

Im Elektrolichtbogenofen wird Stahlschrott zusammen mit Legierungselementen aufgeschmolzen. Durch den Energieeintrag des Lichtbogens und den Brennern kommt es zu Tröpfchen beziehungsweise Partikelbildungen von Schlacke und flüssigem Stahl. Die Abgasanlage saugt die im Ofenraum entstehenden Emissionen und Partikel ab. Den daraus resultierenden Gasstrom wird Kühlluft hinzugegeben, wodurch es zur Oxidation der Partikel kommt. In der folgenden Abgasreinigung werden die Partikel und kondensierten Teilchen herausfiltriert. Abbildung 1 zeigt die unterschiedlichen Entstehungsmechanismen des Staubes [13].

1. aufgrund der hohen Temperatur verflüchtigen Elemente in der Sauerstoffstrahlzone und im Lichtbogen
2. durch das Auftreten des Lichtbogenofens auf das Stahlbad entstehen Projektionen
3. CO-Blasen platzen bei der Entkohlung des Stahlbades
4. Tropfen zerbersten bei Kontakt mit der oxidierenden Atmosphäre im Ofenraum
5. feine Einsatzstoffe werden direkt aufgesaugt

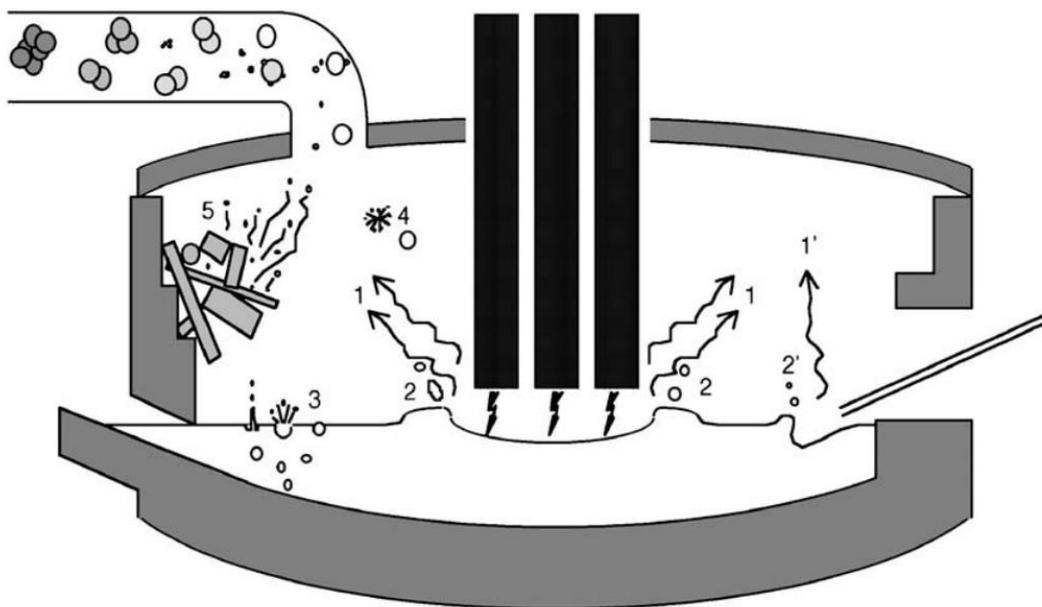


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung von Elektrostaub [13]

Die eigentlichen Hauptbestandteile des Staubes sind Franklinit (ZnFe_2O_4), gefolgt von Kalziumferrit (CaFe_2O_4) und Magnetit (Fe_3O_4). Zink kommt neben der Franklinit-Phase auch als Zinkoxid (ZnO) vor. Die durchschnittliche Zinkkonzentration ist in etwa bei 20 Gew.-%, wobei diese durch Aufkonzentrieren bis zu 55 Gew.-% erreichen kann [14, 15]. Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung von EAF-Staub, wobei mehrere Literaturquellen berücksichtigt wurden.

Tabelle 2: Typische Zusammensetzung von EAF-Staub [3–5, 7–9, 13, 16–19]

Elemente	Anteil
	[Gew.-%]
Fe	20-55
Zn	13-58
C	0,2-5
Pb	1-8
S	0,02-3
SiO_2	1,5-10
CaO	3-17
MnO	2,5-6
Na_2O	1,5-2
K_2O	1-1,5
Cl	0,3-5
Al_2O_3	0,3-10
F	0,2-0,5
MgO	3,5-27
Cd	0,5-0,2
Cu	0,3

Die Mindestkonzentrationen, die für eine wirtschaftliche Verwertung des Stahlwerksstaubes erforderlich ist, wird in der Literatur mit etwa 15 Gew.-% Zink angegeben [3, 4, 8, 9, 15, 16]. Seit geraumer Zeit ist ein steigender Chlorgehalt zu beobachten. Dieser nimmt durch einen größeren Anteil an chlorhaltigen organischen Verbindungen zu. Zu solchen zählen hauptsächlich Gummi, Farben und Polymere. Durch den enormen Energieeintrag des Lichtbogens werden diese Verunreinigungen thermisch zersetzt. Das Chlor bildet direkt nach der Zersetzung einfache gasförmige Verbindungen, wie etwa HCl und Cl_2 . Im Abgasstrom reagieren diese zu folgenden Chloriden: Kaliumchlorid (KCl), Natriumchlorid (NaCl), Zinkchlorid (ZnCl_2), Zinkhydroxidchlorid (ZnOHCl) und Bleihydroxidchlorid (PbOHCl). Diese Chloride machen aufgrund ihrer Eluatwerte eine direkte Anwendung in der Baustoffindustrie unmöglich, da sie durch Wasser ausgewaschen werden. Auch bei der Zementherstellung wirkt Chlor problematisch. [7, 14, 20].

Die US-amerikanische Umweltbehörde Environmental Protection Agency (EPA) hat Elektrostahlwerksstaub schon Anfang der achtziger Jahre als gefährlichen Abfall klassifiziert, da die Grenzwerte für Blei in Laugungstests überschritten wurden [18]. Trotz vorhandener Recyclingverfahren wird immer noch 50–55 % des zinkhaltigen Staubes weltweit deponiert [9].

Um EAF-Staub zu behandeln, bieten sich vier Herangehensweisen an. Die erste Variante ist eine Aufarbeitung mit den Techniken der Pyrometallurgie, als zweite Variante können hydrometallurgische Verfahren zum Einsatz kommen und als dritte Option existiert die Inertisierung, bei der sich die Wasserlöslichkeit der Schadstoffe minimieren lässt. In diesem Fall ist eine dauerhafte Entsorgung ökologisch gewährleistet. Diese findet statt, da eine direkte Deponierung von unbehandeltem Staub schädlich für die Umwelt ist. Als letzte Option gibt es noch die Untertagedeponie, [4].

Der Zinkgehalt im hochzinkhaltigen Staub kann bis zu 40 Gew.-% erreichen. Der Eisengehalt ist gegenläufig zum Zink. Bei einem geringen Zinkanteil kann sich der Eisenanteil bei 50 Gew.-% befinden. Trotz der zum Teil hohen Eisenkonzentration ist ein direktes Rückführen dieses Stoffflusses in die Roheisenproduktion problematisch, da es zu einem Kreislauf der flüchtigen Bestandteile führt. Für Zink lässt sich der Kreislauf im Hochofen folgendermaßen beschreiben:

- Zinkoxid wird im Ofenraum reduziert [4]
- aufgrund der hohen Temperaturen verdampft es [4]
- an der kälteren Gicht kondensiert es an der Ausmauerung, an der es reoxidiert [4]
- es fällt wieder in die Reduktionszone und wird dort abermals reduziert [4]

Dies verursacht folgende Probleme:

- steigender Energiebedarf durch zyklisches Erhitzen des Kreislaufproduktes [4]
- durch ständiges reduzieren des Zinkoxides steigt der Reduktionsmittelbedarf [4]

Aus diesen Gründen erübrigt sich der Einsatz von hocheisenhaltigen zinkhaltigen Reststoffen zur direkten Roheisengewinnung in Aggregaten der primären Stahlerzeugung [4].

2.2 Staubaufbereitungsverfahren

In diesem Kapitel wird die geschichtliche Entwicklung des Zinkrecyclings beschrieben. Weiters folgt eine kurze Vorstellung einiger zum Teil im industriellen Maßstab umgesetzter Aufarbeitungsprozesse und von Versuchsanlagen im Labor- beziehungsweise Technikumsmaßstab. Die verschiedenen Staubrückgewinnungsverfahren können in pyro- und hydrometallurgische Verfahren eingeteilt werden. Pyrometallurgische Verfahren gelten als bevorzugte Option für das Recycling von EAF-Staub. Diese profitieren von einem hohen

Metallrückgewinnungspotential und einer relativ einfachen Handhabung der Rückstände. Weiters können sie die im Staub befindlichen Zinkferrite aufarbeiten. Hydrometallurgische Konzepte haben den Nachteil, das Zinkferrit sich nicht Laugen lässt und damit ein Anteilmäßig viel Zink nicht aufgearbeitet wird. Aus diesen Gründen sind die pyrometallurgischen Verfahren sind die Einzigen, die eine große kommerzielle Relevanz erreicht haben [8].

2.2.1 Geschichte

Bestrebungen, Zink aus zinkhaltigen Reststoffen der Primärproduktion mittels Verdampfung zu gewinnen, gehen auf das Jahr 1881 zurück. Das erste Konzept kam 1888 in Form eines Drehrohrofens, welches Edward Dedolph 1910 patentieren ließ. Krupp Grusonwerk baute 1923 einen Drehrohrofen im Industriemaßstab. Aufgrund des „Wälzens“ des Einsatzstoffes entstand der Begriff Wälzrohr. Die einfache Funktion, die hohen Durchsatzmengen, hoher Kohlenstoffanteil und Metallgehalt in den Einsatzstoffen verschafften dem Prozess ein breites Einsatzspektrum und halfen bei der Verbreitung. Durch laufende Prozessverbesserungen der Zinkprimärhütte verringerten sich jedoch nicht nur die anfallenden Reststoffmengen, sondern auch deren Wertmetallgehalt kontinuierlich. Auch Schlacken aus der Bleiindustrie wurden anfangs häufig verwendet, jedoch sank auch hier der Zinkgehalt und die Reststoffmenge bei steigendem Prozesswirkungsgrad. Die wirtschaftliche Grundlage des Prozesses war nicht mehr gegeben, worauf die Suche nach neuen Einsatzstoffen begann. Zur gleichen Zeit ist eine immer größere Zahl von Blas- und Elektrostahlwerken in Betrieb genommen worden. Es stellte sich heraus, dass die Substitution der Zinkindustriesterstoffe durch Elektrostahlwerksstaub gute Ergebnisse lieferte und die Wirtschaftlichkeit gewährleistet war. Dies war die Geburtsstunde des Stahlwerkstaubrecyclings [21].

Die nachfolgende Abbildung 2 zeigt die Änderung der Einsatzstoffe von den 50er Jahren bis zum Aufkommen der Elektrostahlwerke in den Siebzigern für eine Wälzanlage in Deutschland [22].

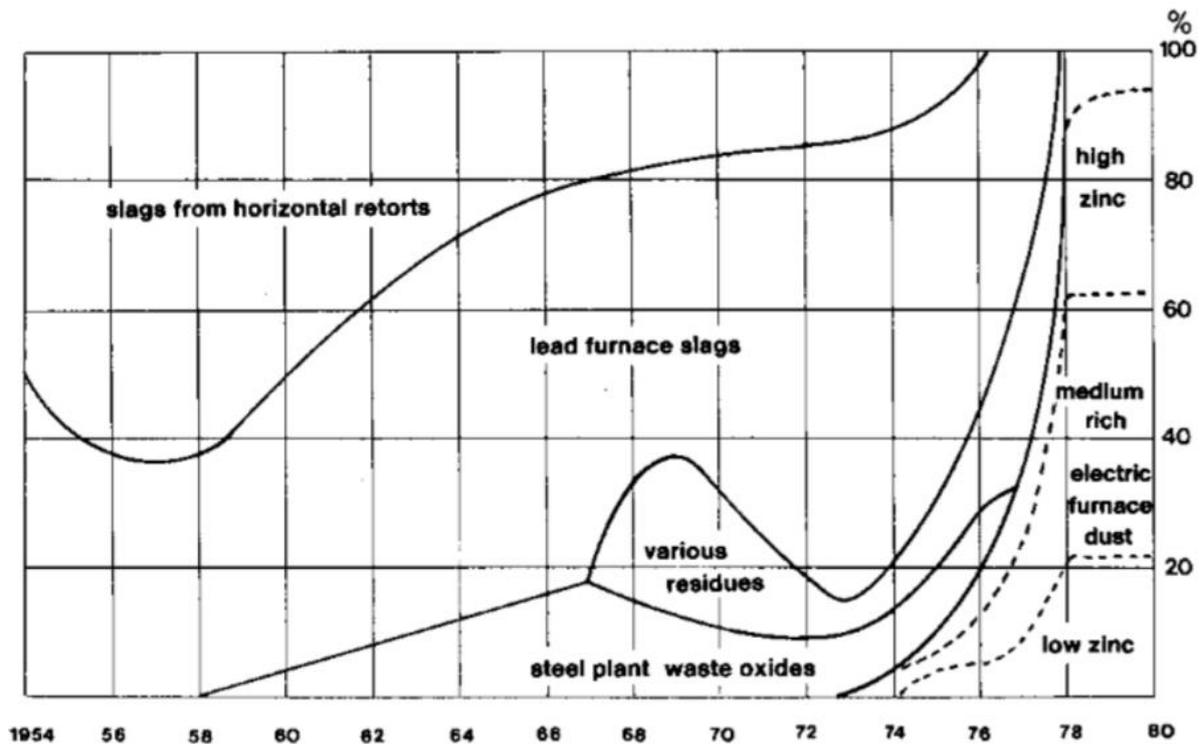


Abbildung 2: Wandel der Einsatzstoffe für den Wälzprozess [22]

2.2.2 Aufarbeitungsverfahren

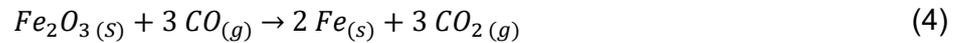
Grundsätzlich unterscheidet man zwischen pyrometallurgischen und hydrometallurgischen Verfahren. Alle industriell umgesetzten pyrometallurgischen Verfahren basieren auf der karbothermischen Reduktion von Zinkoxid. Der Wälzprozess ist am weitesten verbreitet, allerdings existieren ebenso andere karbothermische Prozesse, wie beispielsweise der Drehherdofen oder der Etagenofen [8].

2.2.2.1 Wälzprozess

Das Prinzip beim Prozess ist die karbothermische Reduktion von Zinkoxid im Staub unter Zugabe von Koks als Reduktionsmittel und Kalk oder Silica als Schlackenbildner. Während der Behandlung kommt es zur selektiven Reduktion von Zink, wodurch es verflüchtigt und anschließend im Filterhaus abgeschieden wird [8, 23]:



Reaktion 3 ist dabei die Summenreaktion aus der Zinkoxidreduktion mit Kohlenstoff (Reaktion 1) und dem Boudouard-Gleichgewicht (Reaktion 3). Das benötigte CO kommt aus dem Einsatzstoff Koks, der unter Anwesenheit von Sauerstoff zu CO oxidiert, wobei der Sauerstoff zum Teil aus der Reduktion von Eisenoxidverbindungen kommt [23]:



Gasförmiges Zink verflüchtigt aus dem Feststoffbett, wobei dieses in der Ofenatmosphäre reoxidiert. Beim Reoxidieren entstehen feine Zinkoxidpartikel, die über den Abgasstrom ausgetragen und im Filterhaus aufgefangen werden. Ähnliches gilt für andere flüchtige Verbindungen, die sich im Filterstaub wiederfinden. Diese sind hauptsächlich Blei, Cadmium, Natrium, Kalium und die Halogene Chlor und Fluor [9].



Das überschüssige CO wird mit Sauerstoff aus der zugeführten Luft zu CO₂ verbrannt [23].



Sowohl das aus der Reduktion mit Koks gebildete metallische als auch oxidisches Eisen verlassen das Drehrohr am anderen Ende, in Form der sogenannten Wälzschlacke. Um ein Aufschmelzen zu verhindern, liegt die Prozesstemperatur bei maximal 1200 °C. [8, 23].

Die Einsatzstoffe im Wälzrohr sind EAF-Staub, Koks und Schlackenbildner wie etwa Kalk oder Sand. Zur Agglomeration werden diese pelletiert und als Mikropellets chargiert. Der im Koks enthaltene Kohlenstoff dient nicht nur als Reduktionsmittel, sondern ist durch seine Verbrennung auch die wichtigste Wärmequelle für den Prozess. Weiters unterstützt er die Durchgasbarkeit. Der EAF-Staub ist, mit einem Zinkgehalt von etwa 25–35 % Zink, der anteilmäßig größte zinkhaltige Einsatz [4]. Es können jedoch auch andere zinkhaltige Abfallprodukte eingesetzt werden. Als wirtschaftliche Einschränkung gilt ein Mindestzinkgehalt von 18 %. Einsatzstoffe mit niedrigeren Zinkgehalt können dennoch verwertet werden, wenn die Zinksumme unter Zugabe von höherzinkhaltigen Reststoffen 18 % erreicht. [24].

Die für das Wälzverfahren benötigten Aggregate sind in Abbildung 3 dargestellt. Als Hauptaggregat dient das namensgebende Wälzrohr. Es ist ein sich langsam rotierendes, schwach geneigtes, feuerfest ausgemauertes Drehrohr. Weiters ist am oberen Ende eine

Staubkammer angebracht, in der das gasförmige Zink reoxidiert und mit den anderen flüchtigen Bestandteilen aufgefangen wird [25].

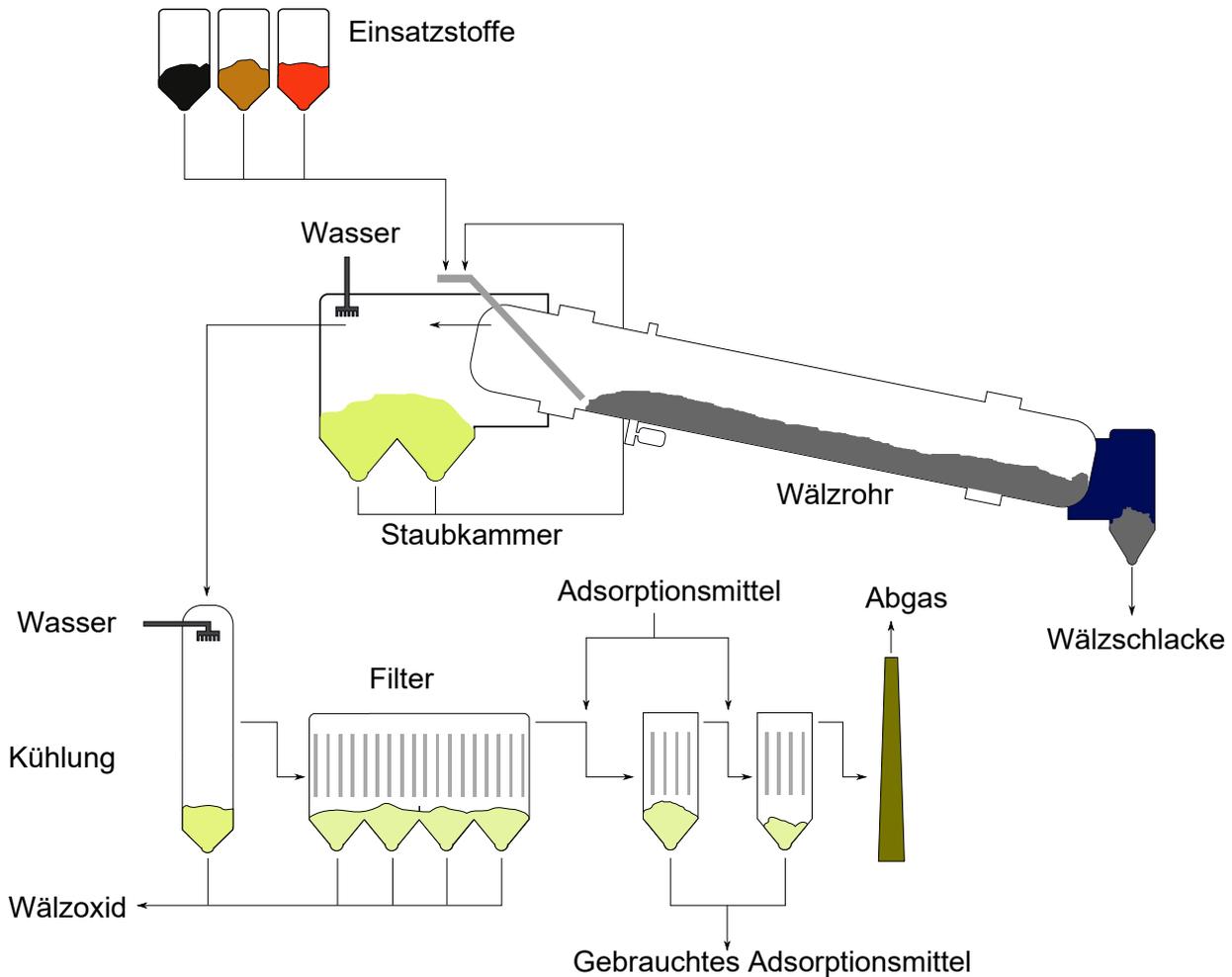


Abbildung 3: schematische Darstellung eines Wälzrohrs

Die beiden Endprodukte sind Wälzoxid und Wälzschlacke. Wälzoxid hat wie in Tabelle 3 aufgelistet einen Zinkanteil von etwa 60 %, wodurch es einen ähnlichen Zinkgehalt wie das in der primären Zinkindustrie eingesetzte Zinkkonzentrat aufweist. Problematisch ist jedoch der Chlor- und Fluorgehalt. Chlor reagiert in der Elektrolyse zu Chlorgas weiter, welches zusammen mit Wasserstoff zu einer Chlorgaskettenreaktion führen kann. Fluor greift als HF die passivierte Oberfläche der Aluminiumkathode an, setzt das Metall frei und ermöglicht eine direkte Zinkabscheidung an die Kathode [26]. Durch eine Behandlung mit Soda wird Chlor vollständig ausgelaut. Fluor lässt sich jedoch nur in sehr geringen Ausmaß entfernen [23, 26].

Tabelle 3: Zusammensetzung von Wälzoxid

	ZnO	Pb	Cd	F	Cl	FeO
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Wälzoxid [9]	55–58	7–10	0,1–0,2	0,4–0,7	0,5–1	3–5

Der Anteil an FeO erreicht bis zu 50 % der Masse der Schlacke, der Zinkgehalt kann bis zu 6 % erreichen. Zwar ist es theoretisch möglich sehr niedrige Zinkgehalte in der Wälzschlacke zu erreichen, allerdings sinkt hierbei der mögliche Durchsatz stark ab. Daher hängt der Zinkgehalt in der Schlacke meist von der Verfügbarkeit an Einsatzstoffen ab. Sind diese nur in geringen Reststoffmengen am Markt verfügbar, wird der Durchsatz gedrosselt, wodurch das Ausbringen für Zink steigt. Andere nicht flüchtige Metalle, wie Nickel und Kupfer, verbleiben in der Wälzschlacke. Ein Nachteil des Wälzprozesses ist das in der Wälzschlacke enthaltene Zink und Blei, was deren weitere Verwertung (Rückgewinnung von Eisen) verhindert [4, 8]. Tabelle 4 zeigt drei exemplarische Analysen für Wälzschlacke.

Tabelle 4: Analysen von Wälzschlacken [27]

Element	Wälzschlacken		
	[%]	[%]	[%]
FeO	36,66	36,79	54,82
ZnO	5,33	3,26	4,17
CaO	17,21	22,11	19,68
SiO ₂	6,63	7,25	7,64
Cr ₂ O ₃	0,45	0,25	0,46
Al ₂ O ₃	1,95	2,38	1,4
MgO	2,55	1,34	3,98
S	1,29	1,3	0,83
P	0,14	0,14	0,1
CuO	0,63	0,66	0,26
NiO	0,2	0,27	0,04
NaO	1,01	1,78	2,92
K	0,17	0,41	
TiO	0,2	0,14	
Cl	0,71	0,73	
PbO	0,95	1,87	0,05
WO ₃	0,02	0,01	
C	5,2	9,6	0,01

In der Vergangenheit fand Wälzschlacke häufig als Baustoff für den Straßenbau und in der Zementherstellung Verwendung, jedoch machen strenger werdende Umweltauflagen dies zunehmend schwierig. Aus diesem Grund ist Wälzschlacke in Deutschland beispielsweise nur noch für den Deponiebau zugelassen [23].

Mit mehr als 40 Anlagen haben Wälzrohre die größte wirtschaftliche Relevanz [4]. Prozentuell liegt ihr Anteil bei Stahlwerksstaub-Recyclingtechnologien bei ~ 90 % [4].

2.2.2.2 RHF

Eine Alternative zum Wälzverfahren stellt der Rotary Hearth Furnance dar. Dieses Verfahren kann wie das Wälzrohr zur Rückgewinnung von Zinkoxid aus EAF-Staub, oder auch zur Eisen- und Zinkrückgewinnung aus niedrigzinkhaltigen Sauerstoffblas-Konverter-Staub (< 5 Gew.-% Zink) benutzt werden [28]. Das grundlegende Prinzip dieser Konzepte ist sehr ähnlich.

Technologisch basiert es auf der Reduktion von Metalloxiden mit Kohlenstoff. Als Reduktionsmittel findet Kohle, Koksgrus, Holzkohle und Petrolkoks Anwendung [8].

Die Einsatzstoffe werden zusammen mit Additiven zunächst pelletiert. Die Chargierung der grünen Pellets erfolgt auf einer dünnen Schicht – bestehend als eine Schicht von ein bis zwei Pellets – in dem sich bewegenden RHF. Die Charge bewegt sich durch verschiedene Ofenzonen, die verschiedene Temperaturen und Atmosphären haben. Diese lassen sich mit an den Wänden installierten Erdgasbrennern exakt einstellen. Eine vollständige Umdrehung dauert in etwa 15–20 Minuten. In der Heizzone erhitzen diese auf 1100–1200 °C. Die Temperatur in der Reduktionszone kann bis zu 1300 °C erreichen. Die Kohle aus den Pellets verbrennt zu CO-Gas. Dieses reduziert die Metalloxide zu niedrigeren Oxidationsstufen oder zu Metallen. Wie beim Wälzrohr kommt es neben der Verflüchtigung von Zink auch zur Verflüchtigung von Blei-, Chlor und Fluorverbindungen. Das metallische Zink reoxidiert im Abgasstrom zu Zinkoxid. Zusammen mit den anderen Emissionen strömen die feinen Feststoffpartikel in das Abgassystem, wo sie von Filtern abgeschieden werden. Das reduzierte Eisen wird mit dem restlichen zurückgebliebenen Feststoffkomponenten am Ende der Reaktionskammer brikettiert [8, 24]. Abbildung 4 zeigt den Aufbau eines Drehherdofens [8, 24].

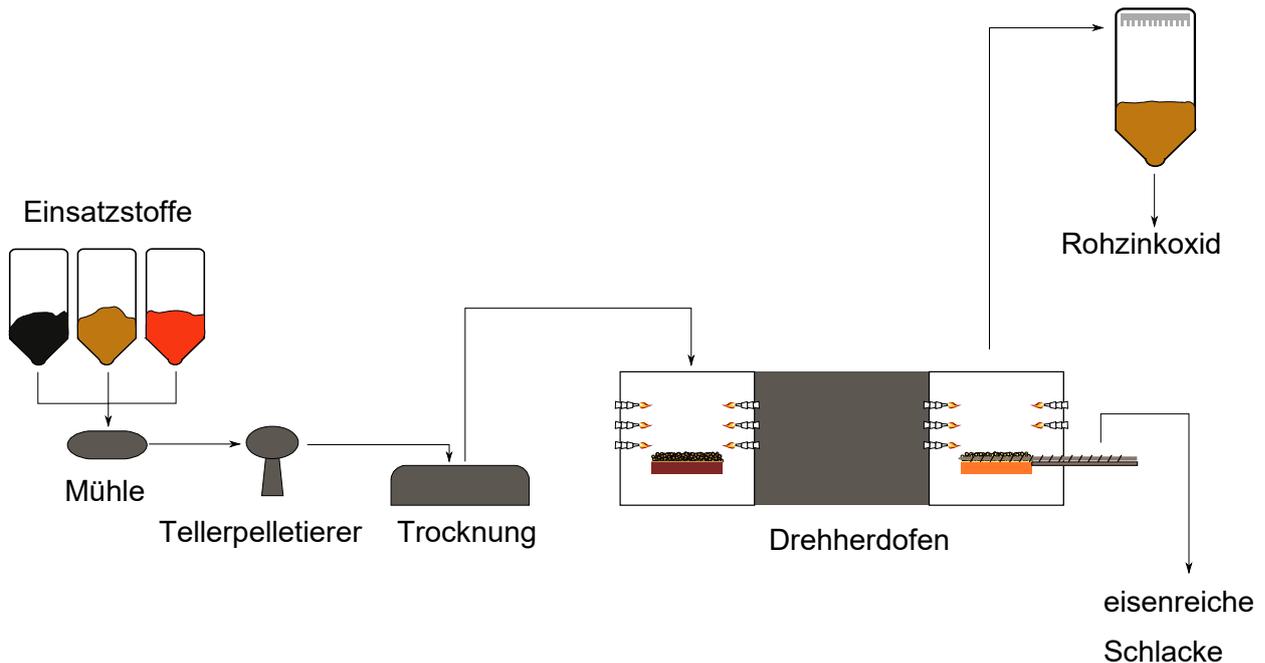


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Drehherdofens

Eine RHF-Anlage besteht grundsätzlich aus drei Anlageteilen. Diese sind der Materialvorbereitung, dem Drehherdofen mit einer Abgasreinigung und einem Elektroofen. Der letzte Anlagenteil wird bei niedrigzinkhaltigen durch eine Heißbrikettieranlage ersetzt. [8, 24]. Im Fall der Aufarbeitung von EAFD-Staub wird ein Zinkausbringen von bis zu 95 % erreicht. Der Zinkanteil in diesem Rohzinkoxid beläuft sich auf ungefähr 65 %, Verunreinigungen sind Chlor- und Fluorsalze, Cadmium und Blei. Die Schlacke besteht hauptsächlich aus metallischen Eisen- und Schlackenverbindungen (SiO_2 , Al_2O_3 usw.). Der Anteil an Eisen liegt bei 50 %. [28]

2.2.2.3 PRIMUS

Der PRIMUS ist ein Etagenherdofen mit anschließendem Elektrolichtbogenofen. Als Haupteinsatzstoffe dienen Kohle und EAF-Staub. Der Staub wird zusammen mit Zement vermengt und pelletiert. Diese dienen zur physikalischen Stabilisierung. [4, 8, 9, 24].

Ein Etagenherdofen besteht aus mehreren übereinanderliegenden Abteilungen, die durch Öffnungen in der Decke beziehungsweise am Boden miteinander verbunden sind. Die Temperatur und die Atmosphäre lässt sich in jeder Etage unter Zuhilfenahme von Erdgasbrennern individuell einstellen. Die Chargierung von EAF-Staub in pelletierter Form erfolgt im obersten Herd. Rotierende Arme, an denen sogenannte „Kratzer“ montiert sind, transportieren die Einsatzstoffe durch den Herd zu den Öffnungen, durch die die feste Charge fällt und im nächsten Herd landet. Der Materialtransport erfolgt immer in einer ganzen

Umdrehung, um die Mutterwelle, an der die Arme angebracht sind. Weiters wird abwechselnd von der Mitte zur Wand und in der nächsten Etage wieder zurück gearbeitet. Das Reduktionsmittel Kohle wird separat einige Etagen unterhalb der Hauptaufgabe zugegeben. In den oberen Etagen des Ofens herrscht eine oxidierende Atmosphäre. In dieser verflüchtigen sich Blei, Fluor, Chlor und Cadmium. Diese werden in einem Filterhaus der Abgasreinigung gesammelt. Durch die Kohlechargierung auf tieferen Ebenen liegt eine reduzierende Atmosphäre vor. Außerdem wirkt eine höhere Temperatur, wodurch es zur Reduktion von Zinkoxid kommt. Das gasförmige Zinkoxid wird in ein zweites Filterhaus abgesaugt, in dem es rückreduziert und als Zinkoxid sammelt. Eisen, Eisenoxide und weitere nichtflüchtige Teilchen wandern im Ofen immer weiter nach unten. Die Betriebstemperatur darf 1000 °C nicht überschreiten, da es dann zu einer Agglomeration der Feststoffe kommt. Im nachfolgenden Elektrolichtbogenofen erfolgt ein Aufschmelzen des aus dem Etagenofen kommenden Feststoffes. [4, 8, 9, 24].

Die beweglichen Teile der Anlage, vor allem die Arme, sind großem Verschleiß ausgesetzt. Zusätzlich ist die gesamte Anlage stark korrosionsanfällig, da sie von gasförmigen Alkaliverbindungen durchströmt wird. Der Aufbau einer solchen Anlage ist in Abbildung 5 dargestellt [4, 8, 9, 24].

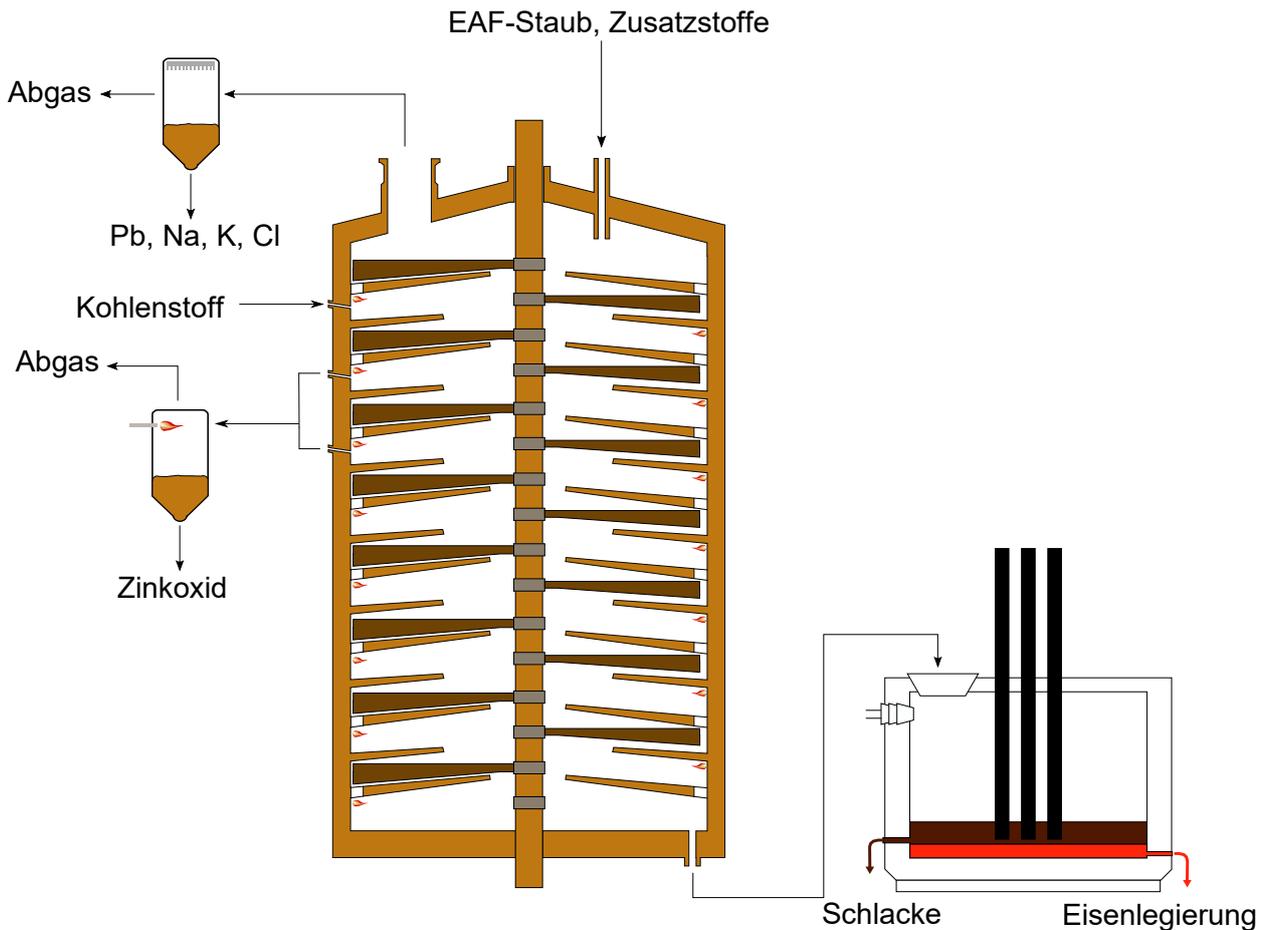


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines RHF mit anschließendem Elektroofen

Der hier beschriebene Prozess stellt ein nicht erreichtes Idealkonzept dar. Die Produkte des Aggregates sollen Roheisen und Zinkoxid, mit einem Zinkoxidanteil von 90 %, sein [4]. Dies soll durch eine Reoxidation des gasförmigen Zinks auf mittleren Etagen der Anlage ermöglicht werden, resultierend aus einer exakten Temperaturführung. Die anderen flüchtigen Bestandteile dampfen früher ab, wodurch sie in geringeren Mengen im Zinkoxid vorkommen [4].

Der PRIMUS-Prozess hätte sich durch die Produktion von Roheisen und konzentriertem Zinkoxid ausgezeichnet. Jedoch ist eine Temperatur von 1000 °C für die Reduktion von Zinkoxid zu niedrig. Ein Nachteil sind auch die hohen operativen Kosten, bedingt durch den höheren Verschleiß aufgrund der Verwendung von beweglichen Teilen. Es waren zwei Einheiten des Primus im Einsatz, bei Primorec in Luxemburg und Dragon Steel in Taiwan. [4, 8, 9, 24].

2.2.2.4 PIZO

Die Induction Furnace Technology, auch PIZO (pig iron zinc oxide) genannt, wurde entwickelt, um eine breitere Palette an zinkhaltigen Reststoffen zu recyceln. Das Hauptaggregat in diesem Prozess ist ein Induktionsofen, die Betriebstemperaturen liegen zwischen 1300–1500 °C [8, 9].

Als Einsatzstoffe kann nicht nur EAF-Staub, sondern auch basischer Sauerstoff-blaskonverterstaub (BOFD) und -schlamm, Zunder sowie Verzinkungsrückstände behandelt werden. Als Reduktionsmittel dient Kohle. Weiters werden schlackenbildende Additive zugesetzt, um unedle Oxide in der Schlacke zu binden [8, 9].

Beim PIZO dient ein flüssiges Roheisenbad als Sammelmetall für die reduzierten Schwermetalltropfen, welche hauptsächlich aus Eisen bestehen. Die Chargierung von EAF-Staub erfolgt zusammen mit schlackenbildenden Additiven und dem Reduktionsmittel Kohle in brikettierter Form direkt auf das Eisenbad. An der Grenzfläche Schlacke/Metall findet die Reduktion der Metalle statt. Ähnlich wie bei den anderen bereits vorgestellten Verfahren verdampft sowohl Zink als auch Blei und Cadmium. Durch eine partielle Reoxidation über der Schmelze kann etwas Wärmeenergie zurückgewonnen werden. Der große Vorteil des Prozesses liegt darin, dass von den Induktionsspulen eine induktive Strömung erzeugt wird, die eine Rührwirkung auf die Schmelze ausübt und damit eine gute Temperaturverteilung gewährleistet. Weiters wird dadurch die Reaktion zwischen dem gelösten Kohlenstoff und der in der Schlacke befindlichen Oxide verbessert, da sich durch Strömungen die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion erhöht und außerdem die Grenzfläche vergrößert [8, 9].

Besonders am Verfahren ist der sich neigende Induktionsofen. Durch die unterschiedlichen Dichten erfolgt eine Trennung von Roheisen und Schlacke, indem sich der Ofen nach vorne neigt und das schwerere Roheisen über eine Öffnung in eine Auffangpfanne fließt. Bei vollständigem Abfluss des Eisens wird der Ofen in Neutralstellung zurückgebracht, um Mitlaufschlacke zu vermeiden. Im Anschluss erfolgt eine Rückwärtsdrehung in die andere Richtung, um die Schlacke in einem Schlackentopf zu sammeln [8].

Neben der Rückgewinnung von Zink, Blei und Cadmium wird zusätzlich das im Staub enthaltene Eisenoxid in Form von Roheisen gewonnen. Das gewonnene Roheisen kann an Gießereien verkauft werden, wo es als Vorlegierung Verwendung findet. Die in der Schlacke verbleibenden Materialien, Silizium-, Kalzium-, Magnesium- und Aluminiumoxid können als Schlackenmodifikator oder Straßenzusätze verkauft werden. Das aus dem Prozess gewonnene Zinkoxid lässt sich an Zinkhersteller verkaufen. Die Komplexität der Technologie führt dazu, dass es nur zur Errichtung einer Anlage in den USA kam [8, 9].

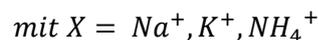
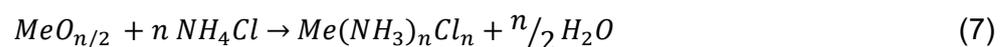
2.2.2.5 Elektrische Lichtbogenofentechnik (JP Steel)

JP Steel entwickelte ein Recyclingverfahren, um den in Japan anfallenden Stahlwerksstaub zu recyceln. EAF-Staub wird mit Schlackenbildnern und Reduktionsmittel vermengt, und einem Lichtbogenofen zugeführt. Die Priorität liegt auf der Rückgewinnung von Zink und der Herstellung einer Eisenlegierung. Zink wird mit Cadmium, Blei und den anderen flüchtigen Bestandteilen verdampft und in einer Kammer reoxidiert. Das reoxidierte Rohzinkoxid hat aus diesem Grund auch hohe Gehalte an Fluor und Chlor. Metalle, die unedler als Eisen sind und sich nicht verflüchtigen lassen, beispielsweise Mangan und Chrom, Sammeln sich in der Schlacke. Dadurch erfolgt auch eine Inertisierung in ihrer oxidischen Form. Edlere Metalle, wie etwa Kupfer, bleiben in der Eisenlegierung. Dieses ist in den meisten Stahllegierungen unerwünscht. Das Verfahren ist jedoch nicht aufgrund seiner Wirtschaftlichkeit erfolgreich, sondern findet nur deshalb Anwendung, weil eine Deponierung von unbearbeiteten EAF-Staub in Japan gesetzlich verboten ist [9].

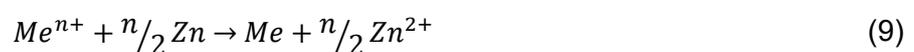
2.2.2.6 Ezinex, Ezinex & Indutec

Ezinex ist das einzige hydrometallurgische Verfahren, das derzeit als Versuchsanlage Verwendung findet.

Bei dieser Technologie wird der Stahlwerksstaub mit einer NH_4Cl -Lösung gelaugt. Das Zinkoxid lässt sich zusammen mit Blei- und Cadmiumoxid vollständig lösen. Zusätzlich gehen die enthaltenen Alkalien, Erdalkalien und Halogene in die Lauge. Der pH-Wert der Lösung liegt im neutralen Bereich, wodurch sich Eisen und Zinkferrit nicht laugen lassen und als Rückstand zurückbleiben. Die folgenden Gleichungen beschreiben den Laugungsvorgang [29].



Für eine bessere Löslichkeit liegen die Temperaturen im Bereich von 70–80 °C. Um die edleren Verunreinigungen aus der Lauge zu entfernen und als Kuppelprodukt zu gewinnen, wendet man eine Zementation mit feinem Zinkpulver an [29].



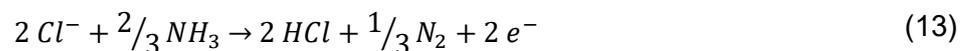
Dieser Schritt wird öfters durchgeführt, da sich bei exakter Prozessführung beispielsweise Kupfer und Silber sehr rein zementieren lassen. Die Zinkkonzentration in der Lösung beläuft sich auf etwa 5 g/l [29]. Mit dieser Lösung wird eine Gewinnungselektrolyse durchgeführt. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen von Zink muss die Temperatur über 65 °C liegen [29]. Die Kathode besteht aus Titan, die Anode aus Graphit. Die Stromdichte liegt bei 300 A/m². Die Kathodenreaktion sieht wie folgt aus:



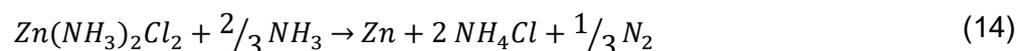
Der Chemismus an der Anode ist komplexer, da auf die Anodenreaktion direkt eine weitere Reaktion folgt:



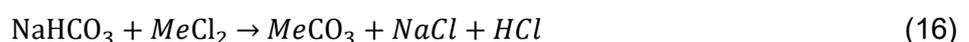
Daraus ergibt sich folgende anodische Summenreaktion:



Damit diese Reaktionen ablaufen, muss ein pH-Wert von 6–7 gewährleistet sein. Um den Schwund aus Reaktion 11 auszugleichen, erfolgt eine Ammoniakzugabe, die den pH-Wert konstant hält. Die gesamte Zellenreaktion sieht wie folgt aus:



Die Zinkkonzentration in der Zelle liegt zwischen 5–15 g/l, die Stromdichte bei 300–400 A/m². Die Abscheidedauer liegt zwischen 24–48 h. Der verbrauchte Elektrolyt wird durch Verdampfung aufkonzentriert. Weiters kristallisieren Alkalichloride. Das in der Lösung enthaltene Kalzium und Magnesium lässt sich durch Zugabe von NaHCO₃ beziehungsweise Na₂CO₃ ausfällen [29]:



mit $Me = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \dots$

Letztlich erfolgt eine Kalziumzugabe, um das gelöste Fluor zu entfernen.



Die so gereinigte Lauge wird der Anlage wieder zugeführt. Eine schematische Darstellung des Prozesses zeigt Abbildung 6. Der große Nachteil des Konzeptes ist, dass sich das Zink sehr fein in der Gewinnungselektrolyse abscheidet und deswegen pyrophor ist.

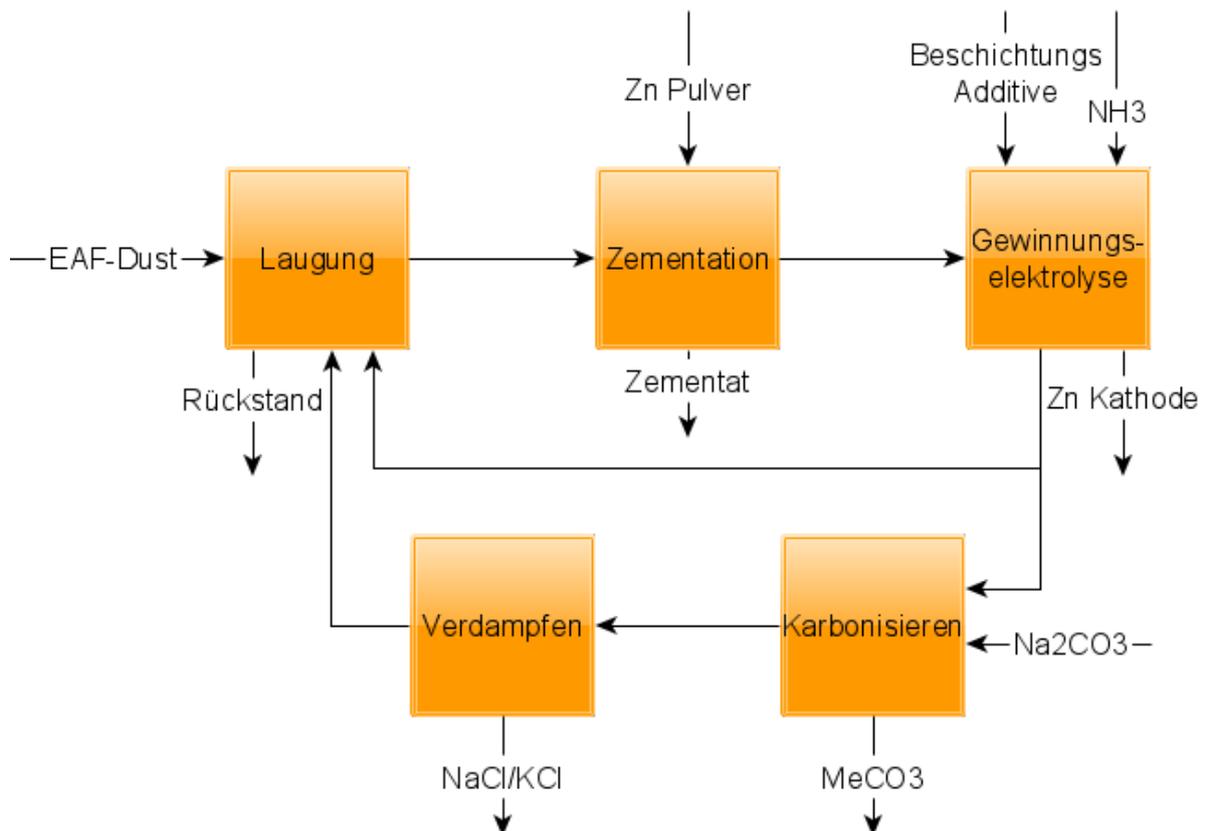


Abbildung 6: Ezinex Prozess [29]

Um den Wirkungsgrad zu verbessern, kann der Hydrometallurgie eine Vorbehandlung des Staubes vorgeschaltet werden. Der INDUTEC/EZINEX Prozess verwendet einen Induktionsofen, in dem EAF-Staub zusammen mit Kohlenstoff und den Rückständen aus der Laugung erhitzt wird. Der Kohlenstoff reduziert die Metalle wie bei den anderen Verfahren, wobei Zink, Blei, Cadmium und die Halogene verdampfen und sich in der Abgasreinigung abscheiden. Im EZINEX-Prozess findet der auf diese Art gebildete Staub als Einsatzstoff Verwendung. Da er viel ärmer an Verunreinigungen ist und kaum unlöslichen Zinkverbindungen (wie etwa Ferrite) enthält, kann der Prozess energiesparender und stabiler ablaufen. Das im Induktionsofen gebliebene Eisen wird mit den anderen Elementen (Kupfer) als Roheisen abgegossen. Ein weiteres Produkt des kombinierten Prozesses ist eine inerte

Schlacke. Abbildung 7 veranschaulicht den Stofffluss einer mit der INDUTECH-Technologie erweiterten Anlage [29].

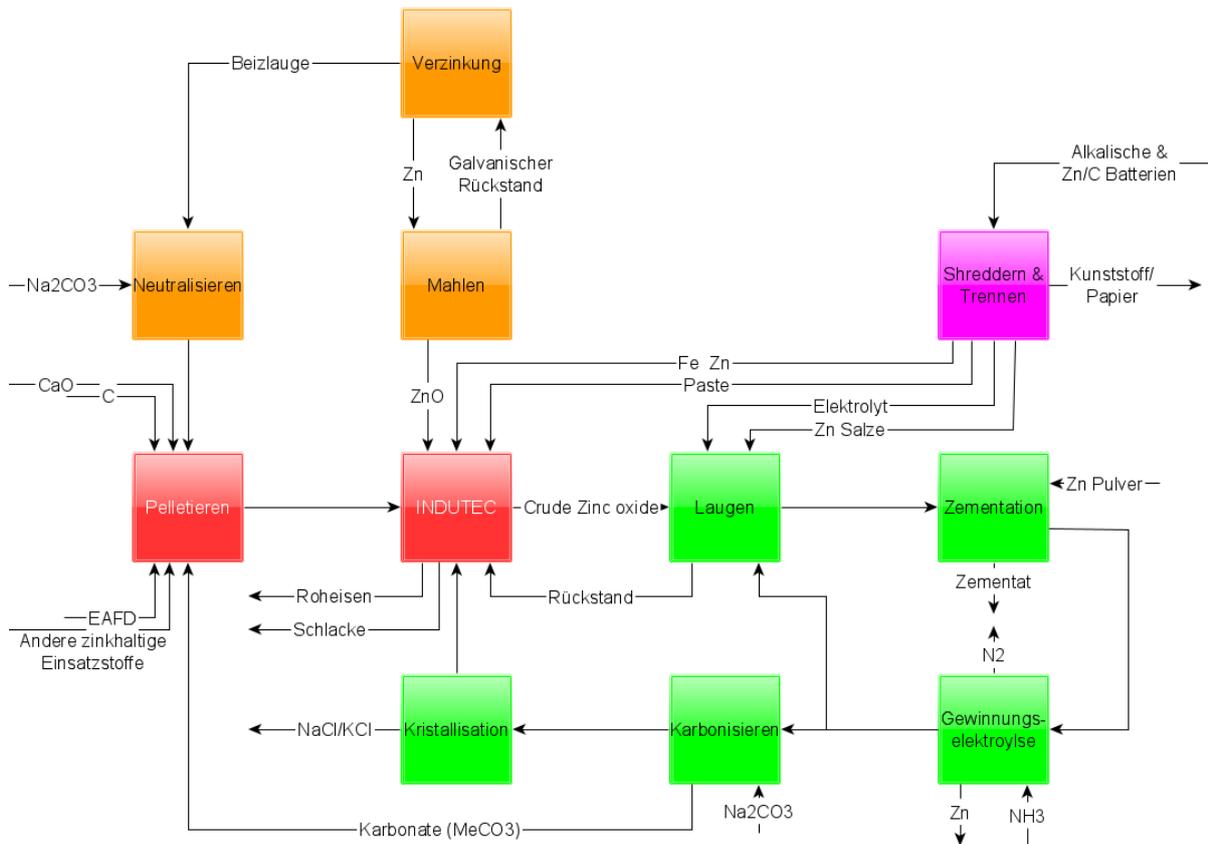


Abbildung 7: EZINEX mit INDUTECH erweitert [29]

Die Kombination aus hydro- und pyrometallurgischen Prinzipien vereinen die Nachteile beider Technologien, ohne nennenswerte Vorteile gegenüber dem etablierten Wälzrohr zu zeigen. Die Nachteile liegen im hohen Energie- und Lösungsmittelverbrauch, einer geringen Produktqualität und einer niedrigen Ausbeute. Weiters sind die Investitionskosten in Relation gesehen hoch. Als Vorteil kann die simultane Gewinnung von Zink und einer Eisenlegierung gesehen werden. Weltweit gibt es nur eine Versuchs-Anlage, in Novate Milanese [4, 9].

2.2.2.7 In-Process-Separation

Die In-Process-Separation ist ein angedachtes Konzept, bei welchem im Stahlwerk nach dem Elektrolichtbogenofen eine Trennung stattfindet. Das Gas verlässt den Elektrolichtbogenofen zusammen mit Partikeln (Schlacke und Stahlröpfchen) bei einer Temperatur von 1400 °C. Dieses Aerosol wird dann auf 1200 °C abgekühlt und gelangt in eine Brennkammer, in welcher es mit kalter Luft reagiert. Der Staub kühlt auf 120 °C ab und sammelt sich in einem

Gewebehalter. Dieser Fall wird in Abbildung 8 Fall A gezeigt. Durch das schnelle Abkühlen versucht man die Bildung von Zinkferriten zu verhindern [23].

Ebenso gibt es noch Fall B + C in Abbildung 8. Hierbei findet eine Trennung der Partikel vom Gas mittels Zyklons statt. Wesentlich ist, dass dies zu geschehen hat, bevor Zn oder ZnO die Möglichkeit haben, sich an Partikeln, wie etwa Schlacke oder Eisentröpfchen, festzusetzen oder mit ihnen zu reagieren. Das im Gas enthaltene Zn, Pb und Cd gelangt anschließend in eine Brennkammer und bilden eisenfreies Zinkoxidpulver. Dieses lässt sich in einem Filterhaus sammeln und direkt an Zinkhütten verkaufen. Die Methode ist aufgrund der Tatsache, dass eisenfreies Zinkoxid entsteht und dieses nicht wieder erhitzt, reduziert, verdampft und reoxidiert werden muss, eine energiesparende Alternative. Jedoch ist noch keine solche Anlage weltweit im Einsatz. Fall B zeigt eine vollständige Trennung, während Fall C 5 % eisenreiche Partikel mitwandern lässt. Sollte dieser Prozess realisiert werden, ist er aufgrund der hohen Temperaturen anlagentechnisch schwer zu kontrollieren. Eine durchgeführte thermodynamische Analyse des Gasverhaltens zeigt, dass eine separate Trennung nach dem Lichtbogenofen im Stahlwerk theoretisch möglich ist [23].

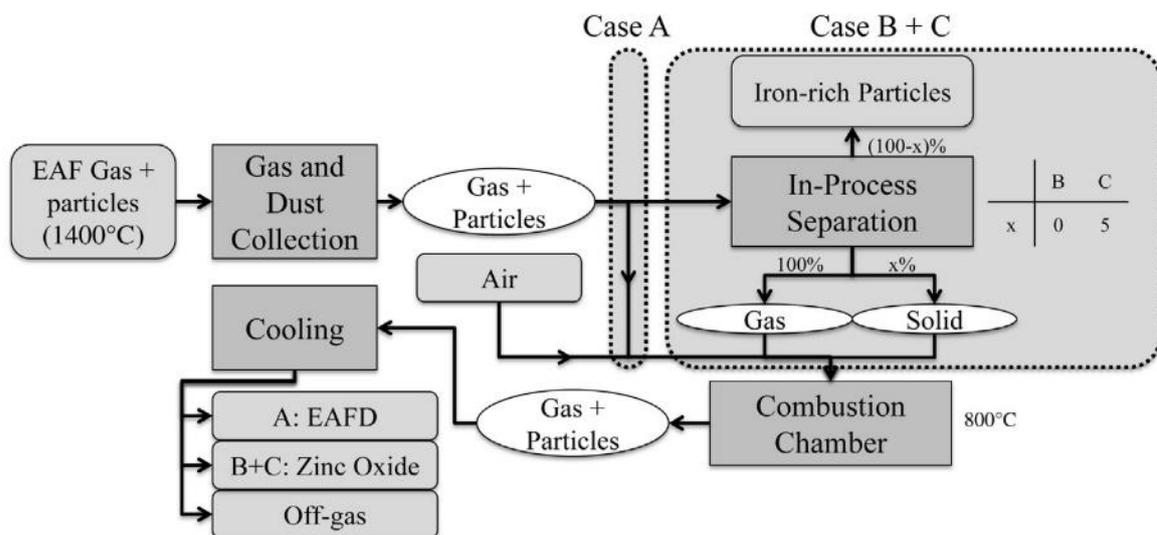


Abbildung 8: Prozessschaubild eines Elektrolichtbogenofens mit Implementierung einer In-Process-Separation [23]

2.2.2.8 OXYCUP

Die Firma Küttner GmbH entwickelte ein Konzept zur Aufarbeitung von niedrigzinkhaltigen Reststoffen. Beim 2004 entwickelten Oxycup-Prozess werden Sauerstoffblaskonverterstaub, Schlämme und Zunder zu selbstreduzierenden Briketts verpresst. Um eine ausreichende Grünfestigkeit zu gewährleisten, findet ein Zementbindemittel Anwendung. Die Chargierung dieser Briketts erfolgt zusammen mit Flussmittel und Stahlschrottteilen, die eine Größe von bis zu einem Meter in einem Schachtofen erreichen können. Koks und Feinkohle dienen als Brennstoff. Im Schachtofen bildet sich schon bei niedrigen Temperaturen ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) an den

Außenflächen der Briketts metallisches Eisen. Diese Eisenschicht wird mit weiterem Prozessverlauf immer dicker und schützt das Brikett vor dem Zerfall, vor allem wenn bei über 1000 °C die direkte Reduktion der Briketts durch den eingepressten Kohlenstoff beginnt. Ein beträchtlicher Teil der Reduktion des chargierten Eisenoxids erfolgt innerhalb kurzer Zeit (20–30 min) und beginnt bei relativ niedrigen Temperaturen (900–1400 °C) [8]. Bei Temperaturen über 1450 °C ist das Eisenoxid vollständig zu Eisen reduziert. Es liegt nichtmehr in brikettierter Form vor, sondern in Form eines Eisenschwammes. Dieser schmilzt zusammen mit der dem Ofen zugeführten Metallphase (Schrott) auf. Es erfolgt ein kontinuierlicher Abstich bei 1500 °C. Das produzierte Roheisen hat Hochofenqualität und einen Kohlenstoffgehalt von ungefähr 4 %. Der Staub wird in der Abgaseinrichtung gesammelt. Der OXYCUP-Prozess eignet sich zum Recycling unterschiedlichster eisenhaltiger Abfallprodukte, die in anderen Prozessen anfallen. Die Hauptmängel der Technologie sind der niedrige Zinkgehalt des Produktes (30–45 %) und die Notwendigkeit eine Vorbehandlung der Einsatzstoffe durchführen zu müssen (Mischen, Formen, Trocknen, und Verfestigen) [8]. Der größte Nachteil ist jedoch, dass der Prozess anlagentechnisch nur bei niederzinkhaltigen Stäuben sinnvoll ist, weswegen er nur unter speziellen Bedingungen zum Einsatz kommt. Weltweit existieren fünf Einheiten des OXYCUPS, verteilt auf die Länder Deutschland, Japan, Mexiko und China. Abbildung 9 zeigt den Aufbau eines solchen Reaktors [8].

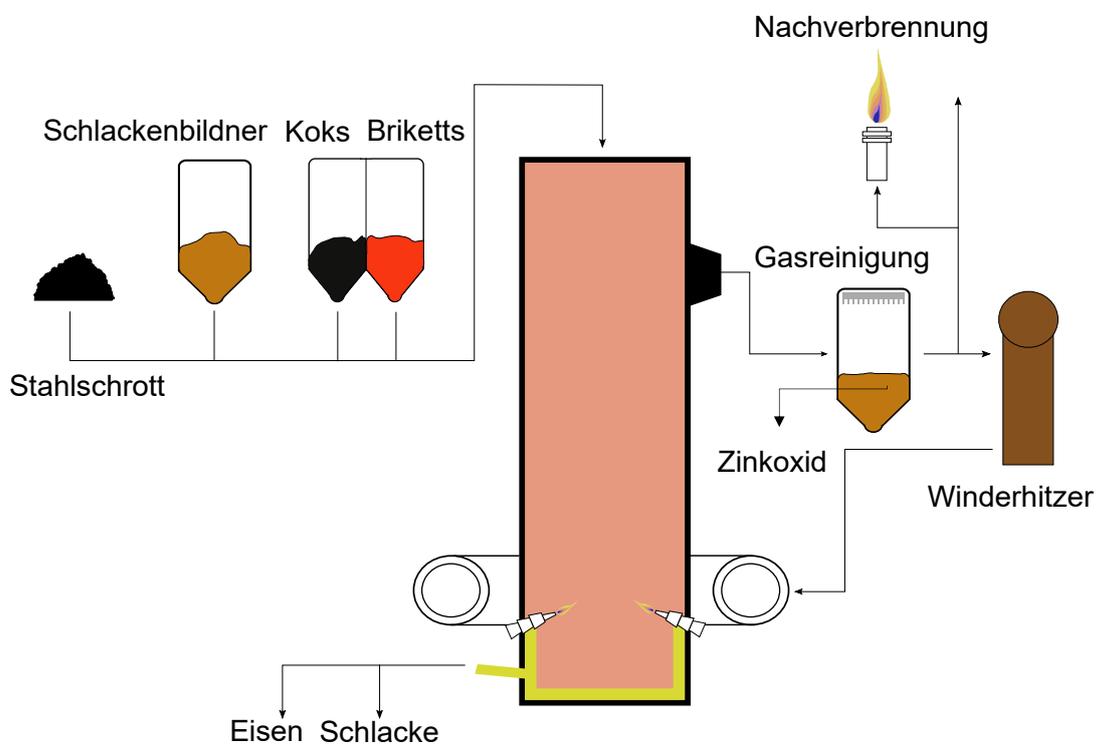


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Oxycup-Prozesses

2.2.2.9 Coke-packed bed process

Koksverpacktes Bettverfahren ist ein Schmelzreduktionsprozess in einem Schachtofen mit einem koksverdichteten Bett zum Recycling von Stahlbaustaub (z.B. EAF-Staub), der von der Kawasaki Steel Corp. entwickelt wurde. Die Chargierung erfolgt über Düsen, die das Einsatzgut auf halber Höhe des Ofens direkt in das Koksbett einblasen. Die Temperatur liegt hier bei etwa 1550 °C. Die Einsatzstoffe sind EAF-Staub, Koks und Flussmittel zur Viskositätsabsenkung der sich bildenden Schlackenphase. Diese werden ohne Agglomeration in fein verteilter Form eingesetzt. Durch den Einsatz im Koksbett reduziert der darin enthaltene Kohlenstoff augenblicklich die eingesetzten Oxide aus dem Staub. Eisen, Nickel und die anderen Metalle fließen durch das Bett nach unten. Diese Metallschmelze wird periodisch abgestochen. Weiters existiert eine Schlackenphase, die hauptsächlich aus stabilen Oxiden, etwa MgO , Al_2O_3 oder CaO , besteht. Diese wird separat abgestochen, um eine Trennung von der Metallphase zu gewährleisten. Zink und Blei verdampfen und lassen sich über die Ofendecke absaugen. Um eine Kondensation von Zink im Ofenraum zu vermeiden, muss im Bereich der Absaugung eine hohe Temperatur vorliegen. Ebenfalls kann durch präzises einstellen des CO_2/CO -Verhältnis eine Reoxidation und daraus resultierend, eine Staubbildung im Ofenraum verhindert werden.

Die drei Produkte des Prozesses sind eine mit Zinkoxid angereicherte Staubfraktion, eine Metalllegierung und eine Schlacke. Abbildung 10 zeigt das Konzept der Anlage [8].

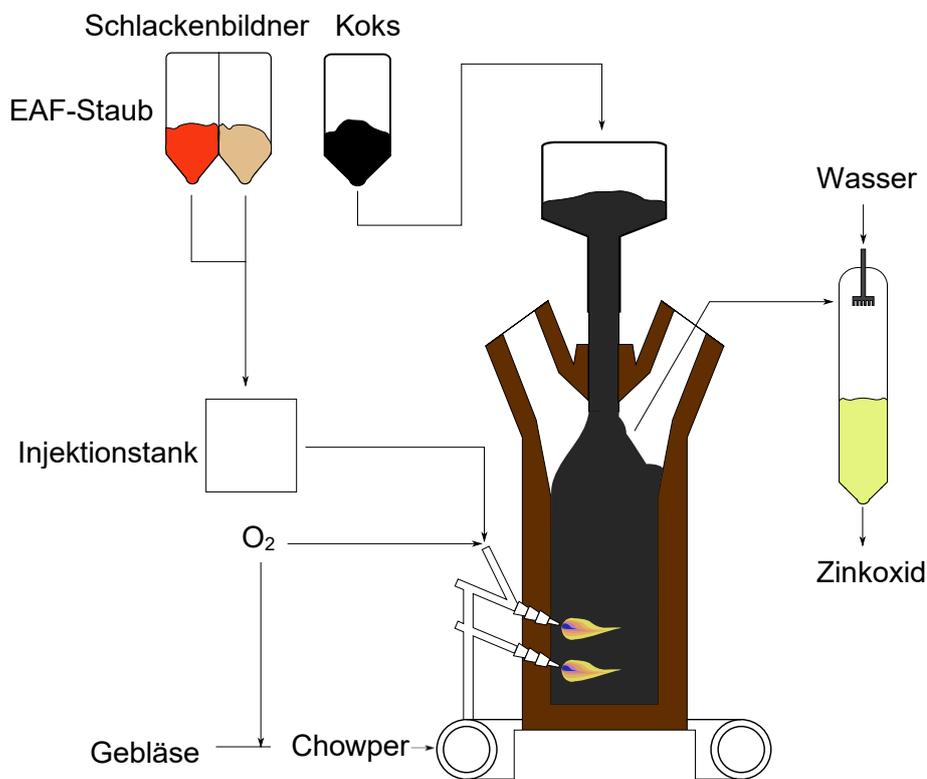


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Coke-packed bed process

Die folgende Tabelle 5 präsentiert die Blei- und Zinkgehalte der drei Produkte bei einem gezeigten Staub als Einsatzgut:

Tabelle 5: Produkte des Koksverpackten Bettverfahren

	Zink	Blei
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
EAF-Staub	27,7	3,22
Roheisen	0,005	0,001
Staubprodukt	60	6,2
Schlacke	0,01	0,001

Der große Vorteil der Anlage ist ein hohes Ausbringen für Zink und daraus folgend ein zinkarmes Roheisen, der Hauptnachteil, die dafür benötigte große Menge an Energie. Da diese über Koks bereitgestellt wird, ist der CO₂-Ausstoß größer als bei anderen Prozessen [8].

2.2.2.10 Ausmelt

Die erste Anwendung des Ausmelt Prozess war die Gewinnung von Kupfer aus Kupfererzen. Es handelt sich jedoch um ein flexibles Verfahren, da die Elemente Nickel und Blei damit aus Erzen gewonnen werden können. Neben der Primärerzeugung lässt er sich auch für das Recycling unterschiedlicher Metalle einsetzen. Ein Ausmeltreaktor ist ein feuerfest ausgemauertes zylindrisches Gefäß, bei dem über eine sogenannte Siros melt-Lanze Prozessluft, Brennstoff (in Form von Öl, Koks oder Erdgas) oder auch Konzentrat eingeblasen werden kann. Eine Siros melt-Lanze besteht aus einer Lanze, die von einer weiteren Lanze umgeben ist. Die Innere ist für den Brennstoff zuständig, die Äußere für die Prozessluft. Die Chargierung erfolgt über eine Öffnung in der Decke. Der EAF-Staub wird gemeinsam mit Reduktionsmittel und Additiven granuliert und ohne Trocknung eingesetzt. Der Schmelzpunkt von Lichtbogenofenstaub liegt je nach Zusammensetzung im Bereich zwischen 1250–1400 °C. Zink reduziert schon bei 1100 °C zum Metall. Es verflüchtigt sich gemeinsam mit Bleioxid und reagieren mit dem Sauerstoff in der Luft wieder zu Zinkoxid. Der im Abgassystem vorhandene Staub wird in einer Filterkammer abgeschieden [8]. Abbildung 11 zeigt eine Ausmelt-Anlage.



Abbildung 11: Ausmelt-Konverter [30]

Der Vorteil des Verfahrens liegt in der turbulenten Badbewegung, die die Reaktionskinetik begünstigt und die exakte Einstellung der Prozessbedingungen. Gemäß der Literaturangabe lassen sich sogar Zink und Blei selektiv reduzieren, während Eisen weiter als Eisenoxid vorliegt. Die Reduktion des Eisenoxids soll durch die Steuerung der Atmosphäre und die niedrige Temperatur von etwa 1300 °C gehemmt sein [8].

Aufgrund dieser Tatsache ist eine potenzielle Verringerung des Energieverbrauchs der Staubbehandlung gewährleistet. Die Zinkkonzentration in der angereicherten Staubfraktion liegt bei 65-75 %. Es existiert zurzeit jedoch kein Ausmelt-Konverter, der EAF-Staub aufarbeitet [8].

2.2.2.11 ESRF Prozess

Beim ESRF-Prozess handelt es sich um einen Elektrolichtbogenofen, der mit einer Brennkammer und einer Kühleinrichtung erweitert ist. Ein Gemisch aus agglomeriertem EAF-Staub, Koks und Kalk wird in den Ofen chargiert. Durch den hohen Energieeintrag des Lichtbogens schmilzt der Staub auf und der anwesende Kohlenstoff reduziert einige enthaltenen Oxide zu einer flüssigen Metallphase, die in ihrer Zusammensetzung Roheisen ähnelt. Das Abgas besteht zu einem großen Teil aus flüchtigen Bestandteilen des Staubes, allen voran dampfförmiges Zink, Blei und Chloridverbindungen. Zusammen mit Kohlenmonoxid wird es aus dem Ofenraum abgesaugt. Zink reoxidiert in einer Brennkammer, welche in die Absaugung eingebaut ist. Diese Kammer ist ein einfacher Vertikalzylinder, der wassergekühlt und teilweise feuerfest ausgemauert ist. Diese Maßnahmen verhindern die Haftung des Zinkoxides und erleichtern die Reinigung, da durch die Kühlung ein Abscheiden

leichter möglich ist. Die Turbulenzen des Lichtbogenofens lassen Eisentropfen in die Absaugung mitreißen. Dort setzen sich diese am Boden der Brennkammer zusammen mit Kohlenstoff ab und wandern als Kreislaufprodukt in den ESRF zurück. Die zinkoxidreiche Staubfraktion strömt mit dem Abgasstrom in einen Gaskühler, und wird anschließend in einem Gewebefilter abgeschieden. Die Temperatur des Gaskühlers ist geregelt, um die Chloride auf der vertikalen Rohroberfläche aufzufangen. Dadurch scheidet sich reineres Rohzinkoxid ab. Der ESRF zeichnet sich dadurch aus, dass Eisen in flüssiger Form einer EAF-Anlage wieder zugeführt wird, was zu einer Energieeinsparung des Prozesses führt. Weiters zeichnet er sich durch ein Rohzinkoxid mit 70 % Zink aus [8]. Allerdings ist der elektrische Energiebedarf trotz dieser Maßnahme hoch, was hohe Betriebskosten verursacht. Das gewonnene Roheisen hat einen Kohlenstoffgehalt von ~3,4 Gew.-%, die Schlacke hat einen Zinkgehalt von 0,4 Gew.-% und 0,03 Gew.-% Blei. Diese kühlt in einem Schlackentopf langsam ab, um eine kristalline Struktur mit sehr niedrigen Auslaugwerten für Zink, Blei und Cadmium zu erzeugen. Diese niedrigen Werte vereinfachen die weitere Verwertung als Zusatzstoff in der Bauindustrie. Die nachfolgende Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Anlage [8].

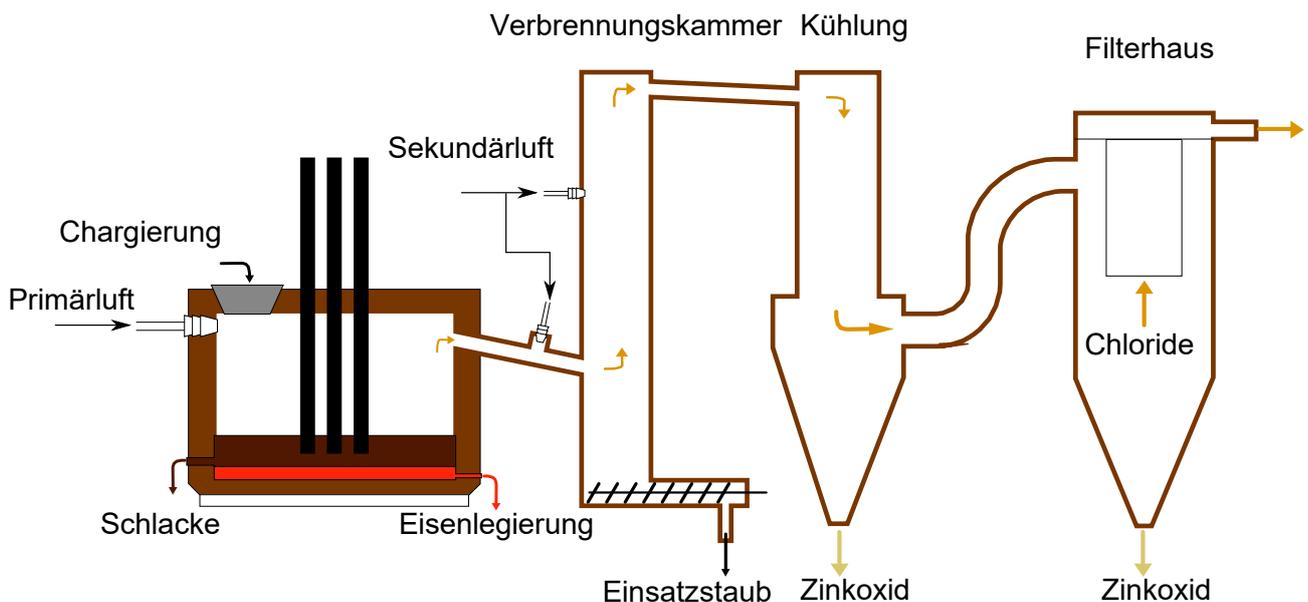


Abbildung 12: schematische Darstellung des ESRF-Verfahrens

2.2.2.12 Plasmaprozesse

Plasmatechnologien sind im Allgemeinen eine gute Prozessroute, um Reststoffe zu bearbeiten. Die hohen Temperaturen zersetzen organische Verbindungen, wodurch sich weniger Furane und Dioxine bilden. Gleichzeitig schmilzt der anorganische Anteil des Materials zu einer keramischen Schlacke. Diese ist stabil, wodurch es zu keinem Auswaschen kommen kann. Einige der im Folgenden vorgestellten Prozesse sind nicht speziell für das

Recycling von EAF-Staub entwickelt worden, ähnlich dem Ausmelt-Verfahren bieten sie sich dafür jedoch an. Das Aufarbeiten funktioniert hier immer nach dem gleichen Schema. Das Plasma stellt die hohe Temperatur zu Verfügung. Aus diesem Grund verflüchtigen sich Zink, Blei und andere Elemente mit niedrigem Siedepunkt. Die verbleibenden Elemente bilden je nach Prozess eine Schlackenphase, eine Metalllegierung oder beides. In jedem Fall sind schädliche Elemente darin chemisch stabil abgebunden [31].

Scandust Prozess

Beim Scandust Prozess ist ein koksgefüllter Schachtofen mit drei 6 MW Plasmageneratoren ausgestattet. Diese Vorrichtungen sind vor Düsen montiert, durch die EAF-Staub, Kohlenstoff und Flussmittel in überhitztes Plasma eingeblasen werden. Zu beachten ist jedoch, dass hier EAF-Staub aus dem Edelstahlbereich eingesetzt wird. Bei den hohen Temperaturen und dem niedrigen Sauerstoffpartialdruck im Ofen reduzieren Eisen- und Chromoxid in ihre metallische Form. Im unteren Teil des Ofens erfolgt ein Abstich der geschmolzenen Ferrolegierung und einer schwermetallarmen Schlacke. Gasförmiges Zink entweicht im oberen Teil in das Abgassystem, wo es zu Zinkoxid oxidiert. Der hohe Anteil an Carry-Over führt allerdings zu einem reduzierten Zinkgehalt von etwa 20 Gew.-% in der entstehenden zinkreichen Staubfraktion, was zugleich das Hauptproblem des Prozesses darstellt. Daher ist eine direkte Vermarktbarkeit nicht möglich, weshalb diese Fraktion in einem weiteren Prozessschritt verarbeitet werden muss, üblicherweise im Wälzprozess. Ein zusätzliches Produkt ist Roheisen mit einem hohen Gehalt an Legierungselementen. Dieses wird in den meisten Fällen an das Stahlwerk rückverkauft, aus dem der Staub kommt. Der Prozess ist dennoch wirtschaftlich, da hier wie eingangs erwähnt Edelstahlstäube aufgearbeitet werden. Bei diesen Stäuben ist aufgrund des hohen Chrom- und Nickelgehaltes eine Deponierung gesetzlich nicht erlaubt. Daher erfolgt über den Plasmaprozess eine Inertisierung der Schadstoffe, die vom Plasmareaktorbetreiber verrechnet wird. Die nachfolgende Abbildung 13 legt den Aufbau des Prozesses dar [32].

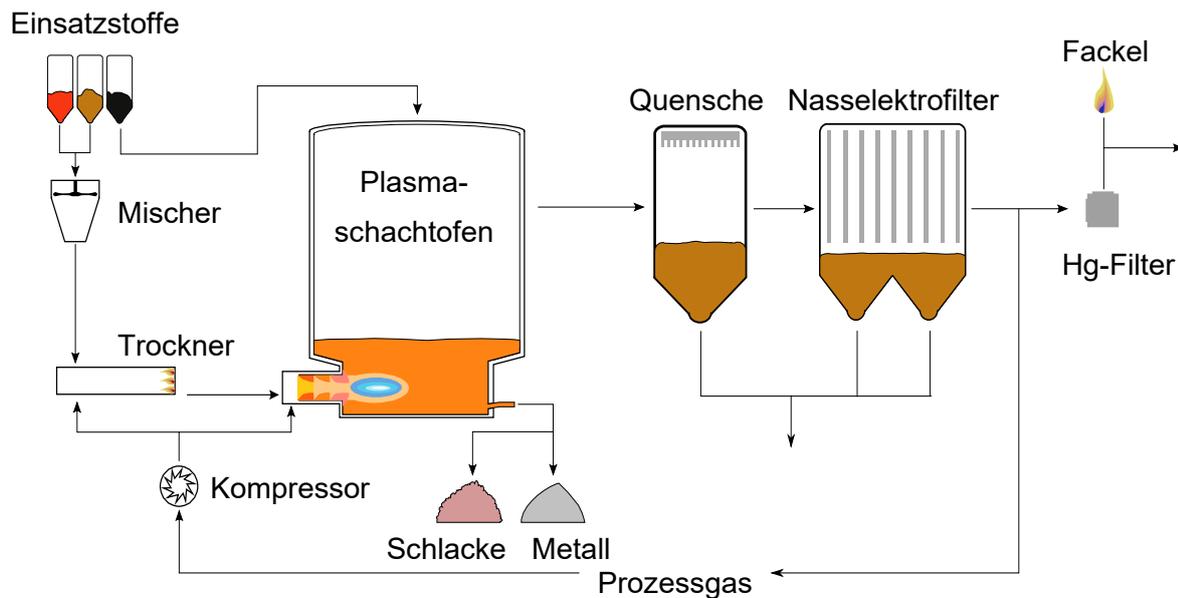


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Plasmadust Verfahrens

Plasma Arc Prozess

Zur Verarbeitung von EAF-Staub in einem Plasmalichtbogenverfahren wurde auch die beiden Verfahren Tetronics und Enviroplas evaluiert. Elektrische Energie wird über eine Graphitelektrode in der Mitte des Ofens zugeführt. Die Prozesstemperatur im Ofen liegt in einem Bereich zwischen 1400–1600 °C. Während des Prozesses verflüchtigen Zink, Blei und Cadmium, welche sich durch Reduktion gebildet haben. Im Abgasstrom reoxidieren diese wieder und werden in Filteranlagen aufgefangen. Die Beschickung erfolgt über eine Öffnung im Deckel eines zylindrischen Gleichstrom-Plasmalichtbogenofens. Der Unterschied zwischen Tetronics und Enviroplas besteht in der Beschickungstechnologie. Die Zugabe des Einsatzmaterials erfolgt beim Enviroplas-Verfahren über eine zentrale Bohrung in der Graphitelektrode, beim Tetronics Prozess über eine im Ofendach befindliche Öffnung. Die hohle Elektrode bietet eine Reihe von Vorteilen, wie etwa die direkte Chargierung in die Reaktionszone. Dadurch resultiert eine schnelle Aufnahme von EAF-Staub in der geschmolzenen Schlacke, wodurch sich die Reaktionskinetik erhöht. Weiters kommt es dadurch im Vergleich zur Zuführung über das Dach zu einer Verringerung des Carry-Over-Anteils im Staub. Während die Abgase kontinuierlich aus dem Ofen entfernt werden, erfolgt das Entfernen der Schlacke periodisch. Die Schlacke hat einen Zinkgehalt von 0,1 %, das kondensierte Rohzinkoxid durchschnittlich 56 Gew.-%. Der Energieaufwand des Prozesses ist bezogen auf seiner Kapazität allerdings wesentlich größer als im Wälzprozess [8].

Submerged Plasma Verfahren

Der Submerged Plasma Process verwendet elektrische Plasmabrenner, die das Schlackenbad auf Temperatur bringen. Die Chargierung erfolgt kontinuierlich direkt in die Schlacke in Form von pelletiertem EAF-Staub, Petrolkoks und Flussmittel. Die Plasmabrenner blasen das Plasma gemischt mit Erd- beziehungsweise Petroleumgas in das Schlackenbad ein. Die Pellets lösen sich auf. Die Prozessgase reagieren mit der Schlacke und dem Reduktionsmittel. Flüchtige Bestandteile, allen voran Zink und Blei, rauchen ab. Durch Zuführung von Sekundärluft über der Schmelze oxidieren Zink und Blei oberhalb des Bades und das entstehende Abgas wird zusammen mit dem gebildeten festen Zinkoxid aus dem Ofen entfernt. Ein Filterhaus sammelt die zinkhaltigen Oxidpartikel aus dem verbrannten Gasstrom. Ein Teil der bei der Nachverbrennung entstandenen Wärme liefert Energie zum Beheizen des Schlackenbades. Die Verwendung eines eingetauchten Plasmas stellt Schlackenbadtemperaturen von 1300–1400 °C sicher [33]. Diese Temperaturen fördern hohe Verflüchtigungsraten für Zink. Die Schlacke setzt sich aus eisen-, kalzium- und siliziumreichen Phasen zusammen. Der wassergekühlte Stahlofenmantel lässt eine Schicht aus Badmaterial am Verschleißfutter gefrieren. Aufgrund aggressiver fayalitischer Flüssig-Phasen ist eine Dolomit-Schicht sowohl für eine technische als auch wirtschaftliche Prozessfahrweise essenziell, da diese das Feuerfestmaterial schützt und einem übermäßigen Verschleiß entgegenwirkt. Der Submerged Plasma Prozess produziert ein Zinkoxid mit einem Zinkgehalt von 55–65 % [33]. Die Schlacke besteht hauptsächlich aus FeO. Weitere Phasen sind CaO und SiO₂. Diese Technologie liegt einem kanadischen Konzept zugrunde, eine großindustrielle Anlage befindet sich in Hoyanger, Norwegen [34]. Die nachfolgende Abbildung 14 zeigt den Aufbau eines solchen Aggregats [8].

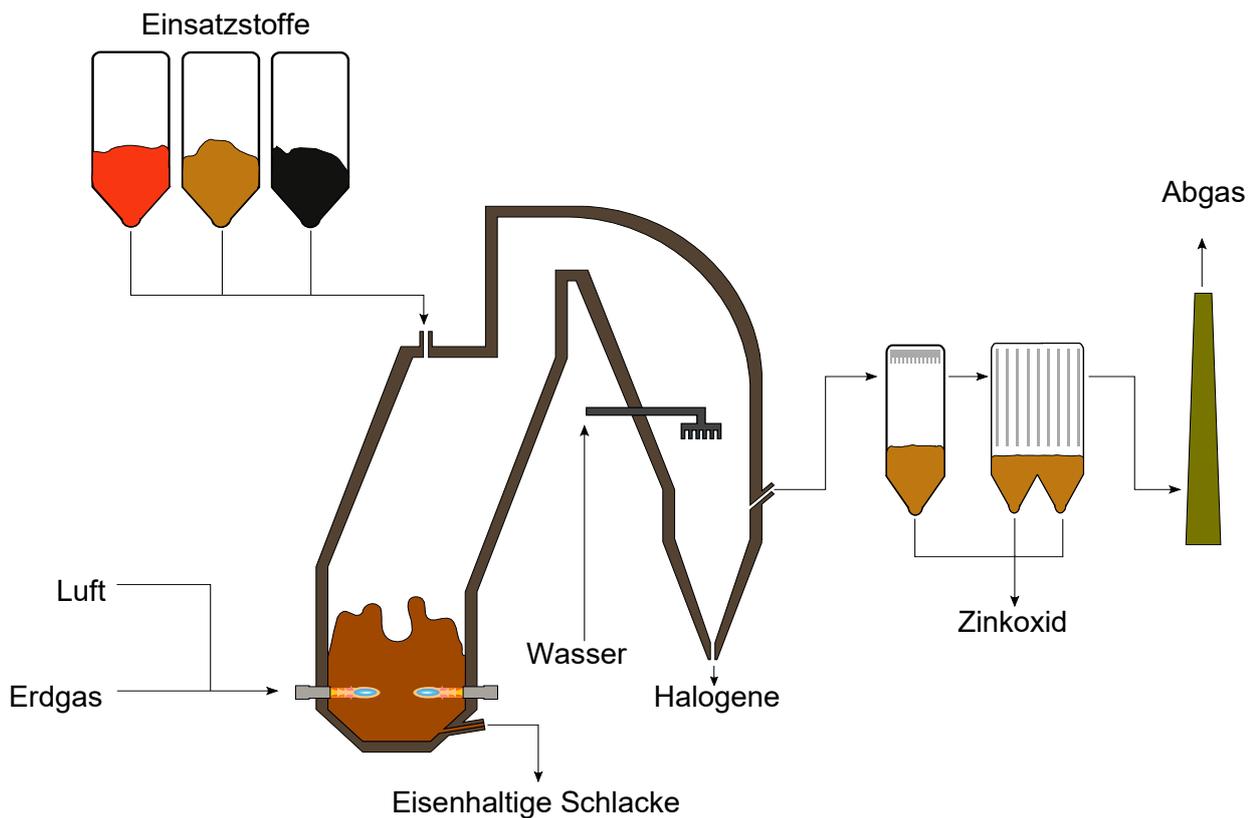


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Submerged Plasma Process

2.2.2.13Contop

Von 1996 bis in die frühen 2000er Jahre nutzte die Harzer Zinkhütte in Deutschland den Raffineriezyklon CONTOP zur Wiederverwertung von zinkhaltigen Stäuben. In einem vertikalen, wassergekühlten Reaktor erfolgt ein tangenciales Eindüsen von Staub, Festbrennstoff, Sauerstoff und Erdgas. Die dadurch erreichten Temperaturen von 1800–2000 °C schmelzen das Material und die gebildeten Tropfen werden durch Zentrifugalkräfte des Zyklons an die Wand gedrückt. Die Schlacke fließt kontinuierlich Richtung Austrittsöffnung im Zyklon. In der Nähe der Öffnung erfolgt eine Trennung des Gases von der Schlacke, wobei das Gas in einer Kammer einer Sekundärverbrennung unterzogen wird. Hier erfolgt eine vollständige Oxidation von CO und dampfförmigem Zink. Taschenfilter entfernen das entstandene Zinkoxid aus dem Abgasstrom. Das in der Schlacke enthaltene Eisen (35–45 Gew.-%) geht verloren. Der Stromverbrauch beträgt 200–250 kWh/t Einsatzstoff. Der in einem Abhitzekeessel entstehende Wasserdampf kann zur Stromerzeugung herangezogen werden. Nachfolgend ist der Aufbau des Verfahrens in Abbildung 15 dargestellt [4].

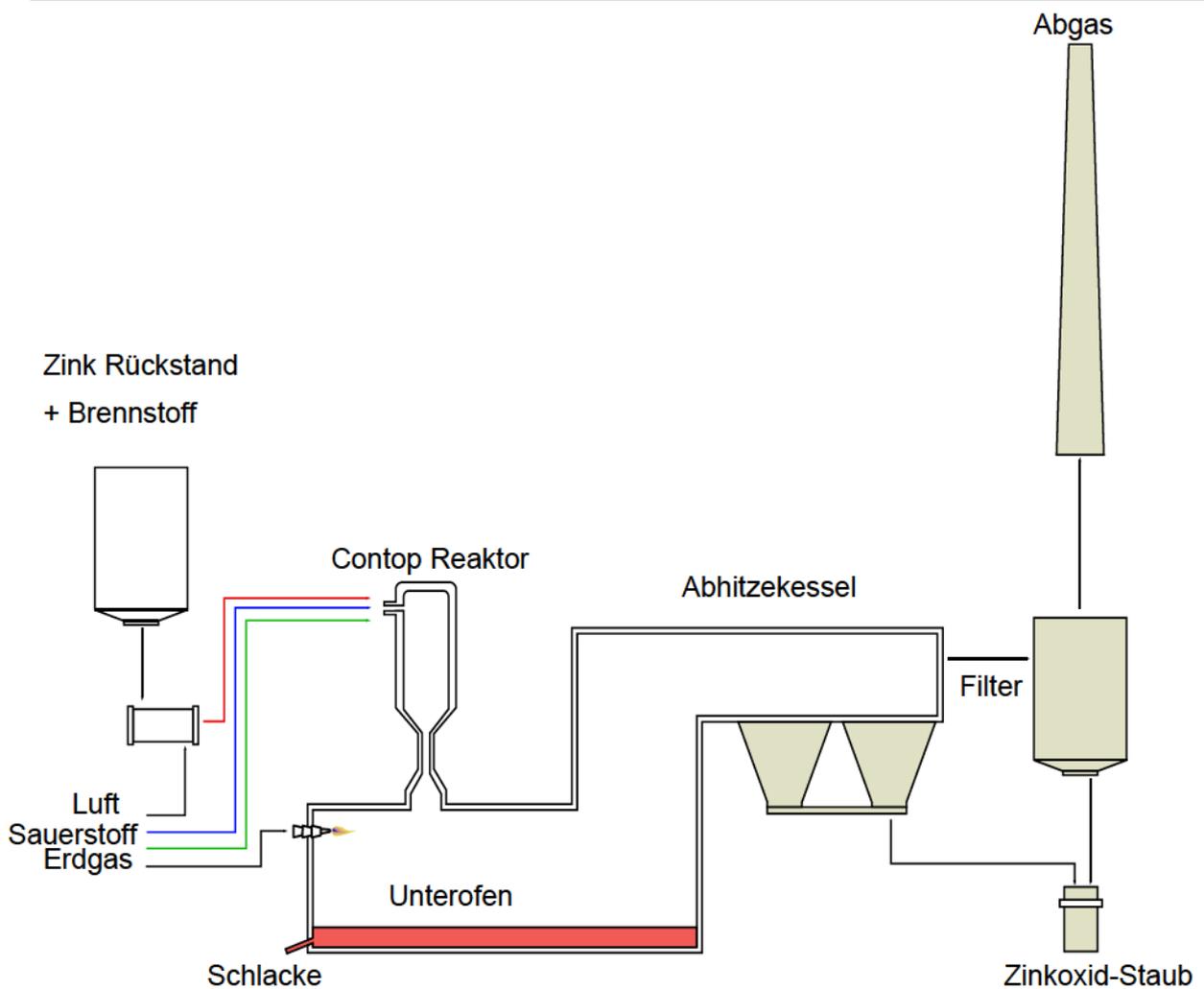


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Contop Verfahren

2.2.3 Gegenüberstellung

Die nachstehende Tabelle 6 zeigt technische Daten aller pyrometallurgischer, kommerziell verwendeter Verfahren.

Tabelle 6: kommerzielle Pyrometallurgische Verfahren

Prozess	Zusatzstoffe	Wärmeeintrag	Reduktionsmittel	Hauptprodukte	Nebenprodukte	Temperatur	Kapazität
						[°C]	[kt/Jahr]
Wälzrohr [35]	Kalk,	Koks	Koks	Rohzinkoxid (CZO)	Wälzschlacke	1150-1200	40-125
RHF [8]	Kohle, Bindemittel, Erdgas	Erdgas	Kohle	CZO, DRI/HBI		1250-1300	100-300
PRIMUS [23]	Kohle, Zement	Kohle	Kohle	CZO, Roheisen	Schlacke	1000-1100	100
Oxycup [36]	Schrott, Briketts	Koks	Koks/Feinkohle	CZO Roheisen		1500-1600	200
Coke- packed bed [23]	Schlackenbildner, O ₂ - angereicherte Luft	Koks	Koks	Rohzinkoxid Roheisen	Schlacke	1500-1600	10
Ausmelt [37]	O ₂ -angereicherte Luft	Kohle	Kohle/Koks	Rohzinkoxid	Eisenreiche Schlacke	1250-1300	100
ESRF [38]	Kalk	Elektrisch	Koks	Rohzinkoxid Roheisen	Schlacke	1300-1500	36
Scandust [23]	Flussmittel	Elektrisch	Koks	Zinkoxid (~20 % Zn)	Roheisen mit hohen Legierungsanteil	1400-1600	10-20
PIZO [8]	Kohle, Strom	Elektrisch	Kohle	Rohzinkoxid Roheisen	Schlacke	1300-1500	50
Submerged Plasma [8]	Petrolkoks Flussmittel	Elektrisch	Petrolkoks	CZO	Eisenreiche Schlacke	1300-1400	40-60

2.3 Theoretischer Hintergrund

Ausgehend von immer strengeren Umweltbestimmungen bedarf es neuer, alternativer Konzepte zur Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstaub. Ziel ist die Schaffung eines Zero-Waste-Konzeptes, bei dem sich außerdem kein CO₂ bilden soll. Die folgenden Seiten zeigen eine theoretische Betrachtung zur Aufarbeitung mittels metallothermischer Reduktion. In diesem Fall soll Eisen als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Dadurch entfällt der Einsatz von Kohlenstoff, wodurch beim Prozess keine CO₂-Emissionen entstehen.

2.3.1 Thermodynamische Betrachtung

Die Betrachtung des Richard Ellingham Diagramm in Abbildung 16 zeigt, dass sich Zinkoxid ab etwa 1200 °C metallothermisch mit Eisen unter Bildung von Eisen(II)oxid reduzieren lässt. Bei etwas höherer Temperatur läuft diese Reaktion auch unter Bildung von Eisen(III)oxid ab.

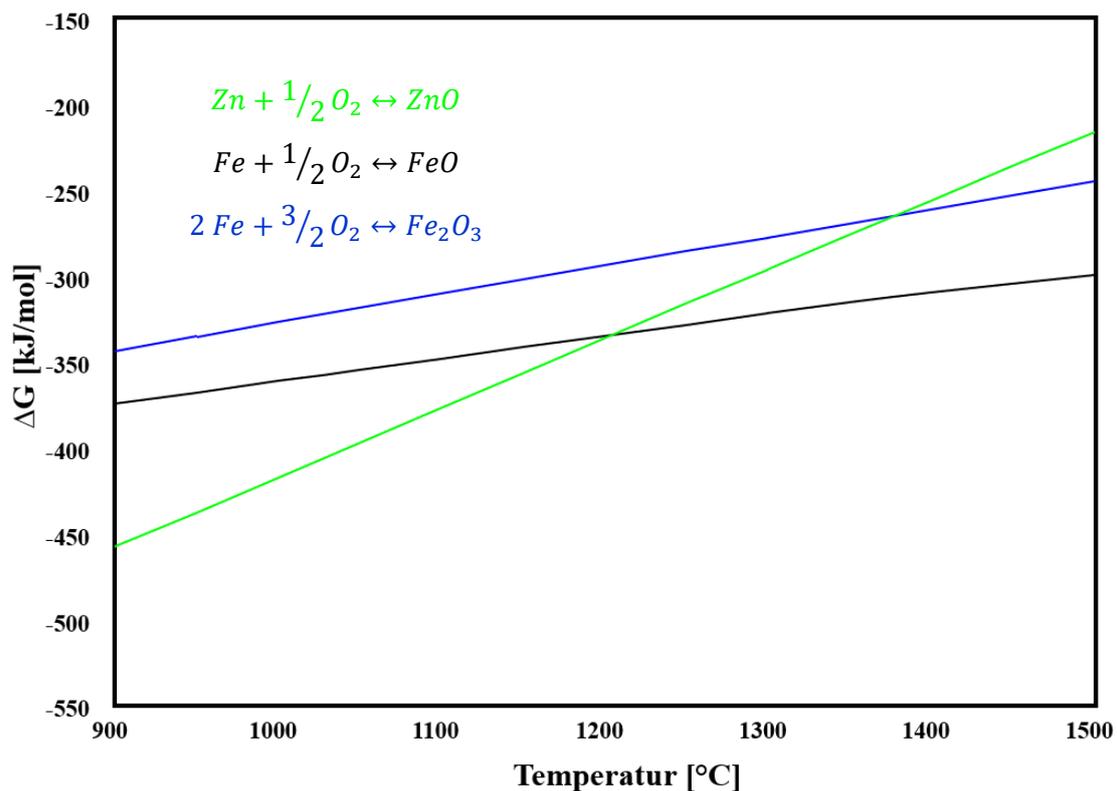


Abbildung 16: Richard Ellingham Diagramm [39]

Die metallothermische Reduktion von Zinkoxid durch Eisen verläuft nachfolgender Reaktion:



auch als Sammelmetall für alle Metalle, die edler als Eisen. Nach mehreren Chargen wird das Kupfer abgegossen und neues Kupfer chargiert. Daraus ergibt sich ein weiterer Vorteil im Vergleich zu anderen Verfahren, da hier eine Rückgewinnung statt einer Deponierung dieser edleren Metalle möglich ist.

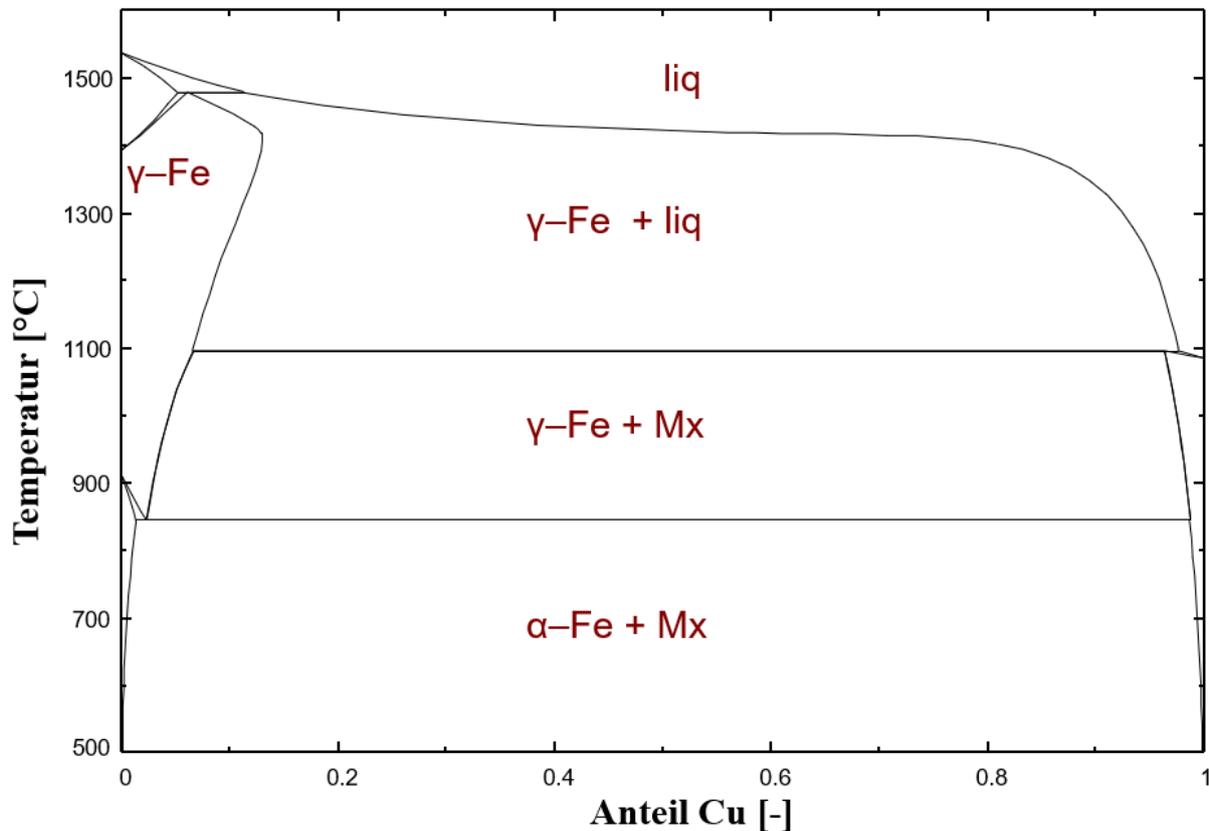


Abbildung 18: Eisen Kupfer Phasendiagramm [41]

Im Prozess soll sich eine Schlacke bilden, die in der Roheisenherstellung verwendbar ist. Dafür benötigt es geringe Anteile an Zink, Blei und Halogenen wie Chlor und Fluor. Vor allem die Alkalienkonzentration sollte gering sein. Diese tendieren zusammen mit Zink sich im Hochofen als Kreislaufprodukt anzureichern. ZnO wird im unteren Ofenbereich zu metallischem Zink reduziert und verdampft. Im oberen Ofenbereich reoxidiert es und kondensiert dort wieder in Form von Zinkoxid aus. Diese Anreicherung führt zu Ansatzbildung und schlechter Durchgasung/Drainage des Ofens. Weiters steigt der Reduktionsmittel- und Energiebedarf. Eine weitere Anforderung an die Schlacke ist ein möglichst hoher Eisen- beziehungsweise Eisenoxidanteil. Um die eben genannten Anforderungen zu erreichen, sollen sich Zink, Blei, Chlor und Fluor bei höheren Temperaturen verflüchtigen. Dies soll einen Einsatz in der Eisenhüttenindustrie ermöglichen [42].

Mit der thermodynamischen Datenbank FactSage der Version 7.2 wurde das Reaktionsverhalten von Zinkoxid und Eisen berechnet. Die Simulation findet mit einer

stöchiometrischen Mischung aus Eisen und Zinkoxid im Temperaturbereich zwischen 900-1600 °C statt und ist in Abbildung 19 dargestellt.

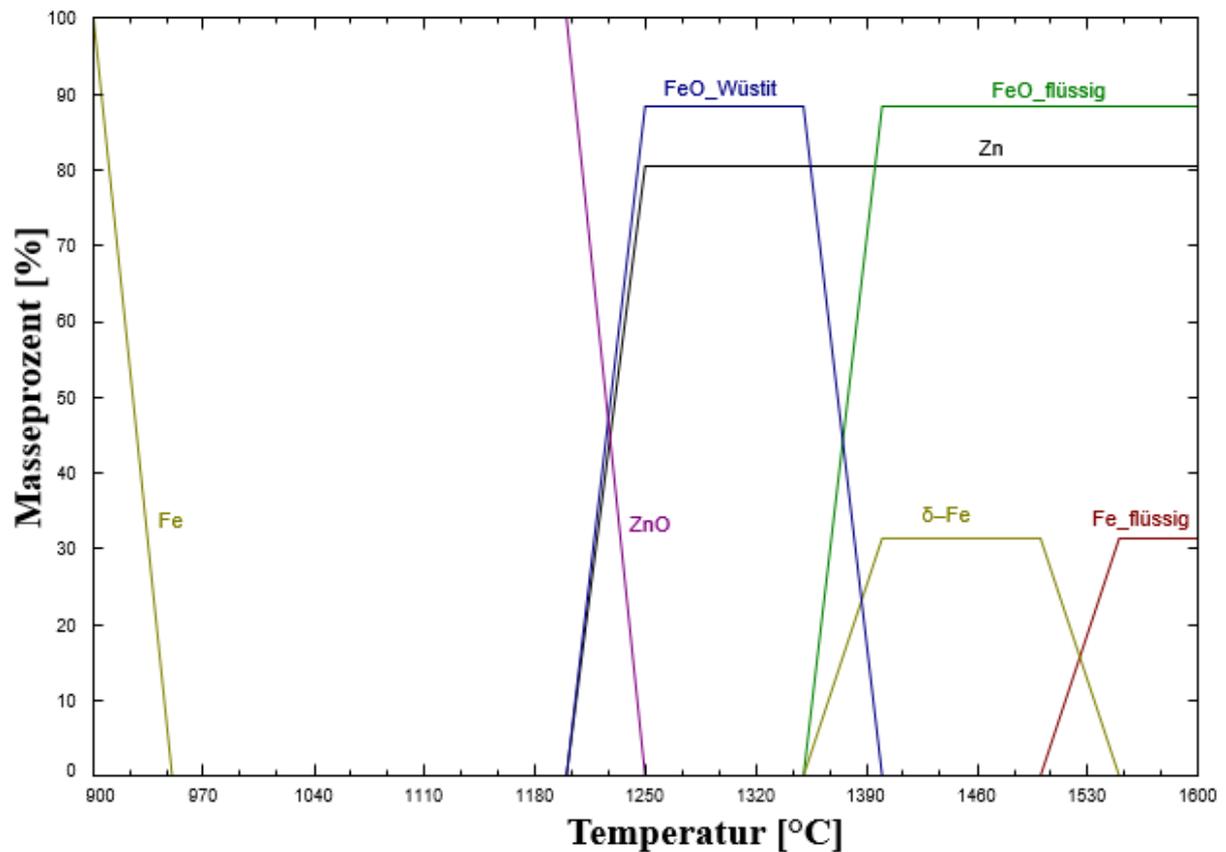


Abbildung 19: Phasen der Zinkoxidreduktion mit Eisen [41]

Es ist erkennbar, dass ab 1200 °C Zinkoxid von Eisen reduziert wird. Die maximale Reaktionsausbeute erfolgt ab 1250 °C, weswegen eine Temperatur von mindestens 1250 °C anzustreben ist.

3 Experimentelle Untersuchungen

Das folgende Kapitel erläutert die verwendeten Materialien sowie die Versuchsaufbauten für die experimentelle Durchführung der einzelnen Untersuchungen und beschreibt die in diesem Rahmen aufgetretenen Probleme sowie die angewandten Lösungsansätze.

Die experimentellen Untersuchungen sind notwendig, um einen Überblick über das Verhalten einzelner Elemente zu erhalten und die Ergebnisse aus den Berechnungen mit den thermodynamischen Daten zu validieren. Weiters ermöglichen diese die Überprüfung, inwieweit die metallothermische Reduktion abläuft und welche Zinkkonzentration in der Schlacke erreichbar sind. Durch eine gezielte Analyse der Metall- und Schlackenfraktion ist es möglich exaktere Massenbilanzierungen vorzunehmen.

3.1 Verwendete Materialien

In diesem Unterkapitel findet sich ein Überblick und eine kurze Beschreibung der verwendeten Materialien. Dies umfasst den Stahlwerksstaub sowie das in den Versuchen genutzte Feuerfestmaterial.

3.1.1 Stahlwerksstaub

Bei den Versuchen kam Elektrolichtbogenofenstaub der Marienhütte Graz zum Einsatz. Diese betreibt ein Elektrostahlwerk, das in erster Linie Bewehrungsstahl für Beton produziert. Die folgende

Tabelle 7 zeigt eine Analyse des Staubes.

Tabelle 7: Elektrostahlwerkstaub Marienhütte

Element	Anteil
	[%]
C	0,67
S	0,65
CaO	2,90
Cu	0,32
K ₂ O	2,02
MgO	1,46
MnO	1,53
Na ₂ O	2,93
Ni	0,02
P ₂ O ₅	0,27

PbO ₂	3,19
ZnO	43,22
Al ₂ O ₃	1,40
Cr ₂ O ₃	0,35
SiO ₂	2,32
Fe ₂ O ₃	29,80
Fe _{met}	1,36
Cl	5,13
F	0,48

Im Vergleich mit der Literatur liegen der Zinkgehalt mit 35,2 Gew.-% und der Bleigehalt mit 2,8 Gew.-% am oberen Ende der üblichen Staubzusammensetzung, siehe Tabelle 2 [3]. Die Konzentration der Halogene Chlor und Fluor befindet sich ebenfalls bei den höheren Literaturwerten. Hingegen sind die Konzentrationen für Eisen, Kalzium, Magnesium und Silizium vergleichsweise niedrig.

3.1.2 Feuerfest

Um lediglich die metallothermische Reaktion zwischen Eisen und Zinkoxid zu untersuchen, ist es essenziell, dass der Versuch ohne Anwesenheit von Kohlenstoff abläuft. Aus diesem Grund wurde auf den bei Laborversuchen häufig verwendeten Graphittiegel verzichtet und auf eine magnesiareiche Masse mit Chromitphasen (Permasit DGO) zurückgegriffen. Diese bietet eine gute Beständigkeit gegen chemische Korrosion und im Vergleich zu fertigen Aluminatiegeln eine für den Versuchsumfang ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit. Zur Feuerfestbeton-Herstellungen wurden die vom Hersteller angegebenen 6 Gew.-% Wasser zugegeben.

3.1.3 Tiegelherstellung

Die Untersuchung der metallothermischen Reduktion erfordert eine Versuchsumgebung, in der kein Kohlenstoff vorhanden ist. Da nicht alle Versuchsaggregate über eine Feuerfestausmauerung verfügen, sondern lediglich thermisch isoliert sind, war die Verwendung von Tiegeln notwendig. Diese wurden aus einem magnesiareichen Feuerfestbeton hergestellt (Permasit DGO). Die Menge des zur Hydratation zugegebenen Wassers entspricht exakt der vom Hersteller angegebenen 6 Gew.-%. Der Tiegel wurde in eine Form gegossen. Die für die Form verwendeten Einzelteile sind in Abbildung 20 dargestellt.



Abbildung 20: Einzelteile der Gussform

Den schrittweisen Zusammenbau der Form zeigt Abbildung 21. Der erste Schritt besteht aus einem einfachen Zusammenstecken des Kerns mit der Grundfläche der Form. Als nächstes werden die beiden Mantelflächen angebracht und mit Spannblechen fixiert. Um die Form vollständig zu ummanteln fügt man T-förmige Kunststoffteile hinzu. Diese nehmen beim Spannen Druck auf und sind für eine lückenlose Schließung essenziell.



Abbildung 21: Schrittweiser Zusammenbau

Zu sehen ist außerdem jeweils ein Loch im Kern und in der Grundfläche. Diese sind bei der Zusammenfügung miteinander verbunden und ermöglichen beim Herausheben der Grundfläche einen Druckausgleich, was die Entstehung eines Unterdrucks verhindert und die Entfernung der Form ohne Verzug ermöglicht. Damit dieses nicht mit Rüttelmasse verstopft, sind sie während dem Befüllen und Verdichten mit einem kleinen Kunststoffblättchen abzudecken.

Wird die mit Wasser angemischte Masse Vibrationen ausgesetzt, sinkt ihre Viskosität und sie erhält exzellente Fließeigenschaften. Aus diesem Grund erfolgt das Befüllen auf einem Rütteltisch, der mit einer Frequenz von 10 Hz die Form zum Vibrieren bringt. Nach der Formgebung soll eine Hydrationszeit von mindestens 24 h eingehalten werden, um eine für die Handhabung benötigte Mindestfestigkeit zu gewährleisten. Wird diese Zeit nicht eingehalten, führt dies zu Beschädigungen am Tiegel. Die besten Festigkeitsergebnisse, bezogen auf die Zeit, sind bei einer Hydratation bei Raumtemperatur für 24 h und anschließend für weitere 24 h in einen Trockenschrank bei 150 °C erzielt worden. Ein fertiger Tiegel ist in Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 22: Hydratisierter Tiegel

3.1.4 Probenvorbereitung und Analyse

Sowohl das Ausgangsmaterial als auch die in den experimentellen Untersuchungen entstehenden Produkte wurden auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dies erfolgte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Typ JEOL JSM-IT300. Die zu analysierenden

Elemente waren Zink, Blei, Chlor, Fluor, Eisen, Kupfer, Natrium, Sauerstoff, Phosphor, Schwefel, Silizium, Kalzium und Aluminium.

Während der Versuche erfolgte eine Probenahme von Schlacken mit einem Stahlöffel, der zum Schutz mit Bornitrid überzogen ist. Nach Erstarrung und Abkühlung der Probe mahlte eine Scheibenschwingmühle des Typus TS 1000 der Firma Siebtechnik die Proben zwei Minuten lang zu einem feinen Pulver. Abbildung 23 zeigt die Schwingmühle und die verwendeten Schwingkörper.



Abbildung 23: Scheibenschwingmühle TS1000 von außen und innen [43]

Um ein sauberes Ergebnis zu gewährleisten, war eine Reinigung der Schwingkörper zwischen den Proben erforderlich. Dies geschah mit einem einminütigen Mahldurchgängen mit Holzkohle. Zwischen den Versuchen wurde zusätzlich Sandstrahl-Pulver zugegeben, um ein gründliches Reinigen zu garantieren. Für eine Untersuchung der Schlacke im REM ist es erforderlich, die feinkörnigen Schlackenproben auf sogenannte Stamps zu kleben. Anschließend konnten die Proben im REM untersucht werden. Zum Erreichen einer höheren statistischen Genauigkeit erfolgten pro Stamp drei Messungen an unterschiedlichen Positionen.

Bei Metallproben fanden zwei verschiedene Analysemethoden Anwendung. Zum Einen wurde metallisches Ausgangsmaterial mittels Funkenspektroskopie untersucht. Abbildung 24 zeigt das verwendete Funkenspektrometer der Firma SPECTROMAXx.



Abbildung 24: Funkenspektrometer der Firma SPECTROMAXx [43]

Zum Anderen wurden die verwendete Metalle wie die Schlacken am REM untersucht. Die Zerkleinerung der Probe erfolgte mittels Trennschneider. Einbettmasse bettet die zerkleinerten Stücke ein. Nach Aushärtung der Masse führte man eine Planschleifung mit anschließender Politur durch. Eine Ätzung war nicht von Nöten, da lediglich der Chemismus der Legierung untersucht wurde. Korngröße, Kornform und weitere metallographische Charakteristika lagen nicht im Fokus der Untersuchungen.

3.2 Untersuchungen im widerstandsbeheizten Ofen

Die ersten Untersuchungen erfolgten in einem widerstandsbeheizten Ofen. Da hier keine feuerfeste Ausmauerung im üblichen Sinne existiert, wurden selbst hergestellte Tiegel verwendet.

3.2.1 Aufbau

Als Ofen diente eine Nabertherm KC1-15 Anlage des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie. Abbildung 26 zeigt die Anlage inklusive Spannungsversorgung. Am Boden des Ofens wurde Tonerdegranulat verstreut, um im Falle eines Durchbruchs die Schmelze aufzunehmen und damit den Ofen zu schützen. Auf dem Granulat befand sich eine feuerfeste Platte, auf der der Tiegel stand. Diese begünstigt eine stabile Position des Tiegels. Abbildung 25 illustriert den Versuchsaufbau.

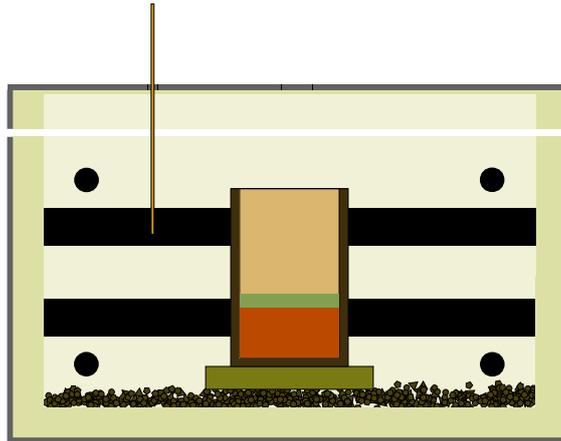


Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau im Widerstandssofen

Acht Heizstäbe – jeweils zwei pro Wand – bringen Wärmeenergie in das System. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Thermoelement, welches in einem Abstand von 15 cm von den Heizstäben entfernt platziert ist. Nach oben hin ist der Ofen mit einem Deckel verschlossen, um Wärmeverluste zu minimieren. In der Mitte des Deckels befindet sich ein Loch, aus dem Gase austreten können. An dieser Stelle war bei den späteren Versuchen eine mögliche Flammenbildung aufgrund der Reoxidation von Zink beobachtbar.



Abbildung 26: Nabertherm KC1-15 [43]

3.2.2 Durchführung

Dieser Versuch soll die im vorherigen Kapitel durchgeführten Berechnungen bei realen Gegebenheiten überprüfen und damit die Machbarkeit beweisen. Dazu werden 600 g des Marienhüttenstaubes auf 500 g Kupfer und 250 g Baustahl chargiert. Um eine zügige Auflösung des Baustahls sicherzustellen, fand eine Zerkleinerung in kleine Würfel statt. Die Reihenfolge ist bei allen Versuchen dieselbe. Als erstes wurde das Kupfer chargiert, gefolgt vom Stahlwerksstaub. Die Eisenzugabe erfolgte, sobald sich aus dem Staub eine flüssige Schlacke bildete.

Um sicherzustellen, dass der Staub vollständig aufschmilzt, lag die gewünschte Prozesstemperatur bei 1500 °C, die Aufheizzeit betrug 4 h. Um thermomechanische Beanspruchungen des Tiegels zu minimieren, fand die Abkühlung im Ofenraum bei ausgeschalteten Heizstäben über 12 h lang statt.

Da im System kein Kohlenstoff vorhanden war, sind folgende Reaktionen zu erwarten:



Während der Aufheizphase der Untersuchungen kam es zu einer Rauchentwicklung, die mit steigender Temperatur stärker wurde. Aus den thermodynamischen Daten lässt sich ableiten, dass es sich in dieser ersten Phase um Blei zusammen mit Halogenen handelt, die das System verlassen und erst im späteren Verlauf dampfförmiges Zink entsteht.

Dampfförmiges Zink reagiert in oxidierender Atmosphäre unter Bildung einer hellweißen Flamme zu Zinkoxid. Deshalb lässt sich mit bloßem Auge der Start und das Ende der Reaktion beobachten. Wie stark bzw. schnell die Reaktion abläuft ist an der Intensität der Flamme erkennbar. Bei der maximalen Aufheizrate des Ofens startet das Abdampfen der Halogene bei 1100 °C. Die Reduktion von Zinkoxid durch Eisen, beschrieben durch Reaktion 18, startete nach Baustahlzugabe bei 1500 °C mit niedriger Intensität. Zu beachten ist, dass dies die Temperatur am Thermoelement ist und nicht im Tiegelraum.

Aus diesem Grund besteht die Annahme, dass die Temperaturen im Tiegel – begründet durch die ablaufenden endothermen Reaktionen – niedriger liegen. Grund hierfür sind die Wärmeverluste durch die Tiegelwand und die größere Entfernung zu den Heizstäben. Die Tatsache, dass während des Versuches kaum eine Flamme sichtbar war, beweist, dass bei diesem Versuchsaufbau Zinkoxid nur langsam von Eisen reduziert wird. Eine mögliche Ursache ist, dass das eingebrachte Eisen zum Teil noch fest im Kupferbad geschwommen ist, wodurch die Grenzfläche zwischen Schlacken- und flüssigen Metallbad verringert wird, was schließlich die Reaktionskinetik verringert. Die folgende Tabelle 8 zeigt die chemische Analyse der Schlacke. Der augenscheinliche Anstieg des Zinkgehaltes täuscht, da in der Schlacke kein PbO₂, Cl, K₂O und weniger F enthalten sind. Der Zinkoxidgehalt sank um ungefähr 15 %.

Tabelle 8: Änderung der Schlackenzusammensetzung

Element	Ursprünglicher Staub	Schlacke
	[%]	[%]
ZnO	43,22	44,31
PbO ₂	3,19	#
Cl	5,13	#
F	0,48	0,35
Fe ₂ O ₃	29,80	43,61
Cu	0,32	0,15
CaO	2,90	3,50
SiO ₂	2,32	2,80
Al ₂ O ₃	1,40	1,69
MgO	1,46	1,76
MnO	1,53	1,84
K ₂ O	2,02	#

#...Unter der Messbarkeitsgrenze

3.3 Untersuchungen im Widerstandsofen mit Spüllanze

Um die Reaktionskinetik zu verbessern und damit das Zinkausbringen zu erhöhen wurde die Schmelze über eine Lanze mit Stickstoff gespült. Diese wurde – wie in Abbildung 27 erkennbar – durch das Loch in der Decke des Ofens geführt.

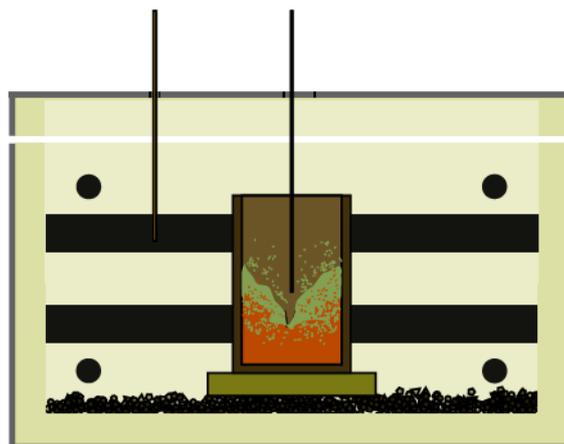


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Widerstandsofens mit Stickstoffspüllanze

Eine weitere Änderung ist ein langsames Erhitzen und ein längeres Halten vor dem Staubchargieren, damit höhere Temperaturen in der Reaktionszone vorliegen und das

chargierte Eisen vollständig aufschmelzen kann. Die Einsatzmischung war ident mit dem vorherigen Versuch:

- 600 g Stahlwerkstaub der Marienhütte
- 500 g Kupfer Legierung
- 250 g Baustahl

Gleich wie beim vorangehenden Versuch dauerte das Erreichen der Endtemperatur 4 h. Nach einer Homogenisierungsdauer von 2 h wurde die Stickstoffspülung mit einer Durchflussrate von 0,5 l/min eingeschaltet. Das vorherige Aktivieren der Spülung wurde nach kurzer Zeit abgebrochen, da der Stickstoff die Schmelze kühlt und damit die benötigte Temperatur nicht erreichbar war. Nach Aktivierung bildet sich jedoch eine heftige Zinkoxidflamme. Allerdings war nach kurzer Zeit eine deutliche Abnahme der Intensität zu beobachten. Nennenswert sind die Ansammlungen von festem reoxidiertem Zinkoxid an den Innenwänden des Tiegels, die in Abbildung 28 in Form von nadeligen Ausscheidungen sichtbar sind.



Abbildung 28: Gewachsene Zinkoxidnadeln

Nach 2 Stunden wurde die Spüllanze entfernt und der Ofen abgeschaltet. Dabei zeigte sich, dass die Spüllanze starker Korrosion ausgesetzt war, weswegen zu weiten Teilen des

Versuchs kein Spülgas an die Grenzfläche zwischen Schlacke und Metall vordringen konnte. Dies erklärt auch die rasche Abnahme in der Intensität der Zinkoxidflamme. Der Tiegel verblieb während des Abkühlvorgangs im Ofen. Um eine Trennung der Schlacken- und Metallphase vom Tiegel zu ermöglichen, war es erforderlich den abgekühlten Tiegel zu zerschlagen. Die Schlackenstücke wurden gesammelt und in der Schwingmühle zerkleinert.

Tabelle 9: Änderung der Schlackenzusammensetzung mit Lanze

Element	Ursprünglicher Staub	Schlacke
	[%]	[%]
ZnO	43,22	39,42
PbO ₂	3,19	#
Cl	5,13	#
F	0,48	0,35
Fe ₂ O ₃	29,80	48,40
Cu	0,32	0,15
CaO	2,90	3,52
SiO ₂	2,32	2,82
Al ₂ O ₃	1,40	1,70
MgO	1,46	1,77
MnO	1,53	1,86
K ₂ O	2,02	#

#...Unter der Messbarkeitsgrenze

Tabelle 9 präsentiert die Gehalte des Ausgangstaubes und der Schlacke. Der niedrigere Zinkoxidgehalt und der höhere Gehalt an Eisenoxid zeigen, dass ein Teil des im Staub enthaltenen Zinkoxids durch Eisen reduziert wurde. Überdies deuten die unter der Messgrenze liegenden Werte von Chlor, Fluor und Blei darauf hin, dass diese nicht mehr in der Schlacke vorhanden sind. Bei Chlor ist nicht belegbar, ob es nach austreten aus dem Ofenraum zu den Chloriden Cl₂ oder zu ZnCl₂ weiterreagiert. Es ist auch nicht erfassbar ob Blei das System über die Absaugeinrichtung verlässt oder sich im Metall angereichert haben. Insgesamt ist der Zinkgehalt in der Schlacke immer noch deutlich zu hoch, bzw. das Ausbringen zu niedrig, um eine wirtschaftliche Verwertung in Betracht zu ziehen. Ein weiteres Problem ist der leicht erhöhte Kupfergehalt in der Schlacke. Die Ursache dafür sind metallische Einschlüsse durch eine nicht ausreichende Phasentrennung, die durch die Turbulenzen während der Spülgasbehandlung der Schmelze begründbar ist.

Eine optische Analyse des Regulus (Abbildung 29) zeigt ungelöste Eiseneinschlüsse in der Kupfermatrix. Dies veranschaulicht, dass die Kupferlegierung bei der Prozesstemperatur mit

Eisen gesättigt war. Aus diesem Grund besteht die Annahme, dass metallisches Eisen zu jeder Zeit für die Reaktion an den Grenzflächen zur Verfügung stand. Der Versuch hat gezeigt, dass die metallothermische Reaktion vor allem dann abläuft, wenn ein Trägergas an der Grenzfläche zwischen flüssiger Metall- und Schlackenphase vorhanden ist. Es wird somit angenommen, dass die Bildung einer Zinkgasblase an der Grenzfläche zwischen Metall- und Schlackenbad kinetisch gehemmt ist. Es ist das Einbringen also Voraussetzung für die Reaktion, damit der metallothermische Reaktionsschritt abläuft.



Abbildung 29: Zerschnittener Regulus

Verbesserung der Reaktionskinetik

Um die Zinkausbeute zu erhöhen bedarf es einer besseren Reaktionskinetik. Durch stärkeres Einblasen von Stickstoff bei tieferer Lanzenstellung soll eine stärkere Badbewegung, einen verbesserten Schutz der Lanze und ausreichender Gaseintrag an die Phasengrenzfläche gewährleisten. Eine höhere Temperatur führt dazu, dass mehr Eisen ins Kupfer gelöst werden

kann, was in weiterer Folge zu mehr Kollision zwischen Zinkoxid und Eisen führt. Außerdem wird vermutet, dass durch den höheren Anteil an Flüssigphase mehr Grenzfläche zwischen Schlacke und Metall vorhanden ist, die durch das stärkere Einblasen noch weiter vergrößert wird, was wiederum einen positiven Effekt auf die Reaktionsrate hat. Die Versuchsanordnung hat fast denselben Aufbau wie in Abbildung 27. Der einzige Unterschied besteht in einer tieferen Lanzenführung und einer um 2,5 l/min höheren Gasflussrate (absoluten Rate von 3 l/min).

Während der Untersuchungen wurde sichtbar, dass bei einer Erhöhung der Stickstoffspülrate die Intensität bzw. Helligkeit der Zinkreoxidationsflamme stark anstieg. Diese Beobachtung bestärkt die Annahme, dass die Reaktion stark durch Anwesenheit eines Trägergases beeinflussbar ist.

Nach 2 Stunden wurde die Lanze entfernt sowie die Leistungszufuhr zum Ofen gestoppt. Nachdem der Ofen ausgeschaltet war, kühlte der Tiegel im Ofenraum ab.

Tabelle 10 vergleicht die Analyse der Endschlacke mit jener des eingesetzten Stahlwerksstaubs.

Tabelle 10: Widerstandsofen mit Gaseinspülung von oben

Element	Ursprünglicher Staub	Schlacke
	[%]	[%]
ZnO	43,22	30,57
PbO ₂	3,19	#
Cl	5,13	#
F	0,48	0,36
Fe ₂ O ₃	29,80	57,00
Cu	0,32	0,16
CaO	2,90	3,60
SiO ₂	2,32	2,88
Al ₂ O ₃	1,40	1,73
MgO	1,46	1,81
MnO	1,53	1,90
K ₂ O	2,02	#

#...Unter der Messbarkeitsgrenze

Der Einsatz von Stickstoff als Spülgas liefert als Ergebnis eine Schlacke mit ungefähr 17 % weniger Zinkoxid als im Ausgangstaub. Der Eisenoxidanteil stieg um etwa 25 %. Wie schon im Versuch unter Schutzgas, verdampfen die Halogene und Blei. Trotz stärkerer Badbewegung sowie leicht erhöhte Temperatur war in der finalen Legierung wieder eine

Eisenphase sichtbar. Die kupferreiche Phase ist aufgrund der charakteristischen rötlichen Farbe mit bloßem Auge erkennbar. Aus den Untersuchungen ist nicht ableitbar, ob nur das im Kupfer gelöste Eisen, das feste ungelöste Eisen oder beide Phasen an der metallothermischen Reduktionsreaktion beteiligt sind. Insgesamt ist festzuhalten, dass die höhere Spülgasrate zu deutlich niedrigeren Zinkgehalten als beim vorherigen Versuch führte.

3.4 Untersuchungen im Lichtbogenofen

Bei den Untersuchungen im widerstandsbeheizten Ofen zeigte sich häufig, dass in der Metallphase feste Ausscheidungen vorhanden waren. Aufgrund der Dicke des Tiegels in Verbindung mit den Limitierungen des Ofens und der indirekten Beheizung über Strahlung, konnten keine ausreichend hohen Temperaturen im Tiegelinneren erreicht werden. Zusätzlich war die maximale Spülgasrate aufgrund des kleinen Versuchsmaßstabs beschränkt, weswegen die verwendeten Spüllanzen nicht ausreichend gekühlt wurden, was bei den Lanzen im Ofenbereich zu starker Korrosion führte.

Um diese Probleme zu umgehen, erfolgten Versuche im Elektrolichtbogenofen des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie (Abbildung 30). Dieses Aggregat gewährleistet einen hohen direkten Energieeintrag, mit dem die notwendige Temperatur zur Eisenschmelzung erreichbar ist. Beim ersten Versuch wurde die Anlage ohne Stickstoffspülung betrieben, um zu testen, inwieweit hier ohne Spülung eine Reduktion stattfindet.

Im Vergleich zu den Versuchen im widerstandsbeheizten Ofen sind anlagenbedingt einige Änderungen an der Versuchsdurchführung vorgenommen:

- In einem ersten Schritt fand im Ofen ein Aufschmelzen von 5 kg einer synthetischen Schlacke (45.8 % CaO, 38.2 % SiO₂, 16 % Al₂O₃) statt.
- In die flüssige Schlacke erfolgte die Zugabe von 2 kg Kupfer und 1 kg Eisen.
- Nach 30 Minuten wurden 2 kg Stahlwerksstaub in die flüssige Schlacke chargiert.
- Der Versuch lief über 2 Stunden, wobei alle 30 Minuten eine Schlackenprobennahme stattfand.



Abbildung 30: Lichtbogenofen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie [43]

Die hohen Temperaturen gewährleisteten ein vollständiges Aufschmelzen der Sammellegierung. So waren in der Legierung nach dem Abstich im Gegensatz zu früheren Versuchen keine stückförmigen Reste von Baustahl erkennbar.

Abbildung 31 stellt den zeitlichen Konzentrationsverlauf von Zink und Eisen in der Schlacke dar. Erkennbar ist, dass der Zinkgehalt zu Beginn bei etwa 12 % liegt und während der Versuche auf ungefähr 8 % absinkt. Eine exakte Aufzeichnung der Massenflüsse war nicht möglich, da die Schlacke im oberen Bereich des Ofenraums zum Teil Anbackungen verursachte und im unteren Bereich zum Teil das Feuerfest löste.

Nichtsdestotrotz sind die dargestellten Ergebnisse interessant, da sie weitestgehend die Erkenntnisse aus dem Widerstandsofen bestätigen:

- Ohne Trägergas an der Grenzfläche läuft die metallothermische Reaktion – wenn überhaupt – nur äußerst langsam ab.
- Die detektierte Abnahme des Zinkoxidgehalts in der Schlacke ist hauptsächlich durch eine karbothermische Reduktion mit Kohlenstoff aus der Graphitelektrode erklärbar.
- Allerdings begünstigt die Anwesenheit von Kohlenstoff indirekt die metallothermische Reduktion, da entstehende CO-Blasen die Spülwirkung von N_2 übernehmen. Dies erklärt den überproportionalen Anstieg des Eisengehalts.

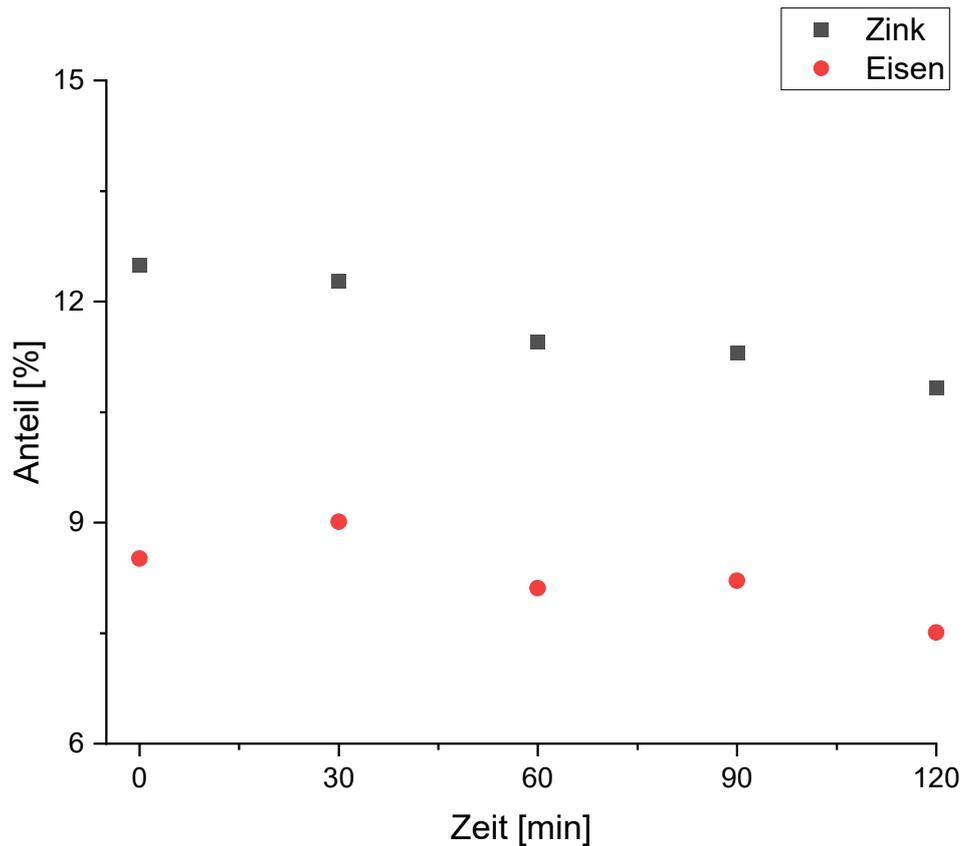


Abbildung 31: Lichtbogenofen ohne Einblasung

Um das Zinkausbringen zu erhöhen wurde der Lichtbogenofen um eine Stickstoffspüllanze erweitert, damit die Anwesenheit eines Spülgases an der Phasengrenze zwischen flüssigem Metall und Schlacke sichergestellt ist. Die Stickstofflanze wurde, wie in Abbildung 32 dargestellt, parallel zur Elektrode installiert. Die Versuchsdurchführung ist ähnlich wie in den vorangegangenen Versuchen:

- Einbringen von 5 kg der inerten Schlacke
- Zugabe von 2 kg Kupfer und 1 kg Eisen
- Chargieren von 2 kg Stahlwerksstaub
- Absenken der Spüllanze in die flüssige Schlackenphase

Die Durchflussrate für Stickstoff lag während der gesamten Versuchsdauer bei 9 l/min. Diese belief sich wie zuvor auf 2 Stunden. Eine Probennahme fand alle 30 Minuten statt.

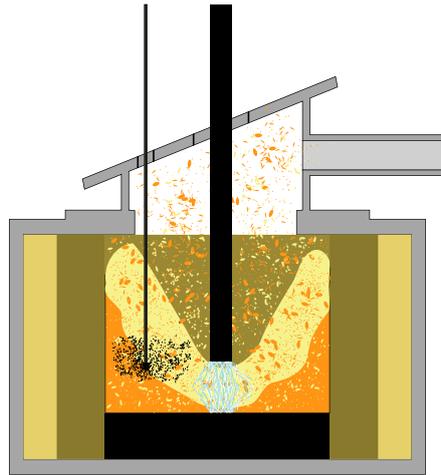


Abbildung 32: schematische Darstellung des Lichtbogenofens mit Spüllanze

Nach Einbringen des Stahlwerksstaubs und Absenken der Spüllanze war am Beginn des Versuches eine helle Zinkoxidflamme erkennbar, deren Intensität allerdings nach etwa 15 Minuten abnahm. Am Ende des Versuches wurde die Spüllanze entfernt. Hierbei zeigte sich trotz höherer Spülrate dieselben Verschleißerscheinungen wie bei früheren Versuchen. Die hohen Temperaturen in Verbindung mit Metall- und Schlackenspritzern bewirkten eine Bildung von kleinen Löchern an der Lanze, wodurch der Stickstoff nicht mehr in das Bad eingebracht wird, sondern darüber ausströmt.

Abbildung 33 zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf für Zink und Eisen in der Schlacke. Erkennbar ist, dass der Zinkgehalt bereits nach 30 Minuten von ursprünglich knapp 12 % auf 5 % abfällt. Danach bleibt dieser relativ konstant. Ähnlich ist das Verhalten von Eisen: Diese steigt zu Beginn auf etwa 30 % an und bleibt danach ebenfalls stabil.

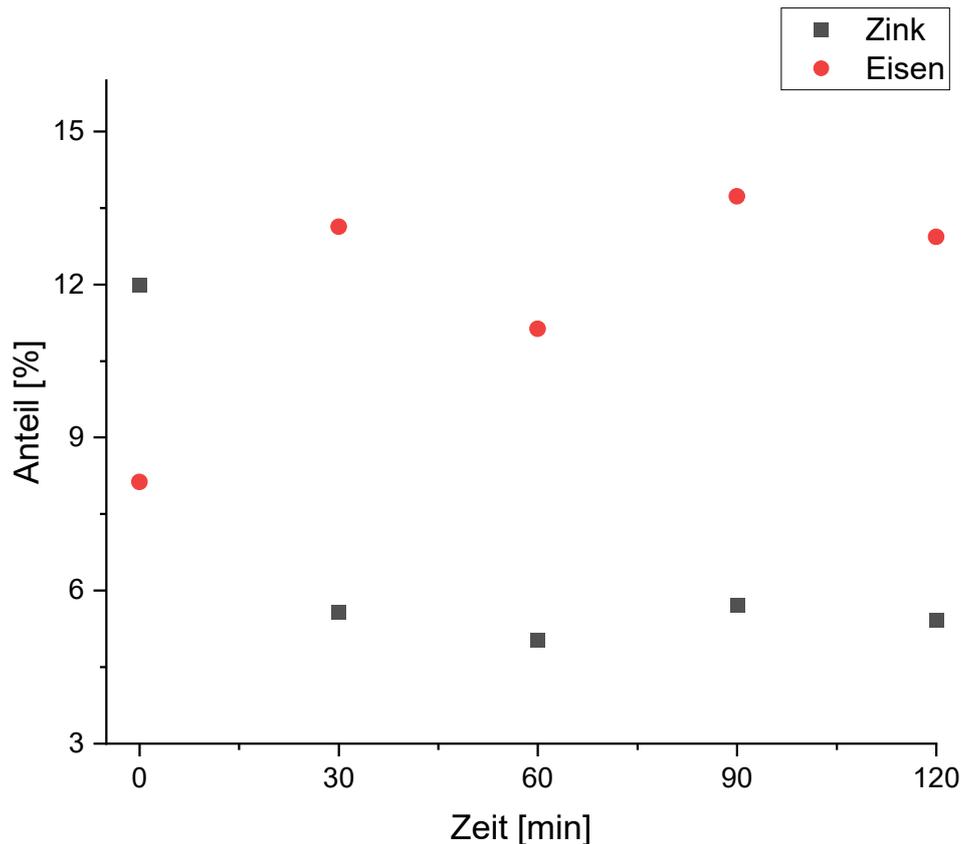


Abbildung 33: Lichtbogenofen mit Einblasung

Kurz zusammengefasst lassen sich folgende Schlüsse aus dieser Untersuchung ziehen:

- Diese Ergebnisse der Schlackenanalysen decken sich mit den visuellen Beobachtungen während des Versuches: Nur innerhalb der ersten 15 Minuten war eine Zinkoxidflamme erkennbar.
- Der steigende Eisengehalt in diesem Zeitraum ist auf die metallothermische Reduktion zurückzuführen.
- Der Verschleiß der Spüllanze verhinderte ein vollständigeres Ausbringen

3.5 Untersuchungen im Induktionsofen

Die Untersuchungen im Lichtbogenofen brachten wichtige Erkenntnisse. Allen voran, dass das Einbringen von Stickstoff in die Grenzschicht zwischen Metall und Schlacke für die metallothermische Reduktion von Zinkoxid essenziell ist und eine Spülung über die gesamte Versuchsdauer garantiert werden muss. Allerdings war es auch im Lichtbogenofen bei höheren Spülraten nicht möglich den Verschleiß der Lanze zu senken. Ein weiteres Problem war die Verwendung einer Graphitelektrode, da durch diese der Versuch nicht ganz frei von

Kohlenstoff statt fand. Für weiterführende Untersuchungen fand deswegen ein Induktionsofen Anwendung (Abbildung 34).



Abbildung 34: Induktionstiegelofen [43]

Im Induktionsofen findet der Energieeintrag durch Wirbelströme, hervorgerufen durch ein wechselndes Magnetfeld, statt. Diese Wirbelströme entstehen nur in leitenden Materialien, weswegen der Energieeintrag nicht über die Schlacke, sondern die Metallphase stattfindet. Die Schlacke wird indirekt über Wärmeleitung des darunterliegenden Metalls erwärmt. Durch das direkte Erhitzen des Metalls sind theoretisch höhere Spülgasraten möglich, ohne dass dieses einzufrieren beginnt, was zu Kühlung der Lanze beiträgt und diese möglicherweise zu einem gewissen Grad vor Verschleiß schützt. Damit soll eine Gaseinbringung an die Grenzschicht über die gesamte Versuchsdauer gewährleistet sein.

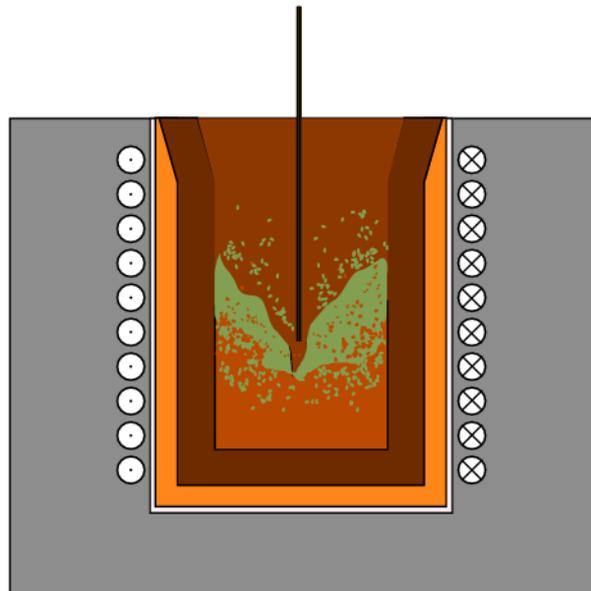


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Induktionstiegelofens mit Stickstofflanze

Abbildung 35 zeigt den Versuchsaufbau. Als Ausmauerung diente eine Magnesiastampfmasse der Firma RHI-Magnesita. Die Lanze zur Stickstoffspülung ist über den Ofen positioniert.

Entstehende Abgase werden an der Öffnung des Induktionsofens in die Abgaseinrichtung abgesaugt. Die Untersuchungen erfolgten unter Verwendung folgender Einsatzmischung:

- 6000 g Kupfer
- 1000 g Stahlwerksstaub
- 2000 g Schlacke (45.8 % CaO, 38.2 % SiO₂, 16 % Al₂O₃)
- 1000 g Baustahl

Die 6 kg Kupferlegierung sind notwendig, um einen möglichst hohen Wärmeeintrag sicherzustellen. Der Versuchsablauf fand so statt, dass als erstes die Kupferlegierung zusammen mit der synthetischen Schlacke und dem Staub auf 1400 °C erhitzt wurden. Während des Aufheizens verdampften die Halogene und ab 1300 °C traten erste flüssigen Phasen auf. Bei 1400 °C war die gesamte Schlacke flüssig. Nach einer 30 minütigen Homogenisierungsphase erfolgte die Zugabe des Baustahls. Ab diesem Zeitpunkt war eine schwache Zinkoxidreoxinationsflamme sichtbar. Nach Platzierung der Lanze startete die Stickstoffspülung mit 30 l/min, wodurch die Intensität der Flamme intensiver wurde. Tieferes Eintauchen der Lanze führte zu einer weiteren Steigerung der Intensität. Bei zu tiefer Lanzenführung kam es jedoch zu Problemen, da die Lanze am Austrittsende aufschmolz. Weiters verursachte die Stickstoffeinblasung eine Kühlung der Schmelze, wodurch es teilweise zu Erstarrungen der Metallphase kam. Nach 90 Minuten wurde der Versuch beendet. Danach erfolgte ein Ausgießen des Ofens in eine mit Bornitrid überzogene Abgussform. Tabelle 11 zeigt die Endanalyse der Schlacke. Der Zinkanteil ist niedriger als bei den anderen Versuchen, das bedeutet die metallothermische Reduktion fand zu großen Teilen statt. Die Beobachtungen der intensiven Zinkreoxinationsflamme bekräftigt dies. Ein niedriger Anstieg des Eisenoxidanteils weist jedoch auf weniger Reduktion hin. Da die Lanze trotz höherer Spülrate teilweise aufschmolz und die Schmelze auch erstarrte, war keine Spülbehandlung über die gesamte Versuchsdauer möglich.

Tabelle 11: Induktionsofen mit Spülung von Oben

Element	Schlacke
	[%]
ZnO	8,03
PbO ₂	#
Cl	#
F	#
Fe ₂ O ₃	15,34
Cu	0,11
Na ₂ O	1,06

P_2O_5	#
S	#
SiO_2	28,33
CaO	34,01
Al_2O_3	12,02
MnO	0,60
MgO	0,53

#...Unter der Messbarkeitsgrenze

Umbau auf Bodenspülung

Da der Prozess mit Spüllanze von oben in keiner Variante stabil durchführbar ist, war es erforderlich das Spülgas über eine Bodenspülung einzubringen. In diesem Fall wird Stickstoff über einen Spülstein im Boden von unten durch das flüssige Metall und die Schlacke gespült.

Daraus ergeben sich mehrere Vorteile:

- Es ist sichergestellt, dass das eingebrachte Gas die Phasengrenze zwischen Metall und Schlacke durchströmt.
- Der Aufbau des Spülsteins sorgt für die Bildung kleiner Gasblasen, was bei gleichem Volumen (oder gleicher Spülrate) zu einer größeren Oberfläche führt und möglicherweise die Reaktionskinetik positiv beeinflusst.
- Es sind niedrigere Gaseschwindigkeiten möglich, wodurch die Bewegung der Schmelze weniger turbulent ist. Dies ermöglicht eine bessere Separation von Metall- und Schlackenphase.
- Zusätzlich hilft das Spülgas die Schlacke durch einen konvektiven Wärmefluss von der Metall- zur Schlackenphase zu erwärmen. Abbildung 36 stellt den Versuchsaufbau mit Bodenspülung schematisch dar.

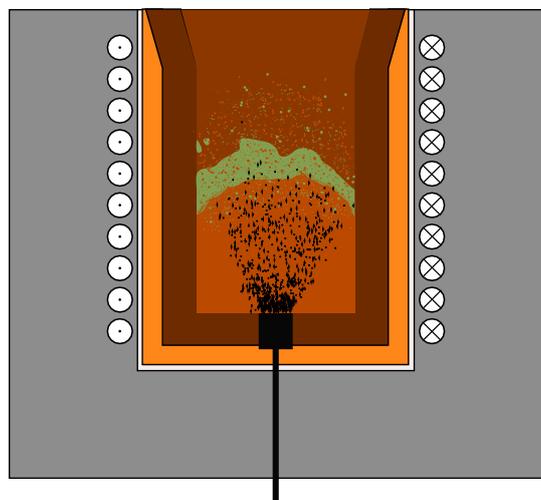


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Induktionstiegelofens mit Bodenspülung

Nach einem ersten Tastversuch, der vielversprechende Ergebnisse lieferte, erfolgte eine Untersuchung mit folgender Einsatzmischung:

- 14 kg Kupfer
- 16 kg Stahlwerksstaub
- 7 kg Eisen

Zuerst wurde das Kupfer erschmolzen und mit Eisen legiert. Nach Erreichen einer Temperatur von 1400 °C erfolgte die Zugabe des Stahlwerksstaubes. Hier war von Beginn an eine heftige Zinkoxidentwicklung sichtbar. Nachdem der Staub vollständig schmelzflüssig vorlag, wurden über 90 Minuten kontinuierlich Schlackenproben genommen. Das Entleeren des Ofens erfolgte in eine Abgussform. Die Spülrate für Stickstoff lag bei 20 l/min.

Während des Versuchs war im Vergleich zu allen bisherigen Untersuchungen eine deutlich stärkere Intensität der Reoxidationsflamme erkennbar (vergleiche Abbildung 37).



Abbildung 37: Flamme der Reoxidation von Zink zu Zinkoxid

Abbildung 38 zeigt den Konzentrationsverlauf für Zink- und Eisenoxid in der Schlacke. Auffallend ist, dass im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung des Stahlwerksstaubes bereits bei der ersten Probe eine deutliche Abnahme des Zinkoxidgehalts sowie Zunahme der Eisenoxidkonzentration erfolgt. Im Laufe des Prozesses sinkt die Zinkoxidkonzentration auf 0,9 %, was einem Ausbringen von über 98 % entspricht.

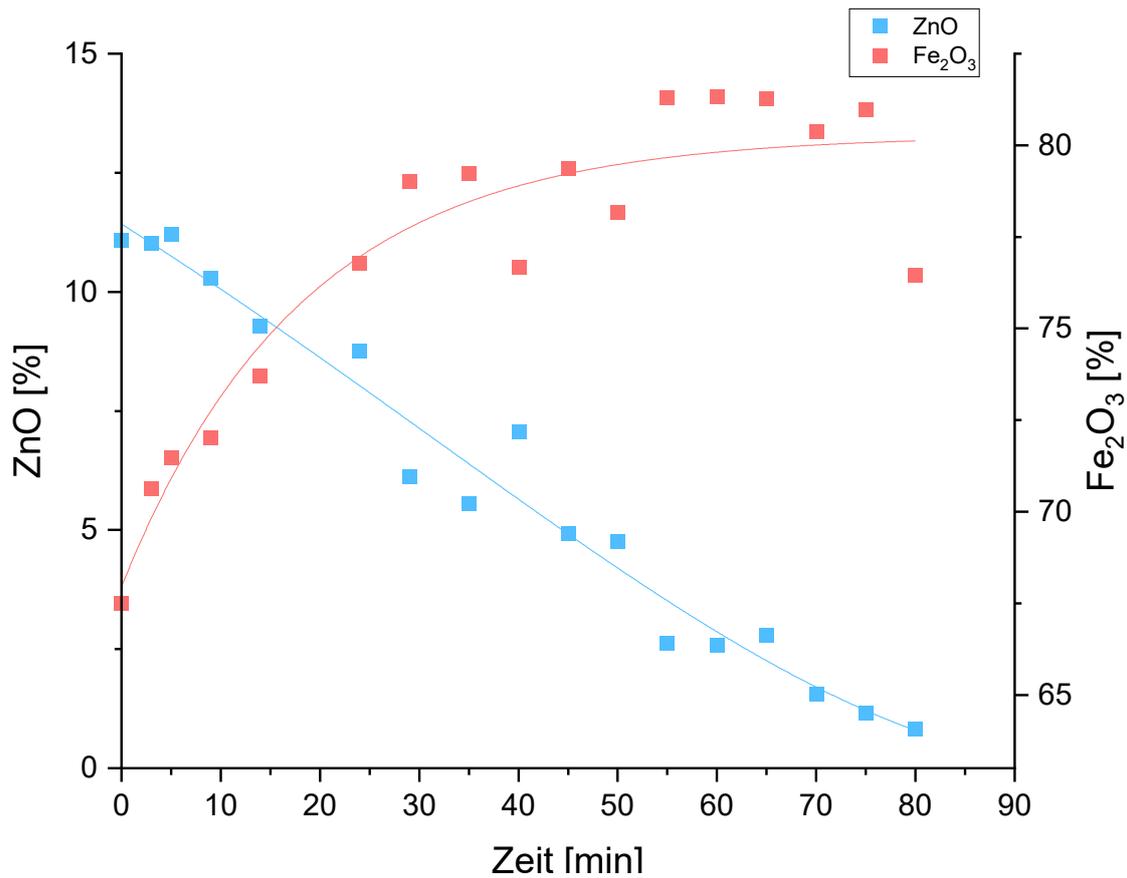


Abbildung 38: Zinkgehalt Induktionsofen mit Bodenspülung

Tabelle 12 zeigt die chemische Zusammensetzung der Endschlacke. Erkennbar ist der niedrige Zinkoxidgehalt, der erstmals unter 1 % liegt. Auch der hohe Eisenoxidanteil von beinahe 70 % weist auf eine gut ablaufende metallothermische Reduktion hin.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der Endschlacke

Element	Schlacke	
	[%]	
ZnO	0,78	
Fe ₂ O ₃	71,79	
Cl	#	
F	#	
PbO ₂	#	
Na ₂ O	#	
P ₂ O ₅	#	
SO ₄	2,28	
SiO ₂	7,89	
CaO	6,51	

Al ₂ O ₃	3,14
MnO	1,49
MgO	6,12

#...Unter der Messbarkeitsgrenze

Die Zusammensetzung der Metalllegierung ist in Tabelle 13 ersichtlich. Die Hauptbestandteile sind Kupfer und Eisen. Die Legierung hat sich während des Versuches mit den Metallen Blei, Nickel, Mangan und Zinn angereichert, wobei Blei mit 2,2 Gew.-% den größten Anteil besitzt. Die Analyse zeigt, dass sich die edleren Metalle aus dem EAF-Staub in der Metalllegierung sammeln.

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung der Metalllegierung

Element	Metall
	[%]
Cu	86,6
Fe	10,3
Pb	2,2
Ni	0,5
Mn	0,3
Sn	0,1

4 Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Überlegungen verglichen. Darauf folgt eine hypothetische Erwägung, wie das in dieser Arbeit vorgestellte Recyclingkonzept als Prozess aussehen kann.

Die thermodynamischen Berechnungen sagen voraus, dass sich das Zinkoxid aus Elektrolichtbogenofenstaub mithilfe von Eisen reduzieren lässt. Laut FactSage läuft diese Reduktion schon bei 1200 °C ab. Um die notwendige Prozesstemperatur zu senken und trotzdem eine flüssige Metallphase für die Reduktion zu gewährleisten, soll sich Eisen in einer Kupferschmelze lösen. Laut Berechnung hat diese Legierung je nach Zusammensetzung über einen weiten Bereich eine Liquidustemperatur von 1400 bis 1450 °C. Von diesen Berechnungen ausgehend wurden Versuche geplant. Bereits bei den ersten Vorversuchen hat sich bestätigt, dass Zinkoxid mit Eisen zu Zink und Eisenoxid reagiert. Allerdings ist die Reaktion kinetisch stark gehemmt. Erst durch den Einsatz einer Gasspülung war es möglich die Reaktionsrate soweit zu erhöhen, dass bei einer Behandlungsdauer von maximal zwei Stunden ein nahezu vollständiges Ausbringen von Zink möglich wird. Die Vermutung ist, dass die Bildung von gasförmigem Zink in der Phasengrenzschicht zwischen Metall und Schlacke gehemmt ist. Die experimentellen Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass gasförmige Zinkblasen keine kritische Größe erreichen, wodurch keine dritte Phase in der Metall-Schlacken-Grenze entstehen kann. Dieser Effekt dürfte mit zunehmender Schlackenhöhe zunehmen. Die Verwendung von Spüllanzen kann industriell erfolgreich sein, verursacht im Labormaßstab jedoch gewisse Probleme:

- Die entstehenden Gasblasen sind im Vergleich zum Ofenvolumen relativ groß, weswegen es zu starken Turbulenzen kommt. Diese verursachen zum Teil einen Materialaustrag, vor allem aber Anbackungen im oberen Bereich des Ofenraums
- Die Spüllanzen sind in ihren Abmessungen begrenzt (Materialdicke), wodurch diese einem starken Verschleiß ausgesetzt sind

Erst die Verwendung einer Bodenspülung ermöglichte stabile Prozessbedingungen und eine hohe Zinkausbeute. Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen tätigen:

- Zinkoxid lässt sich metallothermisch mit Eisen reduzieren, jedoch läuft diese Reaktion ohne Trägergas äußerst langsam, möglicherweise gar nicht ab.
- Die sich aus dem Stahlwerksstaub bildende Schlacke hat aufgrund des hohen Eisenoxidgehalt einen Schmelzpunkt von etwa 1350 °C und damit ein unproblematisches Schmelzverhalten
- Um den Verschleiß von Feuerfestmaterial zu minimieren, ist es erforderlich den Prozess bei möglichst niedriger Temperatur zu betreiben. Die experimentellen

Untersuchungen zeigen, dass es bis etwa 1450°C zu keinem chemischen Angriff des Feuerfestmaterials kommt. Dagegen war nach einem kurzfristigen Temperaturanstieg auf etwa 1500 °C sofort ein höherer MgO-Gehalt in der Schlacke erkennbar.

- Trotz geringer Eisenkonzentration in der Metallschmelze sind niedrige Zinkoxidgehalte (<1 %) erreichbar.

Das Hauptprodukt aus dem Prozess ist eine zinkreiche Fraktion. Für eine Beurteilung deren Qualität ist es erforderlich die flüchtigen Bestandteile aufzufangen und zu charakterisieren. Es muss auch geklärt werden, welche Elemente sich in der Kupferlegierung anreichern. Eine mögliche industrielle Anlage kann folgendermaßen funktionieren:

- Das Aggregat wird direkt beim Elektrolichtbogenofen-Betreiber installiert. Dadurch ergibt sich der Vorteil, dass es keinen weiten Transport der Einsatzstoffe, EAF-Staub und Eisen, benötigt.
- Als Eisenträger soll Stahlschrott verwendet werden, da dieser beim EAF auch als Einsatzstoff eingesetzt wird und dadurch die Logistik der Anlage vereinfacht. Ein wesentlicher Vorteil besteht hier in der Möglichkeit auch stark verunreinigte Schrotte einsetzen zu können.
- Die Einsatzstoffe werden auf eine Sammellegierung (aus Kupfer) in einen Induktionsofen chargiert. Diese Sammellegierung dient einerseits als Wärmequelle, zusätzlich sollen sich darin auch edlere Metalle lösen. Das Zinkoxid im EAF-Staub reagiert mit dem zugegebenen Eisen zu gasförmigem Zink und flüssigem Eisenoxid. In Abbildung 39 ist ein theoretischer Massenfluss dargestellt.

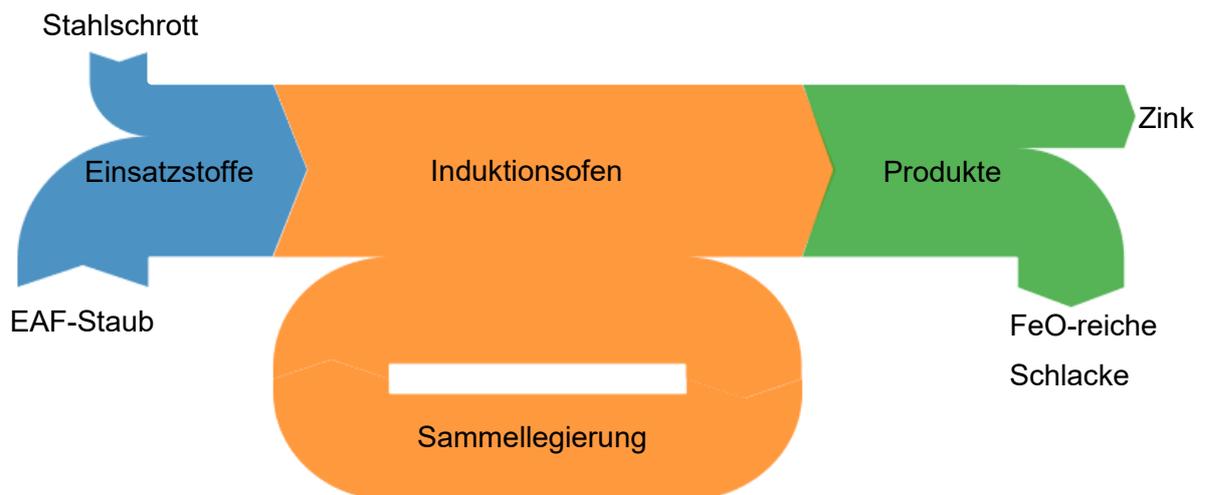


Abbildung 39: Darstellung eines theoretischen Massenflusses

Bei konventionellen Verfahren wird Zink als Zinkoxid gewonnen, da sich eine Oxidation des gasförmigen Zinks im Abgassystem durch das vorhandene CO_2 schwer vermeiden lässt. Beim Abkühlen unter 1000 °C neigt Zink zur Reoxidation zu Zinkoxid. Um diese Reaktion zu unterbinden sind hohe Abkühlgeschwindigkeiten notwendig, die zur Entwicklung von aufwendigen Kondensatoren (z.B.: Blei-Sprühnebel oder den Zink-Splash-Kondensator), führten. Im industriellen Umfeld sind diese Kondensatoren immer weniger vertreten.

Durch die metallothermische Reduktion kommt es zu keiner Bildung von CO_2 , was eine Reoxidation von vornherein ausschließt, somit eine einfache Kondensatortechnik ermöglichen sollte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Herstellung von Stahl über die Elektrolichtbogenofenroute entstehen jährlich etwa 8 Millionen Tonnen Stahlwerksstaub. Eine einfache Deponierung ist zum einen wegen der enthaltenen Schwermetalle ökologisch bedenklich, zum anderen aufgrund der vorhandenen Wertmetalle – allen voran Zink – auch ökonomisch nicht zielführend. Aus diesem Grund wird in hochentwickelten Ländern ein Großteil des Stahlwerksstaubes recycelt.

Das mit Abstand wichtigste Recyclingverfahren ist, mit weltweit etwa 40 Anlagen, der Wälzprozess. Problematisch hierbei sind jedoch die entstehende Wälzschlacke, die alleinige Rückgewinnung von Zink in Form von Zinkoxid und ein hoher CO₂-Austoss. Aus diesem Grund werden seit Jahrzehnten neue Verfahrensideen entwickelt, um die Nachteile des Wälzprozesses zu eliminieren. Bisherige industriell umgesetzte Verfahren sind dem Wälzprozess jedoch häufig wirtschaftlich im Nachteil und auf wenige Sonderfälle limitiert. Der Rotary Hearth Furnance wurde beispielsweise in erster Linie zur Eisenrückgewinnung entwickelt. ZincOx Resources setzt den RHF zur Aufarbeitung hochzinkhaltiger Stäube ein, bisher konnte sich das Konzept für diesen Zweck aber nicht etablieren konnte, was die ökonomische Unterlegenheit gegenüber dem Wälzrohr beweist. Die energieintensiven plasmabasierten Konzepte stellen Sonderlösungen dar. So werden bei Scandust in Schweden Stäube aus dem Edelstahlbereich verarbeitet, wobei der Fokus auf der Gewinnung einer Ferrolegierung liegt. Für die entstehende zinkreiche Staubfraktion ist – wie für Stahlwerksstaub aus der Kohlenstoffstahlherstellung – eine weitere Aufarbeitung im Wälzprozess notwendig. Hydrometallurgische Verfahren scheitern am hohen Anteil von Zinkferrit, was zum Erreichen hoher Rückgewinnungsraten eine pyrometallurgische Vorbehandlung erforderlich macht. Aufgrund der Tatsache, dass der Wälzprozesses verschiedenste Nachteile aufweist und keine der alternativen Verfahrensentwicklungen den Wälzprozess ablösen konnte, ist der Bedarf nach einem innovativen Prozess immer noch vorhanden, was auch die Grundlage dieser Arbeit darstellt. Die hier erdachte Idee des metallothermischen Stahlwerksstaubrecyclings bringt dabei drei große Vorteile mit sich:

- Es lässt sich metallisches Zink statt Zinkoxid produzieren
- Durch den Prozess selbst entstehen keine direkten CO₂-Emissionen.
- Außerdem fallen keine deponierungspflichtigen Produkte an.

Die Versuchsserien zur Validierung der thermodynamischen Berechnungen brachte dabei wichtige Erkenntnisse bezüglich der notwendigen Prozessparameter, um die metallothermische Reaktion zu realisieren. Ohne die Anwesenheit eines Trägergases an der Grenzfläche zwischen Metall- und Schlackenphase war die Reaktion kinetisch gehemmt. Ausgehend von dieser Erkenntnis erfolgte eine Erweiterung des Versuchsaufbaus um eine

Stickstoffspüllanze. Bei Aktivierung der Stickstoffspülung startete die metallothermische Reaktion, was sich in der Bildung einer intensiven Zinkreoxidationsflamme äußerte. Generell kam es bei den Einblaslanzen zu starker Korrosion, weswegen bei diesen Versuchen schon nach kurzer Zeit kein Spülgas mehr an die Grenzfläche zwischen Metall und Schlacke gelangte. In Versuchen im größeren Maßstab erfolgte durch höhere Gasspülraten eine stärkere Kühlung und damit ein besserer Schutz der Lanze. Allerdings führte dies zu keiner signifikanten Verlängerung der Lebensdauer der Lanze. Aus diesem Grund wurde ein Bodenspülstein in den Induktionsofen eingebaut. Daraus ergeben sich drei wesentliche Vorteile:

- Das eingebrachte Gas durchströmt von unten nach oben zwangsweise die Grenzschicht zwischen Metall und Schlacke.
- Durch den Gasfluss kommt es zu einem konvektiven Wärmeeintrag in die Schlackenphase, wodurch im Induktionsofen eine homogenere Temperaturverteilung möglich wird.
- Der Aufbau des Spülsteins führt zur Bildung kleiner Gasblasen und damit großer Oberfläche.

Der in dieser Arbeit dargestellte Prozess ermöglicht das Erreichen von weniger als 1 Gew.-%, Zink in der finalen Schlacke, was einem Ausbringen von etwa 98 Gew.-% entspricht. Diese Endschlacke besteht in erster Linie aus Fe_2O_3 (>70 %), mit geringen Anteilen an CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und MgO und ist frei von Halogenen. Als positiv stellte sich auch heraus, dass diese Werte erreicht wurden, obwohl der Eisengehalt in der Kupferlegierung bei lediglich 10 Gew.-% lag.

Um die hier gewonnenen Erkenntnisse eines Recyclingkonzeptes umzusetzen und weiterzuentwickeln, bedarf es jedoch noch weiteren Forschungsaufwand. Als erstes sollte das Produkt des Prozesses, die Zinkfraktion, erfasst und charakterisiert werden. Weiters bedarf es einer Untersuchung, welche Elemente sich in der Metalllegierung anreichern. Für die Erstellung aussagekräftiger Massen- und Energieströme sind zusätzliche Untersuchungen notwendig. Ein wesentlicher Punkt besteht darin, die kinetischen Parameter der Reduktion genauer zu erfassen, den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt zu evaluieren und damit Optimierungspotentiale zu erarbeiten.

6 Literatur

- [1] Sandler R. B.: Zink Weltproduktion. Internet: <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-zinc.pdf> (Zugriff: 25.08.2019).
- [2] Interantional Zinc Association. Internet: <https://www.zinc.org/durable/>.
- [3] Chairaksa-Fujimoto R. et al.: New pyrometallurgical process of EAF dust treatment with CaO addition. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22 (2015), 788–797.
- [4] I. E. Doronin: Commercial methods of recycling dust from steelmaking. *Metallurgist*, 54 (2011), 673-681.
- [5] Lanzerstorfer C.: Electric arc furnace (EAF) dust: Application of air classification for improved zinc enrichment in in-plant recycling. *Journal of Cleaner Production*, 174 (2018), 1–6.
- [6] Guo X. et al.: Substance flow analysis of zinc in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (2010), 171–177.
- [7] Chen W.-S. et al.: Removal of chloride from electric arc furnace dust. *Journal of hazardous materials*, 190 (2011), 639–644.
- [8] Lin X. et al.: Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*, 149 (2017), 1079–1100.
- [9] Antrekowitsch J., G. Rösler und S. Steinacker: State of the Art in Steel Mill Dust Recycling. *Chemie Ingenieur Technik*, 87 (2015), 1498–1503.
- [10] Joao Jorge: Secondary zinc as part of the supply chain and the rise of EAF dust recycling. Internet: <https://www.metalbulletin.com/events/download.ashx/document/speaker/7881/a0ID00000X0kEyMAJ/Presentation> (Zugriff: 04.06.2020).
- [11] International Lead and Zinc Study Group: World Refined Zinc Supply and Usage 2015 - 2020. Internet: <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1> (Zugriff: 04.06.2020).
- [12] international zinc association: About Cycles, Recycling, and Circular Economy. Internet: <https://sustainability.zinc.org/recycling/> (Zugriff: 04.06.2020).
- [13] Guézennec A.-G. et al.: Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. *Powder Technology*, 157 (2005), 2–11.

-
- [14] Buzin P. J. W. K. d., N. C. Heck und A. C. F. Vilela: EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research and Technology*, 6 (2017), 194–202.
- [15] Araújo J. A. de und V. Schalch: Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. *Journal of Materials Research and Technology*, 3 (2014), 274–279.
- [16] Satoshi ITOH: New EAF Dust Treatment Process with the Aid of Strong Magnetic Field. *ISIJ International*, Vol. 48 (2008), No. 10, pp. 1339–1344, 48 (2008), 1339-1344.
- [17] Edwin Basson: WORLD STEEL IN FIGURES 2018. Internet: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:f9359dff-9546-4d6b-bed0-996201185b12/World+Steel+in+Figures+2018.pdf> (Zugriff: 26.08.2019).
- [18] Pickles C. A. und O. Marzoughi: Thermodynamic Investigation of the Sulphation Roasting of Electric Arc Furnace Dust. *Minerals*, 9 (2019), 15.
- [19] Christine L. Thomas: ZINC. Internet: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/zinc-statistics-and-information>.
- [20] H. Braun: Sekundärbrennstoffeinsatz in der Zementindustrie.
- [21] P. A. Kozlov: The Waelz Process. Ore and metals – publishing house, Moskau (2003).
- [22] Maczek H. und R. Kola: Recovery of Zinc and Lead from Electric-Furnance Steelmaking Dust at Berzelius. *Journal of Metals*, 1980, 53–58.
- [23] Suetens T. et al.: Comparison of electric arc furnace dust treatment technologies using exergy efficiency. *Journal of Cleaner Production*, 65 (2014), 152–167.
- [24] I. F. Kurunov: environmental aspects of industrial technologies for recycling sludge and dust that contain iron and zinc. *Metallurgist*, 55 (2012), 634–639.
- [25] Pawlek F.: *Metallhüttenkunde*. De Gruyter, Berlin (1983).
- [26] Antuñano N., J. F. Cambra und P. L. Arias: Fluoride removal from Double Leached Waelz Oxide leach solutions as alternative feeds to Zinc Calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process. *Hydrometallurgy*, 161 (2016), 65–70.
- [27] Höber L.: *Charakterisierung von Wälzschlacke als Vorarbeit zum reststofffreien Recycling*, Leoben.
- [28] ZincOx. Internet: <https://zincox.com/full-cycle-technology/> (Zugriff: 02.06.2020).

- [29] Maccagni M. G.: INDUTECH®/EZINEX® Integrate Process on Secondary Zinc-Bearing Materials. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2 (2016), 133–140.
- [30] International Tin Association. Internet: <https://www.internationaltin.org/outotec-to-deliver-ausmelt-for-timah/>.
- [31] Du Changming et al.: Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste. *Waste management (New York, N.Y.)*, 77 (2018), 373–387.
- [32] E.C. Schoukens, A.F.S., Shaw, F. & Chemaly: The Enviroplas process for the treatment of steel-plant dusts. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* (1993), 1–7.
- [33] VERSCHEURE K. et al.: Continuous Fuming of Zinc-Bearing Residues: Part II. The Submerged-Plasma Zinc-Fuming Process. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38 (2007), 21–33.
- [34] Hoyanger Fumer. Internet: <https://www.nyrstar.com/~media/Files/N/Nyrstar/operations/melting/2018%20Fact%20Sheet%20-%20Hoyanger.pdf> (Zugriff: 05.06.2020).
- [35] Piret N. L.: EAF dust processing: Rotary Hearth a potential substitute for the Waelz Kiln? *World of metallurgy - Erzmetall*, 5 (2012), 306–316.
- [36] Holtzer M.: The Recycling of Materials Containing Iron and Zinc in the OxyCup Process. *ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING* (2015), 126–130.
- [37] Hoang J. et al.: Top submerged lance direct zinc smelting. *Minerals Engineering*, 22 (2009), 742–751.
- [38] Nakayama M.: EAF dust treatment for high metal recovery. *SEAISI Quarterly (South East Asia Iron and Steel Institute)*, 2012, 22–26.
- [39] HSC Chemistry 6.1 (2019).
- [40] Bargel H. J. und G. Schulze: *Werkstoffkunde*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2008).
- [41] Thermfact/CRCT und GTT-Technologies: *FactSafe* (2019).
- [42] F. Oeters R. S.: *Metallurgie Teil I: Eisenerzeugung*. Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf.
- [43] Nichteisenmetallurgie. Internet: <https://www.nichteisenmetallurgie.at/> (Zugriff: 08.11.2019).

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung von Elektrostahlwerksstaubes [13]	3
Abbildung 2: Wandel der Einsatzstoffe für den Wälzprozess [22]	7
Abbildung 3: schematische Darstellung eines Wälzrohrs.....	9
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Drehherdofens.....	12
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines RHF mit anschließendem Elektroofen	14
Abbildung 6: Ezinex Prozess [29]	18
Abbildung 7: EZINEX mit INDUTEC erweitert [29].....	19
Abbildung 8: Prozessschaubild eines Elektrolichtbogenofens mit Implementierung einer In-Process-Separation [23].....	20
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Oxycup-Prozesses.....	21
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Coke-packed bed process.....	22
Abbildung 11: Ausmelt-Konverter [30]	24
Abbildung 12: schematische Darstellung des ESRF-Verfahrens	25
Abbildung 13: Schematische Darstellung des Plasmadust Verfahren.....	27
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Submerged Plasma Process	29
Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Contop Verfahren	30
Abbildung 16: Richard Ellingham Diagramm [39].....	32
Abbildung 17: Eisen-Kohlenstoff-Phasendiagramm [40].....	33
Abbildung 18: Eisen Kupfer Phasendiagramm [41].....	34
Abbildung 19: Phasen der Zinkoxidreduktion mit Eisen [41]	35
Abbildung 20: Einzelteile der Gussform.....	38
Abbildung 21: Schrittweiser Zusammenbau.....	38
Abbildung 22: Hydratisierter Tiegel.....	39
Abbildung 23: Scheibenschwingmühle TS1000 von außen und innen [43]	40
Abbildung 24: Funkenspektrometer der Firma SPECTROMAXx [43].....	41
Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau im Widerstandsofen	42
Abbildung 26: Nabertherm KC1-15 [43].....	42
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Widerstandsofen mit Stickstoffspüllanze	44
Abbildung 28: Gewachsene Zinkoxidnadeln	45
Abbildung 29: Zerschnittener Regulus.....	47
Abbildung 30: Lichtbogenofen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie [43]	50
Abbildung 31: Lichtbogenofen ohne Einblasung	51
Abbildung 32: schematische Darstellung des Lichtbogenofens mit Spüllanze	52
Abbildung 33: Lichtbogenofen mit Einblasung	53
Abbildung 34: Induktionstiegelofen [43].....	54

Abbildung 35: Schematische Darstellung des Induktionstiegelofens mit Stickstofflanze	54
Abbildung 36: Schematische Darstellung des Induktionstiegelofens mit Bodenspülung	56
Abbildung 37: Flamme der Reoxidation von Zink zu Zinkoxid.....	57
Abbildung 38: Zinkgehalt Induktionsofen mit Bodenspülung	58
Abbildung 39: Darstellung eines theoretischen Massenflusses.....	61

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Typische chemische Analyse von Elektrostahlwerksstaub [9]	2
Tabelle 2: Typische Zusammensetzung von EAF-Staub [3–5, 7–9, 13, 16–19]	4
Tabelle 3: Zusammensetzung von Wälzoxid	10
Tabelle 4: Analysen von Wälzschlacken [27].....	10
Tabelle 5: Produkte des Koksverpackten Bettverfahren	23
Tabelle 6: kommerzielle Pyrometallurgische Verfahren	31
Tabelle 7: Elektrostahlwerkstaub Marienhütte	36
Tabelle 8: Änderung der Schlackenzusammensetzung	44
Tabelle 9: Änderung der Schlackenzusammensetzung mit Lanze	46
Tabelle 10: Widerstandsofen mit Gaseinspülung von oben	48
Tabelle 11: Induktionsofen mit Spülung von Oben.....	55
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der Endschlacke.....	58
Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung der Metallegierung	59