

Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben

J. Antrekowitsch, T. Griessacher, D. Offenthaler und H. Schnideritsch

Gestiegene Umweltauflagen sowie hohe Metallpreise führten in den letzten Jahren zu intensiven Forschungsbemühungen auf dem Gebiet des Recyclings von Stahlwerksstäuben. Diese waren jedoch häufig geprägt durch die rasche Entwicklung von Verfahren, um möglichst schnell wirtschaftliche Aufarbeitungswege anbieten zu können. Wenig wurde aber in die Charakterisierung und Untersuchung des Schmelz- und Reduktionsverhaltens der Stäube investiert, sodass sich in Optimierungsfragen bzw. in der Entwicklung neuer Verfahrenswege häufig ein deutlicher Mangel an Grundlageninformationen zeigt. In der vorliegenden Arbeit werden die Daten hinsichtlich Charakterisierung und Verhalten aus der Literatur zusammengefasst, mit Ergebnissen eigener Untersuchungen ergänzt und offene Fragen bzw. zukünftige Problemstellungen aufgezeigt.

Characterization and Behaviour of Zinc-, Lead- and Halogen Compounds during the Recycling of Electric Arc Furnace Dusts. Environmental legislation as well as high metal prices led to an intensive research in the area of steel mill dust recycling. First of all this research was done to develop process routes to enable an economical recycling of the steel mill dust. Beside this, only low efforts were made concerning characterization and behaviour during melting and reduction of the used materials. Therefore, often a lack in fundamental information becomes obvious during optimization of existing or development of new processes. The present work summarizes the available information concerning characterization and behaviour from literature, complemented with data from own investigations and discusses open items and possible problems of the future.

1. Einleitung

Die Aufarbeitung von zinkhaltigen Stahlwerksstäuben stellt eine vergleichsweise junge wissenschaftliche Disziplin im Bereich der Metallurgie dar, welche vor etwa 20 Jahren ihre Anfänge hatte. Vor dieser Zeit wurde den Stäuben aus der Elektrostahlerzeugung nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt, da der übliche und damals noch kostengünstige Entsorgungsweg in erster Linie in der Deponierung zu finden war.

Mit zunehmender Verschärfung der Umweltgesetzgebung stieg jedoch der Druck auf die Stahlwerke, und neben der immer schwieriger werdenden Deponierung entwickelten sich unterschiedliche Aufbereitungsverfahren, die in erster Linie auf karbothermischer Reduktion basierten. Als dominierend zeigt sich das Wälzrohrverfahren, welches im Speziellen Stäube der Elektrolichtbogenofen-Stahlherstellung mit höheren Zink-Gehalten von 15 bis 40 % Zink verarbeitet. Obwohl das Wälzrohr für diese Reststoffe als „Best Available Technology“ gilt, liegt noch großes Potenzial in der Wälzschlackenverwertung sowie in der Verbesserung der Produktqualität. Dieser Umstand und das deutliche Ansteigen des Zink-

preises vor wenigen Jahren führten erneut zu großen Bemühungen, entsprechende Konkurrenzverfahren zu entwickeln bzw. auch Stäube mit niedrigeren Zinkgehalten, wie sie beispielsweise aus dem LD-Verfahren stammen, verstärkt aufzuarbeiten.

Im Zuge der Optimierung bzw. Neuentwicklung von Verfahren zeigt sich rasch die große Komplexität der Stahlwerksstäube, die einen deutlichen Einfluss auf die Schmelzbarkeit und Reduzierbarkeit sowie die Produktqualität zeigt. So decken sich thermodynamische Berechnungen hinsichtlich Schmelzpunkt sowie Reduktionsverhalten nur selten mit den tatsächlichen Vorgängen in unterschiedlichen industriellen Aufarbeitungsgregaten. Die Komplexität ergibt sich aus dem Vorliegen zahlreicher Elemente, Verbindungen und Phasen, verteilt über die verschiedenen Kornformen und -fraktionen. Während die Morphologie von Stahlwerksstäuben in der Literatur zum Teil erfasst ist, existieren lediglich unzureichende Informationen zum Verhalten einzelner Verbindungen während Reduktions- bzw. Schmelzprozessen und deren Auswirkung auf die Verhaltensweise des gesamten Staubes.

2. Entstehung von Stahlwerksstäuben

Obwohl grundsätzlich zwischen Stahlwerksstäuben aus integrierten Hüttenwerken, Elektrolichtbogenöfen zur

Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch, Thomas Griessacher, Dipl.-Ing. Dieter Offenthaler, Dipl.-Ing. Holger Schnideritsch, alle: Nichteisenmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben / Österreich.

Massenstahlherstellung und jenen zur Edelstahlherzeugung zu unterscheiden ist, sind die Entstehungsmechanismen doch sehr ähnlich. Durchschnittlich fallen etwa 15 bis 23 kg Staub pro Tonne erzeugtem Stahl an. Die tatsächliche Menge und die Zusammensetzung sind abhängig von:

- der Chargierpraxis,
- der Stahlgüte,
- der Ofengröße,
- der Schrotart,
- dem Absaugsystem und
- den verwendeten Schlackenbildnern.

Da es sich bei der Stahlherstellung um ein diskontinuierliches Verfahren handelt, variiert die anfallende Staubmenge und deren Zusammensetzung auch deutlich mit der Zeit^{1,2}.

Als tatsächliche Mechanismen der Staubentstehung sind folgende Vorgänge zu sehen:

- Verdampfung flüchtiger Metalle und Verbindungen (Zn, Pb, Mg, Cl)
- "CO-bursting" (Metall, Schlacke, Zn)
- Verdampfung von Eisen im Bereich des Lichtbogens
- mechanischer Übertrag fester Partikel

Eine wesentliche Rolle wurde in den letzten Jahren dem so genannten „bubble bursting“ zugeschrieben und dieser Vorgang als vorrangiger Mechanismus postuliert. In Abb. 1 sind die einzelnen Vorgänge des „bubble bursting“ grafisch dargestellt:

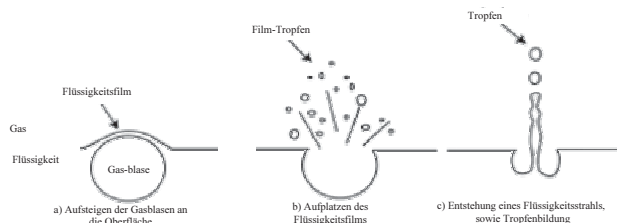


Abb. 1: CO-bursting (bubble bursting)

Die in der Schlacke bzw. im Metallbad aufsteigenden Gasblasen bilden beim Erreichen der Grenzfläche Schmelze-Atmosphäre einen flüssigen Film an der Blasenoberfläche, der im Zuge des Aufplatzens in feine Teilchen zerstäubt wird, welche mit dem Abgasstrom mitgerissen werden können. Beim Schließen des durch die Blase entstandenen Hohlraums entsteht im Zentrum eine Aufwärtsströmung, die wie im Teilbild c der Abb. 1 erkennbar, erneut Tröpfchen bildet. Gemäß neueren Untersuchungen sind die daraus gebildeten Partikel jedoch im Schnitt zu groß, um vom Abgasstrom mitgerissen zu werden, sodass lediglich der im Teilbild b dargestellte Mechanismus zur Staubentstehung maßgeblich beiträgt³.

Wie bereits angedeutet, gelangt vor allem Zink aufgrund seiner niedrigen Siedetemperatur von 906 °C über die Verdampfung und anschließende Oxidation im Abgasstrom in den Staub. Metalle wie Blei und Cadmium haben ebenfalls sowohl in oxidischer als auch in metallischer Form bei den im Lichtbogenofen vorherrschenden Temperaturen bereits so hohe Dampfdrücke, dass sie verflüchtigt werden und sich im Staub sammeln. Ebenso gelangen Halogenverbindungen, eingebracht durch Kunststoffe und Verunreinigungen im Schrott, über Verdampfung in den Staub.

3. Morphologie der Stäube

Die aus den beschriebenen Mechanismen entstandenen Stäube zeigen ein sehr breites Kornspektrum. Zum einen finden sich sehr feine Partikel mit einer Korngröße < 20 µm und zum anderen gröbere Partikel, die eine Korngröße zwischen 20 und 1000 µm besitzen. In der Literatur finden sich Informationen, nach welchen über 90% aller Partikel kleiner als 10 µm sind. Eigene Untersuchungen, im Speziellen an Lichtbogenofenstäuben, bestätigen die Angaben und erweitern diese Aussage soweit, dass 85% der Teilchen kleiner als 3 µm sind. Diese Partikel sind einerseits sehr feine, nur Nanometer große Partikel aus reinem Zinkoxid, und andererseits homogene, kugelige Teilchen, die die Zusammensetzung des Stahls bzw. der Schlacke mit teilweiser Zn-Anreicherung aufweisen. Bei den groben Partikeln handelt es sich um Agglomerate der feinen Zinkoxid-Teilchen bzw. Partikel der Schlacke, der Kohle oder des Kalks, welche durch die Prozessführung direkt in den Stahlwerksstaub gelangen^{3,4}.

Zur Ermittlung des strukturellen Aufbaus des Stahlwerksstaubes sowie zur genaueren Untersuchung der verschiedenen Phasen im Staub werden in erster Linie Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen (REM) herangezogen. Mithilfe dieser Aufnahmen ist die Komplexität des Aufbaus der Stahlwerksstäube deutlich zu sehen. Abb. 2 zeigt ein schon zuvor beschriebenes Agglomerat aus sehr feinen Partikeln.

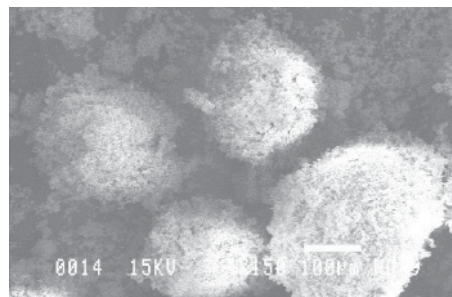


Abb. 2: Konglomerat aus feinen Zinkoxidteilchen³

Grundsätzlich besteht der Stahlwerksstaub aus Oxiden, Silikaten und Sulfaten. Häufig auftretende Oxide sind Fe₃O₄, ZnFe₂O₄, FeCr₂O₄, Ca_{0,15}Fe_{2,85}O₄ und ZnO. Neben diesen Phasen treten noch Spinelle und Verbindungen wie NaCl, KCl, FeCr₂O₄ usw. auf. Sehr typisch für die Spinelle ist die partielle Substitution des Eisens durch andere Kationen in der Form (Fe, Mn, Mg, Zn, Ni)²⁺[(Fe, Al, Cr, Mn, V)₂]³⁺O₄. Daraus können sich unterschiedliche Fe-Gehalte in derselben Phase ergeben, was zu Fehlinterpretationen führen kann³⁻⁵. Sehr häufig finden sich auch Staubpartikel mit einer mehrschichtigen Schalenstruktur, wobei wie in Abb. 3 dargestellt, zumeist eine veränderte Form des Magnetits von einer glasartigen Phase umschlossen vorliegt.

Die für die Aufarbeitung des Staubes sehr wichtigen Phasen Zinkoxid und Zinkferrit liegen zumeist in sehr feiner kugelförmiger Form vor. Weiters besteht ein gewisser Zusammenhang zwischen Zn-, ZnO- und Zinkferrit-Gehalt im Staub.

Aus der Literatur geht hervor, dass mit sinkendem Zn-Gehalt des Staubes auch die Menge an ZnO abnimmt, jedoch der Anteil an Zinkferrit im Staub ansteigt. Teil-

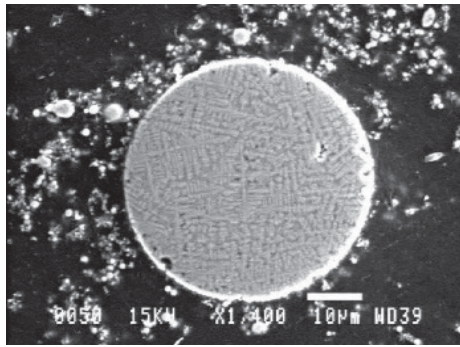


Abb. 3: Dendritische Magnetitkugel, umschlossen von einer Silikatphase³

weise wird auch eine direkte Proportionalität zwischen dem Gehalt an Zinkferrit und dem Fe/Zn-Verhältnis angegeben^{4,6}. Um die Verteilung der einzelnen Elemente im Staub darstellen zu können und dadurch auf

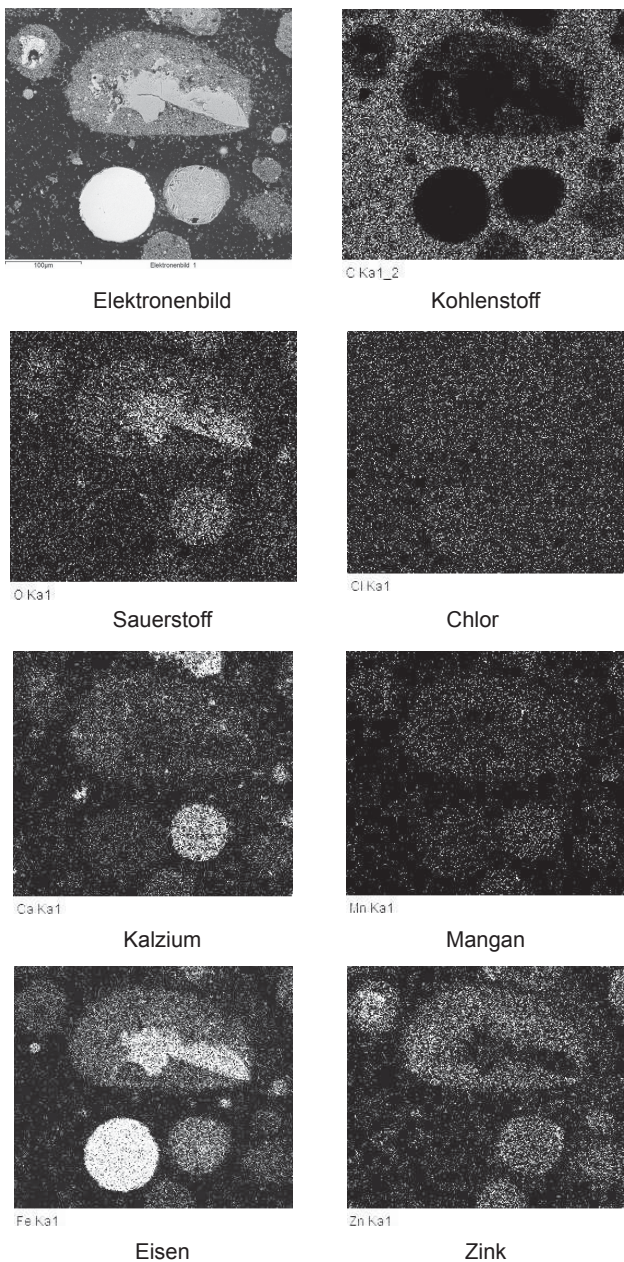


Abb. 4: Elementverteilung im Staub

entsprechende Phasen zu schließen, ist es sinnvoll, ein sogenanntes Mapping mithilfe einer energiedispersiven Analyse (EDX) am REM durchzuführen. Das Ergebnis ist in Abb. 4 dargestellt.

Beispielsweise ist im oberen Bereich der Abbildung ein ovales Teilchen zu erkennen, wobei es sich um Eisenoxid handelt, welches von Zinkferrit umschlossen ist. Das gesamte Partikel enthält auch Spuren von Ca und Mn sowie Cl. Es ist weiters eindeutig zu sehen, dass sich das Element Chlor gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt. Bei den beiden Partikeln im unteren Bereich handelt es sich um ein metallisches Fe-Teilchen mit etwas Cl und Mn sowie um ein Teilchen mit Fe, Zn, Ca und O. Hierbei könnten die Phasen $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ und ZnO miteinander vermischt vorliegen. Im Rahmen von Untersuchungen an der Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben wurden auch Bestimmungen mittels einer Mikrosonde durchgeführt. Der Vorteil liegt hierbei in der qualitativen sowie quantitativen Analyse auf Basis der wellenlängendispersiven Röntgenstrahl-Analyse, sowie auch in der höheren Genauigkeit der Detektion und Verteilung der Elemente. Das Resultat einer entsprechenden Untersuchung ist in Abb. 5 dargestellt.

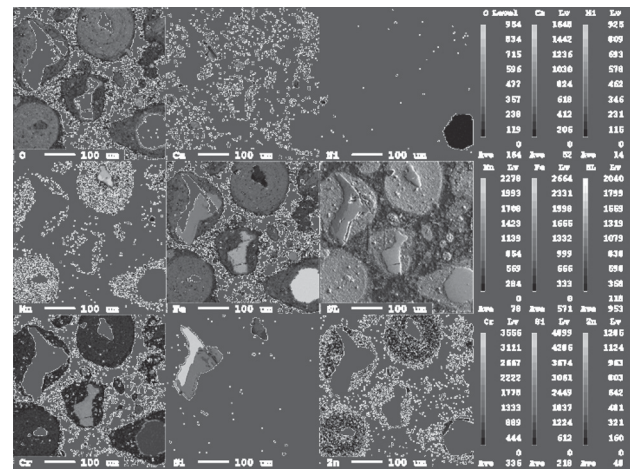


Abb. 5: Mikrosondenuntersuchung eines Stahlwerksstaubes

Das zentrale Partikel in den Aufnahmen der Abb. 5 besteht im Kern aus einer metallischen Fe-Cr-Verbindung, die von einem Fe-Cr-Zn-Oxid umgeben ist. Hierbei könnte es sich um die Phasen Chromit ($FeCr_2O_4$) und Zinkferrit ($ZnFe_2O_4$) handeln. Sehr interessant erscheint auch das Teilchen im rechten unteren Eck, da hier sehr deutlich der komplexe, schalenartige Aufbau zu erkennen ist. Das Zentrum des Partikels bildet eine metallische Fe-Cr-Ni-Verbindung. Dies weist darauf hin, dass es sich bei dieser Probe um einen Staub eines Edelstahlproduzenten handelt. Der Kern des Teilchens ist von einem Fe-Cr-Oxid (Chromit) umschlossen. Diese Schicht ist wiederum von einer Schicht aus Fe, Cr, Zn, Mn, Ca und O umgeben.

Ergänzend zu den bisher beschriebenen Analysen erfolgten weitere REM-Untersuchungen hinsichtlich der Erforschung von Strukturveränderungen der Stahlwerksstäube nach einer thermischen Behandlung. Hierzu wurden Stahlwerksstäube bei Temperaturen zwischen 700 und 1500 °C jeweils in 100 °C-Schritten zwei Stunden unter Luft geglüht. Die anschließenden Untersuchungen am REM (Abb. 6) liefern Informationen betreffend der

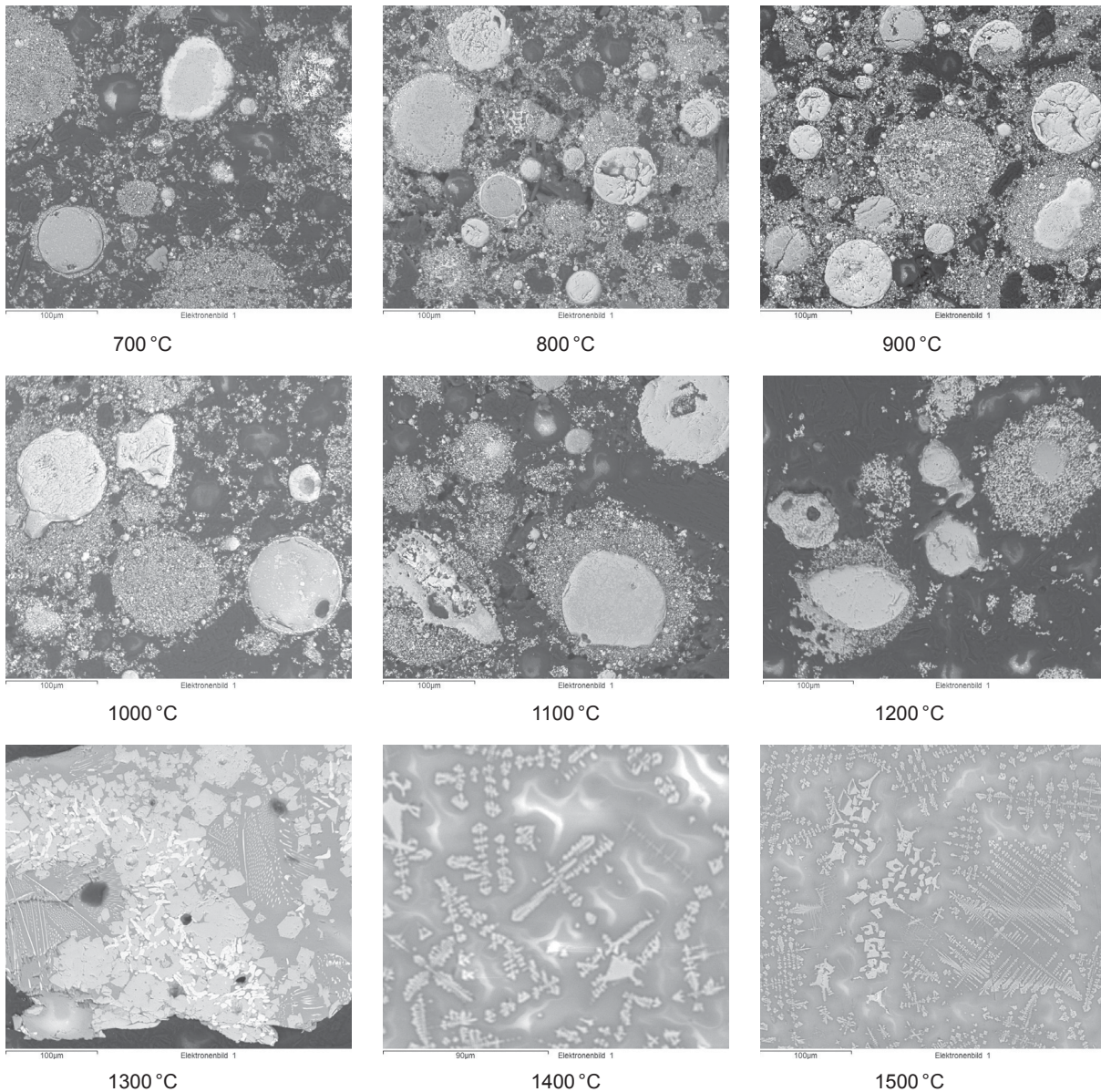


Abb. 6: Aufnahmen eines Staubes mittels REM nach Glühungen zwischen 700 und 1500 °C

Veränderung der Phasen mit der Temperatur und dienen der Ermittlung des Aufschmelzverhaltens der Stäube.

Bei der in Abb. 6 dargestellten Versuchsreihe sind im Temperaturbereich zwischen 700 und 1100 °C keine Veränderungen am erhitzten Stahlwerksstaub ersichtlich. Ab etwa 1100 bis 1200 °C kommt es zu einer Strukturvergrößerung der zinkhaltigen Phasensäume um die zentralen Partikel. Im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1300 °C bilden sich die ersten Schmelzphasen aus, was im Elektronenbild (1300 °C) gut erkennbar ist. Die hellen Bereiche stellen hier reine Zinkoxid-Phasen dar. Die hellgrauen Bereiche um diese Phase bilden Fe-Mn-Oxide, welche wiederum in eine Calcium-Silikat-Schlacke eingebettet sind. Im Temperaturbereich zwischen 1300 und 1400 °C verbinden sich die Eisenoxid- und Zinkoxidphasen und führen beim Erstarren zu grob geformten Dendriten aus Zinkferrit. Bis zur Maximaltemperatur von 1500 °C werden die Dendriten feiner. Teilweise sind aber noch einzelne nicht aufgeschmolzene Bereiche zu erkennen.

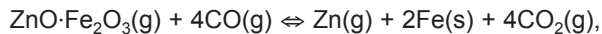
4. Verhalten ausgewählter Staubkomponenten während der Aufarbeitung

Wie bereits eingangs erwähnt, findet die Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben heute zu deutlich mehr als 90 % auf karbothermischem Wege statt⁷. Durch Zufuhr von Kohlenstoff erfolgt die Reduktion im zumeist festen Zustand bei 1100 bis 1300 °C. Für eine zufrieden stellende Prozessführung hinsichtlich Produktqualität, Metallausbringen und Deponierbarkeit der verbleibenden Rückstände nimmt das Verhalten von Zink-Eisen-Verbindungen sowie von Blei- und Halogenverbindungen einen entscheidenden Stellenwert ein.

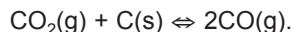
4.1 Verhalten von Zinkferrit

Ein Großteil des Zinks befindet sich in Stahlwerksstäuben in der Form von Zinkferrit. Diese Verbindung zeigt, verglichen mit Zinkoxid, nicht nur eine schwere Löslichkeit in hydrometallurgischen Prozessen, sondern

auch eine deutlich schwierigere Reduzierbarkeit in pyrometallurgischen Behandlungsschritten. Die zu Grunde liegende Reaktionsgleichung lautet



gefolgt von der Boudouard-Reaktion



Wird ein Zinkferritpartikel während des Reduktionsvorganges betrachtet, so erfolgt die Reduktion des Ferrites zu FeO bzw. gasförmigem Zink an der Kornoberfläche bei Prozesstemperaturen größer 1000 °C sehr rasch. Die weiterführende Reaktion von FeO zu Fe ist hingegen bereits deutlich langsamer. In beiden Fällen zeigt sich die chemische Reaktion als geschwindigkeitsbestimmender Faktor. Ist die Bildung einer oberflächlichen Produktschicht erfolgt, beginnt die Diffusion als bestimmender Schritt zu dominieren. Folgende Möglichkeiten des Produktschichtaufbaus konnten beobachtet werden und beeinflussen in außerordentlicher Weise die Diffusionsvorgänge⁸:

- poröses Eisen
- dichtes Eisen über porösen Wüstit
- dichtes Eisen über dichten Wüstit
- Wüstit von porös bis dicht
- Magnetitschichten

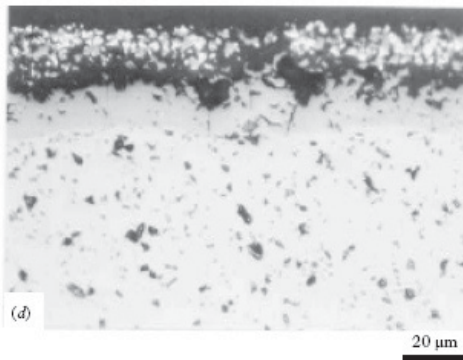


Abb. 7: Aufwachsen von Wüstitschichten auf Zinkferrit⁸

In Abb. 7 ist beispielsweise eine körnige Wüstitschicht auf einer gleichmäßigen, dichten Wüstitschicht und darunter unreduzierter Zinkferrit zu erkennen.

Als verfahrenstechnische Einflüsse sind die Prozesstemperatur, die Reduktionsgaszusammensetzung und die Verweilzeit zu sehen.

Der Zinkferrit besitzt die Eigenschaft, in seinem Gitter häufig Verunreinigungen wie MnO, MgO, CaO und Al₂O₃ aufzunehmen, die je nach Verbindung und Mengenanteil das Reduktionsverhalten, wie in Abb. 8 gezeigt, mit beeinflussen⁹.

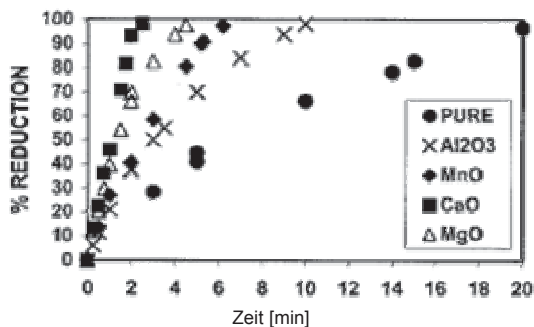
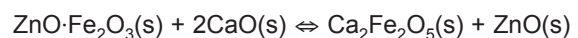


Abb. 8: Einfluss von im Zinkferrit gelösten Verunreinigungen (je 1 Gewichts-%) auf die Reduktionsgeschwindigkeit bei 1100 °C⁹

Die Begründung für dieses Verhalten ist in der positiven Einflussnahme der Verunreinigungsoxide auf die Morphologie der gebildeten Produktschicht zu finden. Durch das Vorhandensein von beispielsweise CaO und MgO wird die Diffusionsmöglichkeit so deutlich verbessert, dass daraus eine wesentlich höhere Reduktionsgeschwindigkeit resultiert⁹.

Ebenfalls ist die Löslichkeit von ZnO im gebildeten Wüstit zu berücksichtigen. So ist Wüstit, welcher aus der nicht vollständigen Reduktion von Zinkferrit entsteht, bei ausreichender Verweilzeit in der Lage, bis zu 15 % ZnO zu lösen. Dieses Zinkoxid ist der Reduktion nicht mehr zugänglich, was ein deutlich schlechteres Ausbringen zur Folge hat. Die Literatur beschreibt hierzu zum Teil, dass darauf beruhend ein hohes Zinkausbringen nur bei einer vollständigen Reduktion der Eisenoxide möglich ist^{10,11}.

Positiv auf die Zerstörung von Zinkferrit wirkt sich auch das Vorhandensein von ungebundenem CaO aus, welches ab etwa 1100 °C gemäß der nachfolgenden Gleichung reagiert:



Dieser Vorgang konnte in Versuchen bestätigt werden, die jedoch auch auf die Notwendigkeit eines hohen CaO-Überschusses hinwiesen, was eine wirtschaftliche Umsetzung möglicherweise in Frage stellt¹².

4.2 Verhalten von Blei- und Bleiverbindungen

Blei liegt in Stahlwerksstäuben vorrangig als PbCl₂ bzw. PbO vor. Aufgrund des Eintrags von Schwefel durch beispielsweise Reduktionsmittel, bildet sich im Zuge der Aufbereitungsverfahren auch ein gewisser Anteil an PbS. Wie in den Dampfdruckkurven der Abb. 9 dargestellt, besitzt PbCl₂ den niedrigsten Verdampfungspunkt, gefolgt von PbS und PbO. Durch das Verflüchtigen reichert sich das Blei im Produktoxid an, wo es sich als unproblematisch bzw. sogar als Wertmetall darstellt. Eine merkbare Verdampfung von metallischem Blei lässt sich, wie die Dampfdruckkurve zeigt, erst bei Temperaturen größer 1400 °C erzielen, welche jedoch beispielsweise im Wälzrohr nicht erreicht werden.

Das vorhandene PbCl₂ bzw. PbS zeigte in Versuchen eine deutlich höhere Verflüchtigungsgeschwindigkeit im Vergleich zu PbO und metallischem Blei¹¹. Dies wird durch Beobachtungen in Aufbereitungsaggregaten bestätigt, wo Blei, sobald es aus dem Oxid reduziert wurde und metallisch vorliegt, in der Schlacke verbleibt

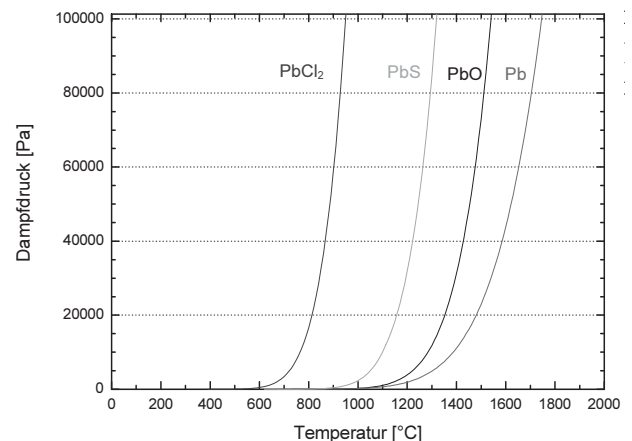


Abb. 9: Dampfdruckkurven unterschiedlicher Bleiverbindungen

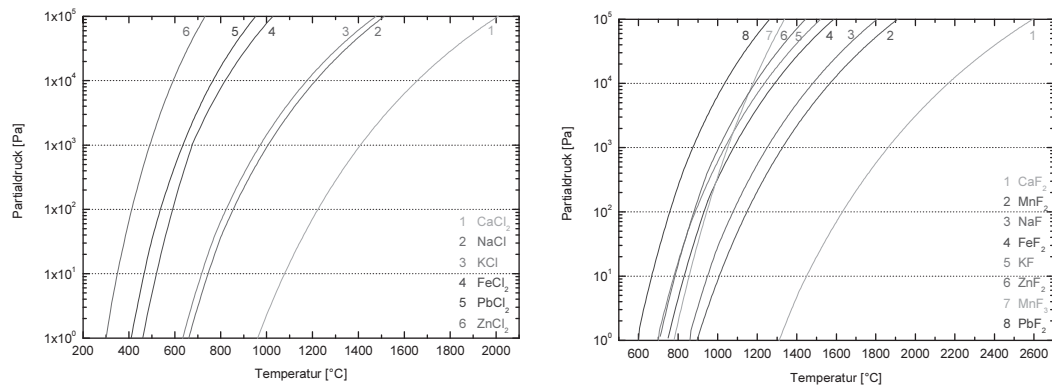


Abb. 10: Dampfdruckkurven für Chloride und Fluoride

und nicht mehr ausgebracht werden kann. Dadurch wiederum ergeben sich heute immer schwerwiegendere Probleme hinsichtlich der Deponiefähigkeit dieser Rückstände. Verstärkt durch den basischen Charakter der Schlacke lässt sich das vorliegende Blei leicht eluieren, sodass die Deponieauflagen in zunehmendem Maße nicht erfüllt werden und hohe Kosten die Folge sind.

Ohne grundlegende Änderungen in der Prozessführung gibt es hierzu keinerlei Lösungsoptionen, die nicht zugleich mit Problemen behaftet sind. So würde sich eine höhere Temperatur zu Prozessbeginn zwar positiv auf eine Bleiverflüchtigung auswirken, parallel jedoch Ansatzbildung und Agglomeration durch partielles Aufschmelzen bewirken. Ebenso würde das Hinzufügen von Chlor- bzw. Schwefelträgern gemäß den ΔG -T-Diagrammen die Bildung von leicht flüchtigem $PbCl_2$ bzw. PbS begünstigen. Zugleich bedeutet dies aber neben höheren Kosten, vor allem im Falle des Chlors, das Einbringen eines Elementes, das im Produkt Zinkoxid unerwünscht und ohnehin schon in zu hohem Maße enthalten ist.

4.3 Verhalten von Halogenverbindungen

Bei Einsatz des Zinkoxids aus der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung verursachen die im Elektrolyten gelösten Halogene Schwierigkeiten in der auf die Laugung folgenden Gewinnungselektrolyse. Die schädliche Wirkung von Chlor liegt in erster Linie in einer verstärkten Korrosion sowohl der Aluminium-Kathoden wie auch der Blei-Silber-Anoden begründet. Zusätzlich ergeben sich durch die Bildung von Chlorgas an der Anode Probleme im Hinblick auf die Arbeitssicherheit. Die maximal zulässige Chlorkonzentration im Elektrolyten wird in der Literatur sehr uneinheitlich mit 30 bis 200 mg/l angegeben, die häufigste Forderung ist allerdings ein Wert von kleiner 100 mg/l^{13-15} .

Fluor bewirkt vor allem ein starkes Anhaften des abgeschiedenen Zinks an der Aluminiumkathode, was zu Problemen beim Strippen führt.

Abbildung 10 zeigt die Dampfdruckkurven von Chloriden und Fluoriden. Die Verbindungen mit Pb, Zn und Eisen weisen die niedrigsten Verdampfungstemperaturen auf und werden im Zuge der Aufarbeitung vollständig in das Zinkoxid überführt.

Die Verbindungen mit Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe zeigen erst ab hohen Temperaturen einen relevanten Dampfdruck und verbleiben somit während der Aufarbeitung in einem Wälzrohr oder

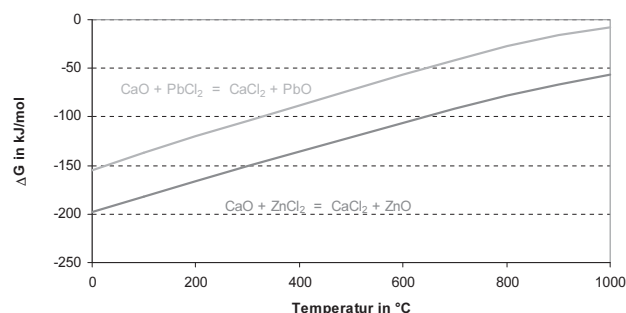


Abb. 11: Freie Reaktionsenthalpie für die Bildung von $CaCl_2$ als Funktion der Temperatur

Drehherdofen in der Schlacke. Im Speziellen gilt dies für CaF_2 und $CaCl_2$.

Mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen und mehrerer Versuchsreihen konnte an der Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben nachgewiesen werden, dass vor allem auch die Temperaturführung bei der Aufarbeitung einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Chloride hat. So führt ein langsamer Aufheizvorgang im Temperaturbereich von 400 bis 800 °C zur Bildung von $CaCl_2$ aus CaO und gasförmigem $PbCl_2$ bzw. $ZnCl_2$. Aus leicht flüchtigen Chloriden lässt sich auf diese Weise eine schwer flüchtige Verbindung erzeugen. In Abb. 11 sind die zugehörigen ΔG -Kurven für die genannten Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Erfolgt kein langsames Aufheizen, sondern eine direkte Chargierung über 1000 °C, wird der geschilderte Vorgang unterbunden, wie in mehreren Untersuchungen nachzuweisen war. Je nachdem ob eine schnelle Verflüchtigung oder eine Stabilisierung der Chloride erwünscht ist, kann dieser Umstand in der Prozessentwicklung entsprechend genutzt werden.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen von Stahlwerksstäuben im Rasterelektronenmikroskop sowie mit Hilfe der Mikrosonde zeigen den überaus komplexen Aufbau dieser Reststoffe. Sowohl das Schmelz- als auch das Reduktionsverhalten sind somit nur mit unzureichender Genauigkeit vorhersagbar bzw. kaum mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen darzustellen.

Die Reaktionen einzelner Verbindungen während der Aufarbeitungsprozesse werden durch eine Vielzahl von Parametern wie Diffusionsvermögen, Oberflächenbeschaffenheit, Flüchtigkeit und Morphologie einzelner Kornfraktionen bestimmt.

Im Bestreben, aus den Stahlwerksstäuben eine zunehmende Anzahl an Wertmetallen rückzugewinnen, wird in Zukunft der detaillierten Studie des aufzuarbeitenden Materials eine immer größere Bedeutung zukommen.

6. Literaturverzeichnis

- ¹ Schmitt, R.J., C. Lembit Kusik, R. O'Neil, P.M. Cowx and C.T. Schade: Minimizing electric arc furnace dust generation. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, (1997), 567–581. – ² Huber, J.C., F. Patisson, P. Rocabois, J.-P. Birat and D. Ablitzer: Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. Proc.: REWAS '99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, (1999), 1483–1492. – ³ Guezennec, J., et al.: Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. Powder Technology, (2005), 2–11. – ⁴ Machado, J.G.M.S., et al.: Chemical, physical, structural and morphological characterization of the electric arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials, (2006), 953–960. – ⁵ Sofilic, T., et al.: Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. Journal of Hazardous Materials, (2004), 59–70. – ⁶ Machado, J.G.M.S., et al.: Characterization Study of Electric Arc Furnace Dust Phases. Materials Research, (2006), Vol. 9, No. 1, 41–45. – ⁷ Rütten, J.: Application of the waelz technology on resource recycling of steel mill dust. Seminar Stahl-Zink der GDMB, Leoben (2006). – ⁸ Tong, L. F.: Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite-Part 1: Pure ZnFe₂O₄. Trans. Instn Min. Metall., 110, January–April (2001). – ⁹ Tong, L. F.: Reduction mechanisms and behaviour of zinc ferrite, Part 2: ZnFe₂O₄ solid solutions. Trans. Instn Min. Metall., 110, September–December (2001). – ¹⁰ Antrekowitsch, J.: Hydrometallurgische Aufarbeitung von zinkhaltigen Stäuben aus der Stahlindustrie. Diplomarbeit, Leoben, (2000). – ¹¹ Kozlov, P.A.: The Waelz Process. Ore and metals publishing house, (2003). – ¹² Ye, G., and E. Burstrom: Phase relations in the system of ZnO-Fe₂O₃-CaO and its importance for elimination of zinc ferrite in EAF dust. REWAS'04 – Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, (2005), 2103–2111. – ¹³ Badger, S.R., and W.A. Kneller: The characterization and formation of electric arc furnace (EAF) dusts. Proc.: 55th Electric Furnace Conference, Chicago, (1997), 95–97. – ¹⁴ Ye, G., J. White and L.-Y. Wei: Association of halogens in electric arc furnace dust and zinc oxide fume before and after leaching. Proc.: REWAS 99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, San Sebastian, (1999), 1503–1510. – ¹⁵ Zunkel, A.D.: EAF dust as an electrolytic zinc resource. Proc.: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, (1995), 579–587.