



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



# DIPLOMARBEIT

Thema:

## **Verringerung der Zuschlagstoffe im Wälzprozess unter Vermeidung von Ansatzbildung**

Ersteller:

Matthias Zechner

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dieter Offenthaler

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

Leoben, September 2009

## Verringerung der Zuschlagstoffe im Wälzprozess unter Vermeidung von Ansatzbildung

Zink wird heutzutage hauptsächlich als Korrosionsschutz für Stahlerzeugnisse verwendet. Beim Wiedereinschmelzen im Stahlwerk sammelt sich das Zink im Flugstaub. Obwohl der Staub Zinkgehalte bis 40 % und Eisengehalte von 20 - 65 % aufweist, wird dieser nach wie vor zum Großteil deponiert. Aufgrund der stetig verschärften Umweltgesetzgebung ist dies jedoch immer häufiger mit steigenden Deponiekosten verbunden. Eine Aufarbeitung der Stäube gewinnt aus diesem Grund zunehmend an Bedeutung.

Trotz intensiver Forschungstätigkeit auf dem Gebiet neuer Technologien zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben, scheiterten in jüngster Zeit viele Prozessentwicklungen. Lediglich das Wälzrohrverfahren, eine alte und robuste Technologie, die ihre Zuverlässigkeit in vielen Anlagen, die weltweit installiert sind, bereits bewiesen hat, konnte sich bisher behaupten. Durch stetige Prozessmodifikationen (Pelletierung, Wälzoxidlaugung, SDHL-Verfahren) stellt das Wälzverfahren nach wie vor die bestverfügbare Technologie zur Aufarbeitung der zinkhaltigen Stäube dar. In diesem Prozess wird das Zinkoxid im Staub karbothermisch reduziert. Dabei ist die schmelzflüssige Phase unbedingt zu vermeiden, da dies unter anderem zu einer verstärkten Ansatzbildung im Drehrohr führt, welche die Prozessleistung stark verringert. Um ein Aufschmelzen der Beschickung zu vermeiden, werden meist große Mengen an CaO- oder SiO<sub>2</sub>-haltigen Schlackenbildnern zugeschlagen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen neue, potenzielle Einsatzmischungen für den Wälzprozess hinsichtlich ihres Schmelzverhaltens untersucht werden. Diese sind durch einen besonders geringen Anteil an Zuschlagstoffen, bei einer Basizität von 0,5 - 0,9 gekennzeichnet. Dennoch sollte sich deren Neigung zur Ansatzbildung in Grenzen halten. Gelingt es in diesem Bereich geeignete Mischungen zu finden, würde sich die Schlackenmenge beträchtlich reduzieren, was eine ganze Reihe von Vorteilen für den Wälzprozess mit sich bringen würde.

Leoben, im Dezember 2008

## **Verringerung der Menge an Zuschlagstoffe im Wälzprozess unter Vermeidung von Ansatzbildung**

Beim Wiedereinschmelzen von verzinktem Stahlschrott fallen Stäube mit bis zu 40 % Zink bei Eisengehalten von 20 bis 65 % an. Ein Großteil dieser Stäube wird deponiert, eine Aufarbeitung zur Rückgewinnung dieser Wertmetalle ist jedoch aus ökonomischen wie auch ökologischen Gründen anzustreben. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Stäube konnten sich bisherige Neuentwicklungen für deren Aufarbeitung kaum durchsetzen. Der schon lange bekannte Wälzprozess stellt weiterhin das dominierende Verfahren dar. Durch zahlreiche Verbesserungen (Pelletierung, Wälzoxidwaschung, SDHL-Prozess) gilt dieser nach wie vor als bestverfügbare Technologie im Bereich der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben. Diese Arbeit untersucht die Möglichkeit, weitere Leistungssteigerungen bzw. Energieeinsparungen durch eine Verringerung der Menge an Zuschlagstoffen in der Beschickung zu erzielen. Fünf unterschiedliche Versuchsserien im Basizitätsbereich von 0,5 - 0,9 wurden dazu primär hinsichtlich ihres Erweichungsverhaltens bei Prozesstemperaturen untersucht. Neben einigen überraschenden Erkenntnissen konnte auch gezeigt werden, dass der eingeschlagene Weg gangbar ist, da die Proben mit der jeweils geringsten Menge an Zuschlagstoffen durchwegs gute Ergebnisse erzielten.

## **Reducing the amount of additives in the Waelz process by avoiding of accretion formation**

When remelting zinc coated steel scrap dust is collected that contains up to 40 % of zinc and 20 to 65 % of iron. Up to now the most part of this dust has been landfilled but due to economic and ecologic considerations proper treatment for further recycling of this material is desirable. Due to the complex composition of the dusts past process developments in this matter have proven to be of great difficulty. The well known Waelz process is still the dominant technology in dust recycling. Numerous improvements of this technique (pellet forming, crude Waelz oxide washing, SDHL process) have ensured its status as the best available technology (BAT). The present work investigates the possibility of further improvement in output capacity and energy consumption through a reduction of additives in the charging mixture. Five specimen series in a range of basicity between 0.5 and 0.9 were conducted primarily regarding their softening behaviour at process temperature. Beside some surprising findings it could be shown that the chosen path is practicable since the samples with the lowest additive content yielded good results.

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

Matthias Zechner

Leoben, September 2009

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Studienjahr 2008/2009 an der Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben angefertigt.

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

Zugleich möchte ich meinem Betreuer und guten Freund Herrn Dipl.-Ing. Dieter Offenthaler für seine wertvollen Anregungen, die ständige Diskussionsbereitschaft und die Betreuung der Arbeit danken.

Weiters möchte ich der Firma ValoRes GmbH, insbesondere Herrn Dr. Jürgen Rütten, für die stetige Unterstützung danken.

Herrn Ing. Andreas Sprung, Herrn Thomas Link und Herrn Erich Troger danke ich für die Hilfestellung beim Bau der Versuchsanlage.

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

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

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Herkunft und Anfall zinkhaltiger Stäube</b> .....	<b>5</b>
2.1	Entstaubungstechnik und Abgassystem.....	6
2.1.1	Entstaubung des Elektrolichtbogenofens .....	6
2.1.2	Entstaubung des Sauerstoffkonverters.....	8
2.2	Staubanfall und Entstehung .....	11
2.3	Staubzusammensetzung .....	12
2.4	Mineralogischer Aufbau der Stahlwerksstäube .....	13
2.5	Fluor und Chlor im Stahlwerksstaub.....	15
<b>3</b>	<b>Wälzprozess</b> .....	<b>16</b>
3.1	Aufbau und Funktionsweise einer Wälzrohranlage .....	18
3.1.1	Rohstoffaufbereitung .....	18
3.1.2	Aufbau und Funktion von Drehrohr, Abgas- und Schlackenbehandlung .....	20
3.1.2.1	Arbeitsweise und Reaktionen im Wälzrohr .....	22
3.1.2.2	Schlackenbehandlung und Abgasreinigung.....	26
3.1.3	Laugung des Wälzoxides.....	28
3.2	Entwicklungen im Wälzprozess – das SDHL Verfahren.....	29
3.3	Verwendung der Produkte .....	31
3.4	Ansatzproblematik im Wälzrohr.....	32
<b>4</b>	<b>Praktische Untersuchungen</b> .....	<b>38</b>
4.1	Versuchsaufbau.....	39
4.2	Materialcharakterisierung .....	40
4.3	Versuchsdurchführung .....	43
4.3.1	Materialvorbereitung .....	43
4.3.2	Durchführung der Versuche.....	44
<b>5</b>	<b>Versuchsauswertung</b> .....	<b>49</b>
5.1	Auswertung der Versuchsserie 1a.....	49
5.1.1	Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1a .....	50
5.1.2	Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1a .....	53
5.1.3	Versuchsserie 1a im CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO-System .....	60
5.1.4	REM- Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1a .....	62
5.2	Auswertung der Versuchsserie 1b.....	63
5.2.1	Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1b .....	63
5.2.2	Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1b .....	65
5.2.3	Versuchsserie 1b im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System .....	68
5.2.4	REM Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1b .....	69
5.3	Auswertung der Versuchsserie 1c.....	70
5.3.1	Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1c.....	70
5.3.2	Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1c .....	72
5.3.3	Versuchsserie 1c im SiO <sub>2</sub> -FeO-CaO-System .....	75
5.3.4	REM-Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1c .....	76
5.4	Auswertung der Versuchsserie 1d.....	77
5.4.1	Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1d .....	77

5.4.2	Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1d .....	79
5.4.3	Versuchsserie 1d im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System .....	82
5.4.4	REM-Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1d .....	83
<b>6</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>84</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>86</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>88</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>92</b>
9.1	Versuchsserie 1a .....	92
9.2	Versuchsserie 1b .....	95
9.3	Versuchsserie 1c .....	98
9.4	Versuchsserie 1d .....	101
<b>10</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>104</b>
<b>11</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>106</b>

# 1 Einleitung

Die Schonung der natürlichen Ressourcen und eine möglichst geringe Beanspruchung des heutzutage ohnehin knappen Deponieraumes erfordern Werkstoffe mit einer guten Rezyklierbarkeit. Dies gilt ebenso für alle denkbaren Rückstände und Nebenprodukte, die auf dem Lebensweg der Werkstoffe anfallen, von der Verarbeitung des Werkstoffes bis hin zur Phase nach der Nutzung. Die Erfassung und Aufarbeitung von Reststoffen und Rückständen bzw. sogenannten sekundären Rohstoffen soll dabei möglichst vollständig, unkompliziert, wirtschaftlich und natürlich umweltfreundlich sein. Zink erfüllt diese Ansprüche in ganz besonderer Weise. Durch geeignete Verfahren lässt es sich beliebig oft und praktisch ohne Qualitätsverlust recyceln. Dies gilt aber nicht nur für das Zink in seiner Anwendung in metallischen Werkstoffen, sondern auch für viele Zinkverbindungen.

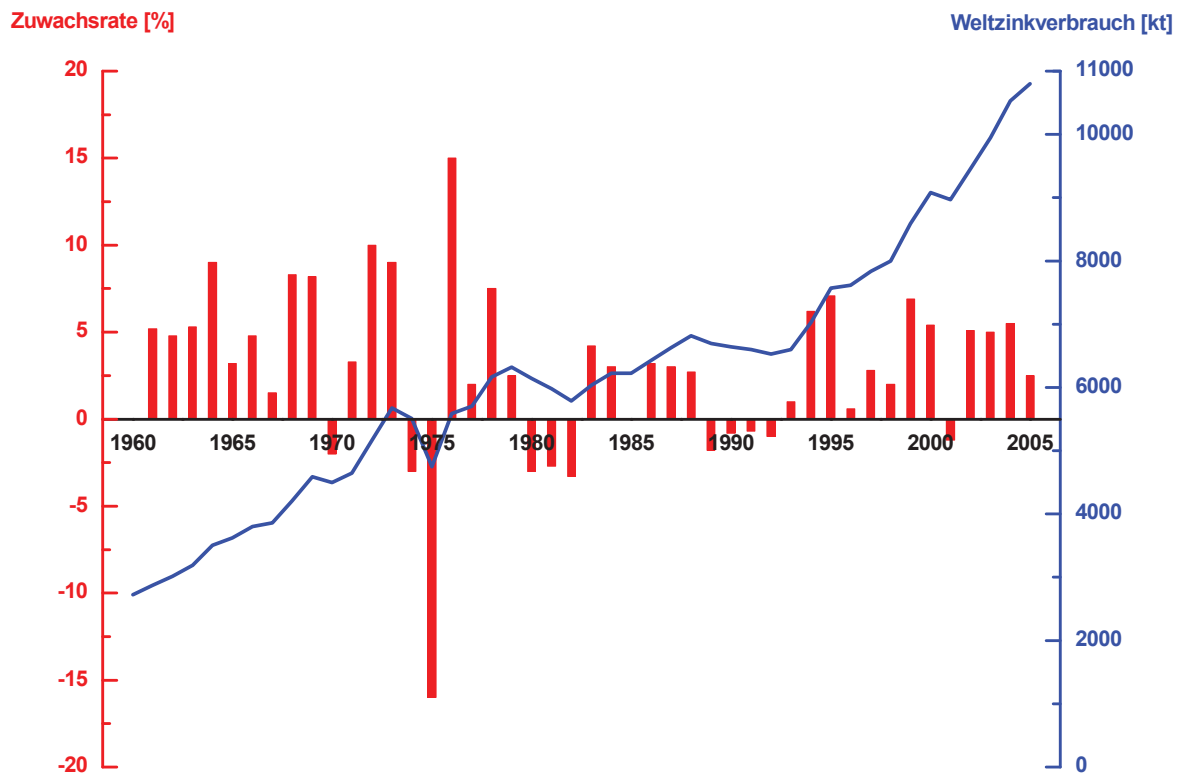


Abbildung 1: Entwicklung des Weltzinkverbrauches seit 1960 [1]

Abbildung 1 zeigt das Wachstum des Weltzinkverbrauches seit 1960. Die durchschnittliche Wachstumsrate der letzten 20 Jahre beträgt 2,6 Prozent. Das Wachstum der letzten Jahrzehnte ist stark von der Stahlkonjunktur abhängig, da Zink im hohen Maße in galvanisierten Stahlprodukten Verwendung findet. Mittlerweile bezieht die Stahlindustrie nahezu 50 Prozent der jährlichen Zinkerzeugung.



Das Recycling von Zink begann bereits um 1890, zeitgleich mit der industriellen Produktion von Zink. Den Ausschlag gab der für die damalige Zeit relativ hohe Preis von etwa 180 Euro pro Tonne (Zinkpreis im Jahr 2008 etwa 1500 Euro pro Tonne). Bis in die Mitte der 60er Jahre leiteten hauptsächlich wirtschaftliche Motive die Wiedergewinnung von Zink. Seither bestimmt mehr und mehr der Umweltschutz und diesbezüglich eine sich stetig verschärfende Gesetzgebung das Bestreben, zinkhaltige Stoffe zu recyceln. Mittlerweile sind in vielen Industriestaaten eine ganze Reihe von Stoffen gar nicht mehr oder aber nur zu hohen Kosten deponierbar, so dass eine Aufarbeitung auch wirtschaftlicher ist.

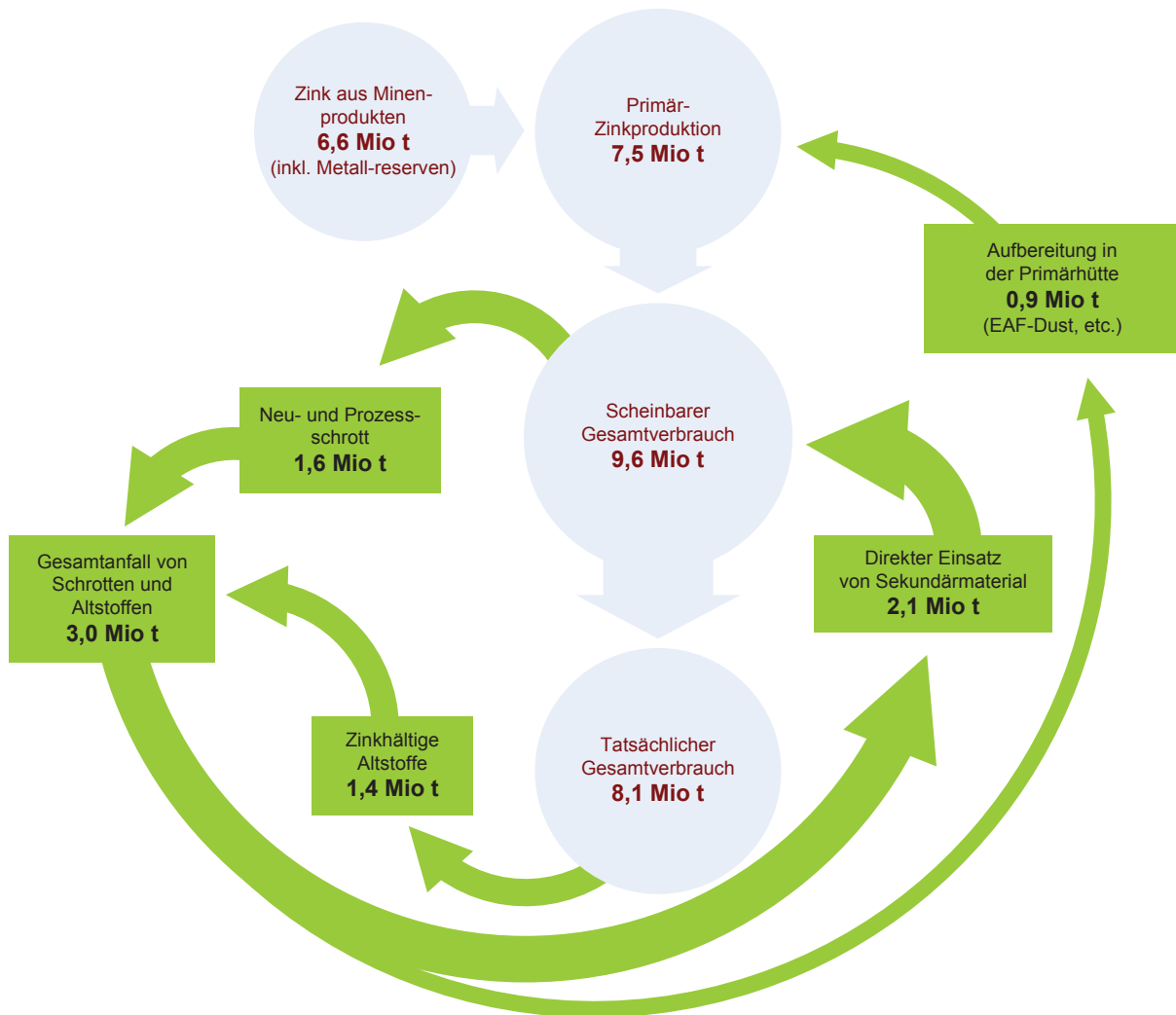


Abbildung 2: Zinkkreislauf [2]

Die Weltzinkerzeugung erfolgt zu rund 75 Prozent aus primärer und zu 25 Prozent aus sekundärer Produktion. Zink aus primärer Produktion bedeutet eine Gewinnung aus einer chemischen oder elektrochemischen Reduktion eines Konzentrates. In der sekundären Zinkherstellung hingegen wird metallisch vorliegendes, vorwiegend aus Schrotten stammendes Zink lediglich umgeschmolzen und je nach Bedarf schmelzbehandelt. Spricht

man vom sogenannten Recyclingzink, so ist all jenes Zink gemeint, welches nicht aus Minenprodukten gewonnen wird. Je nach Beschaffenheit des Recyclingmaterials erfolgt die Rückgewinnung des darin enthaltenen Zinks entweder über eine primäre oder eine sekundäre Produktionsstufe. Demnach sind die Begriffe Recyclingzink und Zink aus sekundärer Produktion streng voneinander zu unterscheiden. Der in Abbildung 2 dargestellte Zinkkreislauf unterscheidet außerdem zwischen dem scheinbaren und dem tatsächlichen Zinkverbrauch.

Der „scheinbare“ Gesamtverbrauch setzt sich zusammen aus der Primärproduktion von 7,5 Millionen Tonnen und dem sekundär erzeugten Zink in der Höhe von 2,1 Millionen Tonnen. Hiervon stellen Stoffe (Neu- und Prozessschrotte), die direkt wieder beim Erzeuger eingesetzt werden, einen Anteil von 1,6 Millionen Tonnen dar. Damit ergibt sich eine tatsächliche verbrauchte Zinkmenge von 8,1 Millionen Tonnen für das Jahr 2005.

Das Zinkaufkommen aus Schrotten und anderen zinkhaltigen Rückständen ergibt eine Recyclingmenge von insgesamt 3 Millionen Tonnen. Die aus diesen Angaben errechnete klassische Recyclingrate ergibt einen Wert von nur 30 Prozent. Die Recyclingrate ist dabei der Prozentanteil der recycelten zinkhaltigen Stoffe an der Gesamtproduktion. Da jedoch der überwiegende Anteil des Zinkverbrauches in langlebige Anwendungen mit einer Rücklaufzeit von bis zu 100 Jahren geht und für das heutige Recycling noch gar nicht zur Verfügung steht, erweist sich diese Kennziffer als ungeeignet für die Beurteilung der ökologischen Leistungsfähigkeit des Zinks.

Bei der Betrachtung jener Menge an zinkhaltigen Stoffen, die für eine Rezyklierung zur Verfügung stehen, abzüglich unvermeidbarer Verluste (etwa atmosphärische Korrosion, Verluste in der Pharmaindustrie, sowie der Glas und Keramikherstellung und Verluste in der Wiederaufbereitung), ist festzustellen, dass etwa 80 Prozent der möglichen Menge wieder Verwertung findet. Die noch verbleibenden 20 Prozent sind hauptsächlich in dem noch nicht aufbereiteten Anteil von zinkhaltigen Stäuben der Stahlindustrie zu finden.

Dabei gibt es global betrachtet erhebliche Unterschiede. So fielen im Jahr 2006 europaweit etwa 1,3 Millionen Tonnen Stahlwerksstaub an, wovon beachtliche 93 Prozent aufgearbeitet wurden. Weltweit hingegen beträgt die Aufarbeitungsrate aus Sauerstoffkonverter- und Elektrolichtbogenofenstaub lediglich 35 Prozent. Das liegt vor allem daran, dass die Kosten und Auflagen zur Deponierung von Stahlwerksstaub in Europa ungleich höher als in vielen anderen Teilen der Welt sind. Aus diesem Grund ist eine Aufarbeitung hierzulande die wirtschaftlich meist sinnvollste Lösung. Es ist allerdings davon auszugehen, dass die Aufarbeitungsrate mittelfristig auch weltweit deutlich zunimmt. Neben den positiven ökologischen Aspekten würde sich damit eine zusätzliche Zinkquelle von 700.000 Tonnen jährlich, mit stark wachsender Tendenz, erschließen. Damit wird deutlich wie wichtig die

Entwicklung neuer und Weiterentwicklung bestehender Zinkstaubaufarbeitsverfahren ist, um eine wirtschaftliche und umweltfreundliche Nutzung dieser Ressource zu ermöglichen.

Neben einigen gescheiterten und weiteren erst in der Entwicklung befindlichen Methoden, setzte sich im Bereich der Aufarbeitung von Stahlwerksstaub bisher nur das schon lange bekannte Wälzverfahren durch. Obwohl dieser Prozess momentan als „best available technology“ (BAT) gilt, erfordern steigende Kosten, vor allem im Energiesektor und der Wälzschlackendeponierung, sowie kontinuierlich wachsende Anforderungen an das produzierte Produkt, eine ständige Optimierung des Verfahrens um es auch in Zukunft wirtschaftlich betreiben zu können.

Zum Teil verursachen beträchtliche Mengen an prozesstechnisch nötigen Zuschlagstoffen, wie Sand und Kalk, einen hohen Energiebedarf, große Schlackenmengen und begrenzen die Produktionsleistung der Wälzanlage. Eine Verminderung der Anteile an Zuschlagstoffen könnte die Effizienz des Verfahrens deutlich steigern. Diesbezügliche Versuche führten aber bisher häufig zu Prozessstörungen durch aufschmelzende und am Drehrohr anbackende Fraktionen der Beschickung. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand von Aufschmelzversuchen im Labormaßstab, Einsatzmischungen mit einem möglichst geringen Anteil an Zuschlagstoffen im Basizitätsbereich von 0,5 - 0,9 zu bewerten [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8].

## 2 Herkunft und Anfall zinkhaltiger Stäube

Wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, verarbeitet die Stahlindustrie mittlerweile beinahe 50 % der jährlichen Weltzinkproduktion. Alle mit dem Stahlschrott eingebrachten Zinkinhalte, sei es in Form von Verzinkungsschichten, Zinkfarben oder anhaftenden Zinklegierungsteilen gelangen bei den Stahlgewinnungsverfahren zu über 95 % in den Flugstaub, der durch Filtersysteme gesammelt wird. Der Staub kann dann im Wälzrohr aufgearbeitet werden. Wie folgende Gliederung zeigt, verarbeitet der Wälzprozess aber auch andere zinkhaltige Reststoffe. Demnach kann folgende Einteilung getroffen werden:

- **Stäube aus der Stahlindustrie:**
  - Konverterstäube aus Sauerstoffblaskonvertern
  - Elektrolichtbogenofenstäube
  
- **Sonstige zinkhaltige Reststoffe:**
  - Fällschlämme, Schlacken, Krätzen und Stäube aus der Verzinkungsindustrie
  - Rückstände aus der hydrometallurgischen Zinkproduktion (Neutrallaugungsrückstände)
  - Reststoffe aus anderen Industriezweigen (Wasseraufbereitung, kontaminierter Koks, Schlacken, etc.)
  - Zinkhaltige Reststoffe aus nicht industriellen Bereichen (zinkhaltige Batterien, Schießplatzsande, etc.) [4], [9]

Da die Stäube der Stahlindustrie für den Wälzprozess quantitativ mit rund 90 % die mit Abstand bedeutendste Rohstoffgruppe sind, erfolgt im Weiteren eine nähere Beschreibung zu deren Herkunft, Anfall und Zusammensetzung.

### Zinkhaltige Stäube in der Stahlindustrie

Im Jahr 2006 wurden 1,25 Milliarden Tonnen Rohstahl erzeugt, wovon 68 Prozent auf das Sauerstoffblasverfahren und 32 Prozent auf die Elektrostahlerzeugung fallen. Diese beiden Prozesse dominieren die Weltstahlerzeugung [5]. Global werden mittlerweile bereits rund 45 % aller im Elektrolichtbogenofen anfallenden Filterstäube einer Aufbereitung zugeführt. Die Verarbeitung der Stäube von Sauerstoffblaskonvertern erreicht hingegen momentan eine Aufarbeitungsquote von lediglich 10 Prozent, da es vielerorts aufgrund des niedrigen Zinkgehaltes noch wirtschaftlicher scheint, diesen zu deponieren. Aus diesem Grund soll

neben der Betrachtung der Entstaubung von Elektrostahlwerken auch jene von Blasstahlwerken beschrieben werden, da in diesen die größte noch ungenützte Menge an Stahlwerksstaub anfällt.

Die beiden Verfahren unterscheiden sich deutlich in ihrer Arbeitsweise, was sich unter anderem auch in deren Staubanfall und dessen Zusammensetzung widerspiegelt. Im selben Bereich liegt jedoch die hohe Prozessendtemperatur von über 1500 °C. Unter atmosphärischen Druckbedingungen erreicht Zink dabei stets seine Verdampfungstemperatur von 906 °C und entweicht aus diesem Grund zu 98 Prozent gasförmig über das Abgassystem [1], [3], [6].

## **2.1 Entstaubungstechnik und Abgassystem**

Beim Konverterprozess als auch in der Elektrostahlerzeugung müssen die prozessbedingten Abgase aus ökonomischen und ökologischen Bedingungen möglichst vollständig erfasst und gereinigt werden. Heutzutage geschieht dies durchwegs über ein ausreichend dimensioniertes, zweistufiges Absaug- und Filtersystem.

Da sich die Abgase von Elektrolichtbogenöfen und Sauerstoffkonvertern vor allem in ihrer Zusammensetzung (CO, Zn, Fe, Pb, Dioxine und Furane) deutlich voneinander unterscheiden, ist auch der technische Aufbau des jeweiligen Abgassystems verschieden.

### **2.1.1 Entstaubung des Elektrolichtbogenofens**

Moderne Absaugsysteme bestehen aus einer Primär- und einer Sekundärabsaugung. Die Primärabsaugung erfolgt direkt durch eine Öffnung im Deckel des Elektrolichtbogenofens. Damit können bereits 80 bis 90 Prozent der anfallenden Emissionen aufgefangen werden. Je nach erzeugter Stahlqualität liegt die nötige Ansaugmenge zwischen 800 und 1500 Nm<sup>3</sup>/h·t Rohstahl, da eventuelle Restmengen an Kohlenmonoxid durch zusätzliches Ansaugen von Frischluft nachverbrennen sollen. Die Luftzufuhr erfolgt dabei durch einen Spalt zwischen Ofengefäß und Ofendeckel. Während gewisser Prozessphasen, wie zum Beispiel des Chargierens oder Abstechens des Ofens, können die Abgase jedoch nicht über die Primärabsaugung erfasst werden. Aus diesem Grund verfügen die meisten Hüttenwerke mittlerweile über eine leistungsstarke Hallen- beziehungsweise Sekundärabsaugung. Diese ist meist über dem Ofen, in der Nähe des Hallendaches angebracht, um die Manipulationsarbeiten am Ofen nicht zu behindern. Durch den größeren, freien Abstand zum Ofengefäß erhöht sich zwangsläufig die Menge an angesaugter Fremdluft. Um Stäube und Abgase dennoch in einem möglichst hohen Grad zu erfassen, ist eine großzügige Dimensionierung nötig. Eine Anlage für einen größeren Elektrolichtbogenofen benötigt

bereits eine Absaugleistung von 700.000 bis 1 Million Nm<sup>3</sup>/h. Abbildung 3 zeigt das Zusammenspiel von Primär- und Sekundärabsaugung in verschiedenen Betriebsphasen.

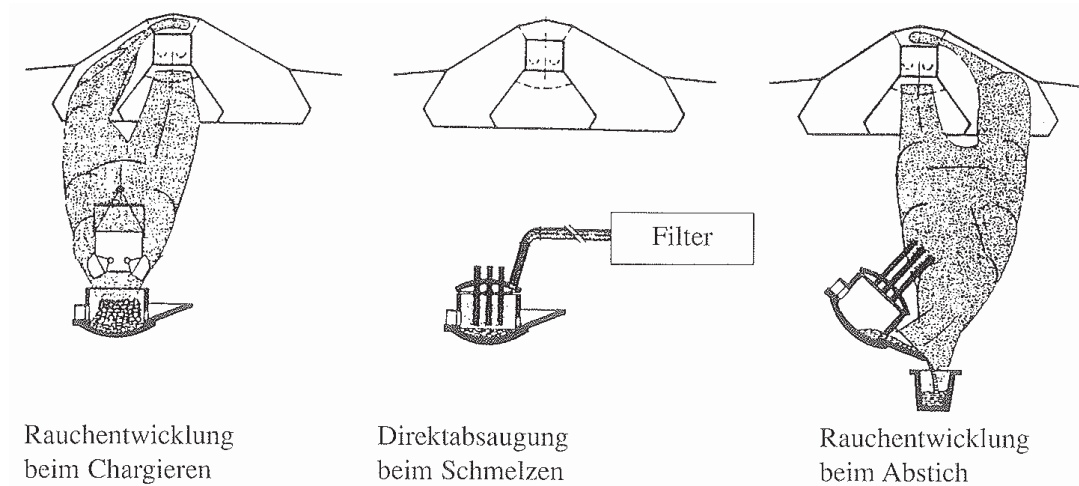


Abbildung 3: Arbeitsweise einer dreigeteilten Dachhaube über einem Elektrolichtbogenofen [7]

Je nach Produktionsphase haben die Abgase aus der Primärabsaugung eine Temperatur von 200 - 800 °C und müssen vor dem Filtern, durch Beimengen von Fremdluft oder Luft aus der Sekundärabsaugung, auf unter 140 °C abgekühlt werden. Grund dafür ist der aus umweltgesetzlichen Forderungen resultierende, immer häufigere Einsatz von Tuch- und Gewebefilteranlagen, deren maximale Arbeitstemperatur typischerweise bei 120 bis 140 °C liegt.

Eine Prinzipdarstellung einer modernen Abgas erfassungsanlage mit einer Direktabsaugung durch ein Deckelloch im Ofen, einer sekundären Dachhaubenabsaugung und einer nachgeschalteten Tuchfilteranlage stellt Abbildung 4 dar. In dem abgebildeten Tuchfilter wird in den Kammern 1 bis 3 der mit Staub beladene Rohgasstrom gereinigt, während in Kammer 4 die Abreinigung der Filterschläuche durch eine Gasrückspülung erfolgt.

In den letzten 20 Jahren hat sich, insbesondere bei einem höheren Rohgasstaubgehalt, mehr und mehr wieder das System eines Saugfilters durchgesetzt. Aber auch Filter mit Druckluftabreinigung kommen nach wie vor häufig zur Anwendung. Dabei werden die spezifisch höher belasteten Nadelfilzschläuche von außen mit einem zyklisch durchgeführten Druckluftstoß vom Staub gereinigt. Im Allgemeinen sind die Gesamtbetriebskosten eines Druckfilters etwa gleich hoch wie jene einer Saugfilteranlage [6], [7], [10].

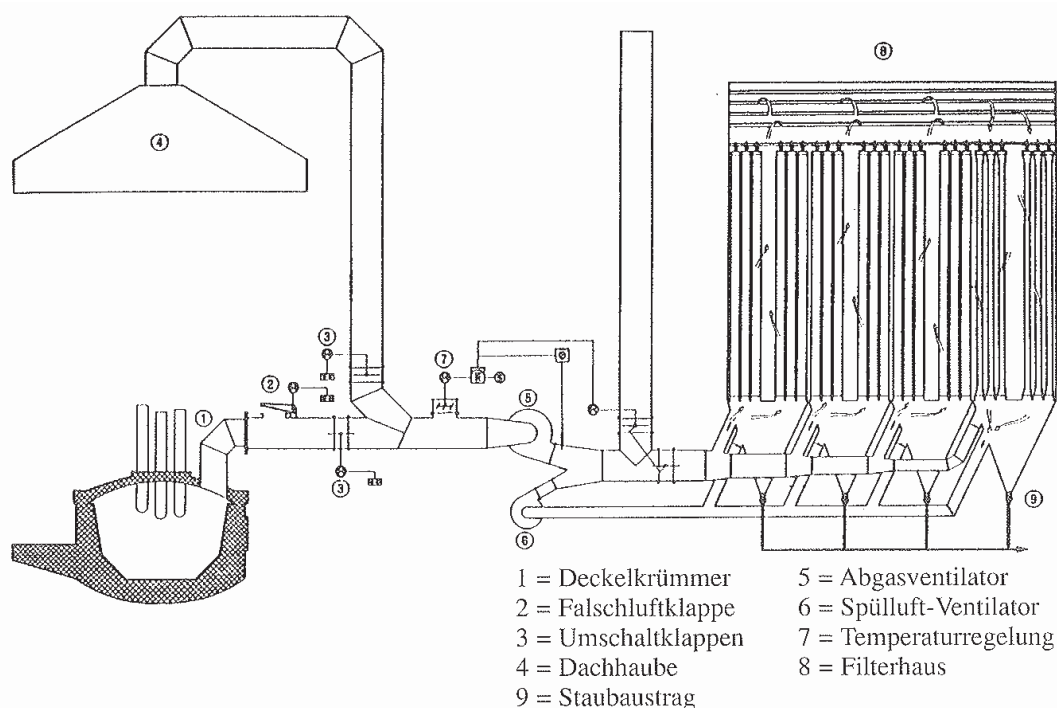


Abbildung 4: Verfahrensschema einer Elektrolichtbogenofenabsaugung mit Tuchfilteranlage [7]

## 2.1.2 Entstaubung des Sauerstoffkonverters

Das Konvertergas unterscheidet sich vom Abgas aus dem Elektrolichtbogenofen im Wesentlichen durch einen höheren CO-Gehalt und eine niedrigere Zinkkonzentration im Staub.

Aufgrund des hohen CO-Gehaltes hat das Primärgas einen Heizwert von bis zu  $11 \text{ MJ/Nm}^3$  und wird daher in den meisten Stahlwerken für andere Energieverbraucher im Hüttenwerk nutzbar gemacht (zum Beispiel durch das Lurgi-Thyssen (LT) -Stahlgasverfahren). Nur noch in Ausnahmefällen erfolgt ein Abfackeln des Gases. Die Nutzung des Konvertergases hat auch den Vorteil, dass sich die Abgasvolumina von  $2.000 - 3.000 \text{ Nm}^3/\text{t}$  Flüssigstahl, auf  $50 - 100 \text{ Nm}^3/\text{t}$  Flüssigstahl verringern, da keine zusätzliche Luft zur CO-Nachverbrennung zugeführt werden muss. Dies bewirkt beträchtliche Unterschiede in der Dimensionierung der Primärabsaugung sowie der nachgeschalteten Staubabscheidung.

Wie auch im Elektrostahlwerk führt die Primärabsaugung des Konverters bereits 80 bis 90 % des gesamten Prozessstaubes ab. Nach einer Grobstaubentfernung durch einen Umlenkabscheider erfolgt die weitere Abgasreinigung meistens durch venturiartige Wäscher, welche den Staubgehalt des Gases auf 15 bis  $50 \text{ mg/Nm}^3$  senken. Der dabei anfallende Konverterschlämme ist hoch eisenhaltig und kann, sofern er frei von Zink ist, auf das Sinterband aufgebracht und schließlich wieder in den Hochofen eingesetzt werden. Durch den zunehmenden Anfall von verzinkten Schrotten ist der Hochofeneinsatz jedoch oftmals nicht mehr möglich. Deshalb müssen die Schlämme entweder (zu hohen Kosten) deponiert

oder weiterbehandelt werden. Weitere Nachteile der Abgaswäsche sind der Anfall von schwermetallbelastetem Abwasser und der im Vergleich zu Trockenfiltern höhere Energieverbrauch. Bei Neubauten und Nachrüstungen kommen daher zunehmend Systeme mit trockenem Elektrostaubabscheider oder Gewebefilteranlagen zum Einsatz.

Bis in die frühen 70er Jahre wurden Oxygenstahlwerke ohne Einrichtung zur Erfassung der Sekundärstäube gebaut. In Folge davon handelt es sich heute bei den meisten Einrichtungen für die Sekundärstaubung um Nachrüstungen. Wie auch bei den Elektrostahlwerken hängt die Wirksamkeit solcher Systeme im starken Maße von den örtlichen Bedingungen ab. Das sekundäre Absaugsystem besteht normalerweise aus direkt über der Öffnung des geneigten Konverters angebrachten Absaughauben und einer Einhausung um die restlichen drei Viertel des Konverters. Die Angaben für die erforderliche Absaugleistung für ein Stahlwerk mit zwei 200 Tonnen Konvertern schwanken zwischen 700.000 und 1,0 Millionen  $\text{Nm}^3/\text{h}$ . Die Staubabscheidung erfolgt in Elektro- oder Gewebefiltern (Abbildung 5).

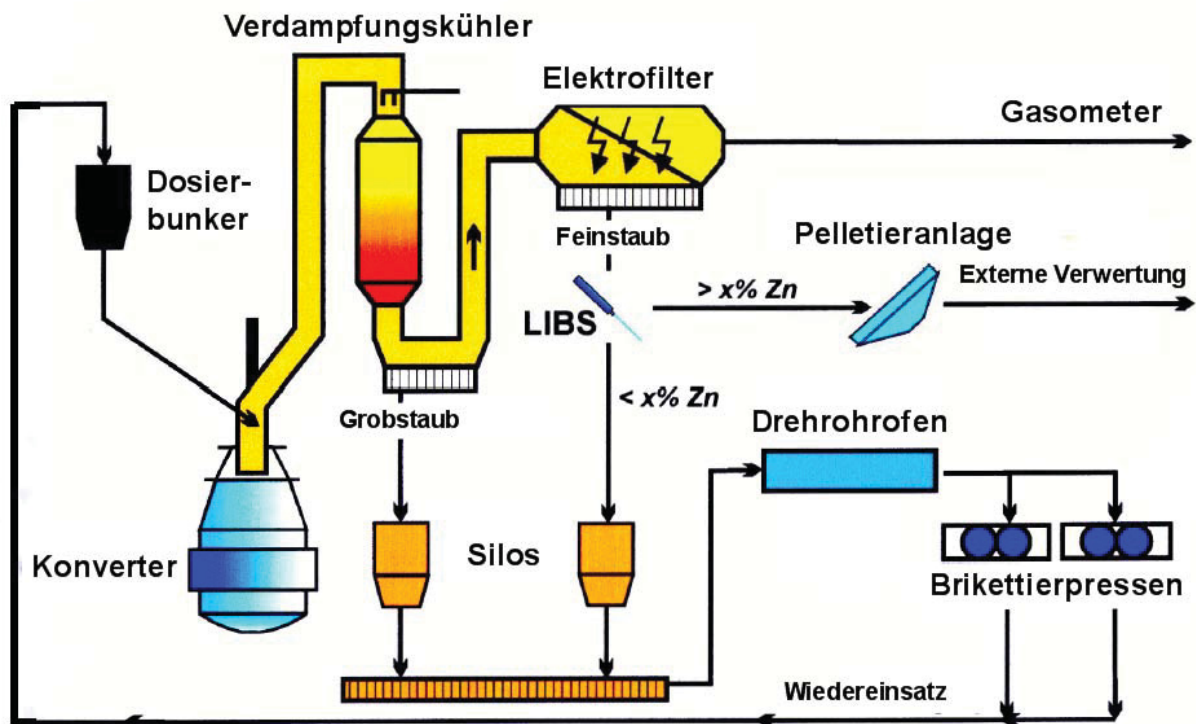


Abbildung 5: Entstaubungsanlage eines LD-Konverterstahlwerks [11]

Sowohl in der Primär- als auch in der Sekundärabsaugung des Konverterprozesses fällt unter Verwendung von Trockenabscheidern fester Staub mit einem Eisengehalt von 40 bis 65 % an. Da das Eisen dabei vorwiegend metallisch vorliegt, wird es häufig wieder als Schrottersatz in den Konverter eingesetzt. Um die Manipulationsfähigkeit des Staubes zu



verbessern, wird er zuvor unter inerte Atmosphäre (meist Stickstoff) auf rund 600 °C erhitzt und anschließend heiß brikettiert. Durch die Eisenrückgewinnung verringert sich die Staubmenge, die letztlich ausgeschleust werden muss, beträchtlich (ein Aspekt der auch für die Elektrostahlindustrie von Interesse wäre).

Die in Abbildung 5 dargestellte Kreislaufführung des Konverterstaubes hat außerdem den Vorteil, dass sich der Gehalt an Zink und Blei von anfänglich ca. 2 Prozent auf über 20 Prozent anreichert und der Staub somit überhaupt erst zu einem Rohstoff für den Wälzprozess wird. Je nach Zinkgehalt des einchargierten Schrottes und der Menge an wieder eingesetzten Briketts, erreicht der Staub nach rund 15 Zyklen den erforderlichen Zinkgehalt von etwa 20 Prozent (siehe Abbildung 6) und kann ausgeschleust werden. Die Messung des Zinkgehaltes ist heutzutage online mittels Laserspektrometer möglich [12], [11], [13], [14].

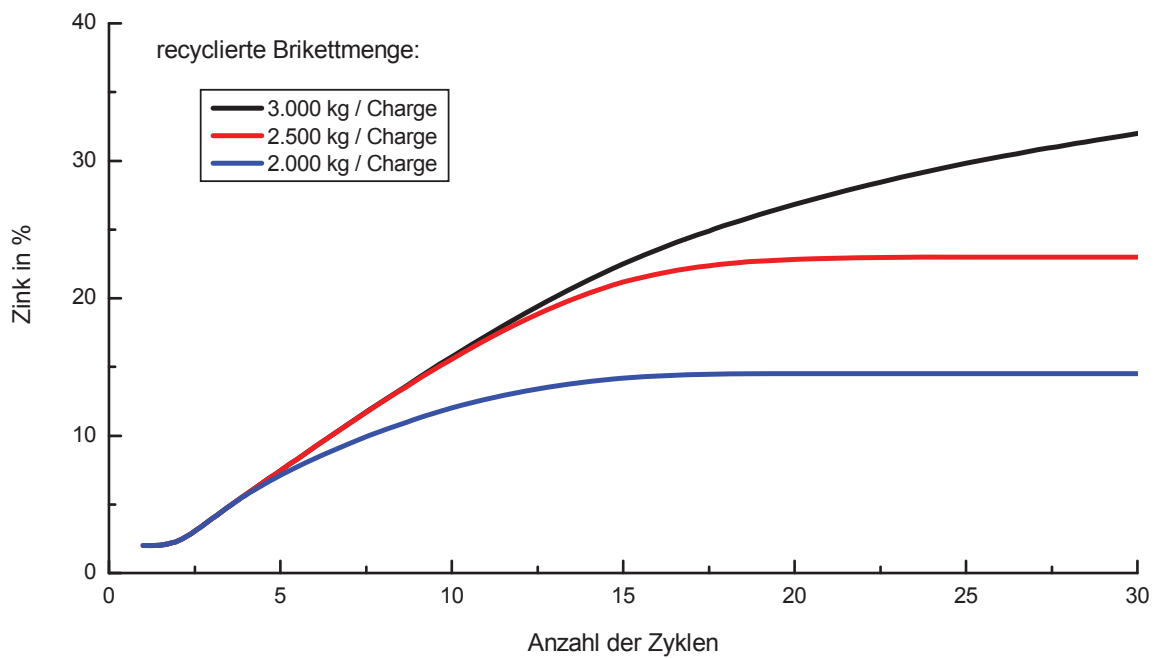


Abbildung 6: Zinkanreicherung im Konverterstaub durch Staubrückführung [11]

## 2.2 Staubanfall und Entstehung

Der Staubanfall ist von Stahlwerk zu Stahlwerk unterschiedlich und liegt etwa im Bereich von 10 bis 20 kg/t Rohstahl. Auf die Anfallsmenge haben folgende Parameter Einfluss:

- Verfahrensart: Sauerstoffkonverter oder Elektrolichtbogenofen
- Zusammensetzung des Einsatzmaterials:
  - Schrottsatz
  - Zinkanteil im Schrott
  - Gehalt anderer flüchtiger Stoffe im Schrott bzw. im Schrottsubstitut (z.B. Roheisen oder Eisenschwamm)
  - Umfang und Art sonstiger verwendeter Einsatzstoffe wie Flussmittel, Vorlegierungen oder Schlacken
- Aggregatgröße, Fahrweise sowie Durchführung der Manipulationsarbeiten

Wie schon kurz erwähnt, erreichen Zink und andere leicht flüchtige Metalle wie Blei oder Cadmium bei der Stahlherstellung temperaturbedingt so hohe Dampfdrücke, dass sie verflüchtigt werden und sich im Staub entweder in metallischer oder, in Gegenwart von freiem Sauerstoff, in oxidischer Form wieder finden. Auch Halogenverbindungen wie Chloride und Fluoride gelangen auf diesem Weg in den Staub. Eisen kann sich hingegen auf verschiedene Arten im Staub anreichern. So herrschen in einem Elektrolichtbogen derart hohe Temperaturen, dass Eisen zum Teil verdampft. Der Hauptaustrag von Eisen ist aber auf den Mechanismus des sogenannten CO-bursting zurückzuführen. Dabei bildet sich im kohlenstoffhaltigen Stahlbad, durch Einblasen von Sauerstoff während des Frische- bzw. Konvertierungsprozesses, Kohlenmonoxid. Dieses steigt in Form von Gasbläschen auf, welche an der Badoberfläche platzen und so Eisen und Schlackebestandteile in die Aggregatsatmosphäre schleudern. Besonders bei Kohlenstoffgehalten von über 0,3 % im Stahlbad besteht ein direkt proportionaler Zusammenhang zum Eisengehalt im Staub.

Beim Chargiervorgang oder dem Zugeben von Schlackenbildner und Legierungsbestandteilen kommt es hauptsächlich zum mechanischen Übertrag von Staubpartikelchen in das Abgas. Durch geeignete Techniken (zum Beispiel Einspulen anstelle von Einblasen der Legierungsbestandteile, Schrott vor Roheisen chargieren, etc.) kann der damit verbundene Staubaustrag erheblich verringert werden [6], [7], [11].

## 2.3 Staubzusammensetzung

Durch die unterschiedlichen Einsatzmaterialien und verschiedenen angewandten Methoden in der Stahlerzeugung variiert die Zusammensetzung der Stahlwerksstäube stark. Grundsätzlichen Einfluss darauf nehmen die schon unter Punkt 2.2 beschriebenen Parameter. Einen allgemeinen Überblick der wichtigsten Inhaltsstoffe bietet Tabelle 1, die grundsätzlich zwischen Konverter- und Elektrolichtbogenofenstäuben unterscheidet.

Element	Elektrolichtbogenofenstaub (un- bzw. niedrig legiert)	Konverterstaub
Fe	20 - 35 %	55 - 65 %
Zn	20 - 40 %	1 - 8 % (ohne Rückführung)
Pb	1,5 - 4 %	0,5 - 1,5 %
C	0,5 - 2 %	0,5 - 2 %
Cu	0,1 - 0,3 %	<0,05 %
Cl	1 - 5 %	
F	0,1 - 0,5 %	

Tabelle 1: Zusammensetzung von Stahlwerksstäuben im Überblick [11], [14]

Der deutlich höhere Eisengehalt im Konverterstaub gegenüber jenem des Elektrolichtbogenofenstaubes steht im direkten Zusammenhang mit dem hohen Kohlenstoffgehalt des chargierten Roheisens. Während des Konvertierungsprozesses kommt es durch das Kohlenstoff-Verblasen vermehrt zu CO-bursting, welches, wie bereits erwähnt, den größten Einfluss auf den Eiseneintrag in den Flugstaub hat.

Der Zinkgehalt wiederum korreliert mit dem Schrottsatz und dem darin enthaltenen Anteil an Zink. Der Lichtbogenofen mit einem Schrottsatz von meist 100 % erreicht dabei durchschnittlich Werte von 20 bis 40 % Zink im Staub. In der Regel kann der Staub ab einem Gehalt von etwa 20 % Zink an einen Aufarbeiter abgegeben werden. Nur in wenigen Lichtbogenöfen liegt der Zinkgehalt unter 20 % und benötigt dann eine, wie eigentlich nur in der Konverterstahlerzeugung übliche, Maßnahme zur Aufkonzentrierung des Staubes. Chlor, Blei und Kupfer stammen sehr oft aus verunreinigten Schrotten, wie zum Beispiel Automobilshredderschrott. Dieser beinhaltet oftmals Kupferkabel, chlorhaltige Kunststoffe (PVC) oder Bleiakkumulatoren und bleihaltige Rostschutzanstriche. Sehr stark verunreinigte Schrotte werden in erster Linie in Elektrolichtbogenöfen für die Massenstahlproduktion chargiert. Insofern ist es nicht verwunderlich, dass sich auch höhere Chlor-, Kupfer- und Bleigehalten in den Prozessstäuben dieser Öfen wiederfinden. Chlor und Blei können dabei

Werte von jeweils bis zu 5 Prozent und darüber erreichen [15], [16]. Fluor gelangt hauptsächlich als Flussmittel, meist in Form von Flussspat in den Stahl. Seine metallurgische Aufgabe liegt dabei in der Herabsetzung der Schlackenviskosität, wodurch sich deren Fähigkeit zur Aufnahme von nichtmetallischen Einschlüssen verbessert.

Die Stäube der Edelstahlindustrie nehmen aufgrund ihres hohen Gehaltes an Chrom, Nickel und Molybdän eine Sonderstellung ein. Sie werden deshalb hauptsächlich in speziellen Anlagen (in Europa mittels Plasmaverfahren und im Elektroniederschachtofen) zu einer Vorlegierung weiterverarbeitet, die wieder in der Edeltahlerzeugung eingesetzt wird. Da sie für den Wälzprozess kaum Bedeutung haben, sollen sie in dieser Arbeit auch nicht weiter beschrieben werden.

## 2.4 Mineralogischer Aufbau der Stahlwerksstäube

Elektrolichtbogenofenstaub ist grundsätzlich sehr feinkörnig. Etwa 90 % der Teilchen haben eine Korngröße zwischen 0,1 und 10  $\mu\text{m}$ , es sind aber auch Partikel bis zu einer Größe von 500  $\mu\text{m}$  zu finden [6], [17].

Die Hauptbestandteile Eisen und Zink liegen im Staub häufig als komplexe Oxide oder Spinelle vor. Zink ist dabei zu 50 bis 80 % als  $\text{ZnO}$ , der Rest als Zinkferrit, einem Zink-Eisen-Spinell ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), zu finden. Mit steigender Korngröße nimmt der Anteil des Zinkferrites im Verhältnis zu  $\text{ZnO}$  zu, daher ist Zinkoxid vor allem in der Feinfraktion der Stäube enthalten.

In Stäuben von Sauerstoffkonvertern liegt Eisen, aufgrund einer meist unterdrückten Nachverbrennung zwecks CO-Gewinnung, zum Teil hoch metallisiert vor. Der anfallende Grobstaub, der häufig in einer Vorstufe mittels Windsichtung abgeschieden wird, weist dabei eine Eisenmetallisierung von bis zu 90 Prozent auf. Mit abnehmender Korngröße sinkt der Metallisierungsgrad und die Eisenfraktion im Feinstaub liegt hauptsächlich, ähnlich den Elektrolichtbogenofenstäuben, in aufoxidierter Form vor. Das liegt vor allem daran, dass mit sinkender Korngröße das Verhältnis der Kornoberfläche zum Kornvolumen steigt und dem limitiert vorliegenden freien Sauerstoff damit mehr Reaktionsfläche bei kürzeren Diffusionswegen zur Verfügung steht. Der im Elektro- oder Gewebefilter abgeschiedene Feinstaub ist nur zu max. 30 Prozent metallisiert, beinhaltet jedoch über 75 Prozent des Gesamtzinkanteils aller Staubfraktionen [18].

Blei liegt in Gegenwart von Chlor teilweise als Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ), in Gegenwart von Schwefel als Sulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) vor. Hauptsächlich bildet sich jedoch, wie auch bei Cadmium, eine oxidische Form aus.

Sonstige Staubfraktionen wie Ca, K, Mn, Cr oder Al bilden häufig spinellartige Gebilde der allgemeinen Form  $(\text{Zn, Fe, Mn, Ca, Mg})(\text{Fe, Cr, Mn, Al})_2\text{O}_4$  aus, wobei  $(\text{Zn, Fe, Mn, Ca, Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$  dominiert [6], [7].

Abbildung 7 zeigt die typischen Kornfraktionen eines ELBO-Staubes bei 1.000-facher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop. Die kubische Struktur in der Mitte des Bildes ist Natriumchlorid.

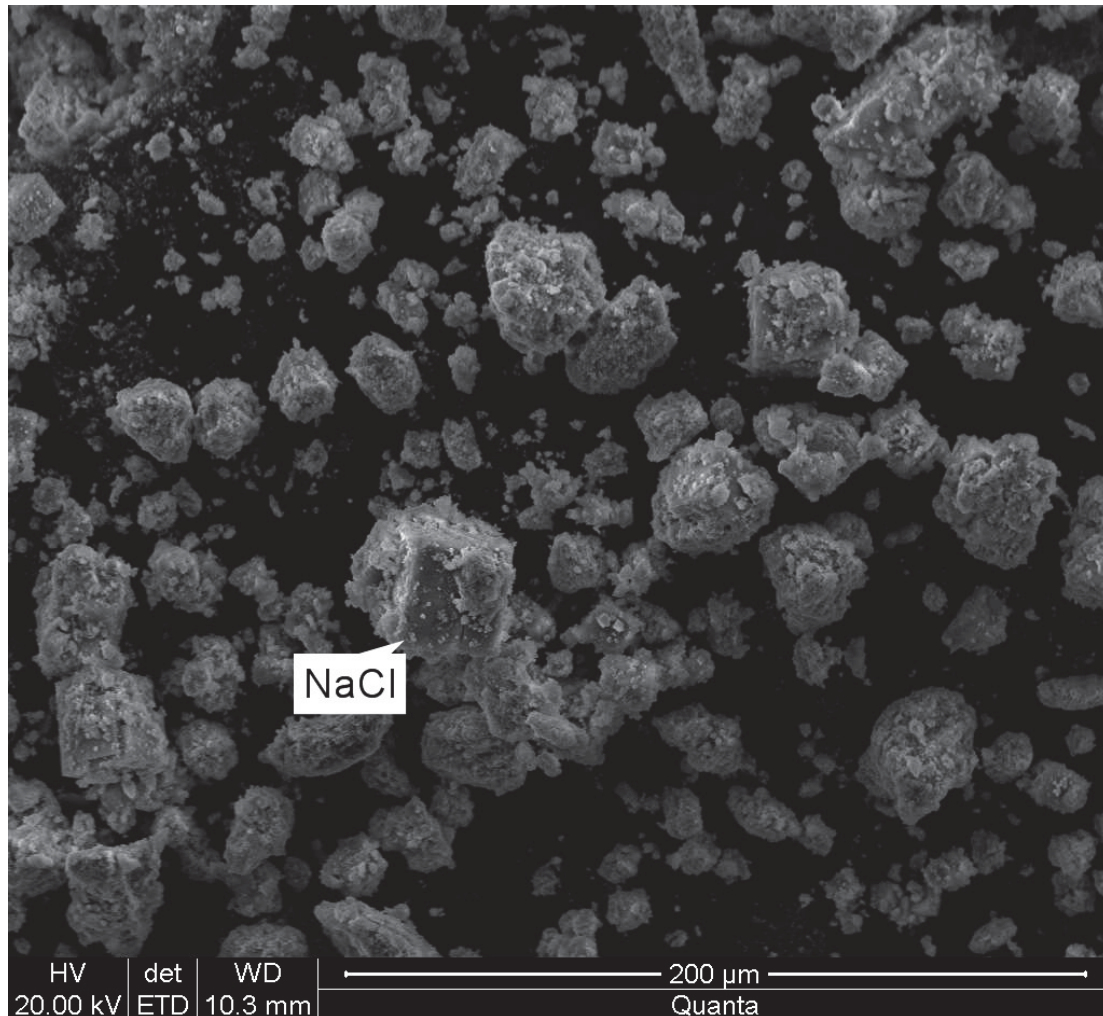


Abbildung 7: Elektrolichtbogenofenstaub im Rasterelektronenmikroskop (1000-fache Vergrößerung)

## 2.5 Fluor und Chlor im Stahlwerksstaub

Chlor reichert sich durch den Einsatz von verunreinigten Schrotten und Fluor hauptsächlich durch die Verwendung von fluorhaltigen Flussmitteln im Stahlwerksstaub an. Im Staub, vor allem an Zn und Pb aber auch an Na, K, und Ca in Form von Chloriden bzw. Fluoriden gebunden, begleiten diese flüchtigen Halogenverbindungen das Zink auf seinem Weg durch die Aufarbeitsverfahren und reichern sich im Zinkprodukt an. Die Güte des letztendlich gewonnenen konzentrierten Zinkproduktes (meist reines Zinkoxid) wird neben dem Zinkgehalt in erster Linie durch den Gehalt dieser unerwünschten Halogene bestimmt.

Vor allem in der hydrometallurgischen Weiterverarbeitung des Wälzoxides, welche sich aufgrund der begrenzten Kapazität an pyrometallurgischen Weiterverarbeitungsverfahren (IS-Ofen) immer stärker durchsetzt, führen zu hohe Halogengehalte zu massiven Problemen.

Neben dem Zink lösen sich bei der Laugung des Oxides auch Fluor und Chlor im Elektrolyten und verursachen bei der anschließenden Gewinnungselektrolyse Komplikationen. Chlor greift dabei sowohl die Aluminium-Kathoden als auch die Blei-Silber-Anoden korrosiv an. Fluor bildet hingegen im Elektrolyten einen positiv geladenen  $ZnF^+$ -Komplex der in der Elektrolyse zur Kathode wandert und sich dort unter Bildung von Flusssäure zersetzt. Diese zerstört lokal die schützende  $Al_2O_3$ -Schicht der Kathode und ermöglicht dem sich abscheidenden Zink ein direktes Anhaften am blanken Aluminium. Durch die starke Bindung des Zinks an die Elektrode kann es beim anschließenden Stripvorgang zu Problemen bzw. zu Beschädigungen der Elektrode kommen.

Einmal im Elektrolyten gelöst, ist Fluor und Chlor praktisch nicht mehr entfernbar. Aus diesem Grund fordern die Elektrolysebetreiber strenge Grenzwerte von max. je 1000 ppm im Zinkoxid. Da diese Werte mit den gängigen Aufarbeitsverfahren, wie zum Beispiel dem Wälzprozess, kaum einzuhalten sind, ist ein separater Prozessschritt zur Halogenentfernung erforderlich, welcher in Kapitel 3.1.3 näher beschrieben ist [6], [19], [20], [21], [22].

### 3 Wälzprozess

Die Anfänge des heute bekannten Wälzprozesses reichen bis in das 19. Jahrhundert zurück. Bereits 1881 erfolgte von George Drue der Vorschlag Zink zwecks seiner Gewinnung zu verdampfen. Ursprünglich diente das Drehrohr primär zur Aufkonzentrierung von Blei-Zinkerzen, in Deutschland erstmals 1913 patentiert [23]. Es kam aber auch als Röstaggregat (Debuch-Ofen) zur Vorröstung und Unterstützung von Krähl- oder Schachtröstern zum Einsatz [24]. Mit dem kräftigen Ansteigen der Zink- und Bleierzeugung Anfang des letzten Jahrhunderts erhöhte sich zwangsläufig auch die Menge der bei der Primärproduktion anfallenden Rest- und Abfallstoffe. Darunter zum Beispiel zinkhaltige Schlacken und Räumaschen aus IS- und Muffelöfen oder dem New Jersey Prozess. Wurden diese anfänglich beinahe zur Gänze deponiert, erkannte man doch rasch den Wert dieser Stoffe. Hohe Anteile an Kohlenstoff und Metallgehalte, die mitunter über jenen der Primärerze lagen, begründeten das Bestreben diese Stoffe einer Rückgewinnung zu unterziehen. Später gesellten sich mehr und mehr auch umwelttechnologische Aspekte hinzu, die vielerorts zur Aufarbeitung von über Jahrzehnte angehäuften Deponien führten. Einfache Funktion und hoher Durchsatz verhalfen dem Wälzprozess dabei zu einem breiten Einsatzgebiet. Durch laufende Prozessverbesserungen der Zink-Primärhütten verringerten sich jedoch die anfallenden Reststoffmengen bzw. deren Wertstoffgehalte kontinuierlich. Damit war die wirtschaftliche Grundlage des Wälzprozesses vielerorts nicht mehr gegeben, weshalb die Suche nach neuen Einsatzstoffen begann. Parallel zu dieser Entwicklung wurde zu dieser Zeit eine immer größere Zahl von kleinen Blas- und Elektrostahlwerken in Betrieb genommen. Diese Werke verfügten bereits über Entstaubungsanlagen, in denen bei der zunehmenden Verarbeitung von zinkhaltigen Schrotten Stäube mit teilweise hohen Metallgehalten anfielen. Da im Wälzprozess bereits früher im geringen Maße Stahlwerksstäube eingesetzt wurden, bot es sich förmlich an, diese neue Rohstoffquelle zu nutzen. Die erste hauptsächlich EAF-Staub-verarbeitende Wälzanlage ging in Deutschland in den siebziger Jahren in Betrieb [12], [25]. Danach entwickelte sich das Wälzrohr schnell zum bedeutendsten Verfahren in der Aufarbeitung von Stahlwerksstaub und blieb dies bis heute. Etwa 80 % der gesamten rezyklierten Staubmenge [26], das entspricht etwa 1,6 Millionen Tonnen, durchlaufen gegenwärtig pro Jahr das Wälzrohrverfahren. Obwohl es keinen prozesstechnischen Minimalgehalt hinsichtlich des Zinkgehaltes des chargierten Staubes gibt, stellt in der Praxis ein Zinkgehalt von rund 20 % in den meisten Fällen die wirtschaftliche Untergrenze zur Zinkrückgewinnung dar.

Neben dem Wälzprozess gibt es aber auch noch andere Aufarbeitungsmöglichkeiten für Stahlwerksstaub. Wie Abbildung 8 zeigt, wird dabei grundsätzlich zwischen pyro- und hydrometallurgischen Verfahren unterschieden.

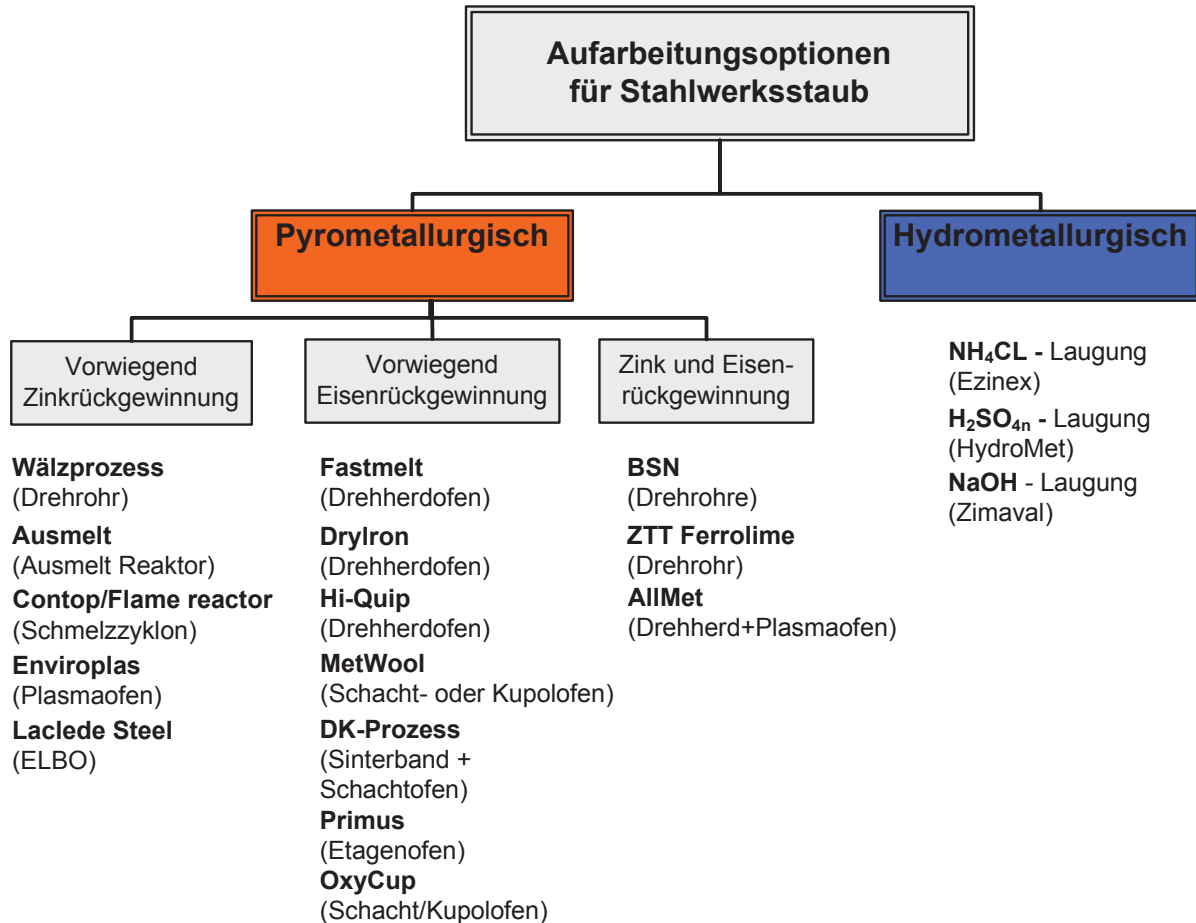


Abbildung 8: Aufarbeitungsoptionen für Stahlwerksstaub

Die Linie der hydrometallurgischen Aufarbeitung soll hier nur der Vollständigkeit halber angeführt sein, da sie bisher in der Praxis kaum Bedeutung hat. Pyrometallurgisch steht hingegen nicht immer nur die Rückgewinnung von Zink im Vordergrund. Da die Stäube meist auch hohe Eisengehalte aufweisen, sind viele Anlagen vorzugsweise darauf ausgerichtet, das Eisen wieder zu gewinnen. Das dabei ebenfalls anfallende Zinkprodukt kann meist aufgrund starker Verunreinigungen durch Chlor und Fluor nicht wirtschaftlich abgesetzt werden. Nur wenige Prozesse, wie etwa das BSN-Verfahren, streben eine vollständige Rückgewinnung beider Komponenten in Form möglichst reiner und damit verkaufsfähiger Produkte an. Da bisher keines dieser Verfahren, der Wälzprozess miteingeschlossen, eine technisch und wirtschaftlich vollständig ausgereifte Lösung darstellt und einige, wie zum Beispiel das BSN- und AllMet-Verfahren, aufgrund technischer Probleme bereits wieder stillgelegt worden sind, bleibt die Frage offen, warum sich gerade der Wälzprozess weltweit



behaupten konnte. Eine klare Antwort darauf gibt es nicht. Bei genauerer Betrachtung der Verfahren tauchen aber immer wieder zwei typische Verfahrensmängel auf, die häufig einen auf Dauer wirtschaftlichen Betrieb der Anlagen verhindern. Zum einen ist dies die oftmals völlig außer Acht gelassene Halogenproblematik, wodurch der Wert des gewonnenen Zinkproduktes stark sinkt und zum anderen ein zu hoher Energiebedarf [6]. Auch der Wälzprozess sieht sich mit diesen Problemen konfrontiert, stellt aber insgesamt betrachtet häufig den besten Kompromiss dar.

### **3.1 Aufbau und Funktionsweise einer Wälzanlage**

Die weltweit etwa 30 installierten Wälzanlagen [27] unterscheiden sich zum Teil beträchtlich in Größe und Verarbeitungskapazität. Viele sind im Laufe ihres Einsatzes mehrmals den örtlichen Gegebenheiten angepasst und adaptiert worden. In ihrer Funktion sind sich aber alle Anlagen sehr ähnlich und grundsätzlich aus zwei beziehungsweise drei der folgenden Module aufgebaut:

- Rohstoffaufbereitung
- Drehrohr mit Abgas- und Schlackenbehandlung
- Wälzoxidlaugung (optional)

Da das primäre Einsatzgebiet des Wälzprozesses in der Aufarbeitung von zinkhaltigem Stahlwerkstaub, speziell jenem aus Elektrostahlwerken liegt, ist das Hauptaugenmerk aller weiteren Verfahrensbeschreibungen hauptsächlich diesem Anwendungsbereich gewidmet.

#### **3.1.1 Rohstoffaufbereitung**

Die zu verarbeitenden Rohstoffe gelangen per LKW, Bahn oder Schiff zum Anlagenstandort, wo sie in Bunkern gelagert werden. Da die Stäube von unterschiedlichen Stahlwerken stammen und sich dementsprechend in ihrer Zusammensetzung unterscheiden, werden diese zunächst getrennt eingebunkert (Abbildung 9). Ziel der Roststoffaufbereitung ist es, aus den verschiedenen Substanzen, wie

- Stahlwerksstaub (oder anderen Zn-Träger),
- Koksgrus (oder anderen C-Trägern) und
- Zuschlagstoffen (hauptsächlich Quarzsand und Kalk)

ein homogenes Einsatzmaterial zu formen, um einen möglichst gleichmäßigen Ofengang zu gewährleisten. Optimaler Stahlwerksstaub enthält wenig Eisen und einen Zinkgehalt von 20 - 25 %. Ein sehr hoher Zinkgehalt von beispielsweise 50 % würde zu einem zu heißen Ofen führen, wenn das gesamte Zink reduziert wird. [28].

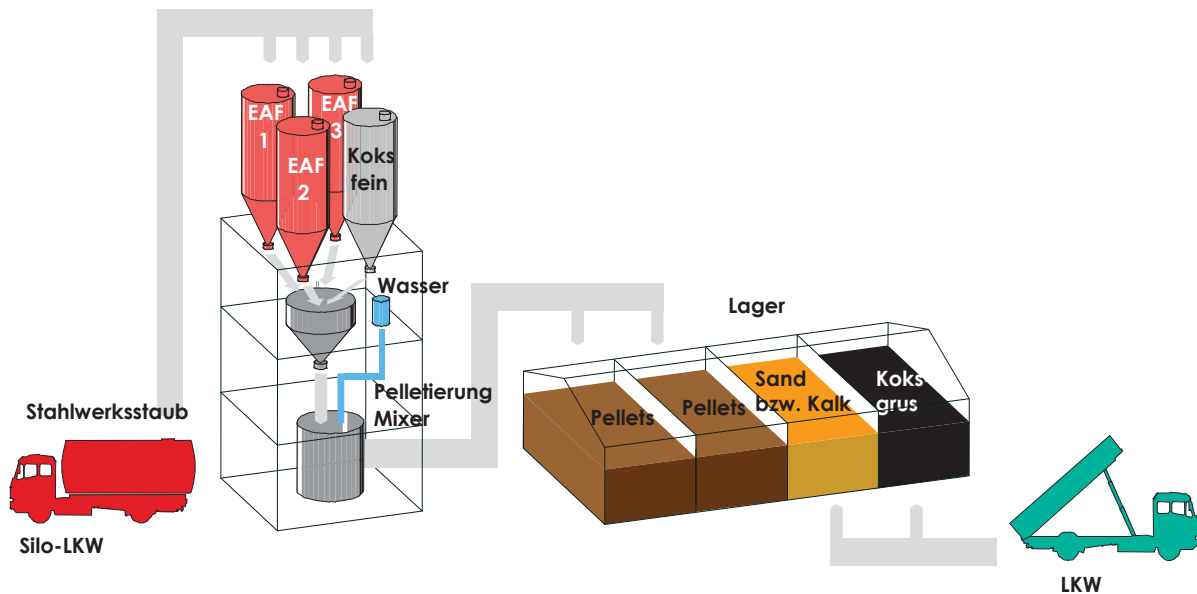


Abbildung 9: Rohstoffvorbereitung für den Wälzprozess [23]

Sofern die Stäube nicht schon in Pelletform geliefert werden, gelangen sie über eine Wiegeeinrichtung in eine Mischieranlage und werden dort nach dem jeweiligen werksinternen Rezept mit etwa 100 kg Koks pro Tonne Staub sowie mit Wasser, Bindemittel und je nach Fahrweise auch mit Kalk intensiv miteinander vermengt. Eine rotierende Trommel formt die Einsatzstoffe bei ca. 7 U/min zu sogenannten Self Reducing Pellets (SRP). Der optimale Durchmesser liegt zwischen 3 und 10 mm [4] und wird durch den Wassergehalt der Pellets eingestellt [29]. Die Feuchtigkeit der Grünpellets beträgt dann rund 14 %, als Binder werden beispielsweise Bentonit oder alkalische Sulfate verwendet. Je nach Mischertyp kann die Herstellung geeigneter Grünpellets auch direkt im Mischer erfolgen, wie es beispielsweise im „Eirich-Intensivmischer“ praktiziert wird [28]. Durch die Pelletierung verbessert sich die Diffusionskinetik im Wälzprozess, wodurch Kokseinsparungen von 15 bis 20 % realisiert werden und das Zinkausbringen steigt.  $\text{SiO}_2$  wird nicht direkt einpelletiert, da die Gefahr besteht, dass die Pellets im Wälzrohr eine harte Randschale ausbilden, durch welche die entstehenden Reaktionsgase nicht mehr entweichen können. Aufgrund der verbesserten Manipulationsfähigkeit von Pellets gegenüber losem Staub pelletieren manche Stahlwerke

ihre Stäube bereits werksintern. Diese Pellets sind meist größer und haben keinen Koks miteinpelletiert. Sie reagieren daher träger und drosseln deshalb die Ofenleistung.

Wie Abbildung 9 zeigt, werden auch die Grünpellets in Bunkern, die zugleich als Puffer zwischen Pelletierung und Wälzrohr dienen, zwischengelagert.

### **3.1.2 Aufbau und Funktion von Drehrohr, Abgas- und Schlackenbehandlung**

Das Kernstück jeder Wälzanlage ist das Drehrohr. Dieses hat eine Länge von 35 bis 75 m bei einem Durchmesser von 2,6 bis 5 m. Je nach Ofenlänge ist eine Abstützung durch 2 bis 4 Lagerpunkte erforderlich. Diese bestehen aus jeweils zwei Stützrollen (mit teilweise zusätzlichen Fixierrollen seitlich) auf denen sich das (an diesen Stellen verstärkte) Wälzrohr kontinuierlich mit etwa 1 U/min dreht [4], [28]. Dafür benötigt ein 50 m langes Drehrohr etwa 100 kW Antriebsleistung. Der Mantel des Ofens ist aus 20 bis 50 mm dicken Stahlblechen gefertigt. Unter dem Mantel liegt eine Isolationsschicht und eine etwa 25 cm dicke Feuerfestauskleidung mit hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil. In der Trocknungszone, nahe des Ofeneintrages, kommen Schamotte, im übrigen Ofen hauptsächlich harte Periklasspinell- oder Korundsteine zum Einsatz. In der Reaktionszone werden auch Chrommagnesitsteine verwendet. Diese Art der Zustellung ist nötig, da durch die Ofenrotation, die Ofendurchbiegung und die Bewegung des Materials im Ofen, neben der thermischen und chemischen auch eine hohe abrasive Belastung auftritt. Hat die FF-Auskleidung nur noch eine Stärke von rund 10 cm, was nach durchschnittlich 11 bis 12 Monaten Betrieb der Fall ist, erfolgt eine teilweise Neuzustellung des Aggregates. Während des Betriebs bilden sich außerdem Ansätze an der Ofeninnenwand, die in regelmäßigen Abständen etwa alle 500 – 1500 Betriebsstunden abgeschmolzen werden müssen. Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau einer Wälzanlage mit Abgas- und Schlackennachbehandlung.

Neben der Drehbewegung sorgt eine 2 bis 3 %-ige Neigung gegenüber der Horizontalen für den Weitertransport des Aufgabegutes im Drehrohr. Der Wälzprozess arbeitet dabei im Gegenstromprinzip. Über eine Wiegeeinrichtung gelangen Pellets, Koks und Zuschlagstoffe in die Ofenbeschickung und durchwandern den Ofen in Richtung Schlackenaustritt. Das Prozessgas strömt währenddessen in die entgegengesetzte Richtung und wird über eine Staubkammer aus dem Drehrohr abgeführt. Wie Abbildung 10 zeigt, wird der Staub, der sich in dieser Kammer absetzt, wieder in das Drehrohr rückgeführt. Das so von groben Partikeln befreite Prozessgas gelangt anschließend in die Abgasreinigung.

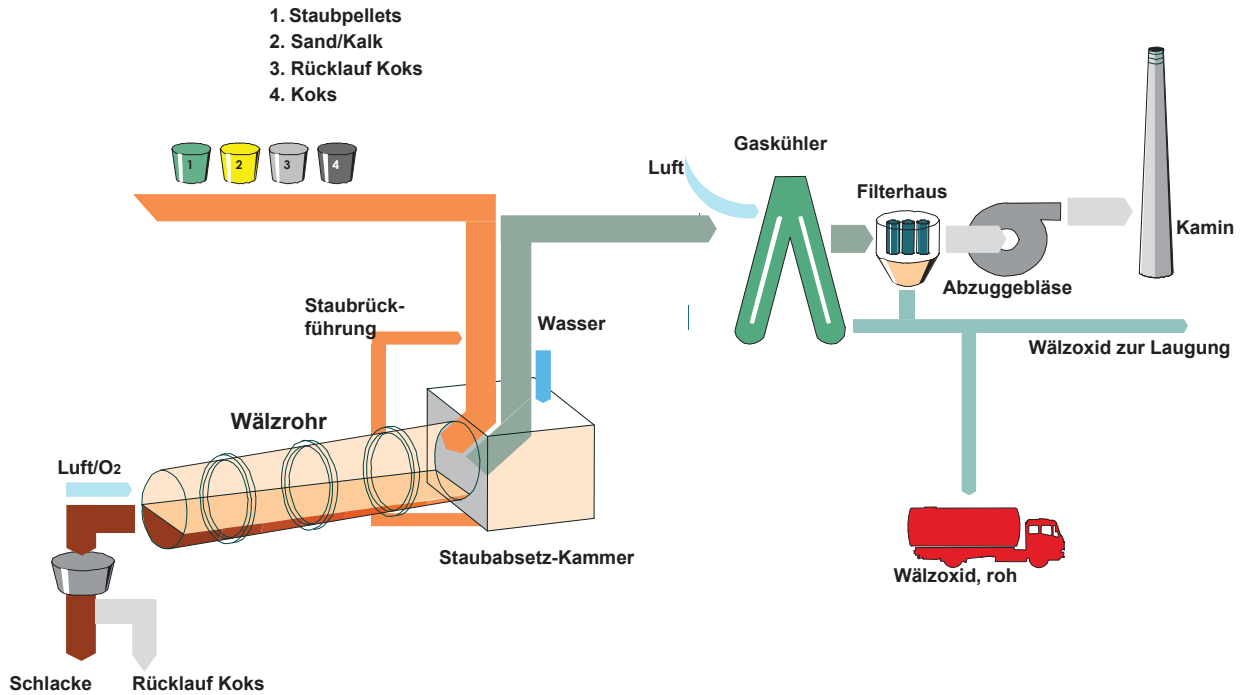


Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild einer Wälzanlage [23]

Befeuert wird der Drehofen hauptsächlich über die Verbrennung des in der Chargiermischung enthaltenen Kokses. Zusätzlich stellt Erdgas und eine gewisse Rückoxidation der metallischen Schlackenkomponenten (Eisen) Prozessenergie bereit.

Pro Tonne Stahlwerksstaub benötigt der Wälzprozess im Durchschnitt:

- 160 - 350 kg Koks
- 100 - 250 kg Sand (im sauren Prozess)
- 40 - 70 kg Kalk (im basischen Prozess)
- 0 - 180 m<sup>3</sup> Erdgas
- 150 - 300 kWh elektrische Energie
- 0,5 - 2 m<sup>3</sup> Wasser

Die Jahresleistung eines Drehrohres liegt zwischen 35.000 und 160.000 Tonnen Staub. Viele Anlagen bestehen aus einem Verbund von zwei oder mehreren parallel arbeitenden Drehrohröfen und erreichen dadurch eine entsprechend höhere Gesamtkapazität [4], [16], [23], [25], [30].

### 3.1.2.1 Arbeitsweise und Reaktionen im Wälzrohr

In Abhängigkeit von der Ausmauerung, der Länge und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Ofens beträgt die Verweilzeit des Einsatzmaterials im Wälzrohr zwischen 4 und 12 Stunden [29]. Dabei durchläuft das Material vier Zonen, die in Abbildung 11 für ein 40 m Wälzrohr schematisch dargestellt und im darauffolgenden Text näher beschrieben sind.

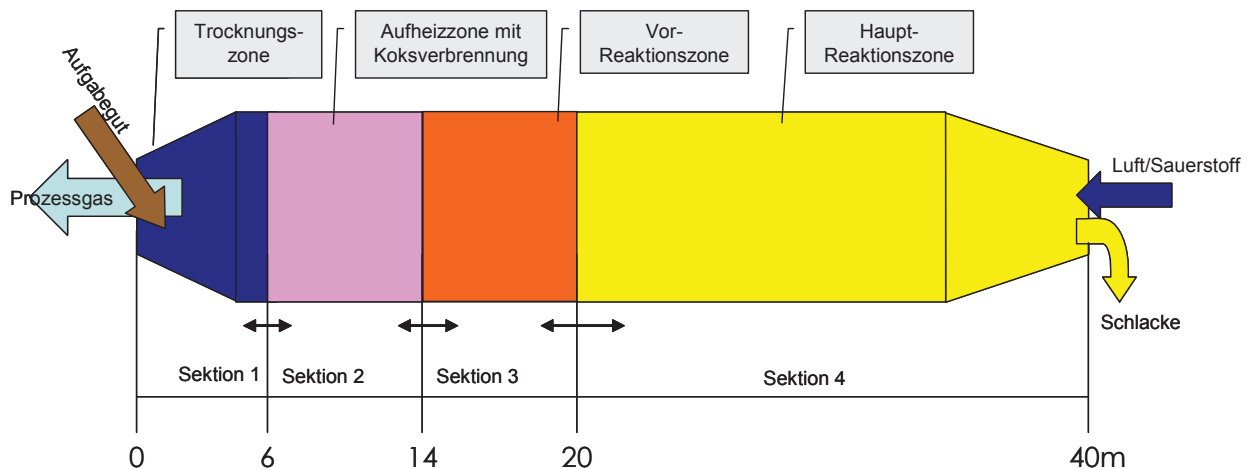


Abbildung 11: Reaktionszonen im Drehrohr [28]

#### Trocknungszone:

Gleich nach der Beschickung trifft das Aufgabegut auf die heiße Ofenatmosphäre mit 500 bis 1000 °C. Dadurch wird freies wie auch gebundenes Wasser nach Glg. 1 und Glg. 2 verdampft und die Charge trocknet.



Dieser Trocknungsvorgang findet etwa innerhalb der ersten 6 m statt. Das Einsatzmaterial erwärmt sich dabei auf rund 150 °C.

#### Aufheizzone:

Die Temperatur des Einsatzmaterials steigt weiter auf bis zu 500 °C und eine beginnende Koksverbrennung nach Glg. 3 und Glg. 4 setzt ein. Feinster Kohlenstoff und flüchtige Kohlenwasserstoffanteile im Koks verbrennen dabei in Abhängigkeit des Restsauerstoffgehaltes der Ofenatmosphäre unter Bildung von CO bzw. CO<sub>2</sub>. Der

Verbrennungsprozess findet hier ausschließlich in der Ofenatmosphäre oder an der Kontaktfläche zwischen Ofenatmosphäre und Charge statt.



### **Vorreaktionszone und Hauptreaktionszone:**

In diesem Sektor beginnt Sauerstoff in der Ofenatmosphäre verstärkt mit dem Kohlenstoff in der Beschickung unter Bildung von  $\text{CO}_2$  zu reagieren. Nach der Boudouard Reaktion (Glg. 6) reagiert  $\text{CO}_2$  mit weiterem Kohlenstoff zu  $\text{CO}$ , welches dann zur Reduktion der Metalloxide im Aufgabegut zur Verfügung steht. In der Vor-Reaktionszone erreicht die Beschickung bis zu  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei erste Reduktionsreaktionen einsetzen, wie zum Beispiel jene von Cadmium- und Kupferoxid nach Glg. 7. Auch Eisenoxide mit hohem Sauerstoffanteil werden vorreduziert (Glg. 8 und Glg. 9). Mit steigender Temperatur erhöht sich das Reduktionspotenzial und führt zunehmend zur Zersetzung weiterer Metallverbindungen (Glg. 10 bis Glg. 13), wie Zinkoxid und Zinkferrit (Glg. 14). Als Nebenreaktion treten u.a. die in Glg. 15 bis Glg. 17 beschriebenen Vorgänge auf. Bei einer Höchsttemperatur von rund  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  werden neben dem Zink auch Blei, Chlor, Fluor und Alkalien verflüchtigt. Diese folgen dem Zink im Prozessgasstrom aus dem Ofen. Wie Abbildung 13 zeigt, variiert die Rate der Zinkverflüchtigung über die Ofenlänge. Sie erreicht etwa zugleich mit der Höchsttemperatur in der Beschickung das Maximum. Das Gesamtzinkausbringen einer Wälzanlage liegt heutzutage, abhängig von der Verfahrensvariante, bei bis zu 96 %.

Blei wird neben  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbO}$  vor allem als  $\text{PbS}$  verflüchtigt, da es eine hohe Schwefelaffinität besitzt. Eine geringe Schwefelauflage mit der Beschickung kann daher die Bleiausbeute verbessern. Blei in der Schlacke ist unerwünscht, da es sich negativ auf die Eluatwerte der Schlacke auswirkt.

Charakteristisch für den Wälzprozess ist, dass sich in der Beschickung reduzierende, in der Ofenatmosphäre aber oxidierende Bedingungen einstellen (siehe Abbildung 12). Dadurch wird das reduzierte, dampfförmige Zink in der Ofenatmosphäre spontan rückoxidiert und vorhandenes  $\text{CO}$  zu  $\text{CO}_2$  verbrannt (vgl. Glg. 18 und Glg. 19) [6], [23], [29], [30].

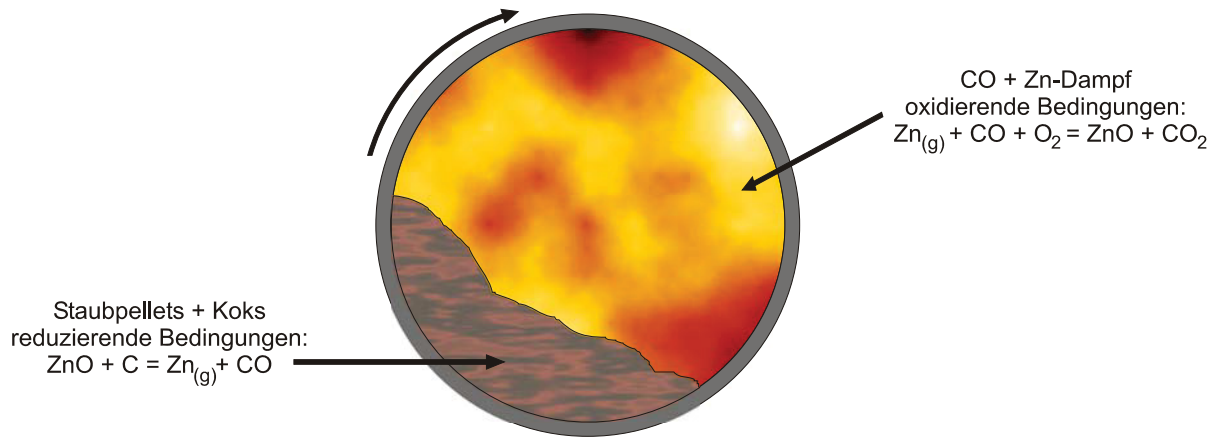


Abbildung 12: Querschnitt eines Wälzrohres

**reduzierende Zone – Beschickung:**



**oxidierende Zone – Atmosphäre:**



Da die Zink- bzw. Eisenreduktion ein endothermer Prozess ist, richtet sich die zugesetzte Kohlenstoffmenge im Wälzprozess nicht nach der zur Zn-Reduktion stöchiometrisch nötigen Menge, sondern nach dem Wärmebedarf des Verfahrens, weshalb Kohlenstoff deutlich überstöchiometrisch zugegeben wird. Die beiden Temperaturgraphen in Abbildung 13 zeigen die unterschiedlichen Temperaturkurven zwischen Beschickung und Ofenatmosphäre. Durch das Gegenstromprinzip trifft kalte, sauerstoffreiche Luft auf eine heiße Charge am Ofeneinde, wodurch die Luft erwärmt wird. Gleichzeitig setzt die Kohlenstoffverbrennung ein. Neben dieser liefert auch die CO-Nachverbrennung und die Rückoxidation des gasförmigen Zinks Wärmeenergie, weshalb sich das Prozessgas weiter erhitzt. Parallel dazu verarmt die Ofenatmosphäre bereits an freiem Sauerstoff. Heißes Abgas trifft schließlich auf die kalte Beschickung am Ofeneintrag und erwärmt diese, ehe die Verbrennungsreaktionen in der Beschickung einsetzen.

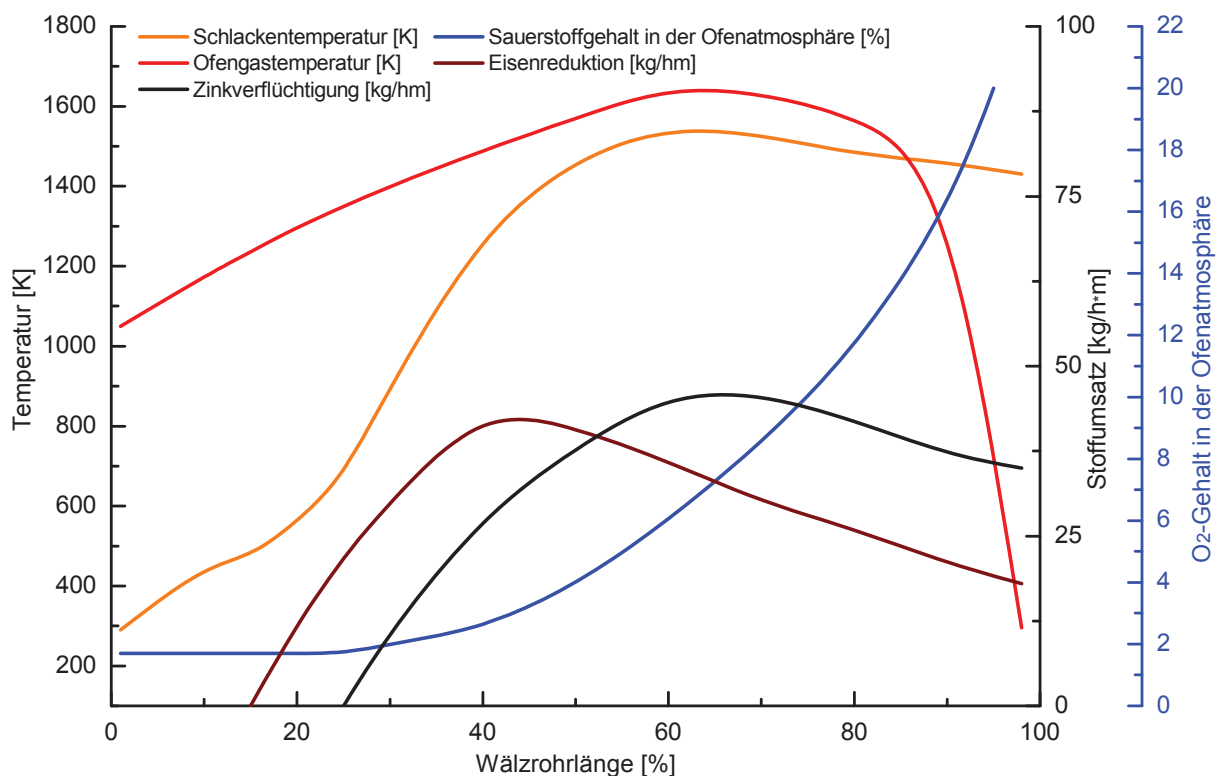


Abbildung 13: Typische Prozessparameter und Stoffumsätze im Wälzrohr [4], [28]

Der Koks hat neben seiner Funktion als Energieträger und Reduktionsmittel auch die Aufgabe, die erweichende Schlacke zu durchlüften. Dadurch kann gasförmiges Zn und CO aus der Schlacke besser entweichen. Das Wälzen unterstützt diesen Effekt, indem es ständig die Kontaktzone zwischen Beschickung und Ofenatmosphäre erneuert. Um diesen Vorgang aufrecht zu erhalten, darf die Schlacke nicht aufschmelzen. Aufgrund dessen



werden Zuschlagstoffe miteingebracht, die ein Aufschmelzen verhindern sollen. Je nachdem welche Schlackenbildner zugegeben werden, erfolgt eine Unterscheidung zwischen dem **sauren** und dem **basischen Wälzprozess**. Der saure Prozess, bei dem  $\text{SiO}_2$  meist in Form von Quarzsand chargiert wird, liegt bei einer Basizität (siehe Gleichung 20) zwischen 0,2 und 0,5. Das basische Verfahren, mit einer Zugabe von Kalk, Kalkstein oder gebranntem Kalk, wird bei einer Basizität zwischen 1,5 und 4 betrieben. Spricht man vom Schlackenformen, ist damit das teilweise Erweichen der Schlacke im sauren Prozess gemeint. Dieses Erweichen ist bis zu einem gewissen Grad vorteilhaft, da dadurch der Feinanteil der Schlacke eingebunden wird. Bei einer basischen Fahrweise erweicht die Schlacke nicht. Ein Schlackenformen ist deshalb nicht möglich aber auch nicht erforderlich, da der Kalk ohnehin miteinpelletiert wird. Die Entscheidung einen Wälzrohrofen basisch oder sauer zu betreiben, wird im Wesentlichen durch die lokale Situation hinsichtlich der verfügbaren Einsatzstoffe und unter Berücksichtigung der Absatzmöglichkeiten für die Wälzschlacke gefällt. Ein Betrieb zwischen den beiden oben genannten Basizitätsbereichen wird in der Praxis vermieden, da er schwierig zu kontrollieren ist und meist zu Problemen führt, welche noch in Kapitel 3.4 näher diskutiert werden sollen [29], [31], [32], [33].

### 3.1.2.2 Schlackenbehandlung und Abgasreinigung

Die Wälzschlacke fällt bei der Verarbeitung von Stahlwerksstaub als Nebenprodukt an. Nachdem das Einsatzmaterial den Drehrohrofen durchlaufen hat und die flüchtigen Anteile abgetrennt sind, verlässt die Beschickung als Wälzschlacke den Ofen. Noch heiß, mit über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , fällt sie in ein Wasserbad und kühlt dort rasch ab. Durch eine Magnetscheidevorrichtung ist es möglich, einen Teil des in der Schlacke enthaltenen Kohlenstoffs zurück zu gewinnen, ehe man die Restschlacke vom Prozess ausschleust. Abhängig vom gewählten Wälzprozess kann die Schlacke sauer oder basisch sein, wobei sie sich im Wesentlichen nur durch ihre  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalte unterscheidet. Während die basische Schlacke  $\text{CaO}$ -Werte von 15 - 25 % und nur 8 - 9 %  $\text{SiO}_2$  aufweist, liegen die  $\text{CaO}$ -Gehalte der sauren Schlacke mit 6 - 12 % niedriger und die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte mit 35 - 37 % dementsprechend höher. Die Zink- und Bleigehalte liegen in der Regel bei jeweils bis zu 2 %.

Die Abgasreinigungsanlagen von Wälzanlagen haben deutlich höhere Anforderungen zu erfüllen als jene der übrigen metallurgischen Industrie. Das liegt daran, dass mit dem Abgas auch das eigentliche Produkt, nämlich das Wälzoxid, ausgetragen wird. Beim Vergleich verschiedener Abgasreinigungen einzelner Wälzanlagen fällt auf, dass sie meistens unterschiedlich konzipiert sind. Die Unterschiede betreffen vor allem die Art der Gaskühlung

sowie die Bauform der eingesetzten Produktfilter. Zurückzuführen ist dies vor allem auf die lokale Genehmigungssituation hinsichtlich der einzuhaltenden Abgasvorschriften.

Die Gasreinigung startet, wie in Abbildung 14 schematisch dargestellt, in einer Staubabsetzkammer unmittelbar nach der Beschickungsseite des Ofens. Durch Zugabe von Wasser oder Frischluft kühlt das rund 850 °C heiße Abgas auf bis zu 300 °C ab. Der dort anfallende Grobstaub gelangt wieder in das Wälzrohr zurück. Das Abgas ist jetzt noch etwa mit 140 g Staub pro m<sup>3</sup> Gas beladen und muss, bevor es in den eigentlichen Produktfilter gelangt, mit Wasser und/oder Luft gequentscht und/oder mit indirekten Kühlern abgekühlt werden. Der dabei bereits anfallende Staub wird Kühloxid genannt und beträgt etwa ein Drittel der gesamten Wälzoxidmenge. Kommt als Produktfilter ein Elektrofilter zum Einsatz, genügt eine Abkühlung auf 250 - 300 °C. Da diese aber oftmals die lokal geforderten Abgasnormen nicht einhalten können, werden sehr oft Gewebefilter verwendet. Für diese muss das Abgas auf unter 160 °C abgekühlt werden. Dies darf jedoch nicht durch Wasser alleine erfolgen, da sonst die Taupunkttemperatur des Abgases zu sehr steigen würde. Liegt der Taupunkt des Abgases über 50 - 60 °C, besteht die Gefahr, dass sich eine Verbindung aus 5ZnO·ZnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O bildet und im Abgassystem absetzt. Es handelt sich dabei um ein ausgesprochen hartes Mineral, welches nur unter großen Anstrengungen zu entfernen ist.

Im Produktfilter fallen schließlich zwei Drittel der Wälzoxidmenge an. Zusammen mit dem Kühloxid gelangt es über eine Fördereinrichtung (z. B. Förderschnecken) in einen Bunker [28], [29], [30], [31],.

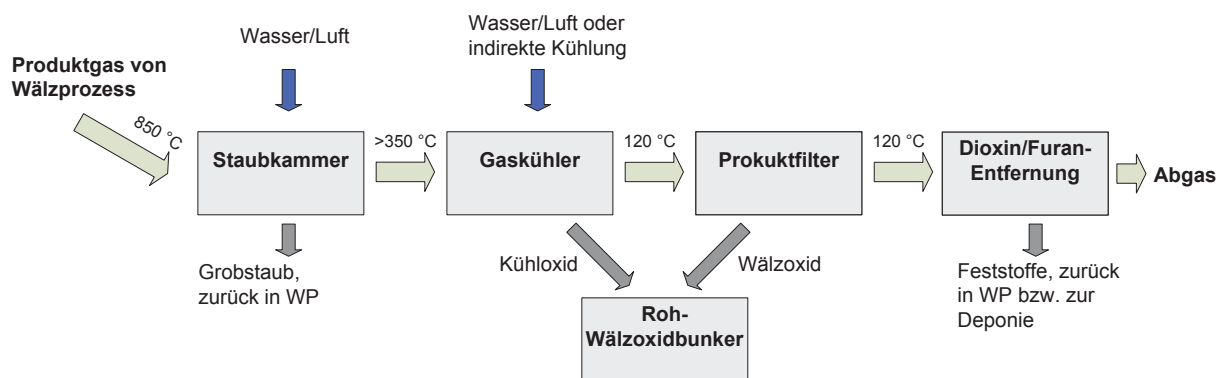


Abbildung 14: Abgasreinigung im Wälzprozess, schematisch

Vor allem um eventuell vorhandene Dioxine und Furane zu zerstören bzw. abzuscheiden, kommt das vom Staub gereinigte Rohgas in eine Nachverbrennung (auch Rest-CO wird nachverbrannt) oder in eine Flugstromadsorptionsanlage. In letzterer wird ein Adsorbens (meist ein Gemisch aus Aktivkohle, Kalkhydrat und Kalziumcarbonat), an das sich Dioxine, Furane und auch Quecksilber besonders gut anlagern, in den Abgasstrom eingedüst. Die

Abscheidung des beladenen Absorbens erfolgt meist zweistufig. Das abgeschiedene Material der ersten Stufe wird in den Wälzprozess rückgeführt, jenes der zweiten Stufe wird deponiert. Mit dieser Technik ist es möglich, die strengen Abgasnormen einzuhalten und den Dioxinausstoß auf Werte  $< 0,1 \text{ ng/Nm}^3$  Reingas zu senken [9], [34], [35].

### 3.1.3 Laugung des Wälzoxides

Das Wälzoxid wurde in der Vergangenheit fast ausschließlich in brikettierter Form im Imperial-Smelting-Ofen zur Gewinnung von Zink und Blei verarbeitet. Bedingt durch die weltweit schwindende Kapazität der IS-Anlagen und durch Probleme bei der hydrometallurgischen Verarbeitung von Wälzoxid in Folge der teilweise hohen Gehalte an Alkalien und Halogeniden, wird das Rohoxid heutzutage hauptsächlich in einem zwei- oder dreistufigen Laugeverfahren dehalogeniert.

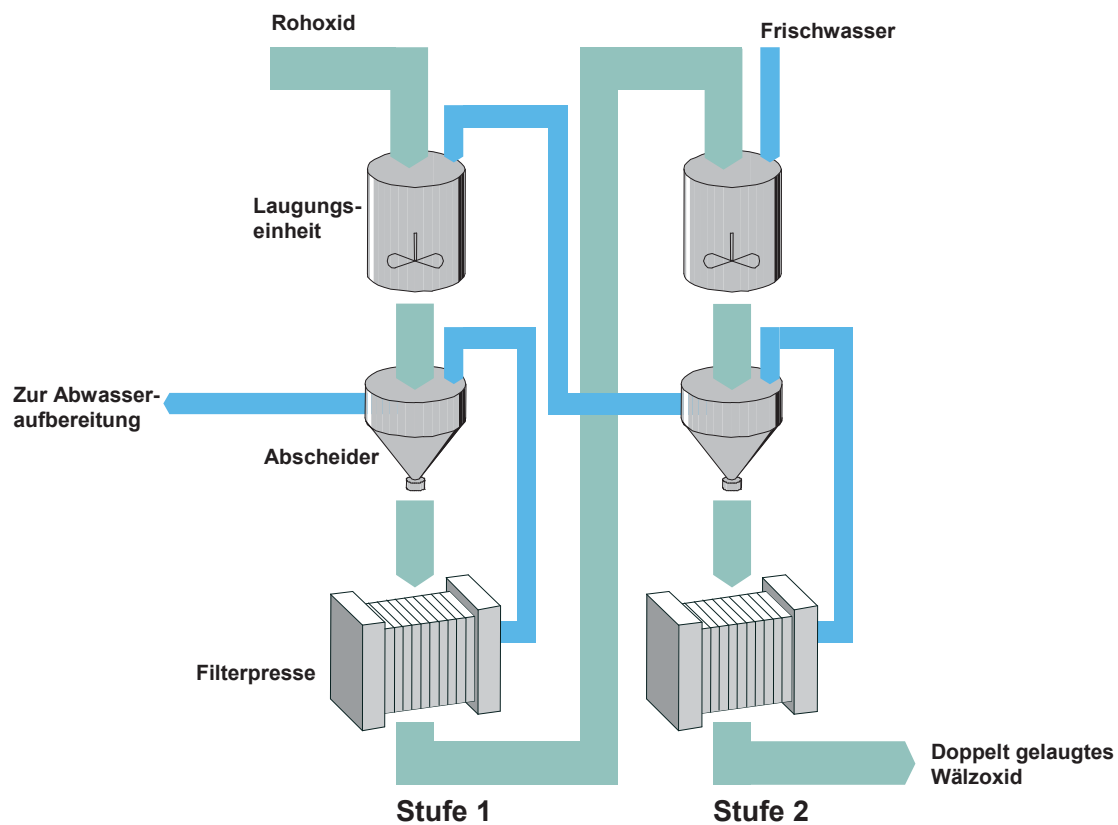


Abbildung 15: Schema einer zweistufigen Wälzoxidlaugung [23]

Das Rohoxid wird dabei mit dem Filtrat der zweiten Stufe, wie in Abbildung 15 dargestellt, in Stufe 1 miteinander vermischt. Bei Temperaturen zwischen 60 und 80 °C und einem pH-Wert von 9 gehen über 90 % der Alkalien und Halogenide in Lösung. Dabei löst sich immer auch eine gewisse Menge an Zink und Blei, die jedoch durch die Zugabe von Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ausgefällt und rückgewonnen wird. Nach einer Fest-Flüssig-Trennung gelangt der Feststoff in die zweite Stufe und wird dort unter Zugabe von Frischwasser ein weiteres Mal gewaschen. Nach der zweiten Fest-Flüssig-Trennung ist der Feuchtigkeitsgehalt auf ca. 20 % abgesenkt, wobei die Rückführung des anfallenden Filtrats in die erste Stufe erfolgt. Das Filtrat der ersten Stufe wird in eine Wasseraufbereitungsanlage zur Schwermetallabscheidung gepumpt und verlässt den Prozess danach als Abwasser. Die dabei anfallenden, festen Rückstände gelangen zur Aufarbeitung zurück in das Wälzrohr.

Das doppelt gelaugte Wälzoxid erreicht Halogenwerte von <0,1 % Chlor und <0,15 % Fluor. Es kann im Gegensatz zum Rohoxid (meist) direkt in der Zinkelektrolyse eingesetzt werden [23], [29], [30].

### **3.2 Entwicklungen im Wälzprozess – das SDHL-Verfahren**

Bedingt durch eine zunehmend strenger werdende Umweltgesetzgebung, steigende Produkthanforderungen und wirtschaftliche Interessen, kam es im Laufe der Zeit ständig zu Verbesserungen der Wälzanlagen. Dies beginnt schon bei der Rohstoffvorbehandlung und zieht sich durch den gesamten Prozess bis hin zur Produktveredelung sowie einer Minimierung des Schadstoffausstoßes. Besondere Bedeutung haben dabei folgende Entwicklungen:

- Rohstoffpelletierung, Herstellung von Self Reducing Pellets (SRP)
- SDHL-Verfahren
- Wälzoxidemehrfachlaugung
- Verbesserungen in der Abgas- bzw. Abwasserreinigung

Wurden Maßnahmen wie die Herstellung von SRP, die Laugung des Rohoxides oder die Abgas- und Abwasserreinigung bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, so soll in diesem Kapitel das SDHL-Verfahren vorgestellt werden.

**Das SDHL-Verfahren:**

Das Wälzverfahren gilt auch heute noch als bestverfügbare Technik, um zink- und bleihaltige Stahlwerksstäube zu verwerten. Ein kritisch zu beurteilender Parameter dieses Verfahrens ist aber sein hoher Energieverbrauch. Dieser lässt sich einfach durch die Zusammensetzung der Wälzschlacke erklären, die einen hohen Anteil an Restkoks und metallischem Eisen aufweist. Das SDHL-Verfahren (benannt nach den Erfindern: Saage, Dittrich, Hasche und Langbein) ist eine Weiterentwicklung, die den Energieverbrauch der Wälzanlage drastisch reduziert und gleichzeitig den Durchsatz und das Zinkausbringen verbessert.

Während beim konventionellen Wälzprozess der Koks überstöchiometrisch zugegeben wird, um den Wärmebedarf zu decken, setzt man beim SDHL-Verfahren nur ca. 70 % des zur Metalloxidreduktion nötigen Kohlenstoffes ein. Das ist möglich, da bei dieser Technologie das zuvor reduzierte Eisen durch gezielte Beaufschlagung mit Frischluft am Ofenende wieder reoxidiert wird und dem Prozess damit die dabei freiwerdende Wärme zur Verfügung steht. Der Restkohlenstoffgehalt der SDHL-Schlacke sinkt dabei bis auf < 1 % und der metallisierte Eisenanteil auf < 10 %. Das freigesetzte energetische Potenzial der Schlacke ist so hoch, dass in weiterer Folge auch auf eine kontinuierliche Zusatzheizung mit Erdgasbrennern verzichtet werden kann. Außerdem steigert sich das Zinkausbringen von rund 90 % auf bis zu 96 %. Trotz einer 20 %-igen Steigerung des Ofendurchsatzes, reduziert sich der CO<sub>2</sub>-Ausstoß um ca. 40 %.

Sofern keine Eisenrückgewinnung aus der Wälzschlacke erfolgt, stellt das SDHL-Verfahren momentan die ökonomisch und wirtschaftlich beste Variante des Wälzprozesses dar. Mit relativ geringem technischen Aufwand kann der Prozess auch in bestehende Anlagen integriert werden [29], [9]. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung verschiedener Verfahrensvarianten von Wälzanlagen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Energieverbräuche.

Verfahrensvariante	Durchsatz [t/d]	Zinkausbringen [%]	Koksverbrauch [kg/t]	Erdgasverbrauch [m <sup>3</sup> /h]
<b>konv. Wälzprozess</b>	146	84	380	180
<b>mit Pelletieren</b>	165 - 170	86	270	180
<b>mit SDHL-Verfahren</b>	200 - 210	91 - 96	160 - 170	0

Tabelle 2: Verbesserungen des Wälzprozesses durch Pelletieren und SDHL-Verfahren [23], [29]

### 3.3 Verwendung der Produkte

Beim Wälzprozess fallen das Wälzoxid als Hauptprodukt und die Wälzschlacke als Nebenprodukt an. Das Wälzoxid wird in der Zinkprimärproduktion sowohl pyro- als auch hydrometallurgisch zu hochwertigem Zink weiterverarbeitet. Da die hohen Chlor- und Fluorkonzentrationen des Rohoxides vor allem in der Zinkelektrolyse zu Problemen führen, werden sie in einem eigenen Prozessschritt so weit als möglich entfernt. Dies geschieht gegenwärtig hauptsächlich durch die bereits vorgestellte Mehrfachlaugung des Wälzoxides oder mit einer Einfachlaugung und anschließendem Klinkern des Oxides. Die Zusammensetzungen der jeweiligen Produkte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Pyrometallurgisch kann das Oxid auch ohne separate Dehalogenierung in einen Imperial-Smelting-Ofen mit anschließender New Jersey Destillation eingesetzt werden. Diese Variante ist allerdings äußerst energieintensiv und tritt zu Gunsten des hydrometallurgischen Weges zunehmend in den Hintergrund.

Gelangt das dehalogenierte Wälzoxid in die Zinkprimärelektrolyse, so muss es meist dennoch mit Erzkonzentraten vermischt werden, da die zulässigen Grenzwerte für Fluor und Chlor häufig noch tiefer liegen (i. a. F und Cl jeweils < 0,001 %), als sie durch die Dehalogenierungsmaßnahme erreicht werden.

Element	Stahlwerksstaub	Wälzoxid	Walzoxid 2 x gelaugt	Oxidklinker	Schlacke <sub>sauer</sub>	Schlacke <sub>basisch</sub>
Zn	18 - 35	55 - 58	60 - 68	55 - 66	0,2 - 1,5	0,5 - 2
Pb	2 - 7	7 - 10	9 - 11	0,5 - 1,5	0,5 - 1	0,5 - 2
Cd	0,03 - 0,1	0,1 - 0,2	0,1 - 0,3	0,1	< 0,01	< 0,01
F	0,2 - 0,5	0,4 - 0,7	0,08 - 0,15	0,15	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2
Cl	1 - 4	4 - 8	0,05 - 0,1	0,1	0,03 - 0,05	0,03 - 0,05
C	1 - 5	0,5 - 1	1 - 1,5	-	3 - 8	3 - 8
Na <sub>2</sub> O	1,5 - 2	2 - 2,5	0,1 - 0,2	-	1,2 - 1,6	1,2 - 1,6
K <sub>2</sub> O	1 - 1,5	1,5 - 2	0,1 - 0,2	-	0,7 - 0,9	0,7 - 0,9
FeO	20 - 38	3 - 5	4 - 7	-	30 - 40	30 - 50
Fe <sub>met</sub> /Fe					80 - 90	80 - 90
SiO <sub>2</sub>	3 - 5	0,5 - 0,7	0,5 - 1	-	35 - 37	6 - 12
CaO	6 - 9	0,6 - 0,8	0,7 - 1,2	-	8 - 9	15 - 25
Basizität					0,2 - 0,5	1,5 - 4

Tabelle 3: Typische Analysen von Einsatzmaterialien und Produkten einer Wälzanlage (alle Angaben in Gew.-%) [6], [14], [29]

Möglichkeiten zur ausreichenden Entfernung von Halogenen im Zinkoxid beschäftigen aber nicht nur die Betreiber von Wälzanlagen, sondern sind auch Gegenstand aktueller Untersuchungen der anderen Aufarbeitungsprozesse für zinkhaltige Stäube. Bisher konnte das Problem allerdings noch in keinem Verfahren zufriedenstellend gelöst werden. Zukünftig wird wohl jener Prozess die Führungsrolle in der Staubaufarbeitung übernehmen, dem es am besten gelingt, kostengünstig ein möglichst hochwertiges, sprich halogenfreies, Zinkoxid herzustellen. Ob diese Rolle der Wälzprozess beibehalten kann, wird sich zeigen. Die Wälzschlacke kann unter bestimmten Rahmenbedingungen vor allem im Straßenbau eingesetzt werden. Diese Voraussetzungen betreffen neben der mechanischen Eignung als Baumaterial (Dichte, Korngröße, etc.), vor allem die Widerstandsfähigkeit gegen das Herauslösen von Schlackenbestandteilen im wässrigen Milieu, um einen Eintrag in Grund- oder Oberflächengewässer zu vermeiden. Ein Vorteil der sauren Schlacken liegt darin, dass Schwermetalle (insbesondere Blei) aufgrund der Basizität kaum ausgelaugt werden. Die Schlacken werden diesbezüglich regelmäßig durch Auslaageversuche (DEV-S4-Verfahren) überprüft. Ist der Einsatz als Baumaterial nicht möglich, so muss die Schlacke deponiert werden. Dabei fallen Kosten von rund 15 - 20 €/t Schlacke (Tendenz steigend) an. Einige Wälzanlagenbetreiber arbeiten daher an Aufarbeitungsoptionen für die Wälzschlacke. Ziel der Forschung ist es, die verbleibende Schlackenmenge zu verringern und zu inertisieren, um damit ein absatzfähiges Produkt zu erhalten [6], [23], [28], [29], [31].

### 3.4 Ansatzproblematik im Wälzrohr

Eines der größten Probleme, die im Wälzprozess auftreten ist die Neigung zur Bildung von Ansätzen und Agglomeraten im Drehrohr, da diese eine Reihe von unerwünschten Effekten auf den Wälzprozess haben. In jedem Fall kommt es zu einer Abnahme des Innendurchmessers des Drehrohres, wodurch der Materialfluss behindert und der Mechanismus des gesamten Wälzvorganges gestört wird. Außerdem tritt durch die Verengung eine Steigerung des Luftwiderstandes im Ofenraum auf, was zu einer verminderten Gasabsaugleistung der nachgeschalteten Gebläse führt. Dies verringert wiederum die Wärmeleistung und somit die gesamte Produktionsleistung der Anlage.

Die Ansätze bzw. Agglomerate können zwar durch geeignete Maßnahmen entfernt werden, doch ist dies praktisch immer mit Leistungseinbußen verbunden. Aus diesem Grund liegt es im Interesse der Betreiber eine Ansatzbildung möglichst zu verhindern.

Die häufigst verwendete Kennzahl, welche mit der Neigung der Beschickung Ansätze zu bilden direkt korreliert, ist der Basizitätsgrad. Die Basizität drückt das Verhältnis zwischen basischen und sauren Schlackenbildnern aus, also im Wesentlichen jenes zwischen CaO und SiO<sub>2</sub>.

$$\text{Basizität (B)} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \quad \text{Glg. 20}$$

$$\text{Basizität (erweitert)} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{Glg. 21}$$

In der Literatur findet auch folgende Verhältniszahl Verwendung:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_{\text{metallisch}}} \quad \text{Glg. 22}$$

Würde der Ofen zwischen sauer und basisch, also bei einer Basizität von etwa 1 betrieben, schmilzt die Schlacke früher auf, da ihre Zusammensetzung in eutektischen Gebieten liegt. Die Wälzanlagen werden aus diesem Grund entweder im stark sauren oder im stark basischen Bereich gefahren, während jener dazwischen strikt vermieden wird. Der saure Prozess, bei dem bis zu 250 kg SiO<sub>2</sub>/t Staub in Form von Sand zugegeben werden, liegt bei einer Basizität von 0,2 - 0,5. Der basische Prozess, mit einer Zugabe von 50 - 70 kg/t Kalk, Kalkstein oder gebranntem Kalk, wird bei einer Basizität zwischen 1,5 und 4 gefahren.

Doch auch wenn der kritische Basizitätsbereich durch eine geeignete Fahrweise gemieden wird, lässt sich eine gewisse Ansatzbildung nicht vollständig vermeiden.

Treten Ansätze auf, so sind diese nicht wahllos im Ofen anzutreffen, sondern bilden sich hauptsächlich an folgenden zwei, charakteristischen Stellen im Wälzrohr aus:

- im Einlaufbereich des Ofens bzw. am Ende der Aufheizzone
- kurz vor dem Ofenaustritt, wo sie in Richtung Ofenmitte anwachsen

In diesen Ofensektionen führt das Zusammenspiel besonderer thermischer Bedingungen (hohe Temperaturgradienten) und chemischer Reaktionen lokal zu oberflächlichen Aufschmelzungen der Beschickung. Durch das Aufschmelzen erhöht sich die Haftfähigkeit der Teilchenoberfläche. Dies begünstigt die Bildung von Agglomeraten und Ansätzen.

Im Einlaufbereich trifft die kalte Beschickung auf die heißen Ofengase und die heiße Ofenausmauerung. Nach einer gewissen Trocknungs- und Erwärmungsphase setzen erste Reduktionsreaktionen ein, darunter die Vorreduktion des Eisens von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu FeO nach



Gleichung 8, sowie die Zersetzung von Sulfaten und Sulfiden. Dabei durchschreitet die Beschickung Gebiete niedrig schmelzender Phasen. So kommt es zum Beispiel zur Bildung von Repperiten ( $2 \text{ Zn-}, \text{ Fe-}, \text{ Mn-O}+\text{SiO}_2$ ) mit einem Schmelzpunkt von  $1180 \text{ }^\circ\text{C}$  oder Gendenbergiten mit einem Schmelzpunkt von unter  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Gleichzeitig herrschen in diesem Bereich noch große Temperaturunterschiede zwischen Ausmauerung, Gasphase und der Beschickung. Durch die Drehbewegung des Ofens werden Partikel, die an der Ausmauerung haften bleiben, in die rund  $200 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$  heißere Gasphase mitbefördert. Schmelzen diese auf, so backen sie an der Ofenwand an. Das Rohr dreht sich weiter und die aufgeschmolzene Schicht gelangt schließlich wieder in den kühleren Bereich der Beschickung, wo sie kristallisiert und adhäsionsbedingt neue Partikel aus der Beschickung anhaften. Das Rohr dreht sich weiter, die neu anhaftenden Teilchen gelangen in die heiße Ofenatmosphäre und das Prozedere beginnt von neuem.

Im Bereich des Ofenaustrages ist der Mechanismus genau umgekehrt.  $\text{FeO}$  wird weiter zu metallischem Eisen reduziert (Gleichung 11) und die Schlacke durchwandert dabei die niedrig schmelzenden Phasengebiete aus der anderen Richtung (siehe Abbildung 17). Die Temperaturverteilung sieht jetzt allerdings anders aus. Da die Ofenwand durch die einströmende Frischluft gekühlt wird, hat die Beschickung eine wesentlich höhere Temperatur. Gelangt nun die kalte Ausmauerung in die heiße Beschickung, kommt es zum sogenannten „Winding“-Effekt. Dabei backen erweichte Teilchen der Beschickung an der kälteren Ofenausmauerung an und es kommt langsam zur Ausbildung eines eisenreichen Ringes an der feuerfesten Ofenauskleidung.

Wie Abbildung 16 zeigt, besteht zwischen dem FeO-Gehalt bzw. dem Stadium der Eisenreduktion und dem verstärkten Auftreten von Ansätzen ein unmittelbarer Zusammenhang.

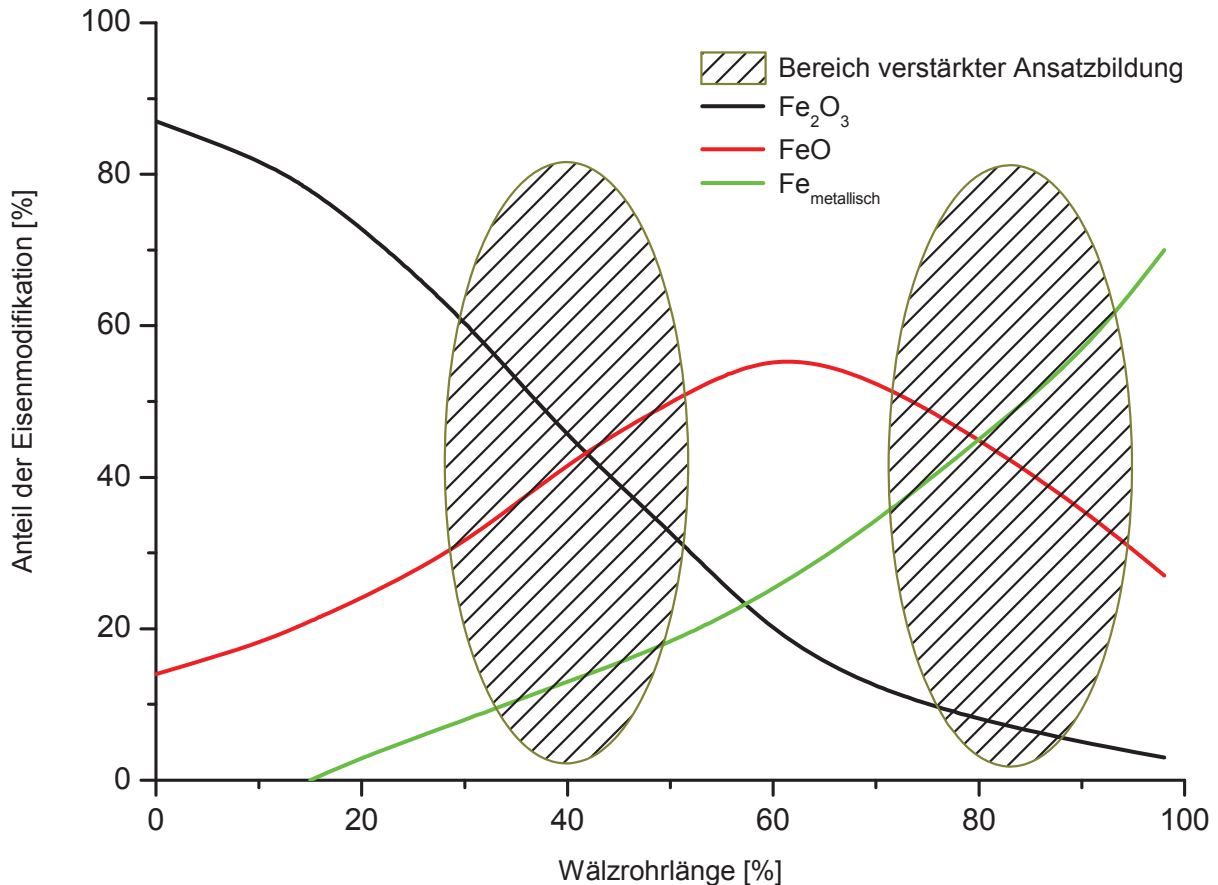


Abbildung 16: Stadien der Eisenreduktion über die Wälzrohrlänge [4], [28]

Im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO Dreistoffsystem (Abbildung 17) ändert sich durch das Ansteigen und anschließende wieder Abfallen des FeO-Gehaltes die Zusammensetzung des Wälzgutes entlang einer gedachten Geraden, die zwischen FeO und der Ausgangszusammensetzung der in das Wälzrohr eingesetzten Beschickung (Schlacke) verläuft. Verlagert sich der Schlackenpunkt in der ersten Ofenhälfte entlang dieser Geraden in Richtung FeO, so entfernt er sich in der zweiten Ofenhälfte zunehmend davon und wandert zurück in Richtung Ausgangszusammensetzung. Durch diese Veränderung des FeO-Anteils innerhalb der Beschickung durchwandert diese je nach Ausgangszusammensetzung und Ofenfahrweise zweimal Bereiche verstärkter Ansatzbildung. Die Gebiete maximaler Ansatzbildung entsprechen dabei jenen Phasen mit der niedrigsten Viskosität bei 1300 °C. Diese liegen im bzw. nahe dem Olivengebiet oder bei einer Basizität von 1 - 1,3 bzw. einem

(CaO+MgO)/(SiO<sub>2</sub>+Fe)-Verhältnis von 0,1 - 0,2. Weiters setzt die Anwesenheit von Alkalimetallen und Kupfer die Schmelztemperatur zusätzlich herab [4].

Wie Abbildung 17 zeigt, kann eine Ofenfahrweise im besonders sauren (0,2 - 0,5) oder stark basischen Bereich (1,5 - 4) den Kontakt mit den kritischen Zonen weitgehend vermeiden.

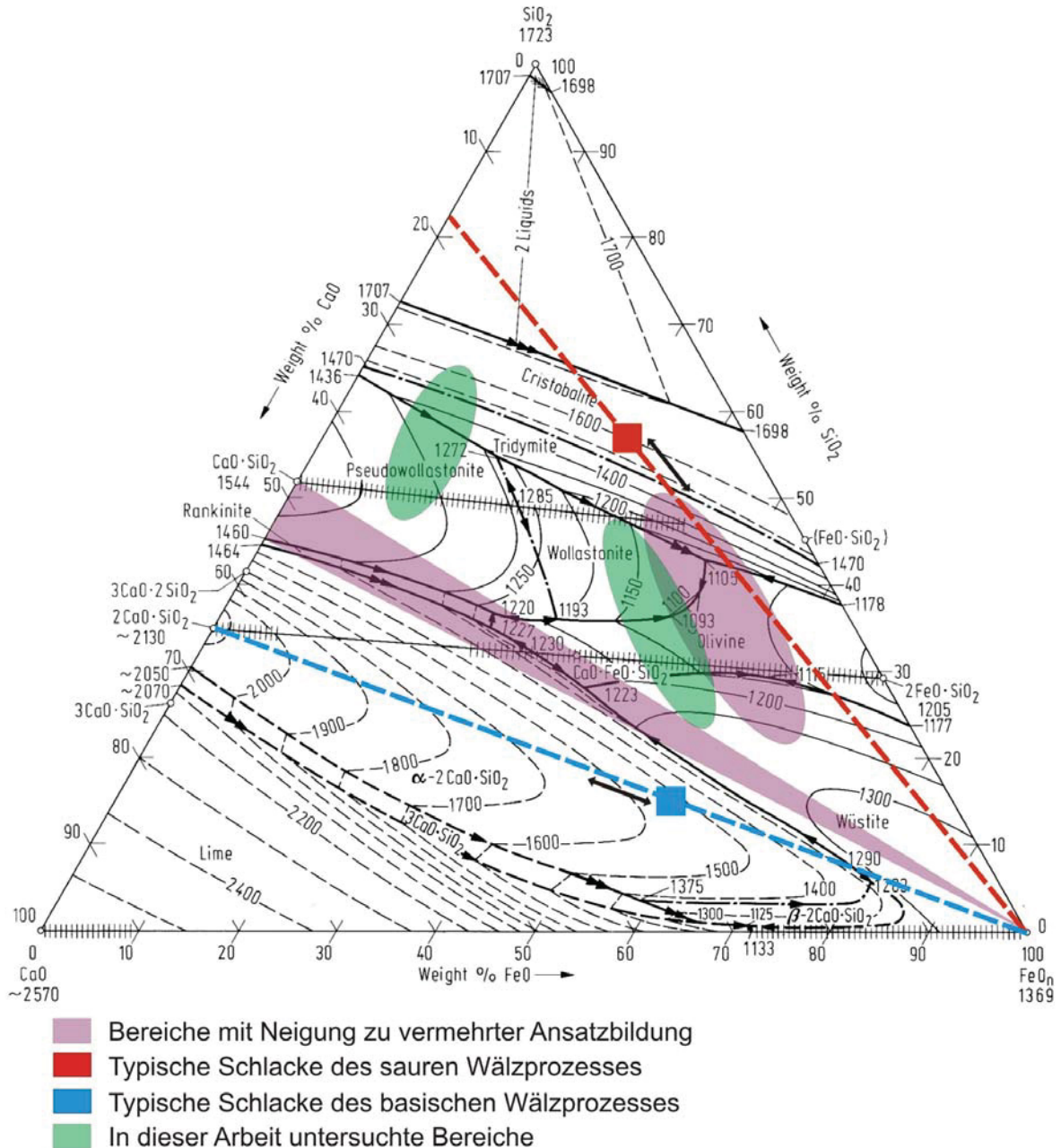


Abbildung 17: Dreistoffsystem SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO, (Bereiche mit kritischen Phasen sowie den Bereichen wo der saure und der basische Prozess arbeiten)

Neben den eisenreichen Ansätzen am Ende des Wälzrohres kann es dort auch zum Auftreten sogenannter „metallic-balls“ kommen. Dabei formt sich das erweichte, poröse Eisen zu kugelartigen Strukturen ein. Diese Agglomerate können mehrere Tonnen schwer sein und

zerstören, sofern sie zulange im Ofen verbleiben, dessen feuerfeste Ausmauerung, sowie eine eventuell vorhandene SDHL-Lanze. Bei hohen Schwefelgehalten der Beschickung kommt es im Bereich der Sulfatzersetzungszone verstärkt zu Ansätzen, außerdem kann sich zwischen Beschickung und Ausmauerung eine schmierige, schwefelhaltige Schicht ausbilden. Dies tritt besonders in Gegenwart hoher Bleigehalte auf. Die Beschickung rollt dann nicht mehr, sondern gleitet über diese Schicht. Dies behindert den horizontale Transportvorgang und verursacht so einen Materialrückstau. Da die Ansätze im Drehrohr je nach Dimensionierung der Wälzanlage, Gewichte bis zu 100 Tonnen erreichen, müssen sie etwa alle 500 - 1500 Arbeitsstunden entfernt werden, um die Arbeitsleistung der Anlage zu erhalten. Dazu wird in das Drehrohr häufig eine reine Koksmischung chargiert. Durch die hervorgerufene Temperatursteigerung schmelzen die Ansätze ab und werden über die Schlacke oder das Prozessgas ausgetragen. Ein Abschmelzintervall dauert etwa 16 - 48 Stunden und ist für diesen Zeitraum immer mit entsprechenden Produktionseinbußen verbunden. Um das Ansatzwachstum zu hemmen und damit das Arbeitsintervall des Drehrohres zu verlängern, können folgende Maßnahmen getroffen werden:

- Homogenisieren des Einsatzmaterials (hinsichtlich Größe, Zusammensetzung, Wassergehalt)
- Optimale Menge an Schlackenbildnern zugeben, gewährleistet optimale Basizität
- Einheitliche, gleichmäßige Chargierung des Drehrohres sorgt für einen stabilen Wärmehaushalt
- Überfüllungen vermeiden und mit niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten arbeiten
- Nach kurzen Stillständen das Drehrohr beim Startvorgang nur minimal beladen

Zusätzlich können im Drehrohr im Bereich der Ansatzbildung Chrommagnesitsteine durch Schamottsteine ersetzt werden. Diese kompensieren die Durchmesserreduktion der Ansätze durch erhöhten Verschleiß ihrerseits [4], [6], [29], [31], [36].

Eine konsequente Umsetzung dieser Maßnahmen ist aufgrund spezifischer Faktoren (große Rohstoffinhomogenitäten, etc.) an vielen Standorten nicht möglich. In Hinblick auf die Prozesskontrolle weist die basische Schlackenfahrweise Vorteile auf, da Anbackungen von eisenreichen Phasen selten sind und sich eine eventuelle Agglomeration am Wälzrohraustrag relativ leicht entfernen lässt. Außerdem stellt sie geringere Anforderungen an die Qualität der Feuerfestausmauerung, obwohl die Standzeit der Zustellung höher ist. Aus den genannten Gründen werden zur Zeit die meisten Wälzanlagen mit der basischen Schlackenfahrweise betrieben [31].

## 4 Praktische Untersuchungen

Auf Basis von Gesprächen mit der Firma ValoRes GmbH erfolgte die Festlegung der praktischen Versuche. Die Überlegung bestand darin, die Schmelz- bzw. Fließeigenschaften von verschiedenen Aufgabemischungen zu untersuchen. Das Ziel der Untersuchungen war, Mischungen zu finden, die möglichst geringe Anteile von Zuschlagstoffen beinhalten, aber trotzdem erst bei hohen Temperaturen zu schmelzen beginnen. Gelingt es geeignete Mischungen zu finden, die auch im realen Wälzprozess einsetzbar sind, würde sich durch die verminderte Zugabe von Schlackenbildnern auch die Menge der Wälzschlacke deutlich verringern. Dies würde eine ganze Reihe von Vorteilen bringen, aber vor allem die Energiebilanz und den Ofendurchsatz des Prozesses verbessern. Die Suche nach einer geeigneten Versuchsmethode gestaltete sich als äußerst schwierig, da auf diesem Gebiet nur wenig Literatur zu finden war. Da die Versuche möglichst praxisnahe sein sollten, kam eine thermogravimetrische Untersuchung (TGA) nicht in Frage. Der Gedanke war schließlich, durch eine rein optische Methode das Aufschmelzverhalten der Mischungen zu charakterisieren. Da diese Vorgehensweise noch nie praktiziert wurde, war eine große Anzahl von Vorversuchen nötig, um geeignete Prozessparameter einzustellen sowie eine ausreichende Vergleichbarkeit unter möglichst konstanten Untersuchungsbedingungen zu schaffen. Speziell die Anfertigung geeigneter, homogener Proben stellte eine große Herausforderung dar. Als Versuchsaggregat kam ein Hochtemperatur-Rohröfen zum Einsatz. Dies war notwendig, da die bei den hohen Versuchstemperaturen entweichenden Zinkdämpfe bei herkömmlichen Muffelöfen zu Beschädigungen der teuren Heizelemente führen können. Neben den chemischen Analysen, die von der Firma a.m.c.o. united samplers and assayers GmbH Metalllabor durchgeführt wurden, erfolgten auch einige ergänzende Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop.

## 4.1 Versuchsaufbau

Die Elemente der Versuchsanlage sind in Abbildung 18 dargestellt. Der Rohrofen vom Typ STF 15/-/450/2 der Firma Carbolite ist auf einer stufenlos kippbaren Plattform montiert, welche den Ofen in die jeweils erforderliche Neigung bewegen kann. Die Temperatur im Ofen wurde über zwei Thermoelemente vom Typ S überwacht bzw. geregelt. Die Luftzufuhr erfolgte aus einer Pressluftflasche und konnte mittels Durchflussregler genau justiert werden. Als Probenträger kamen keramische Standardlaborschiffchen mit einer Länge von 85 mm und einer Breite von 14 mm zum Einsatz. Ein Fotostativ und eine darauf montierte Digitalkamera vom Typ Nikon Coolpix 4500 gewährleisteten einheitliche, konstante Bedingungen für die Bildaufnahme der Proben. Dies war eine wichtige Voraussetzung, um die Proben elektronisch vermessen und auswerten zu können. Als Bildbearbeitungssoftware wurde Adobe Fotoshop 6.0 verwendet.

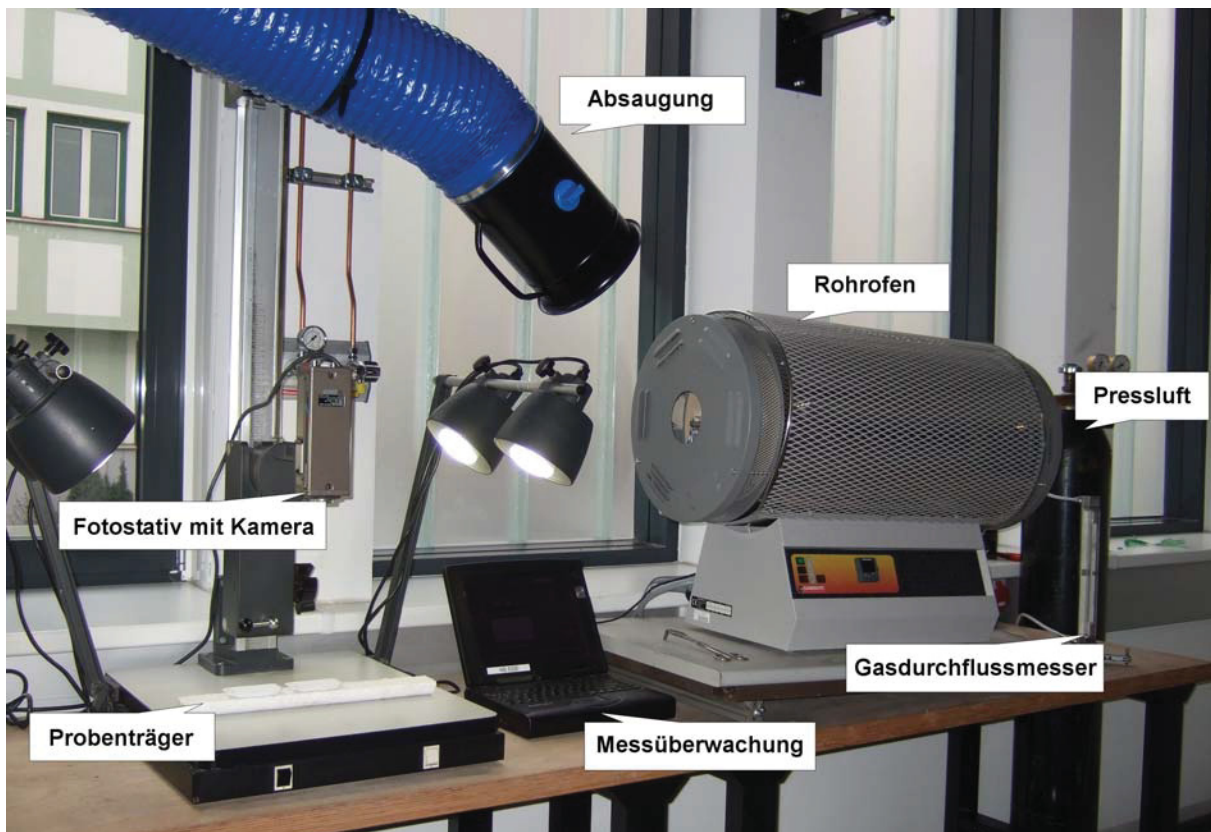


Abbildung 18: Aufbau der Versuchsanlage

## 4.2 Materialcharakterisierung

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente neben losen Stahlwerksstäuben auch bereits pelletiertes Material (SRP), sowie ein angereichertes silikatisches Zinkerzkonzentrat. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Materialien. Werden die angegebenen Inhaltsstoffe eines Materials aufaddiert, so ergeben sich Summenwerte von 80 - 90 %. Der Rest auf 100 % besteht zum größten Teil aus Sauerstoff, der vor allem an Zink als ZnO und an Eisen als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gebunden ist.

	<b>1a [%]</b>	<b>1b [%]</b>	<b>1c [%]</b>	<b>1d [%]</b> feed 1-3	<b>1d [%]</b> feed 4-5
H <sub>2</sub> O	0,00	10,34	11,30	0,00	0,00
Trockenanalyse					
<b>Zn</b>	32,80	26,20	11,3	24,75	26,56
Pb	0,63	6,30	1,45	4,10	5,28
Cd	0,02	0,06	0,05	0,19	0,12
In	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
C	2,97	8,42	9,86	1,30	1,30
S	0,20	0,29	0,61	0,91	0,89
FeO	8,40	26,10	38,00	29,25	25,87
MnO	0,40	2,43	2,15	2,45	2,24
CaO	7,30	7,80	9,44	5,66	6,89
MgO	4,10	2,32	1,90	1,60	1,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,82	1,91	0,90	0,87
SiO <sub>2</sub>	29,30	5,40	11,6	6,45	5,20
Na	0,09	2,18	0,51	1,86	2,56
K	0,02	2,04	0,89	1,59	1,76
Cl	0,10	4,42	0,70	3,66	4,66
F	0,03	0,25	0,34	0,55	0,38
Summe	86,88	95,05	90,73	85,21	86,37
<b>Basizität</b>	0,38	1,63	0,84	0,99	1,43

Tabelle 4: Analyse der Ausgangsmaterialien (alle Angaben in Gew.-%)

Die willkürliche Bezeichnung 1a bis 1d soll für die Ausgangsmaterialien in allen weiteren Ausführungen beibehalten werden. Die nachfolgende Charakterisierung führt die wesentlichen Merkmale der einzelnen Stoffe an:

**1a:** Ein südamerikanisches Zinksilikaterz mit hohem  $\text{SiO}_2$ -Anteil. Aufgrund einer Flotationsanreicherung liegt der Zinkgehalt bei rund 30 %. Als Reduktionsmittel soll die lokal produzierte Holzkohle dienen. Die Basizität des Erzes liegt mit 0,36 deutlich im sauren Bereich.

**1b:** Eine asiatische Mischung pelletiert aus:

- 33 % karbonatischem Zinkerz
- 17 % Zn-Fe-Filterkuchen (Neutrallaugungsrückstand)
- 43 % Stahlwerksstaub
- 7 % feinkörnigem und kalziniertem Petrolkoks

Aufgrund des miteinpelletierten Kohlenstoffs, handelt es sich um Self-Reducing Pellets (SRP). Der Zinkgehalt liegt bei etwa 25 %, die Basizität bei 1,6.

**1c:** Self-Reducing-Pellets aus dem südamerikanischen Raum mit relativ niedrigem Zinkgehalt von nur etwa 12 % und einer Basizität von 0,85. Allerdings ist auch der Halogenanteil mit jeweils  $< 1\%$  recht niedrig. Für die Herstellung der Pellets wurde kein Koksgrus, sondern feinkörniger Pet-Koks verwendet.

**1d:** Das Ausgangsmaterial besteht aus verschiedenen Stahlwerksstäuben südösteuropäischer Herkunft. Feed 1 - 3 und Feed 4 - 5 unterscheiden sich lediglich im Mischungsverhältnis der Stäube untereinander. Der Zinkgehalt liegt bei typischen 25 %, die Basizität bei 1,0 bzw. 1,4.

Um die zu untersuchenden Wälzofenmischungen herstellen zu können, mussten die Ausgangsmaterialien mit einem Reduktionsmittel sowie Zuschlagstoffen vermischt werden. Als Zuschlagstoffe dienten gelöschter Kalk  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  sowie Quarzsand  $[\text{SiO}_2]$ , jeweils in reiner Form. Grundsätzlich wurde Koksgrus als Reduktionsmittel verwendet, in der Versuchsreihe 1a kam jedoch ausschließlich brasilianische Holzkohle zum Einsatz. Die Zusammensetzungen der Reduktionsmittel und der Zuschlagstoffe sind in Tabelle 5 dargestellt. Bei den Reduktionsmitteln wurden chemisch nur die Schlackenbildner  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  in der Verbrennungsgasche analysiert, da diese einen direkten Einfluss auf die Basizität der Mischung ausüben.



Zuschlagstoff	Kalk (Ca(OH) <sub>2</sub> )	Quarzsand
Wassergehalt	24,80	1,00
CaO	75,20	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	99,00
Reduktionsmittel	Koksgrus	Holzkohle
Flüchtige Bestandteile	1,80	17,30
Asche bei 815 °C	10,70	2,28
Kohlenstoff (nicht flüchtig)	74,20	80,42
Wassergehalt	13,27	0,00
Analyse der Asche		
FeO	6,78	21,30
SiO <sub>2</sub>	51,80	7,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,40	2,00
CaO	3,17	32,90
MgO	0,99	10,70

Tabelle 5: Zusammensetzung der Zuschlagstoffe und Reduktionsmittel (alle Angaben in Gew.-%)



Abbildung 19: Probenmaterial

Abbildung 19 zeigt alle verwendeten Komponenten im Rohzustand. Die Holzkohle sowie Material 1b und 1c mussten vor dem Sieben zerkleinert werden.

## 4.3 Versuchsdurchführung

Da diese Untersuchungsmethode in der Literatur nicht beschrieben ist, war eine größere Anzahl von Vorversuchen nötig, um geeignete Versuchsparameter zu finden. Der experimentelle Aufwand war dementsprechend hoch, sodass entsprechende aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden konnten.

### 4.3.1 Materialvorbereitung

Da die Ausgangsmaterialien in unterschiedlichen Kornfraktionen vorlagen, waren einige Vorbereitungsmaßnahmen nötig, bevor die Einsatzmischungen hergestellt werden konnten. Zunächst erfolgte die Zerkleinerung der Pellets, des Kokes und der Holzkohle. Alle anderen Materialien lagen bereits in geeigneter Form vor. Im nächsten Schritt wurden die Materialien gesiebt, um die Korngröße zu vereinheitlichen. Da die Versuche möglichst praxisorientiert sein sollen, darf die Korngröße der Materialien nicht allzu klein sein. Zu große Kornfraktionen beinhalten aber die Gefahr starker Inhomogenitäten innerhalb einer Probe, wodurch die Vergleichbarkeit untereinander nicht mehr gegeben wäre. In den bereits durchgeführten Vorversuchen war zu beobachten, dass mit einer Korngröße  $< 0,5$  mm geeignete Mischungen herzustellen sind.

Das Mischen der Komponenten erfolgte nach den Vorgaben der Firma ValoRes GmbH. Die Kohlenstoffzugabe orientiert sich dabei an Praxiswerten. Die Beimengung der Schlackenbildner wurde hingegen so gewählt, dass sich eine Basizität von 0,5 - 0,9 einstellt. Der Basizitätsbereich von 1 - 1,3 wurde gemieden, da es hier laut Literatur besonders häufig zur Ansatzbildung kommt. Das Ziel bestand darin, die Menge an Zuschlagstoffen möglichst gering zu halten, aber trotzdem ein Aufschmelzen der Mischungen bei Prozesstemperaturen zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden von jedem Einsatzmaterial fünf verschiedene Probenmischungen hergestellt, die sich lediglich durch ihren Kohlenstoffanteil und der Menge an Zuschlagstoffen (Basizität) voneinander unterschieden. Die Zusammensetzungen und Basizitäten aller hergestellten Probenmischungen sind in Tabelle 6 angeführt. Die Berechnung der Basizitäten erfolgte dabei analog zu Gleichung 21.

	<b>feed1</b> [Gew.-%]	<b>feed2</b> [Gew.-%]	<b>feed3</b> [Gew.-%]	<b>feed4</b> [Gew.-%]	<b>feed5</b> [Gew.-%]
<b>Material 1a</b>	74,07	71,10	68,35	66,09	63,98
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,00	3,31	6,36	8,79	11,06
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Holzkohle	25,93	25,59	25,29	25,12	24,95
Basizität	0,39	0,51	0,63	0,73	0,83
<b>Material 1b</b>	83,47	82,60	81,38	78,49	74,26
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	2,72	3,74	5,16	8,53	13,45
Koksgrus	13,81	13,66	13,46	12,98	12,28
Basizität	0,90	0,80	0,69	0,52	0,37
<b>Material 1c</b>	85,26	83,81	81,07	75,30	71,49
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	7,01	6,65
SiO <sub>2</sub>	0,00	1,69	4,91	3,80	8,67
Koksgrus	14,74	14,50	14,02	13,89	13,19
Basizität	0,76	0,67	0,54	0,92	0,68
<b>Material 1d</b>	77,62	75,84	73,59	67,58	64,23
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	2,30	5,20	5,80	9,73
Koksgrus	22,38	21,86	21,21	20,26	20,00
Basizität	0,76	0,58	0,44	0,92	0,67

Tabelle 6: Zusammensetzung der Probenmischungen

### 4.3.2 Durchführung der Versuche

Anhand der in den Vorversuchen gefundenen Parameter erfolgte die Durchführung der Hauptversuche. Die Probenmischungen wurden dabei in die keramischen Laborschiffchen eingewogen. Die Einwaage wurde innerhalb einer Versuchsserie (gleiches Ausgangsmaterial) konstant gehalten, variiert jedoch zwischen den Versuchsserien, da die Mischungen unterschiedliche Dichten haben. Der Füllgrad der Keramikschißchen und die Verdichtung des eingewogenen Materials war jedoch bei allen Versuchen möglichst gleich. Das Probenmaterial wurde dazu exakt innerhalb der ersten 45 mm, gemessen von der Lochseite der Schiffchen, platziert. Vor dem Ofengang wurde jede Probe am Raster des Fototisches ausgerichtet und anschließend fotografiert. Aufgrund des begrenzten Ofenraums konnten nur je 6 Probenschißchen pro Ofengang chargiert werden. Dabei wurden die

Schiffchen auf einen Trägerkeil (Abbildung 21) gestellt und dieser dann vorsichtig in das kalte Ofenrohr geschoben. Um ein Verrutschen des Probenmaterials in den Schiffchen zu vermeiden, erfolgte die Chargierung des Ofens im horizontalen Zustand. Erst nachdem der Trägerkeil seine Endposition erreicht hatte, wurde die Ofenplattform in die gewünschte Neigung gebracht. Abbildung 20 zeigt schematisch den Querschnitt des Ofenraums mit den darin befindlichen Probenschiffchen und dem über den Proben positionierten Thermelement.

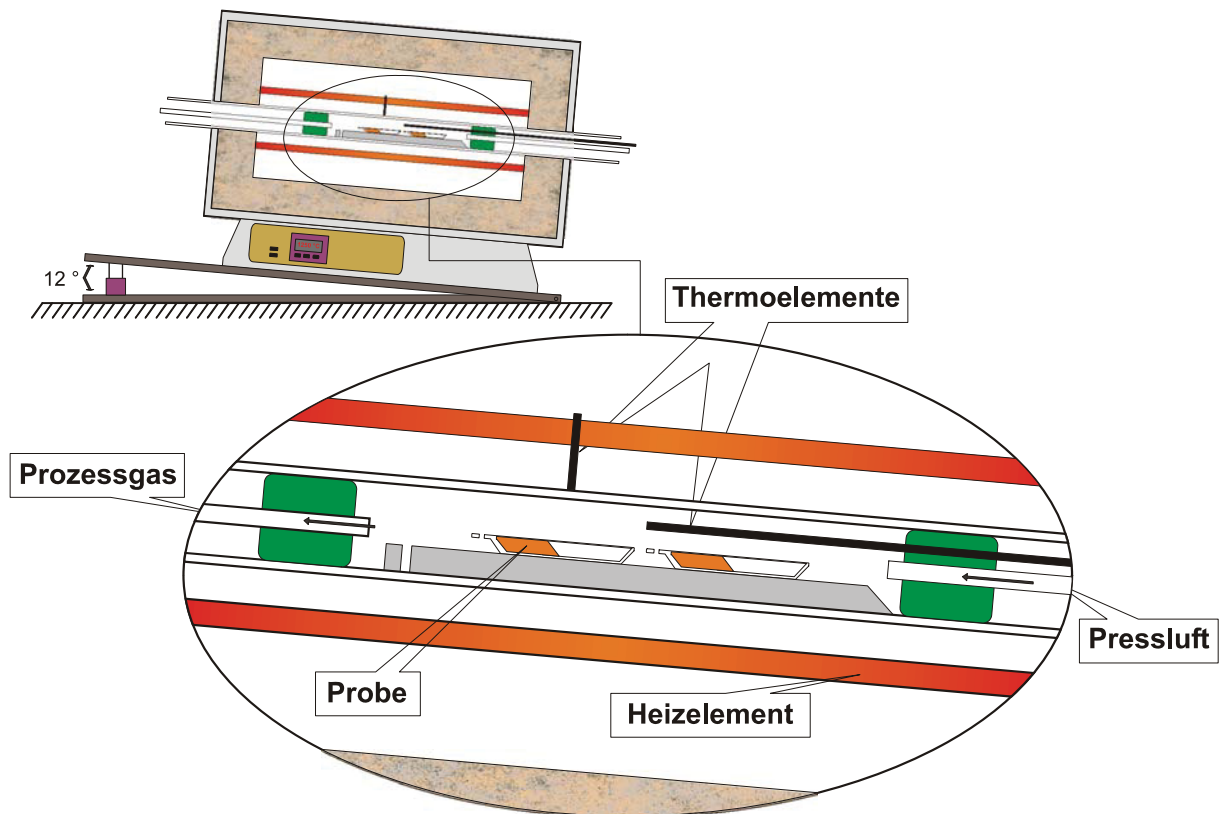


Abbildung 20: Schematischer Querschnitt des Versuchsofens

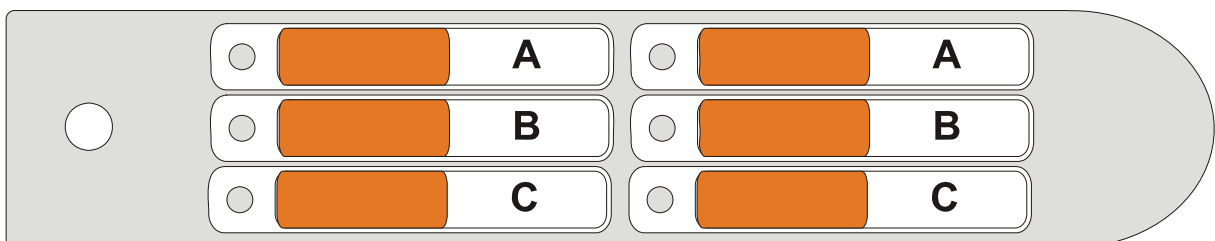


Abbildung 21: Belegungsschema des Trägerkeils der in den Versuchsofen geschoben wird

Wie in Abbildung 21 dargestellt, sind je zwei identische Proben hintereinander auf dem Trägerkeil positioniert. Die gleichzeitige Chargierung zweier identischer Proben erleichterte nach dem Ofengang eine Identifizierung potenziell fehlerbehafteter Einzelproben und gewährleistete damit eine gewisse Sicherheit in der Versuchsdurchführung.

Nach dem Chargieren erfolgte die Aufheizphase bei einer Heizrate von 20 K/min bis zur Zieltemperatur. Diese lag je nach Mischungsserie bei 1100 bis 1400 °C. Nach einer Haltezeit von einer Stunde kühlten die Proben im Ofen auf 300 - 400 °C ab. Die charakteristischen Temperaturkurven hierzu sind in Abbildung 22 dargestellt. Um eine Wasseraufnahme aus der Umgebungsluft zu vermeiden, erfolgte die weitere Abkühlung der Probenschiffchen bis auf Raumtemperatur in einem Exsikkator. Tabelle 7 zeigt die Zieltemperaturen der untersuchten Mischungsserien. Die verschiedenen Maximaltemperaturen einer Serie leiten sich von den unterschiedlichen Erweichungseigenschaften der Probenmischungen ab, welche in den Vorversuchen ermittelt wurden. Die Höchsttemperatur innerhalb einer Serie wurde dabei so gewählt, dass eine ausreichende Unterscheidung der Proben hinsichtlich ihres Erweichungsverhaltens gewährleistet war.

Versuchs-Zieltemperaturen im Rohrofen						
Mischungsserie	1100 °C	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C
<b>1a</b> f1 - f5	X	X	X	X	X	O
<b>1b</b> f1 - f5	X	X	X	X	X	X
<b>1c</b> f1 - f5	X	X	X	X	X	O
<b>1d</b> f1 - f5	X	X	X	X	X	O
X.....Versuch durchgeführt O....Versuch nicht durchgeführt f1 - f5....feed 1 - feed 5						

Tabelle 7: Zieltemperaturen im Rohrofen

Um die Gasatmosphäre im Ofen oxidierend zu halten und einen Abzug der gasförmigen Produkte aus dem Ofenraum zu gewährleisten, wurde dieser über den gesamten Zeitraum der jeweiligen Versuchsperiode mit Luft gespült. Die Spülrate sowie weitere Ofenparameter können folgendermaßen zusammengefasst werden.

Versuchsparameter:

- Ofenzieltemperatur: 1100 - 1400 °C (je nach Probenserie)
- Aufheizrate: 20 K/min (Abbildung 22)
- Haltedauer auf Zieltemperatur: 1 h
- Ofenneigung: 12 °
- Spülgas: Pressluft bei 4 l/min
- chargierte Probenanzahl pro Versuch: Insgesamt 6 Stück, zu je 3 unterschiedliche Probenmischungen in jeweils zwei Probenschiffchen (Abbildung 21)

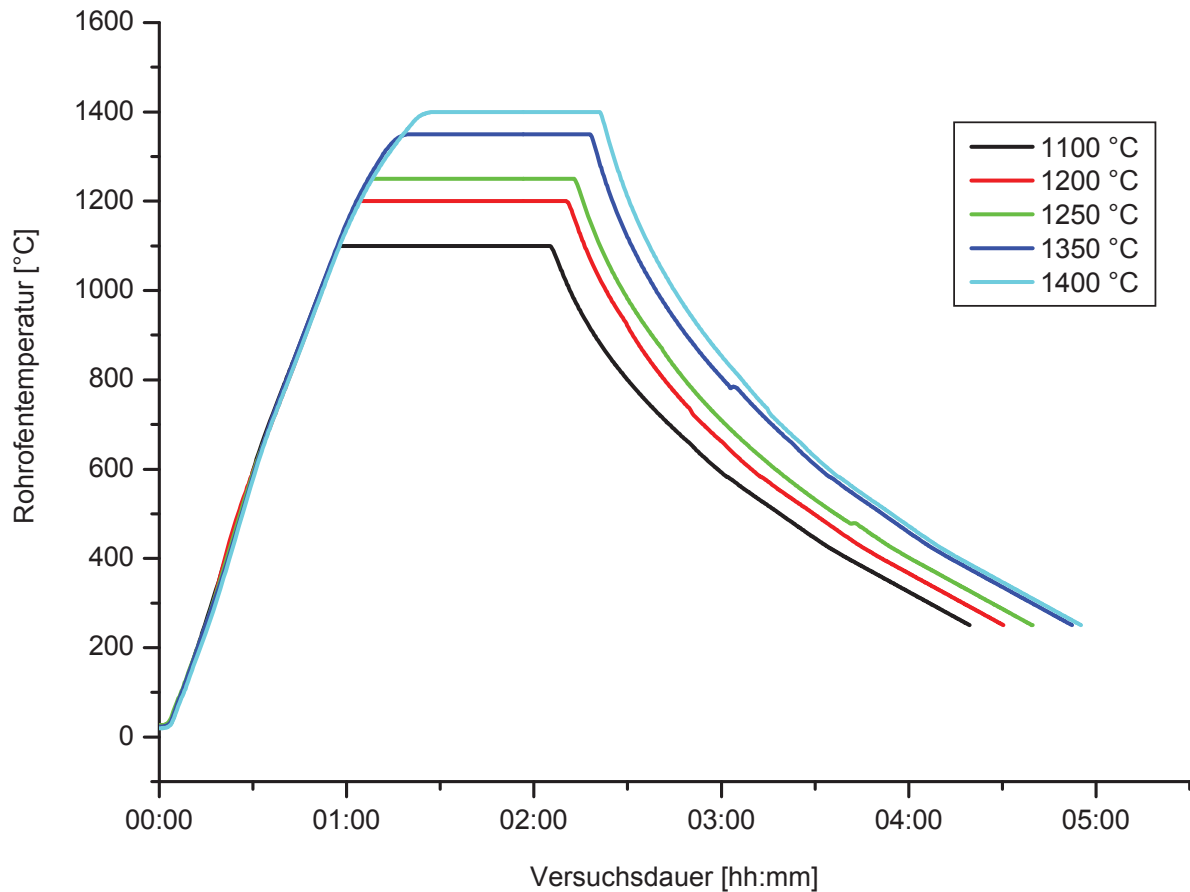


Abbildung 22: Temperaturverlauf im Rohrofen mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen

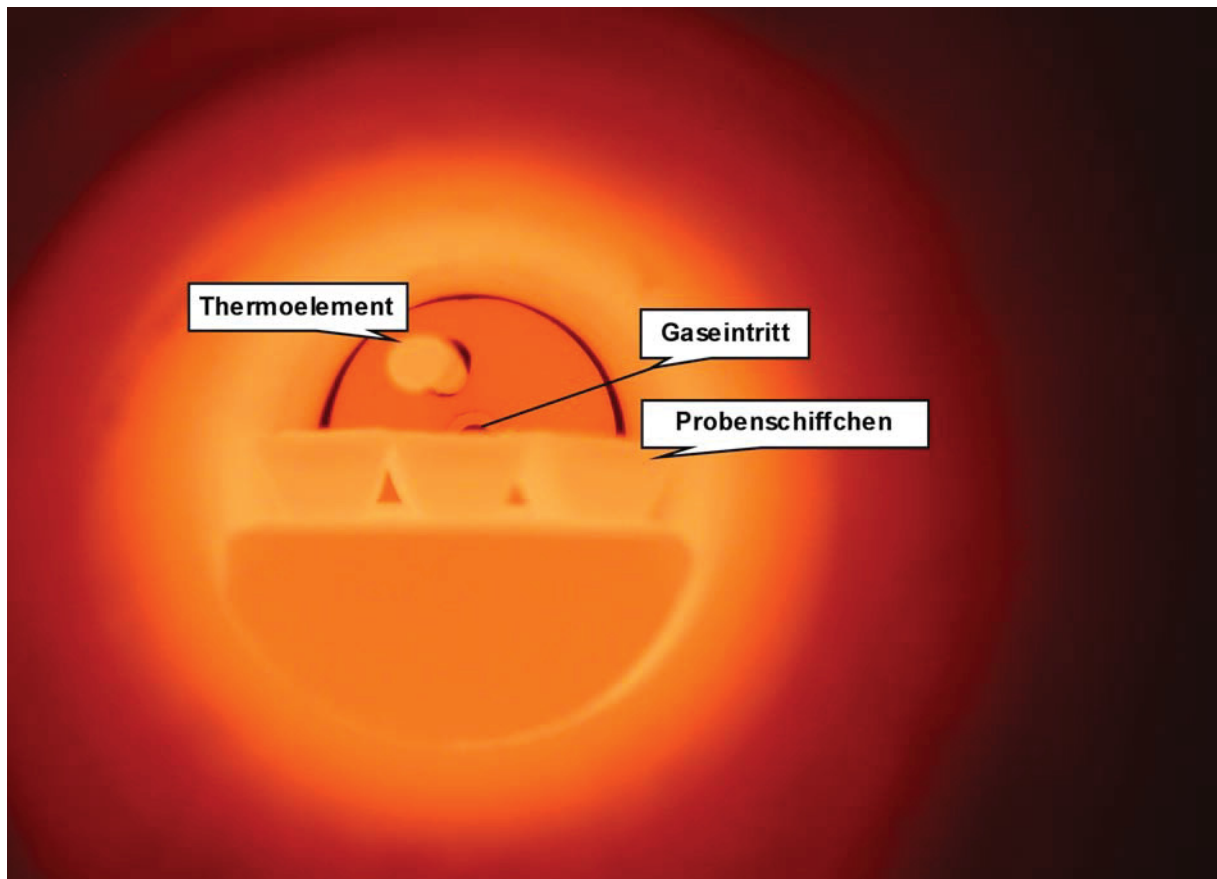


Abbildung 23: Blick auf die Proben bei 1300 °C im Rohrofen

Um den Ofenprozess optimal überwachen zu können, wurde ein Thermoelement vom Typ S im Ofenraum direkt bei den Proben positioniert (Abbildung 23). Dadurch war es möglich, zu jeder Zeit die tatsächliche, bei den Proben herrschende Temperatur zu messen und mögliche Temperaturschwankungen, zum Beispiel durch kaltes Spülgas, sofort zu detektieren.

## 5 Versuchsauswertung

Hinsichtlich des zinkhaltigen Ausgangsmaterials und des Reduktionsmittels sowie der sich daraus ergebenden Lage im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -Dreistoffsystem können die vier Versuchsreihen grundsätzlich in 2 Gruppen geteilt werden.

- Gruppe 1: Erzkonzentrat mit Holzkohle, Serie 1a
- Gruppe 2: Stahlwerksstaub/Zn-Fe-Konzentrat mit Koksgrus, Serien 1b, 1c, 1d

Während sich die in Gruppe 1 entstehenden Schlacken in den Phasenbereichen von Cristobalit, Tridymit ( $\text{SiO}_2$ -Modifikationen) und Pseudowollastonit ( $\alpha,\beta\text{-(Ca, Fe)O}\cdot\text{SiO}_2$ ) befinden, liegen jene aus Gruppe 2 im Bereich der Olivine ( $2(\text{Fe, Ca})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ) und Wüstite ( $(\text{Fe, Ca})\text{O}$ ). Exemplarisch wird im Folgenden die Versuchsauswertung der Mischungsserie 1a detailliert vorgestellt. Die Untersuchung der Proben nach dem Ofengang erfolgte dabei in zweierlei Hinsicht. Die zentrale Untersuchung befasste sich mit dem Erweichungsverhalten der Proben. Um Aussagen über den Stoffumsatz und das Zinkausbringen zu erhalten, wurden aber auch Schlackenanalysen durchgeführt und einige Berechnungen aufgestellt. Schließlich wurde versucht, das Verhalten bzw. die Lage der Mischungen im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System vor und nach dem Ofengang darzustellen. Ergänzend hierzu erfolgten einige Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop.

Die Auswertung der Mischungsserien 1b, 1c, 1d wurde analog zu jener der Mischungsserie 1a durchgeführt. Die gewonnenen Erkenntnisse aller Serien sind in Kapitel 6 zusammengefasst. In der Ergebnistabelle ist die jeweils beste Mischung grün, die schlechteste rot hinterlegt.

### 5.1 Auswertung der Versuchsserie 1a

Die Versuchsserie 1a unterscheidet sich von den anderen Versuchsserien deutlich. Es handelt sich bei dem Zinkträger um keinen zinkhaltigen Reststoff, sondern um ein südamerikanisches Zinksilikaterz. Charakteristisch ist der hohe  $\text{SiO}_2$ -Anteil von rund 30 %, weshalb auch die Basizität mit 0,4 deutlich im sauren Bereich liegt. Zum Erreichen der gewünschten Versuchs-Basizität von ca. 0,4 - 0,8 muss eine entsprechende Menge CaO zugegeben werden. Bedingt durch eine Flotationsanreicherung weist das Probenmaterial einen Zinkgehalt von 30 % auf. Der Eisen- bzw. FeO-Anteil, der die Lage im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System stark beeinflusst, liegt mit 8,4 % deutlich unter jenem von Stahlwerksstaub. Da es sich um ein Erz handelt, sind auch die Fluor- und Chlorgehalte mit  $< 0,1$  % weit geringer als



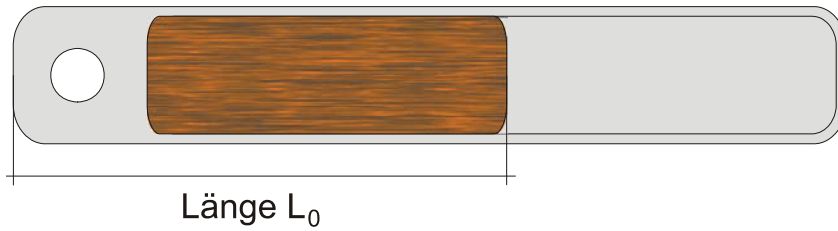
jene von typischen Stahlwerksstäuben. Die entstehenden Schlacken sollten im Bereich von Cristobalit und Pseudowollastonit liegen und daher bei ca. 1200 bis 1300 °C zu schmelzen beginnen. Eine weitere Besonderheit ist die Verwendung von Holzkohle als Kohlenstoffträger bzw. Reduktionsmittel. Sie ist durch einen wesentlich höheren Anteil an flüchtigen Bestandteilen gekennzeichnet und verbrennt praktisch aschefrei.

### **5.1.1 Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1a**

Der Beurteilung der Erweichungscharakteristik der Probenmischungen galt das Hauptaugenmerk der praktischen Untersuchungen. Dabei wurde angenommen, dass jene Mischungen, die bereits bei tieferen Temperaturen erweichen bzw. schmelzen auch eine potenziell höhere Neigung besitzen im Drehrohr Ansätze zu bilden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die erweichungsresistenteste Mischung jeder Serie gefunden werden. Dazu wurden die Probenschiffchen nach dem Ofengang wieder am Fototisch abgelichtet, um sie mit den Aufnahmen vor dem Ofengang zu vergleichen. Zeigte sich bei Temperaturen von 1100 - 1200 °C lediglich eine Volumenverringering aber kein Schmelzen, so erweichten die Mischungen bei höheren Temperaturen zunehmend. Wie in Abbildung 24 dargestellt, begannen die Probenmischungen in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung und der Versuchstemperatur durch die Schrägstellung des Ofens entlang des Probenschiffchens nach unten zu fließen. Die Ermittlung der dabei zurückgelegten Wegstrecke wurde nach dem Ofengang digital, mit Hilfe eines Fotoeditierprogramms, vorgenommen. Nach Gleichung 23 lässt sich aus den gemessenen Werten die prozentuelle Längenänderung,  $\Delta L$ , errechnen. Dieser Vorgang wurde bei allen Proben wiederholt, um sie innerhalb der Serie miteinander vergleichen zu können. Besonderes Augenmerk musste dabei auf die Sicherstellung einer reproduzierbaren Versuchsdurchführung unter möglichst konstanten Bedingungen gelegt werden, da teilweise nur sehr kleine Unterschiede im Fließverhalten festzustellen waren. Mit Gleichung 24 erfolgt die Ermittlung der dimensionslosen temperaturbereinigten Längenänderung  $\Delta L_T$ . Diese Kennzahl dient lediglich dazu, kleine Unterschiede im Erweichungsverhalten deutlicher hervorzuheben. Innerhalb einer Mischungsserie werden dabei Längenänderungen bei niedrigen Temperaturen stärker gewichtet als Längenänderungen bei höheren Temperaturen. Es wird angenommen, dass ein kleiner  $\Delta L_T$ -Wert, der aus einer kleinen Längenänderung der Probe resultiert, mit einer geringeren Neigung Ansätze zu bilden gleichzusetzen ist.

Probe vor dem Ofengang



Probe nach dem Ofengang

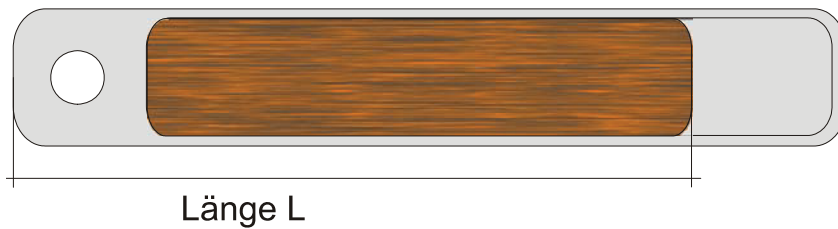


Abbildung 24: Probenmaterial im Keramikschißchen vor und nach dem Ofengang

$$\Delta L = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100[\%] \text{ für } L_0 < L \quad \text{Glg. 23}$$

$$\Delta L_T = \sum \frac{\Delta L_x}{T_x} \cdot 100 \quad \text{Glg. 24}$$

$\Delta L$	Längenänderung [%]	$L_0$	Probenlänge vor dem Ofengang [mm]
$\Delta L_T$	temperaturbereinigte Längenänderung [ ]	L	Probenlänge nach dem Ofengang [mm]
$\Delta L_x$	Längenänderung bei der Temperatur $T_x$ [%]	$T_x$	Versuchstemperatur [°C]

Die ermittelten Längenänderungen aller Mischungen der Probenserie 1a sind in Tabelle 8 angeführt. Die Probenmischung 1a-feed1 erreichte dabei die insgesamt geringste Längenänderung und damit auch den niedrigsten  $\Delta L_T$ -Wert. Hinsichtlich der Neigung Ansätze zu bilden, zeigt diese Mischung die besten Eigenschaften. Die Mischung 1a-feed4 weist hingegen die größte Längenänderung auf und dürfte aus diesem Grund im Wälzbetrieb eine besonders hohe Neigung zur Ansatzbildung besitzen. Abbildung 25 zeigt das Fließverhalten von 1a-feed1 bei allen geprüften Temperaturen im Vergleich. Wie zu erwarten

ist, steigt mit zunehmender Glüh­temperatur auch der Grad der Probenerweichung. Bei 1250 °C treten erste Aufschmelz-Erscheinungen auf.

Abbildung 26 stellt demgegenüber alle Mischungen der Serie 1a bei 1250 °C im direkten Vergleich dar. Eine vollständige Bilddokumentation der Mischungsserie 1a ist im Anhang unter Kapitel 9.1 zu finden.

Versuchs-T. [°C]	1a-feed1 [%]	1a-feed2 [%]	1a-feed3 [%]	1a-feed4 [%]	1a-feed5 [%]
1100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1250	0,00	1,79	17,40	38,15	15,57
1300	45,37	46,22	51,98	56,33	56,66
1350	86,85	86,85	86,85	86,85	86,85
Σ	132,22	134,85	156,23	181,32	159,08
ΔL <sub>T</sub>	9,92	10,13	11,82	13,82	12,04

Tabelle 8: Gemessene Längenänderungen der Versuchsserie 1a

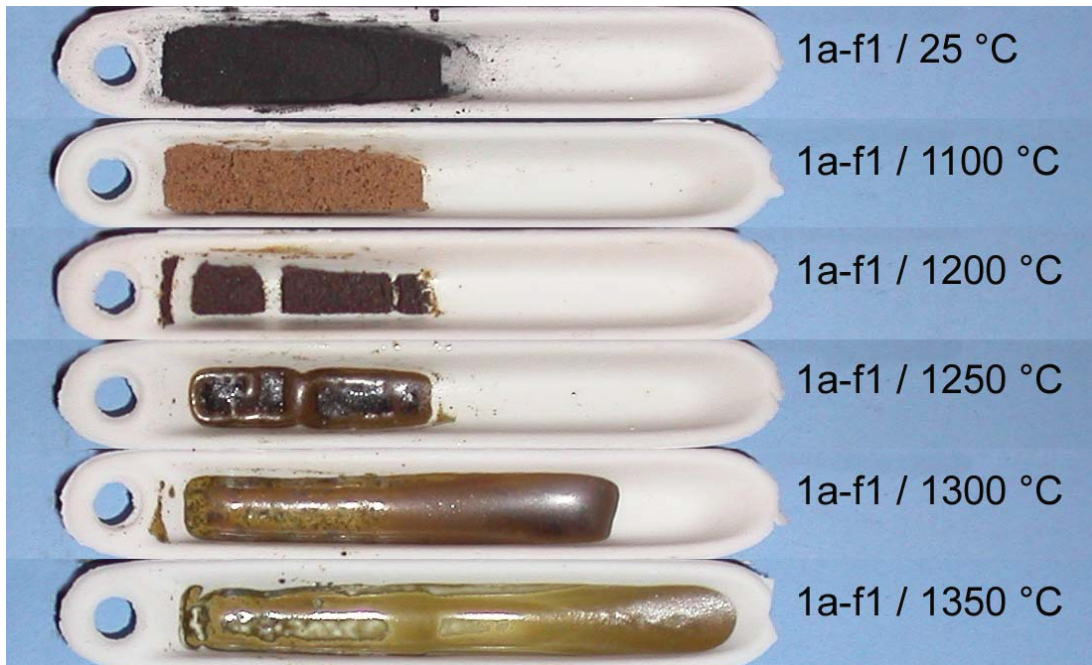


Abbildung 25: Probenmischung 1a-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen

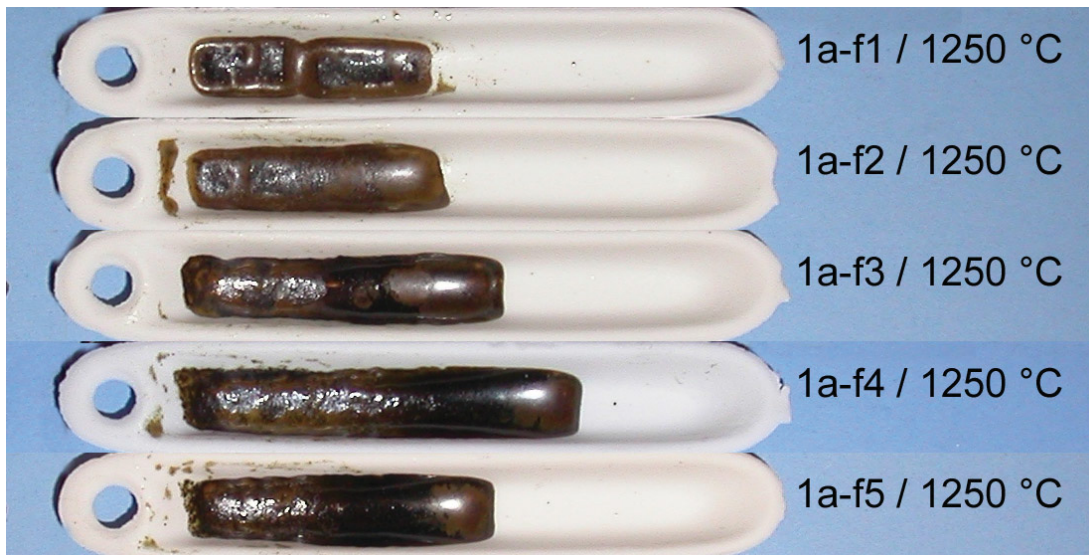


Abbildung 26: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1250 °C

### 5.1.2 Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1a

Nach der optischen Beurteilung des Aufschmelzverhaltens erfolgte die Rückwaage der Proben. Damit lässt sich nach Gleichung 25 der Glühverlust in Gew.-% berechnen. Um eine erste Beurteilung bezüglich des Reaktionsverlaufes treffen zu können, wurde der reale Glühverlust mit dem zugehörigen, theoretisch errechneten Glühverlust verglichen. Der theoretisch mögliche ergibt sich dabei aus der Summe der verflüchtigbaren Substanzen der betreffenden Proben. Nach Gleichung 26 bis 29 lassen sich diese anhand der chemischen Analyse der verwendeten Einsatzstoffe und deren Anteilen in der Probenmischung errechnen. Um einen möglichst realitätsnahen Wert hinsichtlich der Austreibquote zu erhalten, wurde mit Erfahrungswerten aus der Wälzpraxis gerechnet. Dabei ist anzunehmen, dass neben dem freien und dem gebundenen Wasser der Probenmischung auch Zink, Blei, Cadmium, Indium und Chlor praktisch vollständig verflüchtigt werden. Kohlenstoff sollte zwar nicht zu 100 % umgesetzt werden, aufgrund der Versuchsanordnung (mit externer Beheizung) und einem deutlichen Sauerstoff-Überschuss im Versuchsofen ist aber davon auszugehen, dass dieser vollständig abbrennt. Beim eingesetzten Reduktionsmittel muss außerdem der Anteil flüchtiger Substanzen mitberücksichtigt werden. Aus der Wälzpraxis ist für Fluor eine 80 %-ige Austreibung prognostiziert, für Natrium und Kalium 50 % und für Schwefel 25 %. Die Verflüchtigungsrate von Sauerstoff setzt sich aus dem an Zink-, Blei- und Eisenoxide bzw. Sulfate gebundenen Sauerstoff zusammen. Da Eisen in der Probe wieder rückoxidiert, wird in der Glühverlustberechnung nur die Sauerstoffdifferenz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu FeO berücksichtigt.

$$\text{tatsächlicher Glühverlust} = \frac{nEW[g] - nAW[g]}{nEW[g]} \cdot 100[\%] \quad \text{Glg. 25}$$

$$\text{theoretischer Glühverlust} = m_{V(H_2O)} + m_{V(O)} + m_{V(C, RM)} + m_{V(Me, H)}[\%] \quad \text{Glg. 26}$$

$$m_{V(H_2O)} = H_2O_{(AM)} + H_2O_{(ZS)} + H_2O_{(RM)}[\%] \quad \text{Glg. 27}$$

$$m_{V(O)} = O_{ZnO} + O_{PbO} + O_{-SO_3} + \frac{O_{FeO}}{2}[\%] \quad \text{Glg. 28}$$

$$m_{V(C, RM)} = C_{AM} + C_{RM} + Fl_{RM} \quad \text{Glg. 29}$$

$$m_{V(Me, H)} = x_{Zn} + x_{Pb} + x_{Cd} + x_{In} + x_{Cl} + \frac{4x_F}{5} + \frac{x_S}{4} + \frac{(x_K + x_{Na})}{2}[\%] \quad \text{Glg. 30}$$

$nEW$	netto Einwaage	$nAW$	netto Auswaage
$m_{V(O)}$	Sauerstoffverlust	$m_{V(H_2O)}$	Wasserverlust
$m_{V(Me, H)}$	Verlust durch flüchtige Metalle und Halogene	$m_{V(C, RM)}$	Kohlenstoffverlust
$H_2O_{(AM)}$	Wasserverlust des Ausgangsmaterials	$H_2O_{(ZS)}$	Wasserverlust der Zuschlagstoffe
$H_2O_{(RM)}$	Wasserverlust des Reduktionsmittels	$O_{(Me_xO_y)}$	Sauerstoffverlust durch Metallreduktion
$C_{AM}$	Kohlenstoffgehalt im Ausgangsmaterial	$C_{RM}$	Kohlenstoffgehalt im Reduktionsmittel
$Fl_{RM}$	Flüchtige Anteile im Reduktionsmittel	$x_{Zn}$	Absoluter Zinkanteil in der Probenmischung

**Berechnungsbeispiel Glühverluste 1a-feed1 bei 1300 °C :**

$$\text{tatsächlicher Glühverlust} = \frac{nEW[g] - nAW[g]}{nEW[g]} \cdot 100 = \frac{0,9073g - 0,6176g}{0,9073g} \cdot 100 [\%]$$

**tatsächlicher Glühverlust = 31,92 %**

$$\text{theoretischer Glühverlust} = m_{V(H_2O)} + m_{V(O)} + m_{V(C, RM)} + m_{V(fMe, H)} \quad [\%]$$

$$m_{V(H_2O)} = H_2O_{(AM)} + H_2O_{(ZS)} + H_2O_{(RM)} \quad [\%]$$

Einsetzen unter Berücksichtigung von Massenanteilen und Wassergehalt:

$$m_{V(H_2O)} = \frac{74,07}{100} \cdot 0,00 + 0,00 + \frac{25,93}{100} \cdot 0,00 \quad [\%]$$

$$m_{V(H_2O)} = 0 \quad \%$$

$$m_{V(O)} = O_{ZnO} + O_{PbO} + O_{-SO_3} + \frac{O_{FeO}}{2} \quad [\%]$$

$$m_{V(O)} = M_O \cdot \frac{x_{AM}}{100} \cdot \frac{100 - \%H_2O_{AM}}{100} \cdot \left[ \frac{x_{Zn}}{M_{Zn}} + \frac{x_{Pb}}{M_{Pb}} + \frac{3 \cdot x_S}{M_S} + \frac{x_{FeO}}{2 \cdot M_{FeO}} \right] \quad [\%]$$

Einsetzen unter Berücksichtigung von Massenanteilen und Wassergehalt:

$$m_{V(O)} = 15,99 \text{ g/mol} \cdot \frac{74,07}{100} \cdot \frac{100 - 0,00}{100} \cdot \left[ \frac{32,8}{65,41 \text{ g/mol}} + \dots + \frac{8,4}{2 \cdot 71,85 \text{ g/mol}} \right] \quad [\%]$$

$$m_{V(O)} = 6,89 \quad \%$$

$$m_{V(C, RM)} = C_{AM} + C_{RM} + Fl_{RM}$$

$$m_{V(C, RM)} = \left[ x_{C, AM} \cdot \frac{x_{AM}}{100} \cdot \frac{100 - \%H_2O_{AM}}{100} \right] + [\dots] + \left[ x_{Fl, RM} \cdot \frac{x_{RM}}{100} \cdot \frac{100 - \%H_2O_{RM}}{100} \right] \quad [\%]$$

Einsetzen unter Berücksichtigung von Massenanteilen und Wassergehalt:

$$m_{V(C, RM)} = \left[ 2,97 \cdot \frac{74,07}{100} \cdot 1 \right] + [\dots] + [\dots] \quad [\%]$$

$$m_{V(C, RM)} = 27,53 \quad \%$$

$$m_{V(fMe,H)} = x_{Zn} + x_{Pb} + x_{Cd} + x_{In} + x_{Cl} + \frac{4x_F}{5} + \frac{x_S}{4} + \frac{(x_K + x_{Na})}{2} [\%]$$

Einsetzen unter Berücksichtigung von Massenanteilen und Wassergehalt:

$$m_{V(fMe,H)} = \left[ 32,8 \cdot \frac{74,07}{100} \cdot \frac{100 - \%H_2O_{(AM)}}{100} \right] + \dots + \left[ \frac{0,02 + 0,09}{2} \cdot \frac{74,07}{100} \cdot \frac{100 - \%H_2O_{(AM)}}{100} \right] [\%]$$

$$m_{V(fMe,H)} = 24,96 \%$$

theoretischer Glühverlust = 0 % + 6,89 % + 27,53 % + 24,96 %

**theoretischer Glühverlust = 59,38 %**

$x_{Fl_{RM}}$	Flüchtige Anteile im Reduktionsmittel	$x_{C_{AM}}$	Kohlenstoffanteil im Ausgangsmaterial
$x_{C_{RM}}$	Kohlenstoffanteil im Reduktionsmittel (nicht flüchtig)	$x_{AM}$	Massenanteil des Ausgangsmaterials in der Probenmischung
$x_{AM}$	Massenanteil des Reduktionsmittels in der Probenmischung	Sämtliche Zahlenwerte aus den Tabellen 4, 5, 6 und 9, sowie aus dem Periodensystem der Elemente;	

Durch die Gegenüberstellung der tatsächlichen Glühverluste mit den theoretisch ermittelten ist bereits eine erste Aussage über das Zinkausbringen möglich (Tabelle 9).

Bei einem praktisch konstanten Reduktionsmittelsatz aber einer steigenden Kalkzugabe von feed1 nach feed5, nehmen die rechnerisch ermittelten Glühverluste leicht ab. Dieser Trend ist in den tatsächlich gefunden Glühverlusten vorerst nicht wieder zu erkennen. Diese erreichen durchschnittlich nur 35 % und nehmen mit steigendem Kalkanteil eher geringfügig zu. Der geringe Glühverlust ist ein deutliches Zeichen für einen schlechten Stoffumsatz. Die Ursache hierfür konnte allerdings erst durch eine chemische Analyse der Schlacken (Tabelle 11) gefunden werden. Obwohl der Kohlenstoff zur Gänze verbraucht wurde, enthielten die Schlacken noch die vollständige, in der Ausgangsmischung enthaltene Zinkmenge. Dies konnte nur durch eine zu oxidierende Ofenatmosphäre begründet sein.

Da die zur Zinkreduktion stöchiometrisch nötige Kohlenstoffmenge in dieser Mischungsserie im 3 - 4-fachen Überschuss zugegeben ist, das Zink aber dennoch in den Schlacken zu finden war, dürfte die Spülgasrate von 4 l Luft/min zu hoch gewesen sein.

Aus diesem Grund wurde ein zusätzlicher Ofenversuch ohne Zwangsspülung, sondern nur mit der durch die Ofenschrägstellung möglichen, natürlichen Konvektion, durchgeführt. Als Probenmischung wurde die erweichungsresistenteste Mischung 1a-feed1 verwendet. Der Glühverlust stieg dabei gegenüber den ursprünglichen Versuchen deutlich und erreichte mit 57 % nahezu den theoretisch prognostizierten Wert, womit sich oben angeführter Verdacht einer zu stark oxidierenden Ofenatmosphäre bestätigte. An dieser Stelle sei noch zu erwähnen, dass neben den Glühverlusten bei allen Proben (aller Serien) mit zunehmender Temperatur beträchtliche Volumenverluste von bis zu 60 % zu beobachten waren. Diese Verluste sind neben der Verflüchtigung der austreibbaren Bestandteile auch auf eine mit steigender Temperatur zunehmende Versinterung des Probenmaterials zurückzuführen.

Halte-T. [° C]	Glühverlust [Gew.-%]					
	1a-feed1	1a-feed2	1a-feed3	1a-feed4	1a-feed5	Zusatzversuch 1a-feed1
1100	32,01	34,16	33,64	34,00	34,25	
1200	33,98	34,90	34,13	34,96	34,22	57,23
1250	34,20	35,38	35,02	34,77	35,49	
1300	31,92	33,86	34,61	35,48	36,37	
1350	35,18	35,30	36,24	35,40	34,43	
über T. gemittelt	33,46	34,72	34,73	34,92	34,95	57,23
theor. Verlust	59,38	58,51	57,71	57,11	56,54	58,68

Tabelle 9: Theoretische und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1a

Eine für die Wälzpraxis wichtige Größe ist das Zinkausbringen. Um darüber eine Aussage treffen zu können, muss die Zusammensetzung der Probe vor und nach dem Ofengang gegenübergestellt werden. Die Ausgangszusammensetzung der Mischung konnte mit Hilfe der Rohstoffanalysen und der Mischrezepte ermittelt werden. Das Berechnungsschema entspricht dabei vom Prinzip jenem für die Ermittlung der theoretischen Glühverluste. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die Zusammensetzung der für den Zusatzversuch verwendeten Probenmischung 1a-feed1 wurde zur Kontrolle einer chemischen Analyse unterzogen. Auch die Schlackenproben aller Mischungen wurden chemisch analysiert und sind in Tabelle 11 angeführt. Durch Gleichung 31 kann die Wiederfindungsrate für Zink und andere Elemente ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.



	<b>1a-feed1</b> [%]	<b>1a-feed2</b> [%]	<b>1a-feed3</b> [%]	<b>1a-feed4</b> [%]	<b>1a-feed5</b> [%]	<b>chem. analysiert 1a-feed1</b> [%]
H <sub>2</sub> O	0,00	0,82	1,58	2,18	2,74	
Flüchtige Anteile im Red.-Mittel	4,49	4,43	4,38	4,35	4,32	
<b>Zn</b>	24,30	23,32	22,42	21,68	20,99	27,80
Pb	0,47	0,45	0,43	0,42	0,40	0,49
Cd	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
In	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>C</b>	23,05	22,69	22,37	22,16	21,97	22,00
S	0,15	0,14	0,14	0,13	0,13	0,10
<b>FeO</b>	6,35	6,10	5,86	5,67	5,50	10,6
MnO	0,30	0,28	0,27	0,26	0,26	0,02
<b>CaO</b>	5,60	7,87	9,96	11,62	13,18	6,42
MgO	3,10	2,98	2,86	2,77	2,68	4,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	0,37	0,35	0,34	0,33	0,93
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21,75	20,88	20,07	19,41	18,79	20,00
Na	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,02
K	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,09
Cl	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,10
F	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Summe	90,13	90,52	90,89	91,18	91,46	92,65
Basizität [3]	0,39	0,51	0,63	0,73	0,83	0,50

Tabelle 10: Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1a

	1a-feed1 [%]	1a-feed2 [%]	1a-feed3 [%]	1a-feed4 [%]	1a-feed5 [%]	Zusatzversuch 1a-feed1 [%]
<b>Zn</b>	39,70	37,90	35,40	35,90	35,20	0,50
Pb	0,10	0,10	0,10	0,07	0,05	0,02
Cd						
In						
<b>C</b>	0,04	0,05	0,05	0,08	0,08	17,20
S	0,03	0,08	0,08	0,08	0,07	0,17
<b>FeO</b>	12,9	11,90	11,40	11,00	10,80	20,00
MnO	0,21	0,20	0,20	0,16	0,16	0,14
<b>CaO</b>	7,24	10,30	12,60	15,20	17,00	11,40
MgO	5,70	6,07	6,37	7,00	7,30	9,63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	1,29	1,24	1,31	1,30	2,23
<b>SiO<sub>2</sub></b>	23,50	23,40	22,50	21,50	20,30	37,50
Na	0,08	0,26	0,23	0,21	0,24	0,11
K	0,03	0,07	0,06	0,02	0,03	0,10
Cl						
F						
Summe	91,13	91,62	90,23	92,53	92,53	99,00
Basizität [3]	0,52	0,66	0,80	0,97	1,13	0,53

Tabelle 11: Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1a

$$WFR = \frac{x_{Zn_{Schlacke}} \cdot (100 - Gv)}{x_{Zn_{Mischung}}}$$
 [%] Glg. 31

$$\text{Ausbringen} = 100 - WFR$$
 [%] Glg. 32

WFR	Wiederfindungsrate [%]	$x_{Zn_{Schlacke}}$	Zinkanteil in der Schlacke
$x_{Zn_{Mischung}}$	Zinkanteil in der Probenmischung	Gv	gemessener Glühverlust

	Wiederfindungsrate (WFR)					Zusatzversuch	
	[%]					1a-feed1 [%]	
	1a-feed1	1a-feed2	1a-feed3	1a-feed4	1a-feed5	WFR	Ausbringen
<b>Zn</b>	108,60	106,10	103,07	107,77	109,10	0,77	<b>99,23</b>
Pb	14,24	14,57	15,16	10,94	8,07	1,75	98,25
<b>C</b>	0,12	0,14	0,15	0,23	0,24	33,44	66,56
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabelle 12: Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1a

Die hohe Wiederfindungsrate von Zink bei feed1 bis feed5 ist auf die bereits erwähnte zu hohe Spülrate mit Pressluft zurückzuführen. Die dadurch vorliegenden oxidierenden Bedingungen in der Probe verursachten eine Rückoxidation des Zinks (sowie auch des Bleis) bevor dieses gasförmig die Probe verlassen konnte. Bestätigt wird dieser Sachverhalt durch den zusätzlich durchgeführten Versuch mit der Mischung 1a-feed1 (vgl. Tabelle 9). Bei diesem Test stiegen die Glühverluste deutlich an und das Zinkausbringen erreichte einen Wert von nahezu 100 %, ohne dass der Kohlenstoff zur Gänze verbraucht wurde. Dieser Sachverhalt beschränkt sich nicht nur auf die Serie 1a, sondern muss auf alle anderen Mischungsserien übertragen werden. Hinsichtlich des Stoffumsatzes ist deshalb in erster Linie der jeweils zusätzlich durchgeführte Versuch aussagekräftig.

### 5.1.3 Versuchsserie 1a im CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO-System

Abbildung 27 zeigt die Lage der Ausgangsmischungen und der Schlackenproben der Versuchsserie 1a. Wie zu erkennen ist, beinhalten die Mischungen einen relativ geringen FeO-Anteil, wodurch sie dem niedrighschmelzenden Gebiet der Olivine fern bleiben. Mit Ausnahme des durchgeführten Zusatzversuches streut die Zusammensetzung der Ausgangsmischung mit der dazugehörigen Schlacke stark und liegt auch nicht auf einer wie in Abbildung 17 beschriebenen Geraden. Angesichts der Tatsache, dass sich die Mischungs- und Schlackenanalyse des zusätzlich durchgeführten Versuches gut decken, wird vermutet dass der Fehler entweder in der Probennahme (nicht repräsentativ) bzw. in der Analyse der Ausgangsstoffe liegt und/oder das Probenmaterial nach dem vollständigen Verbrauch des Kohlenstoffes verstärkt mit den keramischen Probenschiffchen reagiert. Grundsätzlich haben sich die analysierten Schlackenzusammensetzungen gegenüber den anhand der Mischrezepturen bzw. Ausgangsanalysen errechneten Ausgangszusammensetzungen in Richtung FeO und CaO verschoben. Dadurch kann auch die erhöhte Basizität und der

erniedrigte Schmelzpunkt erklärt werden. 1a-feed4 befindet sich mit einer Schlackenbasizität von 1 im besonders kritischen Bereich für eine Ansatzbildung. Die Auswertung des Erweichungsversuches (Tabelle 8) bestätigt dies eindrucksvoll. Die Phasenbezeichnung  $C_2S$  in Abbildung 27 ist eine Kurzform für  $2 CaO \cdot SiO_2$ . In analoger Art und Weise erfolgt auch die weitere Phasenbezeichnung.

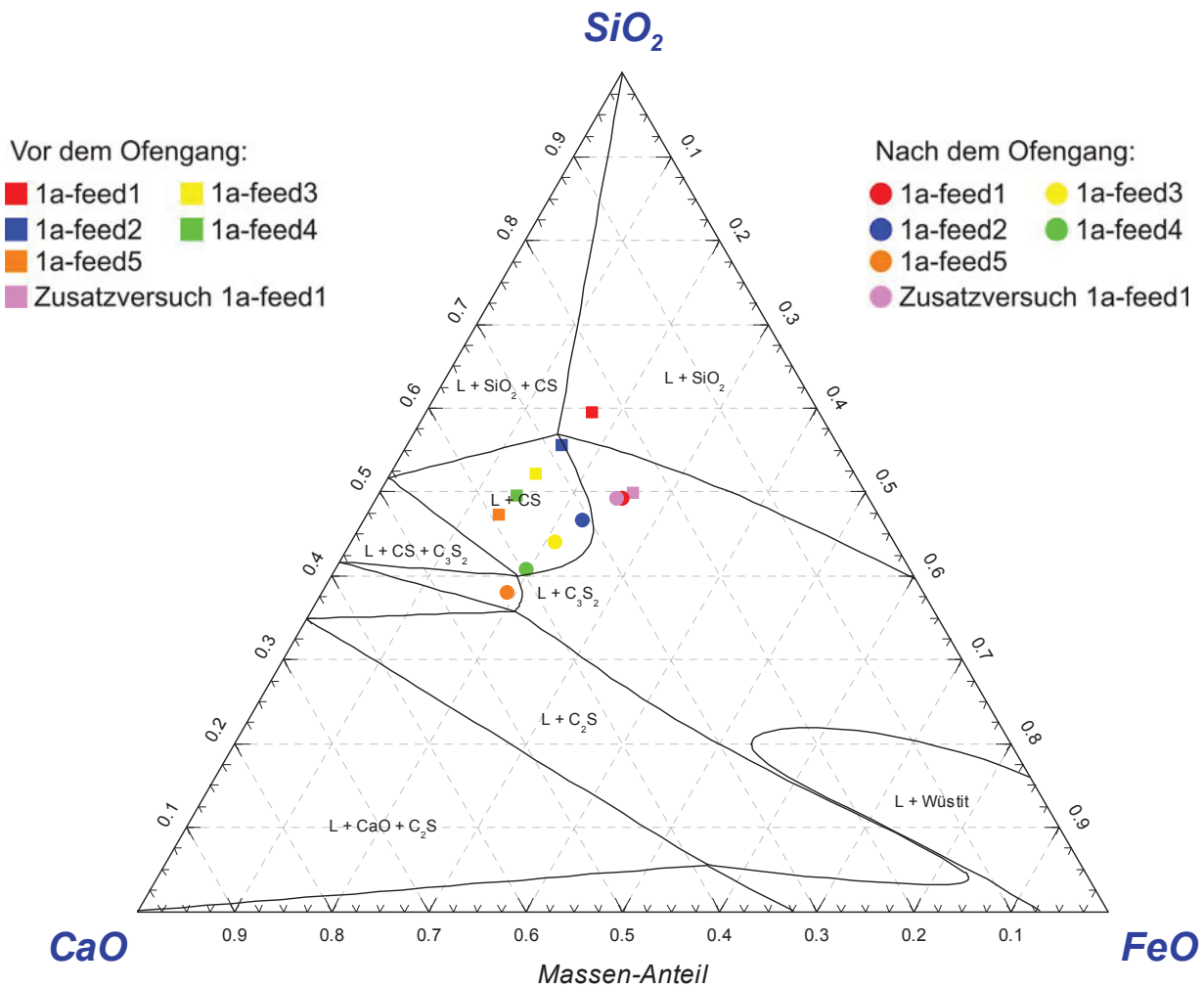


Abbildung 27: Versuchsserie 1a im  $SiO_2$ - $CaO$ - $FeO$ -System bei 1300 °C

#### 5.1.4 REM-Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1a

Die am besten geeignete Probe jeder Mischungsreihe wurde zusätzlich am Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 28 zeigt die Probenmischung 1a-feed1 nach einem Ofengang bei 1300 °C. Bei 1600-facher Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Probe bereits teilweise aufgeschmolzen ist. Aufgrund der langsamen Abkühlzeit (vgl. Abbildung 22) konnten sich bei der Erstarrung Dendriten ausbilden. Neben den aufgeschmolzenen Bereichen sind aber auch morphologisch unbeeinträchtigte Zonen, an denen die ursprünglichen Kornfraktionen noch deutlich ausgebildet sind, erkennbar. Für den praktischen Wälzprozess abgeleitet bedeutete dies, dass eine Prozesstemperatur von 1300 °C zu hoch wäre und mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer verstärkten Ansatzbildung führt.

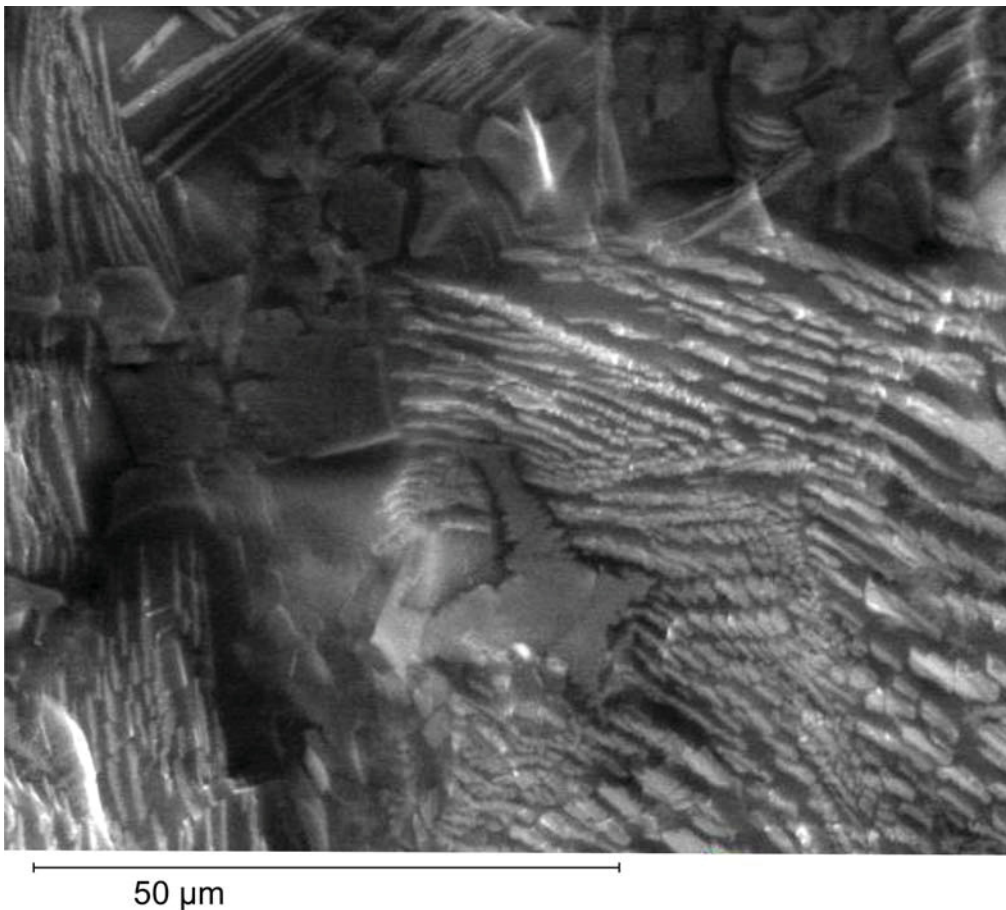


Abbildung 28: REM-Aufnahme von Mischung 1a-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung)

## 5.2 Auswertung der Versuchsserie 1b

Das Material in Versuchsserie 1b ist eine Mischung aus karbonatischem Zinkerz, einem Zn-Fe-Filterkuchen aus der Neutrallaugung, Stahlwerksstaub und bereits miteinpelletiertem Koksgrus. Abgesehen von einem relativ hohen Bleigehalt von 6,3 % ist die chemische Zusammensetzung mit einem typischen zinkhaltigen EAF-Staub vergleichbar. Der Zinkgehalt liegt bei 26 %, die Basizität bei 1,6. Um den gewünschten Basizitätsbereich von 0,6 - 0,9 zu erreichen, muss dementsprechend bis zu 14 % SiO<sub>2</sub> zugegeben werden. Dadurch sollten die entstehenden Schlacken im Bereich der Olivine und Wüstite liegen. Hinsichtlich einer maximalen Arbeitstemperatur für das Wälzrohr ist der Wüstitbereich bei einer hohen Basizität anzustreben, da das Olivinegebiet möglichst gemieden werden sollte. Neben dem bereits einpelletierten Koksgrus kommt als Reduktionsmittel weiterer Koksgrus zum Einsatz.

### 5.2.1 Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1b

Im Gegensatz zu der Probenserie 1a erweicht die Serie 1b insgesamt erst bei höheren Temperaturen. Es war daher notwendig die maximale Versuchstemperatur auf 1400 °C anzuheben. Abgesehen von Mischung 1b-feed5, welche sehr tief im Olivinegebiet liegen sollte, sind die Unterschiede in der Längenänderung der einzelnen Proben nicht besonders deutlich ausgeprägt. Mit geringem Abstand konnte sich jedoch die Mischung 1b-feed1 durchsetzen (Tabelle 13).

Versuchs-T. [°C]	1b-feed1 [%]	1b-feed2 [%]	1b-feed3 [%]	1b-feed4 [%]	1b-feed5 [%]
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
1350	0,15	1,13	1,04	2,12	3,79
1400	85,06	85,06	85,06	85,06	85,06
Σ	85,21	86,19	86,11	87,19	89,00
<b>ΔL<sub>T</sub></b>	6,09	6,16	6,15	6,23	6,37

Tabelle 13: Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1b

Trotz der geringen Unterschiede in den gemessenen Längenänderungen, ist die Oberflächenbeschaffenheit zwischen den Proben, bei gleicher Versuchstemperatur, doch klar voneinander zu unterscheiden. Während bei der Mischung 1a-feed1 die ursprünglichen Kornfraktionen noch genau erkennbar sind, versintern die Probenoberflächen mit steigender  $\text{SiO}_2$ -Zugabe zunehmend. Am weitesten ist diese Verschmelzung der Körner bei der Mischung 1b-feed5 fortgeschritten (Abbildung 30).

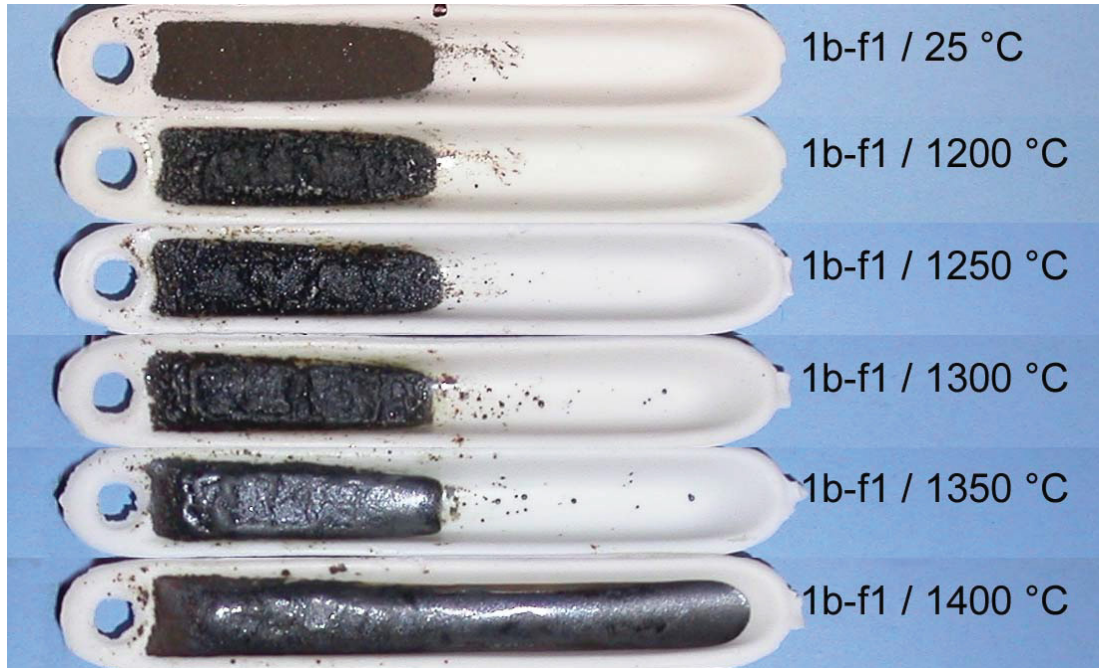


Abbildung 29: Probenmischung 1b-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen

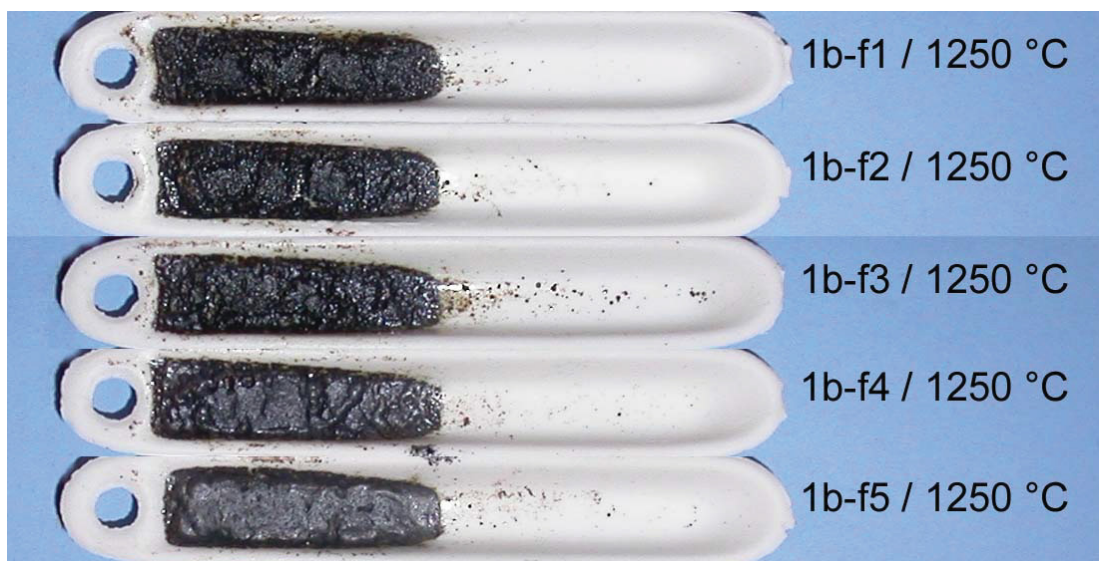


Abbildung 30: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1250 °C

### 5.2.2 Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1b

Analog zu der Mischungsserie 1a erfolgt auch in dieser Serie ein Vergleich der theoretischen und tatsächlichen Glühverluste (Tabelle 14). Auch hier stellte sich heraus, dass ein zu hoher Sauerstoffüberschuss während des Ofengangs das Zink bereits in der Probe rückoxidieren ließ und es deshalb nicht verflüchtigt werden konnte. Ein zusätzlich durchgeführter Versuch der Seriensiegermischung 1b-feed1 ohne Zwangsspülung bestätigt auch in dieser Serie die genannte Vermutung. Der theoretisch prognostizierte Glühverlust von 50 % wurde im Zusatzversuch sogar deutlich übertroffen.

Halte-T. [° C]	Glühverlust [Gew.-%]					
	1b-feed1	1b-feed2	1b-feed3	1b-feed4	1b-feed5	Zusatzversuch 1b-feed1
1200	33,26	32,15	32,37	31,13	28,57	
1250	32,98	32,49	32,56	31,21	28,94	61,65
1300	33,07	32,77	32,88	30,88	28,22	
1350	32,69	32,41	32,61	30,98	28,74	
1400	32,48	32,99	32,56	32,36	29,06	
über T. gemittelt	32,90	32,56	32,60	31,31	28,71	61,65
theor. Verlust	64,41	63,75	62,83	60,63	57,42	48,51

Tabelle 14: Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1b

Analog zu Serie 1a wurden auch hier zwischen Ausgangs- und Schlackenanalyse deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung detektiert (Tabelle 15 und Tabelle 16), was wiederum auf die in Kapitel 5.1 beschriebenen Fehlerquellen hindeutet. Hinsichtlich des Stoffumsatzes und der Wiederfindungsrate sollte aus diesem Grund hauptsächlich dem zusätzlich durchgeführten Versuch Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das Zink- und Bleiausbringen im Zusatzversuch ist nahezu vollständig (Tabelle 17). Der Kohlenstoff wurde zu 85 % verbraucht. Schwefel bleibt vorwiegend in der Schlacke, wobei die S-Analysenwerte anzuzweifeln sind (zu hohe Analysewerte in der Schlacke).



	<b>1b-feed1</b> [%]	<b>1b-feed2</b> [%]	<b>1b-feed3</b> [%]	<b>1b-feed4</b> [%]	<b>1b-feed5</b> [%]	<b>chem. analysiert 1b-feed1</b> [%]
H <sub>2</sub> O	10,49	10,39	10,25	9,92	9,44	
Flüchtige Anteile im Red.-Mittel	0,25	0,25	0,24	0,23	0,22	
<b>Zn</b>	19,61	19,40	19,12	18,44	17,45	17,90
Pb	4,71	4,67	4,60	4,43	4,19	1,63
Cd	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
In	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>C</b>	16,55	16,37	16,13	15,56	14,72	16,4
S	0,22	0,21	0,21	0,20	0,19	0,13
<b>FeO</b>	19,62	19,41	19,13	18,45	17,46	24,70
MnO	1,82	1,80	1,77	1,71	1,62	1,97
<b>CaO</b>	5,88	5,82	5,73	5,53	5,23	3,50
MgO	1,75	1,73	1,71	1,64	1,56	1,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,94	0,93	0,90	0,85	1,01
<b>SiO<sub>2</sub></b>	7,40	8,36	9,69	12,87	17,50	7,90
Na	1,63	1,61	1,59	1,53	1,45	1,24
K	1,53	1,51	1,49	1,44	1,36	1,04
Cl	3,31	3,27	3,23	3,11	2,94	3,80
F	0,19	0,19	0,18	0,18	0,17	0,16
Summe	95,96	96,00	96,06	96,20	96,40	82,64
Basizität [1]	0,91	0,81	0,70	0,52	0,37	0,53

Tabelle 15: Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1b

	<b>1b-feed1</b> [%]	<b>1b-feed2</b> [%]	<b>1b-feed3</b> [%]	<b>1b-feed4</b> [%]	<b>1b-feed5</b> [%]	<b>Zusatzversuch</b> <b>1b-feed1</b> [%]
<b>Zn</b>	26,60	23,76	23,14	22,50	20,02	0,02
Pb	0,09	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01
Cd						
In						
<b>C</b>	0,03	0,05	0,08	0,10	0,08	6,40
S	0,03	0,05	0,08	0,08	0,08	1,15
<b>FeO</b>	35,20	36,00	36,14	34,75	31,72	68,8
MnO	2,80	2,75	2,70	2,63	2,34	0,05
<b>CaO</b>	5,23	4,91	4,89	4,60	4,08	4,2
MgO	1,80	1,67	2,24	1,83	1,77	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	3,25
<b>SiO<sub>2</sub></b>	18,50	24,90	32,70	33,75	39,20	14,00
Na	0,54	1,03	1,56	1,53	1,61	0,12
K	0,24	2,48	4,97	4,78	5,02	0,10
Cl						
F						
Summe	93,26	99,87	110,74	108,78	108,17	98,96
Basizität [1]	0,34	0,24	0,20	0,18	0,14	0,29

Tabelle 16: Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1b

	<b>Wiederfindungsrate (WFR)</b> [%]					<b>Zusatzversuch</b> <b>1b-feed1</b> [%]	
	<b>1b-feed1</b>	<b>1b-feed2</b>	<b>1b-feed3</b>	<b>1b-feed4</b>	<b>1b-feed5</b>	WFR	Ausbringen
<b>Zn</b>	91,03	82,58	81,58	83,82	81,82	0,04	<b>99,96</b>
Pb	1,28	0,78	0,76	0,77	0,88	0,24	99,76
C	0,12	0,22	0,33	0,44	0,38	14,97	85,03
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabelle 17: Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1b

### 5.2.3 Versuchsserie 1b im $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System

In Abbildung 31 ist die Lage der Ausgangsmischungen und der Schlackenproben der Versuchsserie 1b im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System zu sehen. Die Schlacken liegen bei deutlich höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten als die Ausgangsmischungen, auch hier dürfte die Analyse des Ausgangsmaterials nicht repräsentativ gewesen sein. Eine Ausnahme stellt der Zusatzversuch 1b-feed1 dar, wo Schlacke und Ausgangsmischung hinsichtlich ihrer Basizität nicht so deutlich voneinander abweichen. Allerdings bewegt sich hier die Schlacke verstärkt in Richtung  $\text{FeO}$ , in den Bereich der Wüstite. Hinsichtlich des Erweichungsverhaltens kann damit die Mischung 1b-feed1 als am resistantesten bestätigt und für den praktischen Wälzbetrieb innerhalb dieser Serie empfohlen werden.

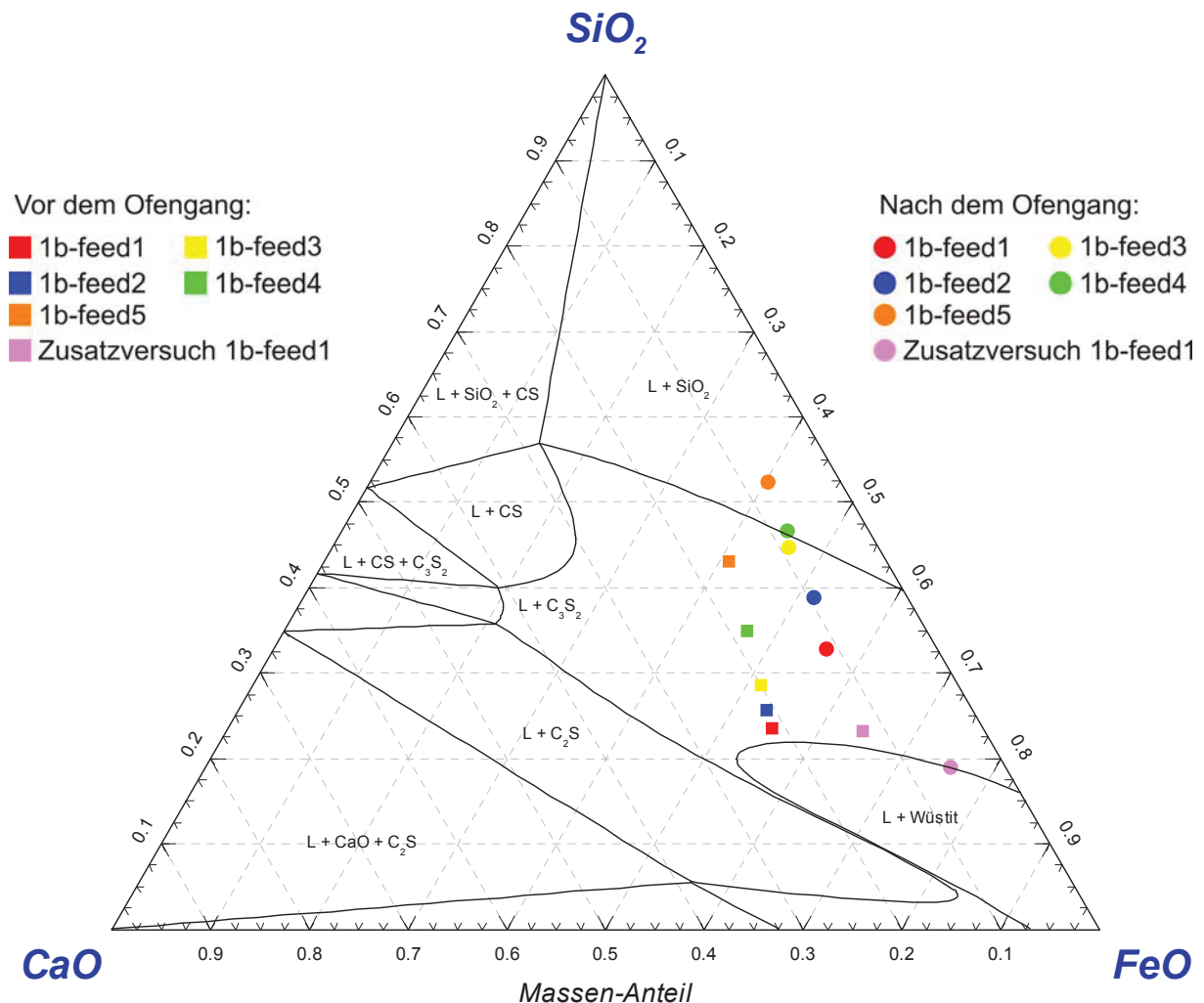


Abbildung 31: Versuchsserie 1b im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System bei 1300 °C

### 5.2.4 REM Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1b

In Abbildung 32 ist die Probenmischung 1b-feed1 nach einem Ofengang bei 1300 °C zu sehen. Die ursprüngliche Körnung ist noch deutlich zu erkennen, obwohl die Probe durch Versinterung bereits stark kompaktiert wurde. Vollständig aufgeschmolzene Bereiche mit dendritischer Erstarrung, wie sie in der Serie 1a bei 1300 °C zu erkennen sind, wurden hier nicht gefunden. Aufgrund der starken Versinterung ist für den praktischen Wälzprozess dennoch eine tiefere Prozesstemperatur zu empfehlen.

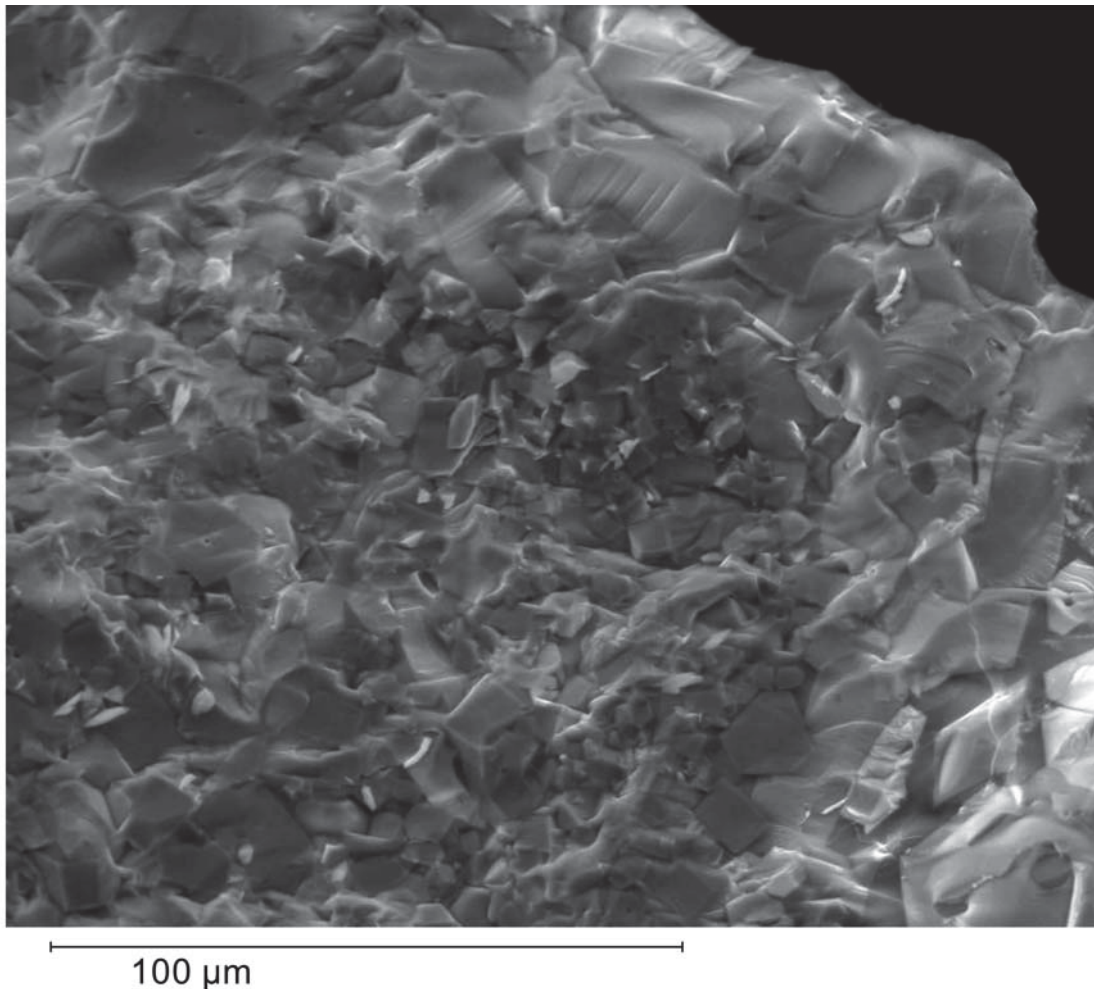


Abbildung 32: REM-Aufnahme von Mischung 1b-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung)

## 5.3 Auswertung der Versuchsserie 1c

Auch das zinkhaltige Material der Versuchsserie 1c liegt in pelletierter Form vor. Kohlenstoff wurde aber nicht als Koksgrus, sondern in Form von feinem Pet-Koks in einem Anteil von 10 % mit einpelletiert, was aufgrund der hohen Reaktivität einen etwas besseren Stoffumsatz erwarten lässt. Gekennzeichnet ist das Material besonders durch seinen niedrigen Zinkanteil von nur rund 11 %. Die Basizität liegt mit 0,85 im leicht sauren Bereich. Entsprechend den Mischrezepturen wird sowohl CaO als auch SiO<sub>2</sub> zugegeben, um die gewünschte Lage im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System zu erreichen. Diese liegt im Bereich zwischen dem Olivin- und Wüstitgebiet. Hinsichtlich einer maximalen Arbeitstemperatur für das Wälzrohr ist auch in dieser Serie der Wüstitbereich anzustreben. Neben den einpelletierten Kohlenstoff wird zusätzlich Koksgrus als Reduktionsmittel verwendet.

### 5.3.1 Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1c

Wie bei der Versuchsserie 1a genügt auch hier eine maximale Versuchstemperatur von 1350 °C, um bei einigen Proben bereits die maximal mögliche Längenänderung hervorzurufen. Die fünf Probematerialien können hinsichtlich ihres Erweichungsverhaltens in zwei Klassen geteilt werden. 1c-feed4 und 1c-feed5 plastifizieren dabei deutlich früher als die verbleibenden Mischungen. Ein Zuschlag von 7 % CaO, wie er bei diesen beiden Proben erfolgte, bringt im Hinblick auf eine späteres Erweichen demnach keine Vorteile. 1c-feed1 und 1c-feed2 sind in Bezug auf ihr Erweichungsverhalten praktisch ident. Unter Mitberücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit konnte sich allerdings die Probe 1c-feed1 mit geringem Abstand durchsetzen (Tabelle 18).

Versuchs-T. [°C]	1c-feed1 [%]	1c-feed2 [%]	1c-feed3 [%]	1c-feed4 [%]	1c-feed5 [%]
1100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1250	0,00	0,00	0,00	3,87	18,54
1300	0,00	0,00	0,00	40,52	25,95
1350	8,65	8,73	13,94	83,87	83,87
Σ	8,65	8,73	13,94	128,26	128,36
ΔL <sub>T</sub>	0,64	0,65	1,03	9,64	9,69

Tabelle 18: Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1c

Abbildung 33 zeigt das Fließverhalten von 1c-feed1 bei allen Prüftemperaturen im Vergleich. Wie auch bei den Serien 1a und 1b steigt mit zunehmender Glüh­temperatur der Grad der Probenerweichung. Bei 1250 °C treten erste Aufschmelz-Erscheinungen auf.

In Abbildung 34 sind alle Mischungen der Serie 1c bei 1300 °C im direkten Vergleich dargestellt.

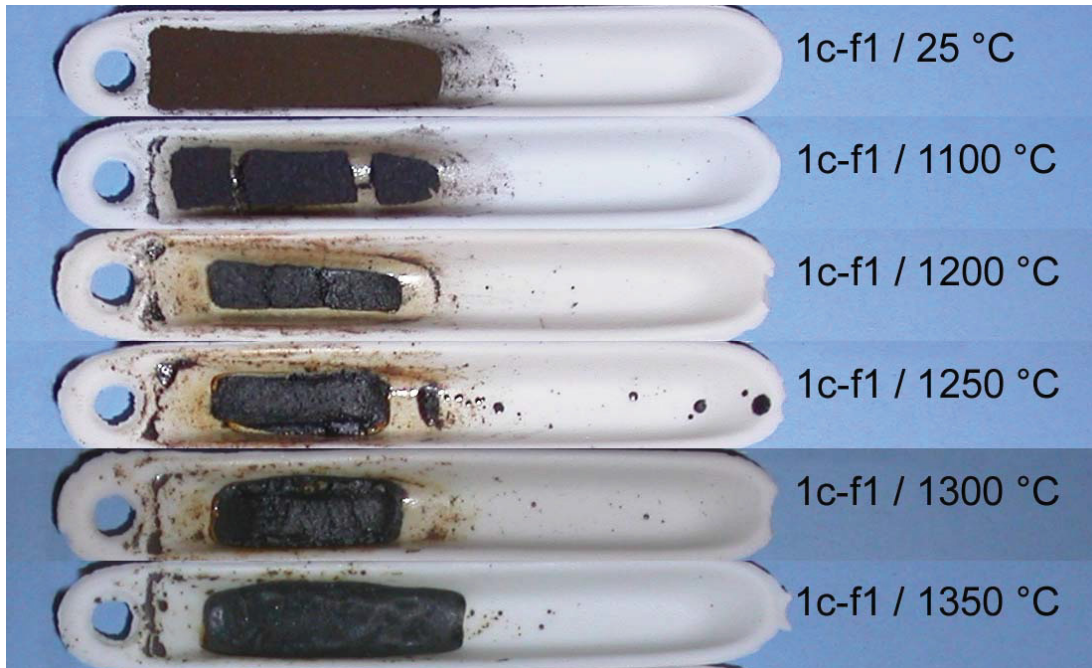


Abbildung 33: Probenmischung 1c-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen

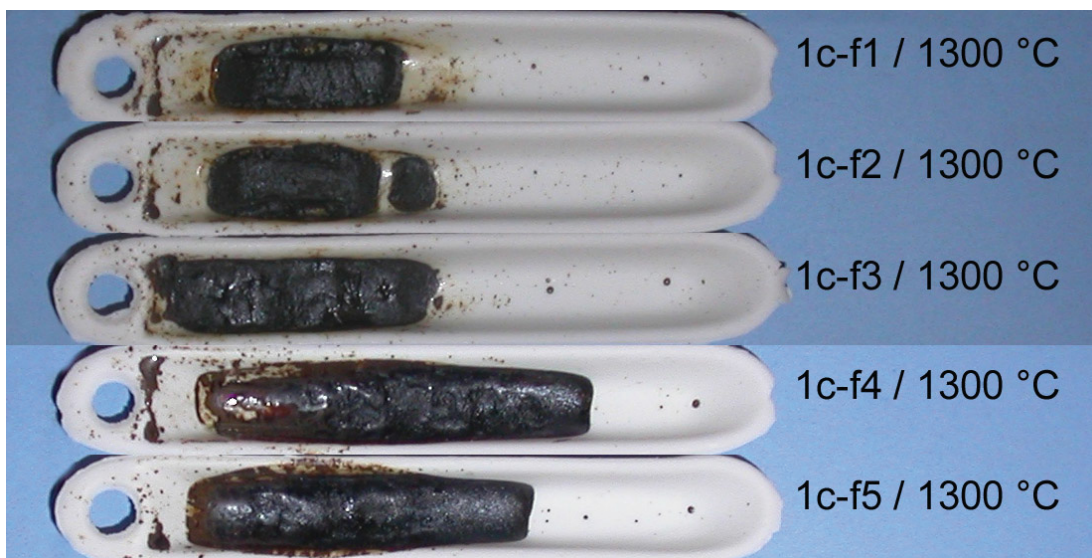


Abbildung 34: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1300 °C

### 5.3.2 Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1c

Analog zu der Mischungsserie 1a erfolgt auch in dieser ein Vergleich der theoretischen und tatsächlichen Glühverluste. Hier stellte sich heraus, dass ein zu hoher Sauerstoffüberschuss während des Ofengangs das Zink bereits auf der Probe rückoxidieren ließ und es deshalb nicht verflüchtigt werden konnte. Ein wiederum zusätzlich durchgeführter Versuch mit der am besten geeigneten Mischung 1c-feed1, jedoch ohne Zwangsspülung bestätigte abermals diese Vermutung. Der Glühverlust des Zusatzversuches liegt sogar rund 10 % über dem theoretisch ermittelten Wert (Tabelle 19). Hinsichtlich des Stoffumsatzes und der Wiederfindungsrate sollte auch in dieser Serie hauptsächlich dem zusätzlich durchgeführten Versuch Aufmerksamkeit geschenkt werden. Auch das Zink- und Bleiausbringen ist wieder nahezu vollständig (Tabelle 22). Der Kohlenstoff wurde zu 82 % verbraucht. Schwefel bleibt vorwiegend in der Schlacke, wobei die S-Analysenwerte wiederum etwas zu hoch sind (Tabelle 21).

Halte-T. [° C]	Glühverlust [Gew.-%]					
	1c-feed1	1c-feed2	1c-feed3	1c-feed4	1c-feed5	Zusatzversuch 1c-feed1
<b>1100</b>	33,35	33,05	30,45	31,88	30,37	
<b>1200</b>	34,06	33,52	30,74	31,95	30,41	48,64
<b>1250</b>	33,81	33,22	30,89	32,12	30,78	
<b>1300</b>	34,22	33,96	30,93	32,52	31,04	
<b>1350</b>	34,15	33,95	31,39	32,76	31,23	
über T. gemittelt	33,92	33,54	30,88	32,25	30,77	48,64
theor. Verlust	40,89	40,21	38,93	38,66	36,76	39,07

Tabelle 19: Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1c

	<b>1c-feed1</b> [%]	<b>1c-feed2</b> [%]	<b>1c-feed3</b> [%]	<b>1c-feed4</b> [%]	<b>1c-feed5</b> [%]	<b>chem. analysiert</b> <b>1c-feed1</b> [%]
H <sub>2</sub> O	1,96	1,94	1,91	3,62	3,49	
Flüchtige Anteile im Red.-Mittel	0,27	0,26	0,25	0,25	0,24	
<b>Zn</b>	9,63	9,47	9,16	8,51	8,08	8,36
Pb	1,24	1,22	1,18	1,09	1,04	1,17
Cd	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
In	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
<b>C</b>	19,35	19,02	18,40	17,73	16,84	21,50
S	0,52	0,51	0,49	0,46	0,44	0,80
<b>FeO</b>	32,49	31,94	30,89	28,70	27,25	29,40
MnO	1,83	1,80	1,74	1,62	1,54	1,51
<b>CaO</b>	8,09	7,95	7,69	12,42	11,79	7,60
MgO	1,63	1,61	1,55	1,44	1,37	1,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99	1,96	1,89	1,78	1,69	1,50
<b>SiO<sub>2</sub></b>	10,60	12,10	14,94	13,17	17,51	10,20
Na	0,43	0,43	0,41	0,38	0,36	0,34
K	0,76	0,75	0,72	0,67	0,64	0,74
Cl	0,60	0,59	0,57	0,53	0,50	0,54
F	0,29	0,28	0,28	0,26	0,24	0,13
Summe	91,73	91,87	92,14	92,68	93,05	85,13
Basizität [3]	0,77	0,68	0,55	0,93	0,69	0,76

Tabelle 20: Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1c



	<b>1c-feed1</b> [%]	<b>1c-feed2</b> [%]	<b>1c-feed3</b> [%]	<b>1c-feed4</b> [%]	<b>1c-feed5</b> [%]	<b>Zusatzversuch</b> <b>1c-feed1 [%]</b>
<b>Zn</b>	12,60	12,60	11,55	10,45	10,45	0,02
Pb	0,58	0,48	0,56	0,76	0,874	0,02
Cd						
In						
<b>C</b>	0,03	0,03	0,03	0,08	0,06	7,30
S	0,05	0,07	0,06	0,27	0,23	2,10
<b>FeO</b>	42,50	42,50	39,27	36,48	33,82	51,3
MnO	2,18	2,16	1,96	1,90	1,71	2,43
<b>CaO</b>	10,70	10,40	9,29	17,29	16,15	13,00
MgO	1,89	1,80	1,54	2,09	1,79	1,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,00	3,14	3,00	3,00	3,00	3,38
<b>SiO<sub>2</sub></b>	21,20	21,9	24,51	26,75	29,60	17,50
Na	0,41	0,4	0,42	0,76	0,76	0,13
K	0,62	0,76	0,84	3,04	2,85	0,04
Cl						
F						
Summe	94,76	96,24	93,04	102,86	101,28	99,08
Basizität [1]	0,54	0,49	0,39	0,65	0,55	0,71

Tabelle 21: Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1c

	<b>Wiederfindungsrate (WFR)</b> [%]					<b>Zusatzversuch</b> <b>1c-feed1 [%]</b>	
	<b>1c-feed1</b>	<b>1c-feed2</b>	<b>1c-feed3</b>	<b>1c-feed4</b>	<b>1c-feed5</b>	WFR	Ausbringen
<b>Zn</b>	86,43	88,42	87,15	83,21	89,56	0,12	<b>99,88</b>
Pb	31,01	26,25	32,72	47,16	58,37	0,88	99,12
C	0,10	0,10	0,12	0,29	0,23	17,44	82,56
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabelle 22: Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1c

### 5.3.3 Versuchsserie 1c im $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO}$ -System

Abbildung 35 zeigt die Lage der Ausgangsmischungen und der Schlackenproben der Versuchsserie 1c im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System. Die Lage der Proben vor und nach dem Ofengang decken sich relativ gut. Dies trifft vor allem auf den zusätzlich durchgeführten Versuch der Mischung 1c-feed1 zu.

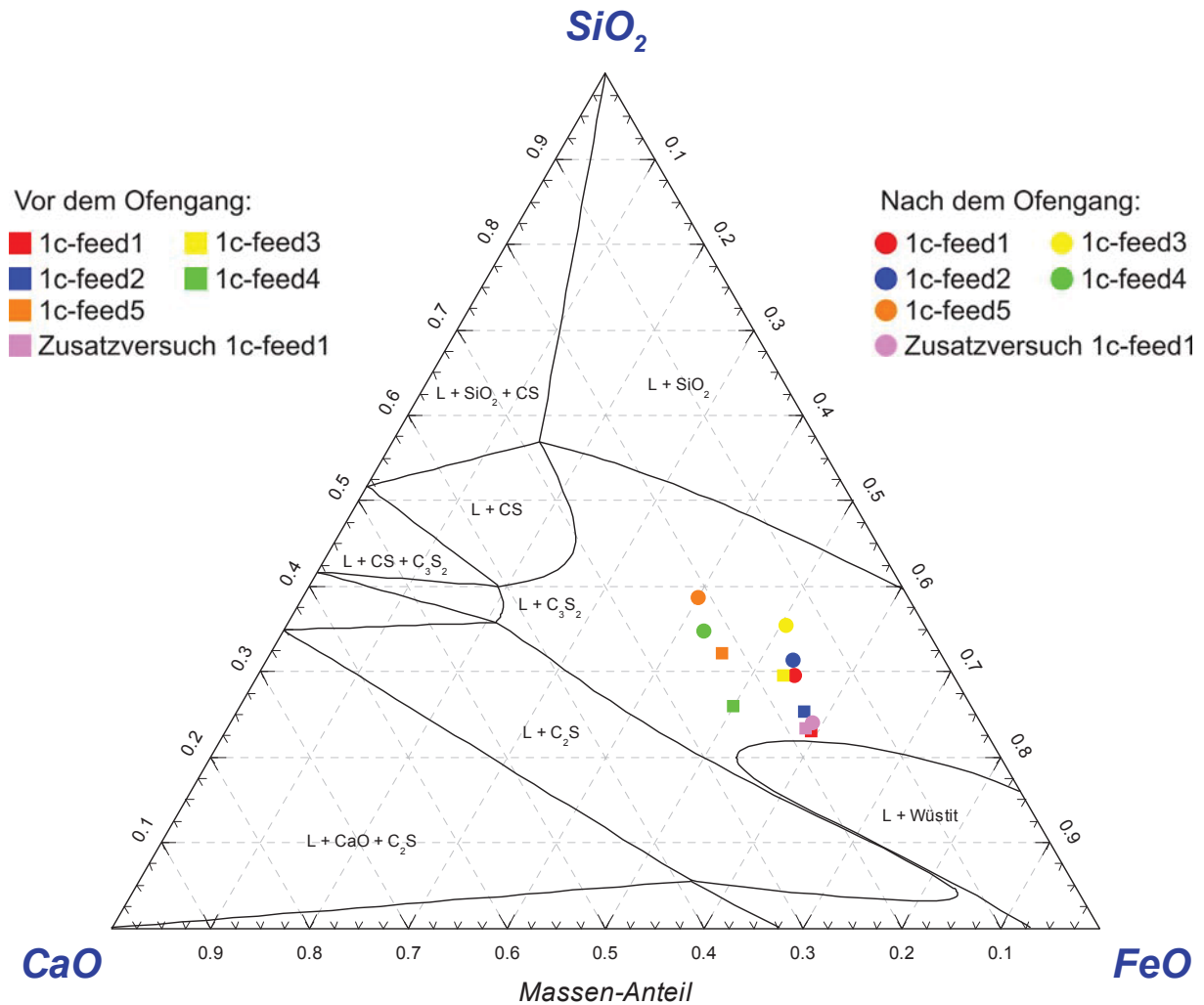


Abbildung 35: Versuchsserie 1c im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System bei 1300 °C

Grundsätzlich liegen die Schlackenproben bei leicht höheren  $\text{SiO}_2$ - und niedrigeren  $\text{FeO}$ -Werten als die Ausgangsmischungen. Hinsichtlich einer möglichst hohen Prozesstemperatur für den praktischen Wälzbetrieb befinden sich die Proben 1c-feed1 und 1c-feed2 in einer günstigen Position unterhalb des Olivinegebietes, im leicht sauren Bereich bei einer Basizität von 0,7 - 0,8. 1c-feed4 und 1c-feed5 befinden sich an der Grenze bzw. im Olivinegebiet und erweichen dementsprechend früh. Überraschend ist das Verhalten der Schlackenprobe

1c-feed3, die trotz ihrer Lage im Olivengebiet offensichtlich erst bei höheren Temperaturen, ähnlich der Mischung 1c-feed1, erweicht.

### 5.3.4 REM-Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1c

Abbildung 36 zeigt die Probenmischung 1c-feed1 nach einem Ofengang bei 1300 °C. Auch hier präsentiert sich ein ähnliches Bild wie in der Serie 1a. Man erkennt eine zum Teil gut erhaltene Ursprungskörnung welche aber bereits von vollständig aufgeschmolzenen Bereichen umgeben ist. Wird diese Mischung im realen Wälzprozess verwendet, so muss die Prozesstemperatur wohl um einiges tiefer liegen, um ein Schmelzen und damit eine Ansatzbildung möglichst zu vermeiden.

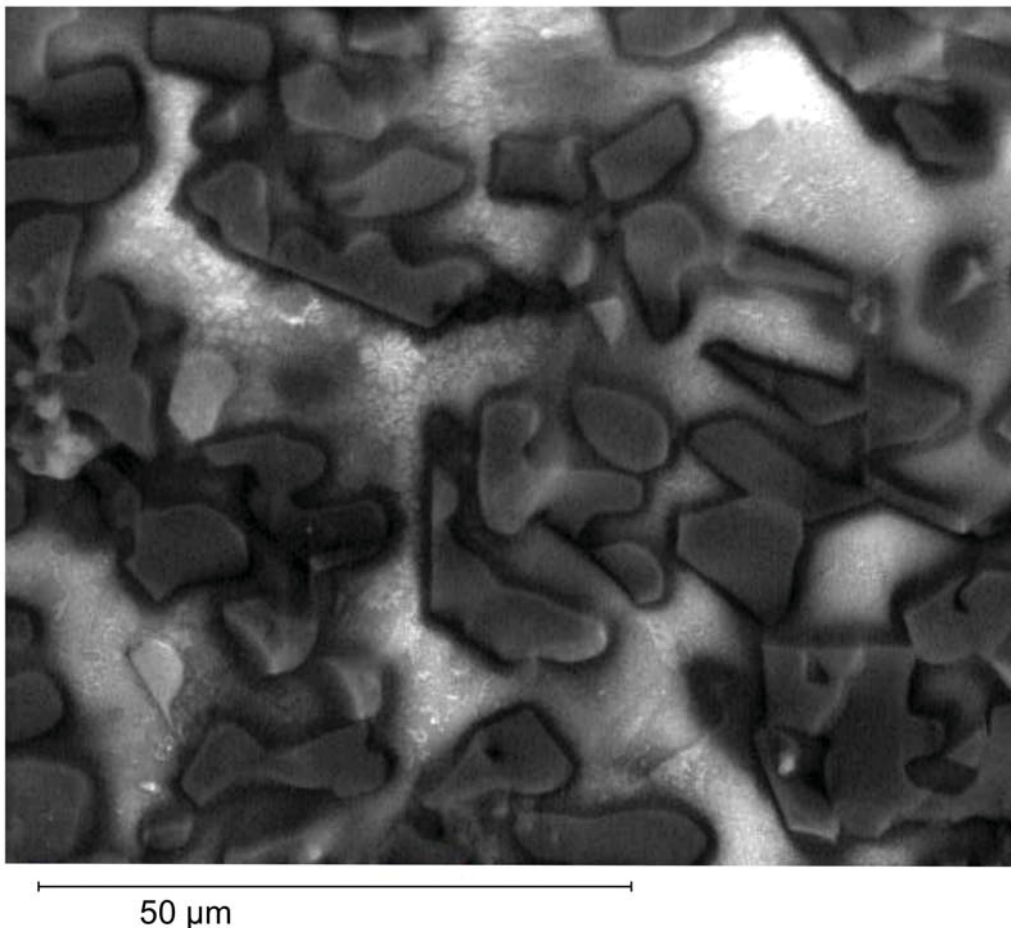


Abbildung 36: REM-Aufnahme von Mischung 1c-feed1 nach dem Ofengang bei 1300°C (1600-fache Vergrößerung)

## 5.4 Auswertung der Versuchsserie 1d

Das zinkhaltige Material der Versuchsserie 1d besteht aus einer Mischung zinkhaltiger Stäube aus verschiedenen Stahlwerken. Die Versuchsmischungen unterscheiden sich voneinander nicht nur hinsichtlich der beaufschlagten Menge an Kohlenstoff und Zuschlagstoffen, sondern auch durch unterschiedliche Anteile der verschiedenen Stäube in den 5 Probenmischungen (siehe Tabelle 4). Der durchschnittliche Zinkgehalt liegt bei etwa 25 %, die Ausgangsbazizität bei 1 - 1,4. Da es sich hierbei nicht um SRP handelt, musste eine entsprechend größere Menge an Koksgrus beigemischt werden, um den erforderlichen Gehalt von rund 17 % C zu erreichen.

### 5.4.1 Erweichungsverhalten der Versuchsserie 1d

Wie bei der Versuchsserie 1a und 1c genügt auch hier eine maximale Versuchstemperatur von 1350 °C, um bei einigen Proben bereits die maximal mögliche Längenänderung hervorzurufen (Abbildung 37 und Abbildung 38). Feed1 bis feed3 erweichen dabei deutlich weniger als feed4 und feed5 (Tabelle 23). Letztgenannte unterscheiden sich von den ersten drei vor allem in ihrer Grundmischung (Stahlwerksstäube). Demnach können die fünf Proben hinsichtlich ihres Erweichungsverhaltens in zwei Klassen geteilt werden. Die Proben 1d-feed4 und 1d-feed5 plastifizieren dabei deutlich früher als die ersten drei Mischungen. 1d-feed1 mit einer Basizität von 0,76 erweist sich insgesamt als erweichungsresistenteste Mischung.

Versuchs-T. [°C]	1d-feed1 [%]	1d-feed2 [%]	1d-feed3 [%]	1d-feed4 [%]	1d-feed5 [%]
1100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1250	0,00	0,00	0,00	10,49	10,34
1300	0,00	0,00	0,00	63,61	39,00
1350	6,19	14,39	18,02	77,01	77,01
Σ	6,19	14,39	18,02	151,11	126,35
ΔL <sub>T</sub>	0,46	1,07	1,33	11,44	9,53

Tabelle 23: Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1d

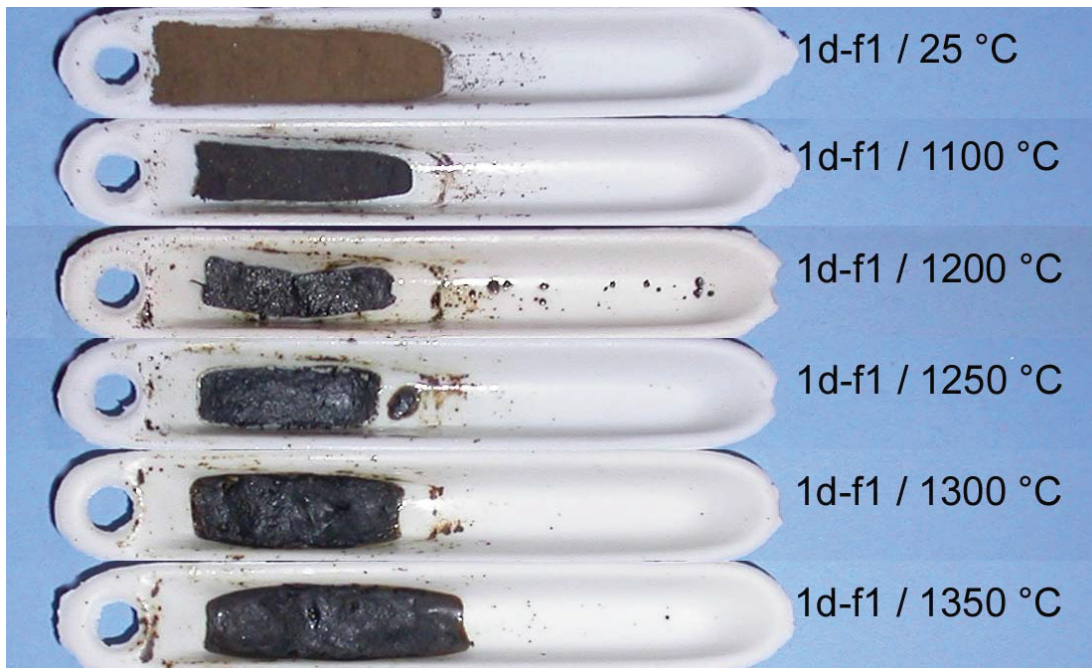


Abbildung 37: Probenmischung 1d-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen

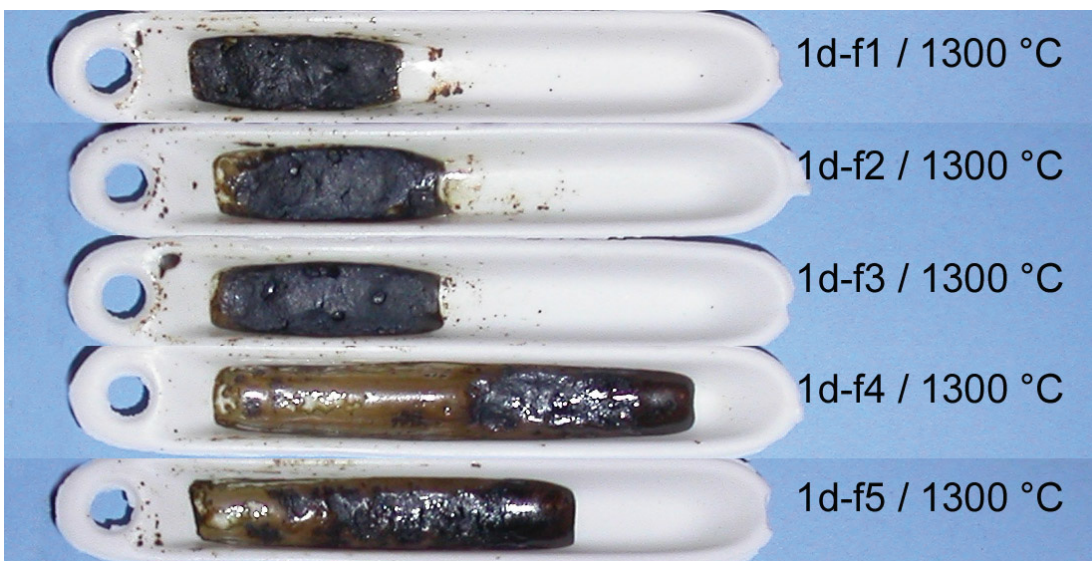


Abbildung 38: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1300 °C

### 5.4.2 Stoffumsatz und Zinkausbringen der Versuchsserie 1d

Analog zu der Mischungsserie 1a erfolgt auch in dieser Serie ein Vergleich der theoretischen und tatsächlichen Glühverluste. Es stellte sich ebenfalls heraus, dass ein zu hoher Sauerstoffüberschuss während des Ofengangs das Zink bereits auf der Probe rückoxidieren ließ und es deshalb nicht verflüchtigt werden konnte. Ein zusätzlich durchgeführter Versuch der am besten geeigneten Mischung dieser Serie 1d-feed1 ohne Zwangsspülung untermauerte in dieser Serie abermals diese Annahme. Der Massenverlust erreichte im Zusatzversuch rund 6 % mehr, als theoretisch prognostiziert wurde (Tabelle 24). Hinsichtlich des Stoffumsatzes und der Wiederfindungsrate sollte deshalb in dieser letzten der vier Serien hauptsächlich dem zusätzlich durchgeführten Versuch Aufmerksamkeit geschenkt werden. Das Zink- und Bleiausbringen ist wieder nahezu vollständig. Im Gegensatz zu den anderen vier Versuchsserien wurde in dieser der Kohlenstoff zur Gänze (auch im Zusatzversuch) verbraucht (Tabelle 26 und Tabelle 27). Das Schwefelausbringen beträgt nur 7 %. Der Hauptanteil des Schwefels verbleibt also auch in dieser Serie vorwiegend in der Schlacke.

	Glühverlust [Gew.-%]					
Halte-T. [° C]	1d-feed1	1d-feed2	1d-feed3	1d-feed4	1d-feed5	Zusatzversuch 1d-feed1
1100	31,26	31,27	30,31	31,16	31,32	
1200	31,92	31,53	29,99	32,93	31,35	62,42
1250	32,28	31,62	30,40	32,40	31,80	
1300	33,18	32,08	31,31	32,67	31,94	
1350	33,75	32,39	31,59	32,92	32,07	
über T. gemittelt	32,48	31,78	30,72	32,42	31,69	62,42
theor. Verlust	56,76	55,47	53,85	54,45	52,45	56,65

Tabelle 24: Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1d

	1d-feed1 [%]	1d-feed2 [%]	1d-feed3 [%]	1d-feed4 [%]	1d-feed5 [%]	chem. analysiert 1d-feed1 [%]
H <sub>2</sub> O	2,97	2,92	2,87	4,37	4,30	
Fl. Anteile im Reduktionsmittel	0,40	0,39	0,38	0,36	0,36	
<b>Zn</b>	19,21	18,77	18,21	17,95	17,06	18,70
Pb	3,18	3,11	3,02	3,57	3,39	3,99
Cd	0,14	0,14	0,14	0,08	0,08	0,05
In	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>C</b>	17,61	17,20	16,69	15,63	15,41	20,70
S	0,71	0,69	0,67	0,60	0,57	0,73
<b>FeO</b>	22,89	22,36	21,71	17,67	16,81	22,10
MnO	1,90	1,85	1,80	1,52	1,44	2,21
<b>CaO</b>	4,47	4,36	4,23	11,73	11,50	6,50
MgO	1,27	1,24	1,20	1,21	1,15	1,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33	1,30	1,26	1,16	1,12	1,03
<b>SiO<sub>2</sub></b>	6,25	8,38	11,07	10,38	14,08	6,00
Na	1,44	1,41	1,37	1,73	1,65	1,62
K	1,23	1,20	1,17	1,19	1,13	1,41
Cl	2,84	2,78	2,69	3,15	2,99	2,79
F	0,43	0,42	0,40	0,26	0,24	0,35
Summe	88,27	88,55	88,89	92,57	93,29	89,78
Basizität [1]	0,76	0,58	0,44	1,12	0,83	1,15

Tabelle 25: Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1d

	1d-feed1 [%]	1d-feed2 [%]	1d-feed3 [%]	1d-feed4 [%]	1d-feed5 [%]	Zusatzversuch 1d-feed1 [%]
<b>Zn</b>	28,10	25,80	25,72	26,00	27,75	0,10
Pb	0,17	0,35	0,52	0,31	1,03	0,04
Cd						
In						
<b>C</b>	0,04	0,05	0,042	0,05	0,08	0,18
S	0,21	0,41	0,26	0,59	0,13	1,82
<b>FeO</b>	32,20	30,10	30,97	24,00	27,25	44,80
MnO	3,16	2,93	2,98	2,13	2,35	1,28
<b>CaO</b>	9,71	8,50	8,35	14,90	16,55	9,33
MgO	2,45	2,24	2,04	2,36	2,75	2,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,12	2,39	2,40	2,40	2,40	8,71
<b>SiO<sub>2</sub></b>	12,50	14,00	19,05	18,5	35,00	30,00
Na	0,57	0,85	1,09	0,69	1,86	0,17
K	0,20	0,40	0,56	0,22	4,10	0,45
Cl						
F						
Summe	91,43	88,02	93,93	92,15	121,20	98,97
Basizität [1]	0,83	0,66	0,48	0,83	0,52	0,30

Tabelle 26: Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1d

	Wiederfindungsrate (WFR)					Zusatzversuch	
	[%]					1d-feed1 [%]	
	1d-feed1	1d-feed2	1d-feed3	1d-feed4	1d-feed5	WFR	Ausbringen
<b>Zn</b>	98,76	93,77	97,86	97,90	111,12	0,20	<b>99,80</b>
Pb	3,61	7,68	12,06	5,87	20,65	0,38	99,62
C	0,15	0,20	0,17	0,22	0,33	0,33	99,67
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
F	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Tabelle 27: Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1d



### 5.4.3 Versuchsserie 1d im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System

Abbildung 39 zeigt die Lage der Ausgangsmischungen und der Schlackenproben der Versuchsserie 1d im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System. Die Positionsänderungen der Anfangsmischungen zu den Endschlacken decken sich nicht sehr gut. Grundsätzlich verschieben sich die Proben nach dem Ofengang zu höheren SiO<sub>2</sub>- und tieferen FeO-Werten, wobei jedoch kein einheitlicher Trend zu beobachten ist.

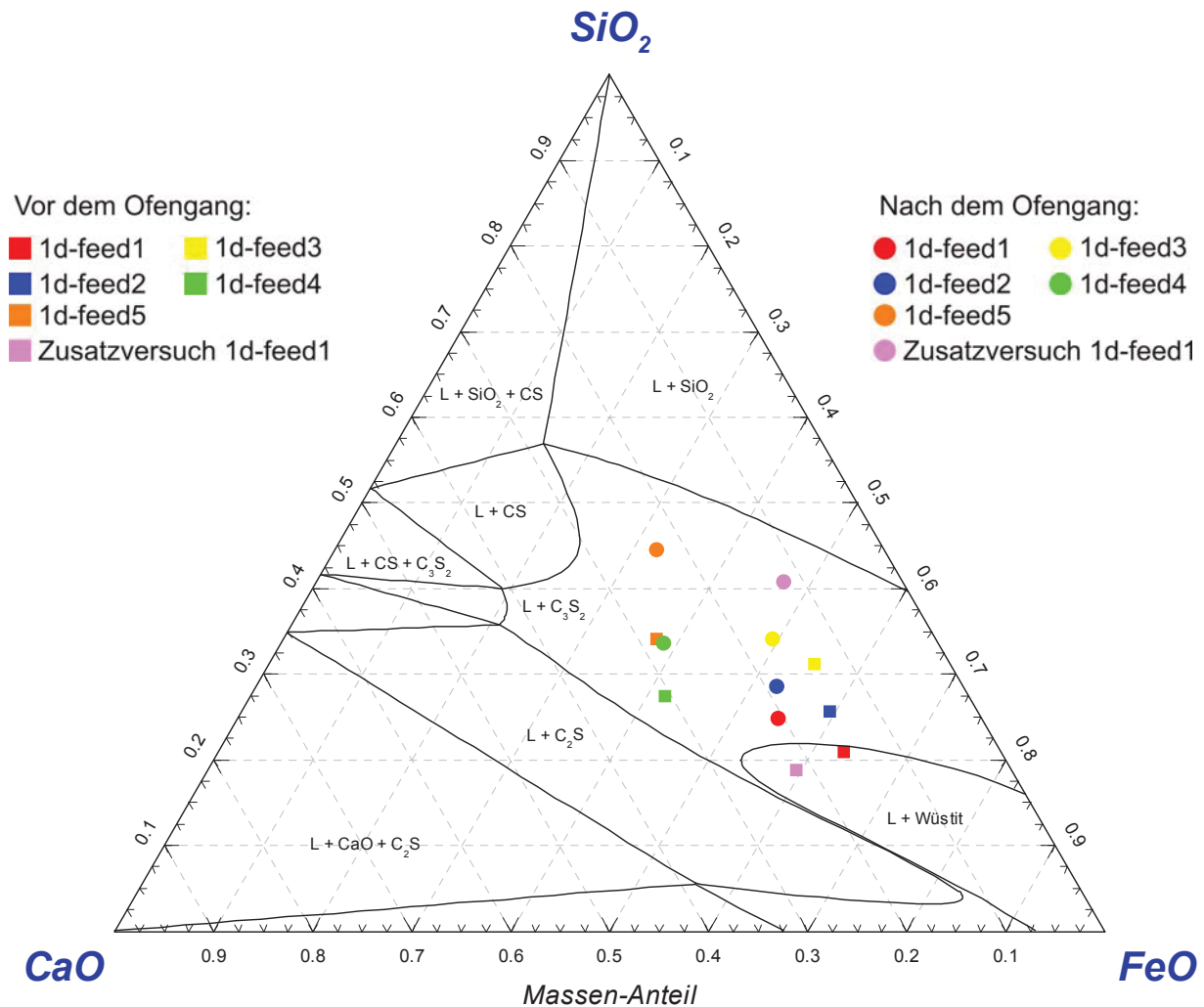


Abbildung 39: Versuchsserie 1d im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System bei 1300 °C

Die Besonderheit dieser Serie ist der bei allen Proben vollständig verbrauchte Kohlenstoff. Es scheint, dass die Schlacke dann verstärkt mit dem Material der Probenschiffchen reagiert, welches zu hohen Anteilen aus SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht. Vor allem bei dem zusätzlich durchgeführten Versuch der Mischung 1d-feed1 ist dieses Phänomen deutlich zu beobachten. Die Schlackenprobe liegt bei deutlich höheren SiO<sub>2</sub>-Werten. Die Proben 1d-feed4 und 1d-feed5, welche aufgrund des Mischverhältnisses durch einen geringeren

FeO-Anteil gekennzeichnet sind, konnten sich in dieser Serie nicht durchsetzen. Sie erweichen bereits bei tieferen Temperaturen deutlich.

#### 5.4.4 REM-Untersuchungen im Rahmen von Versuchsserie 1d

In Abbildung 39 ist die Probenmischung 1d-feed1 nach einem Ofengang bei 1300 °C zu sehen. Die ursprüngliche Kornfraktion ist dabei noch erstaunlich gut erhalten. Es sind praktisch keine vollständig aufgeschmolzenen Bereiche erkennbar. Für den realen Wälzprozess deutet dies auf eine hohe fahrbare Prozesstemperatur hin, ohne gleich mit einer verstärkten Ansatzbildung konfrontiert zu sein.

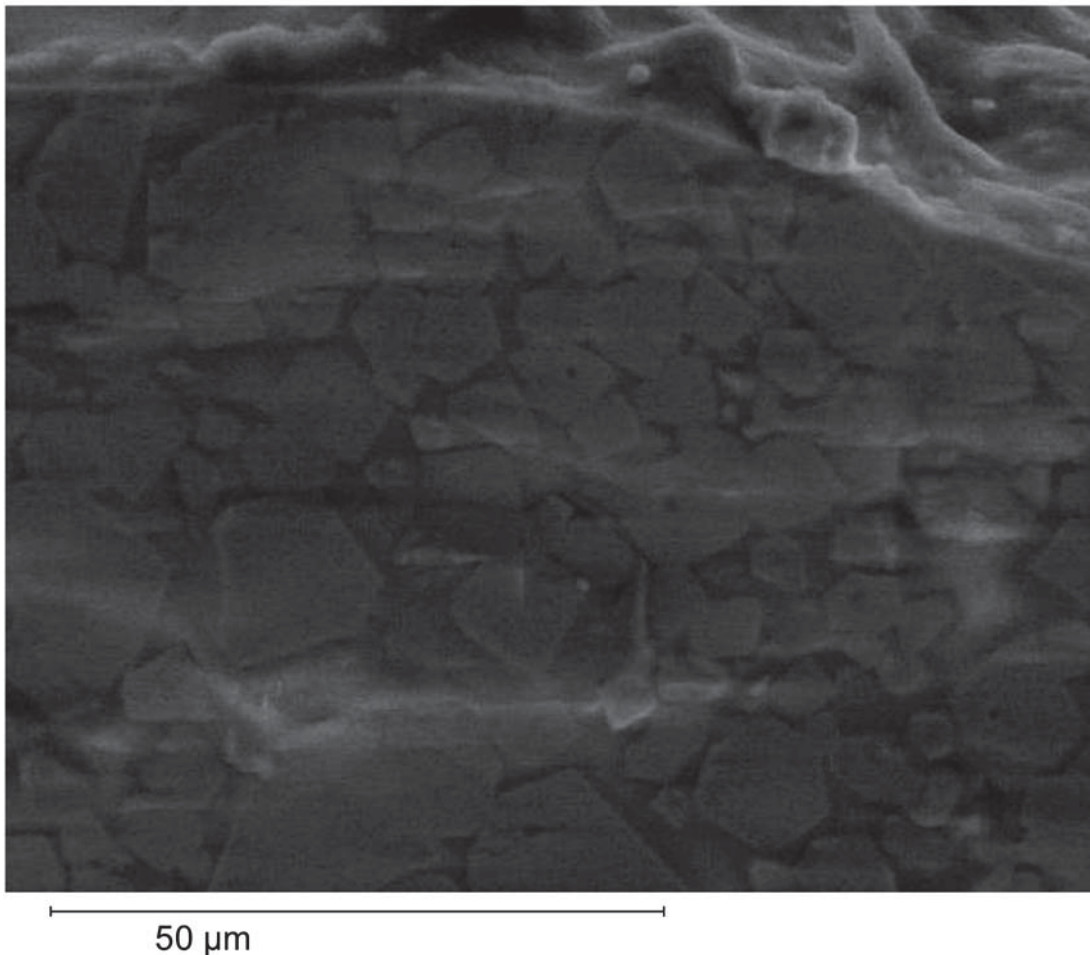


Abbildung 40: REM-Aufnahme von Mischung 1d-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung)

## 6 Diskussion der Ergebnisse

Das Ziel dieser Arbeit war es, Aussagen hinsichtlich des Erweichungsverhaltens potenzieller Einsatzmischungen für den praktischen Wälzprozess treffen zu können. Dazu wurden in vier Versuchsserien jeweils fünf Mischungen untereinander verglichen bzw. jene Mischung mit der höchsten Erweichungsresistenz ermittelt.

Obwohl im Rahmen der Untersuchungen mit vier unterschiedliche Versuchsserien gearbeitet wurde, ist es möglich, diese hinsichtlich ihrer Lage im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System in lediglich zwei Kategorien zu unterteilen.

In Versuchsserie 1a wird Holzkohle als Reduktionsmittel mit angereichertem Zinkerz vermengt. Aufgrund des niedrigen FeO-Gehalts liegen die Mischungen im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System im Bereich der (Pseudo-)Wollastonite ( $\alpha,\beta\text{-(Ca, Fe)O}\cdot\text{SiO}_2$ ) und der Christobalite ( $\text{SiO}_2$ ). Unter den fünf geprüften Mischungen erwies sich jene mit der niedrigsten Basizität (0,4 - 0,5) als resistenteste gegen eine frühe Erweichung.

Die Versuchsserien 1b, 1c und 1d stellen zusammen Kategorie 2 dar. Es handelt sich hierbei vornehmlich um Stahlwerksstäube, aber auch andere zinkhaltige Reststoffe wie Rückstände aus der Neutrallaugung sind darunter zu finden. Als Reduktionsmittel dient neben dem zum Teil schon miteinpelletierten Koks zusätzlicher Koksgrus. Die hergestellten Probenmischungen weisen einen höheren FeO-Gehalt auf. Aufgrund dessen liegen sie im Bereich der Olivine ( $2(\text{Fe, Ca})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ ) und Wüstite ( $(\text{Fe, Ca})\text{O}$ ). Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der Olivine sollte dieses Gebiet im Wälzprozess allerdings grundsätzlich gemieden werden. Dies bestätigten auch die praktischen Versuche, bei denen stets die im oder nahe dem Wüstitgebiet liegenden Proben bessere Ergebnisse erzielten.

Um im Versuchsofen eine oxidative Gasphase sicherzustellen und den Zinkdampf von den Proben abzuleiten, wurde der Ofenraum mit 4 l/min Frischluft gespült. Leider stellte sich erst im Nachhinein im Zuge der chemischen Schlackenanalyse heraus, dass die hohe Spülrates den gegenteiligen Effekt zur Folge hatte. Durch das Sauerstoffüberangebot reoxidierte das Zink bereits in der Probe und konnte deshalb nicht ausgetragen werden. Außerdem wurde meist der ganze Kohlenstoff verbraucht. Abgesehen von der Serie 1a kam es dadurch bei allen anderen Versuchsserien zu einer Verschiebung der Schlackenzusammensetzungen in Richtung  $\text{SiO}_2$ . Es scheint, als würde das Probenmaterial bei einem kompletten Verbrauch des Kohlenstoffs verstärkt mit dem Wandmaterial der keramischen Probenschiffchen reagieren. In einem in jeder Serie zusätzlich durchgeführten Versuch, mit verringertem Sauerstoffangebot, konnten die erwarteten Massenverluste schließlich doch erreicht bzw. sogar übertroffen werden. Auch die Position der Ausgangsstoffe bzw. der Endschlacken des Zusatzversuchs (vor und nach dem Ofengang) deckte sich im  $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System

deutlich besser. Mit den Massenverlusten ging auch stets eine starke Verkleinerung der Probenvolumina einher, die auf eine mehr oder weniger starke Versinterung der Proben zurückzuführen ist.

Die Untersuchung des Erweichungsverhaltens mittels TGA (Thermogravimetrische Analyse) wurde dabei bewusst vermieden. Der Grundgedanke lag vielmehr darin, praxisnahe Versuchsbedingungen zu schaffen. Obwohl die verwendete Methode neuartig ist und einige Probleme erst im Nachhinein zu lösen waren, konnten doch einige interessante Schlussfolgerungen hinsichtlich des Erweichungsverhaltens gezogen werden.

In der Versuchsdurchführung, der Parameterkonstanz und einer repräsentativen Beprobung der Ausgangsmaterialien sowie reproduzierbaren chemischen Analysen besteht unter anderem noch Verbesserungsbedarf. Der eingeschlagene Weg wird allerdings bestätigt. Es scheint durchaus möglich, den Wälzprozess unter Verwendung von nur geringen Mengen an Zuschlagstoffen in einem „neuen“ Basizitätsfenster von 0,5 - 0,9 betreiben zu können. Zielführend wären weitere Untersuchungen am praktischen Drehrohr, denn es darf nicht vergessen werden, dass der Wälzvorgang an sich einen nicht zu unterschätzenden Prozessparameter darstellt, welcher in den durchgeführten Laborversuchen nicht simuliert werden konnte.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Zink wird heutzutage hauptsächlich als Korrosionsschutz für Stahlerzeugnisse verwendet. Beim Wiedereinschmelzen der beschichteten Schrotte im Stahlwerk verdampft das Zink aufgrund der hohen Prozesstemperaturen und sammelt sich im ausgetragenen Stahlwerksstaub. Da der Staub Zinkgehalte von 20 - 40 % und Eisengehalte von 20 - 35 % aufweist, erscheint seine Aufarbeitung wirtschaftlich sinnvoll. Dennoch werden weltweit deutlich unter 50 % der Stäube einer Aufarbeitung zugeführt. Der Großteil der Stäube (vor allem aus dem Sauerstoffkonverterverfahren) gelangt nach wie vor auf Deponien zur Endlagerung. Aufgrund eluierbarer Schwermetalle sowie Halogen- und Alkaliverbindungen im Staub und einer strenger werdenden Umweltgesetzgebung ist eine Deponierung mittlerweile mit stetig steigenden Kosten verbunden. Aus diesem Grund gewinnt für die Stahlhersteller der Weg einer Staubaufarbeitung zunehmend an Bedeutung.

Für die aufarbeitende Industrie eröffnet sich damit ein gewaltiger neuer Markt. Auf der Suche nach geeigneten Methoden zur Stahlwerksstaubaufarbeitung scheiterten bisher trotz intensiver Forschungstätigkeit die Mehrzahl aller sowohl auf hydro- als auch auf pyrometallurgischen Prinzipien beruhenden Entwicklungen. Durch ständige Verbesserungen adaptiert, dominiert heute nach wie vor das schon lange bekannte Wälzrohrverfahren den Markt. Bei dieser Technologie wird der Stahlwerksstaub mit Zuschlagstoffen vermengt und in pelletierter Form in ein Drehrohr chargiert. Die Reduktion des Zinkoxides erfolgt karbothermisch, wobei die schmelzflüssige Phase auf jeden Fall zu vermeiden ist. Kommt es dennoch zu Aufschmelzungen, bilden sich meist verstärkt ringartige Ansätze im Drehrohr, welche eine ganze Reihe ungünstiger Auswirkungen auf den Prozess haben. Es hat sich herausgestellt, dass es unter anderem besonders bei einer Basizität von 1 - 1,3 zu einer besonders starken Ansatzbildung kommen kann. Um dies zu vermeiden, hat sich in der Praxis eine stark basische (Basizität 1,5 - 4) bzw. eine stark saure (Basizität 0,2 - 0,5) Fahrweise durchgesetzt. Um die geforderten Basizitäten zu erreichen, müssen oft beträchtliche Mengen (bis zu 250 kg/Tonne Stahlwerksstaub) an CaO- bzw SiO<sub>2</sub>-haltigen Schlackenbildnern zugeschlagen werden. Abgesehen von der Schmelzpunkterhöhung haben diese Zuschlagstoffe kaum metallurgische Bedeutung, sondern führen lediglich zu einer großen Schlackenmenge, die ihrerseits für einen erhöhten Energieverbrauch und eine verringerte Durchsatzleistung des Aggregates verantwortlich ist.

Begründet durch ein Analyse des SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-Systems sowie dem Studium des Ansatzverhaltens, war das Ziel der vorliegenden Arbeit die Untersuchung potenziell geeigneter Wälzrohraufgabemischungen in einem Basizitätsbereich von 0,5 - 0,9. Anhand von Schmelzversuchen, chemischen Analysen und unter Zuhilfenahme des Rasterelektronenmikroskops wurde das Erweichungsverhalten sowie der Stoffumsatz der

Proben, welche durch einen möglichst geringen Anteil an Zuschlagstoffen gekennzeichnet sind, charakterisiert. Kam es zum Teil auch zu überraschenden Erkenntnissen, so deckten sich einige Ergebnisse doch gut mit der Theorie. Der eingeschlagene Weg, die Menge an Zuschlagstoffen so gering als möglich zu halten, erweist sich grundsätzlich als realisierbar. Teilweise erreichten auch Mischungen ohne jegliche Zuschlagstoffe die besten Ergebnisse. Ob die gewonnenen Erkenntnisse auch auf den praktischen Wälzbetrieb umgelegt werden können, wäre im Zuge weiterführender Arbeiten zu untersuchen. Für den Wälzprozess würde sich damit ein völlig neues Prozessfenster mit deutlichen Energieeinsparungen bei gleichzeitigen Durchsatzsteigerungen eröffnen. Damit wäre die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ein weiteres Mal signifikant erhöht und seine Konkurrenzfähigkeit auch für die Zukunft deutlich verbessert.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] International Zinc Association (IZA), Zinc Recycling - Zinc Guide 2004, [www.iza.com](http://www.iza.com), abgerufen am 14. Dezember 2008.
- [2] Steil, H.U., Recycling of zinc. In: The world of metals - Zinc, Verlag Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, 1994, 61-69.
- [3] International Zinc Association (IZA), Zinc Recycling - The general picture, <http://www.iza.com>, abgerufen am 16. Dezember 2008.
- [4] Kozlov, P.A., The Waelz Process, Ore and metals - publishing house, Moskau, 2003.
- [5] International Iron and Steel Institute (IISI), World Steel in Figures 2007, <http://www.worldsteel.org>, abgerufen am 24 Feber 2009.
- [6] Offenthaler D., Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung von Elektrolichtbogenofenstäuben, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2006.
- [7] Heinen, K.H., Elektrostahlerzeugung, 4. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1997.
- [8] Berié E. und H. Kobert (Hrsg.), Der Fischer Weltalmanach 2007, Fischer Taschenbuch Verlag, Frankfurt am Main, 2006.
- [9] Rentz, O., B. Engels und F. Schultmann, Untersuchung von Batterie-  
verwertungsverfahren und -anlagen hinsichtlich ökologischer und ökonomischer  
Relevanz unter besonderer Berücksichtigung des Cadmiumproblems,  
Forschungsprojekt 299 35 330, Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung,  
Universität Karlsruhe, 2001.
- [10] Marchand, D., Abscheidung von Schwermetallstäuben - Versuche mit Filtermedien in  
einem Umschmelzbetrieb, Staub - Reinhaltung der Luft, Band 46 (1986), 379 - 386.
- [11] Krieger, W., Bernhard C., Korp J. und Plaul F., Spezielle metallurgische  
Prozesstechnik, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [12] Rentz, O., S. Hähre, R. Jochum, J. Geldermann, M. Krippner und F. Schultmann,  
Exemplary Investigation into the State of Practrical Realisation of Integrated  
Environment Protection within the Metal Industry and Development of General  
Requirements, Forschungsprojekt 296 94 006, Deutsch-Französisches Institut für  
Umweltforschung, Universität Karlsruhe, 1999.
- [13] Umweltbundesamt Deutschland, Best Available Techniques reference Document on  
the Production of Iron and Steel, [http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-  
e/ironandsteelbref-e.pdf](http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv-e/ironandsteelbref-e.pdf), abgerufen am 23. Feber 2009

- [14] Gelder, S., Pyrometallurgische Aufarbeitung von zinkhaltigen Stäuben aus der Stahlindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Halogenproblematik, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [15] Harp, G., R. Klima und R. Steffen, Examination and assessment of application possibilities of various processes for treatment of iron and steelwork residual and waste materials, Commission of the European Communities, Final Report, 1990.
- [16] Mager, K., U. Meurer, B. Garcia-Egocheaga, N. Goicoechea, J. Rütten, W. Saage und F. Simonetti, Recovery of zinc oxide from secondary raw materials: new development of the Waelz Process, Proc. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (2000), 329 - 344.
- [17] Schmitt, R.J., C. Lembit Kursik, R. O'Neil, P.M. Cowx und C.T. Schade, Minimizing electric arc furnace dust generation. Proc. 55th Electric Furnace Conference, Chicago, Illinois, USA, (1997), 567 - 581.
- [18] Strohmeier, G., Nutzbarmachen von Wertstoffen durch Behandlung und/oder Wiedereinsetzung von Hüttenwerkreststoffen, Radex-Rundschau Heft 1/2 (1993), 253 - 260.
- [19] Matl, B., Aufarbeitung zinkhaltiger Stäube aus der Sekundärmetallurgie, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2004.
- [20] Zunkel, A.D., EAF dust as an electrolytic zinc resource, Proc. Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Point Clear, Alabama, USA, (1995), 579 - 587.
- [21] Chabot, S.S. und S.E. James, Treatment of secondary oxides for use in an electrolytic zinc plant, Proc. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (2000) 409 - 420.
- [22] Garcia-Carcedo, F., J.N. Ayala, N. Goicoechea, E. Allain, A. Hernandez, G.E. Ruiz-Ayucar, I. Danobeitia und N. Cronejo, Production of an ultra-pure fraction of ZnO by the recycling of EAF dust, Proc. EPD Congress 2000, Nashville, Tennessee, USA, (2000), 293 - 310.
- [23] Rütten, J., Application of Pyro-Metallurgical-Processes on Resource Recycling of Steel Mill Dust, 55.Tagung des Zinkfachausschusses der GDMB, Balen, Flandern, Belgien, (2007).



- [24] Tafel, V. und K. Wagenmann, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Band II, 2. Auflage, S. Hirzel Verlagsbuchhandlung Leipzig, Leipzig, 1953.
- [25] Maczek, H., H. Rellermeier, G. Kossek und H. Serbent, Versuche zur Verarbeitung von Hüttenwerksabfällen nach dem Wälzverfahren in einer Betriebsanlage, Stahl und Eisen 96 Nr. 24 (1976), 1233 - 1238.
- [26] Czernecki, J., E. Stós und J. Botor, Technology of EAF Dust Treatment in Rotary Furnaces, Proc. of EMC 2003, Hannover, Niedersachsen, Deutschland (2003), 465 - 479.
- [27] Mattich, C., K. Hasselwander, H. Lommert und A.N. Beyzavi, Electrolytic zinc manufacture with Waelz treatment of neutral leach residues, Proc. International Symposium on Zinc and Lead Processing, Calgary, Alberta, Kanada, (1998), 561 - 578.
- [28] Rütten, J., ValoRes GmbH Firmeninformation, 2007.
- [29] Meurer, U., Gewinnung von Zinkoxid aus sekundären Rohstoffen - Neue Entwicklungen im Wälzprozess, Heft 87 der Schriftenreihe der GDMB (2000), 183 - 196.
- [30] Saage, E. und U. Hasche, Optimization of the Waelz Process at the B.U.S. Zinkrecycling Freiberg GmbH, Erzmetall 57 Nr.3 (2004), 138 - 142.
- [31] Meurer, U., Charakterisierung und Verwendung von Wälzschlacke, Heft 83 der Schriftenreihe der GDMB (1999), 289 - 306.
- [32] Funahashi, T., A. Kaikake und T. Sugiura, Recent development of Waelz kiln process for EAF dust treatment at Sumitomo Shisaka Works, Proc. EPD Congress, San Antonio, Texas, USA (1998), 487 - 497.
- [33] Beyzavi, A.L. und C. Mattich, Operational Practice with the Waelz kiln and leaching plant of TSU in Taiwan, Proc. Fourth International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, (2000), 345 - 359.
- [34] Kerney, U., Zink-Recycling Harz-Aktuelle Entwicklungen, Erzmetall 56 Nr. 6/7 (2003), 357 - 362.
- [35] Hübner, Ch., R. Boos, J. Bohlmann, K. Burtscher und H. Wiesenberger, In Österreich eingesetzte Verfahren zur Dioxinminimierung, Monographie, Band 116, Umweltbundesamt Wien, 2000.

- [36] Kossek, G., H. Maczek, H. Rellermeyer und H. Serbent, Verarbeitung von Hüttenwerksnebenprodukten nach dem Wälzverfahren, Stahl und Eisen 96 Nr. 10 (1976), 482 - 486.

## 9 Anhang

Im Folgenden findet sich eine vollständige Dokumentation aller Abbildungen der in Kapitel 5 dargestellten Proben. Die Bilder zeigen dabei jeweils alle Probenmischungen einer Serie bei verschiedenen Temperaturen. Weiters sind die Ausgangsmischungen jeder Serie im  $\text{SiO}_2$ -CaO-FeO-System bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

### 9.1 Versuchsserie 1a

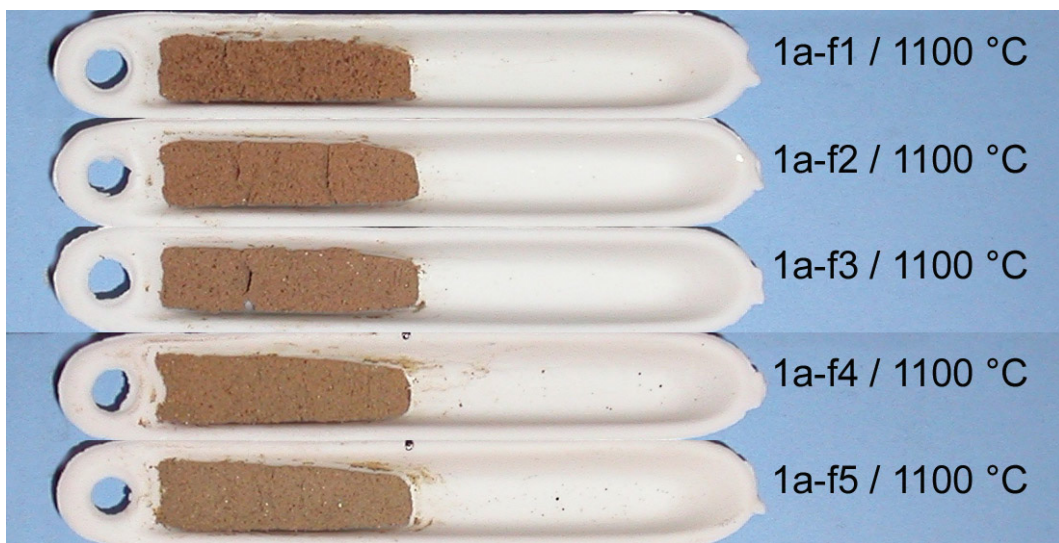


Abbildung 41: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1100 °C

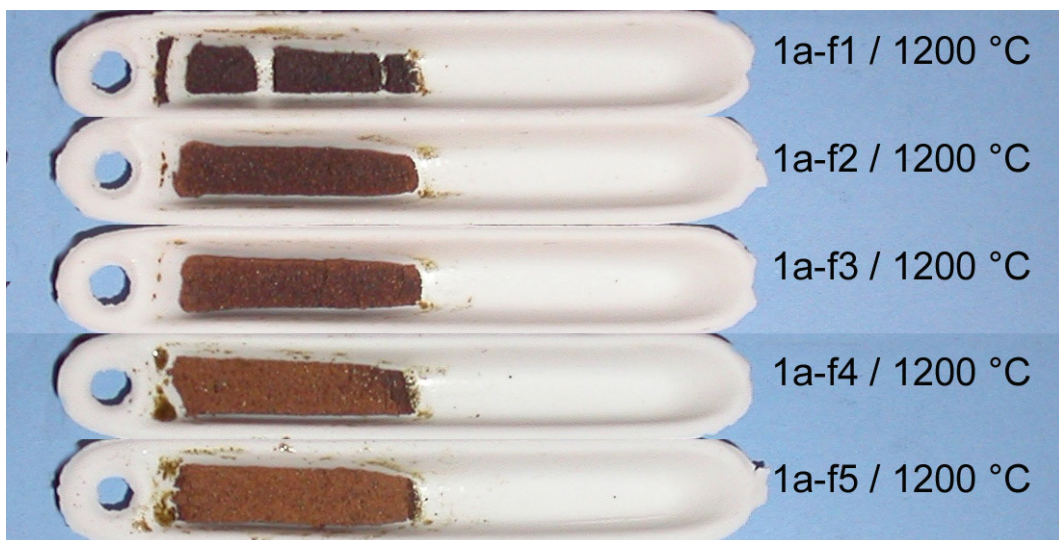


Abbildung 42: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1200 °C

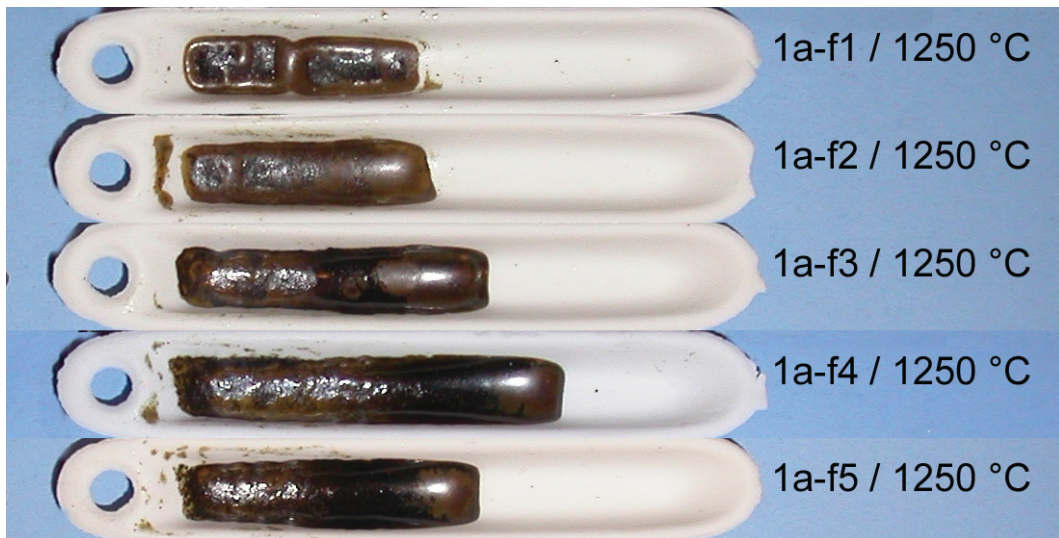


Abbildung 26: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1250 °C

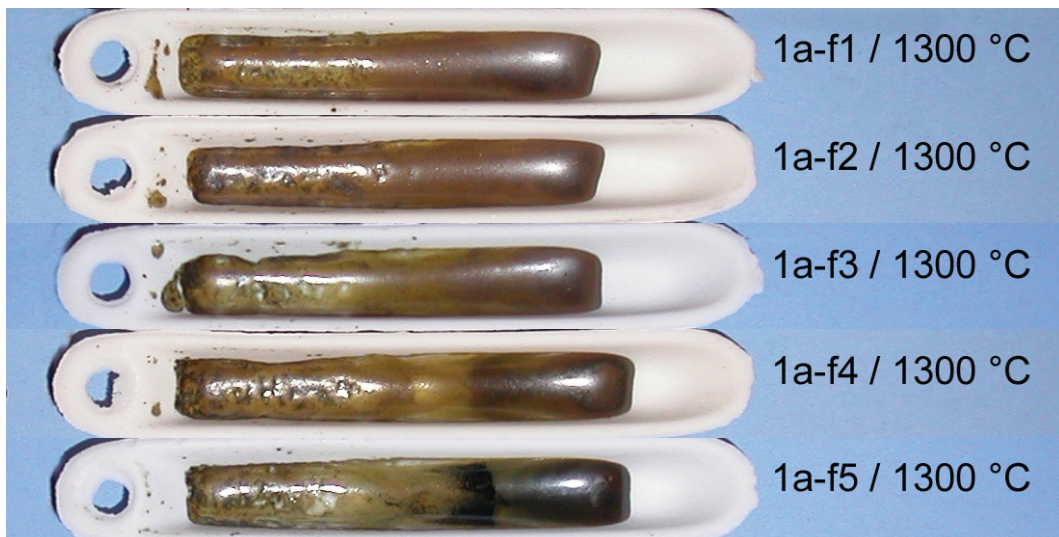


Abbildung 43: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1300 °C



Abbildung 44: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1350 °C

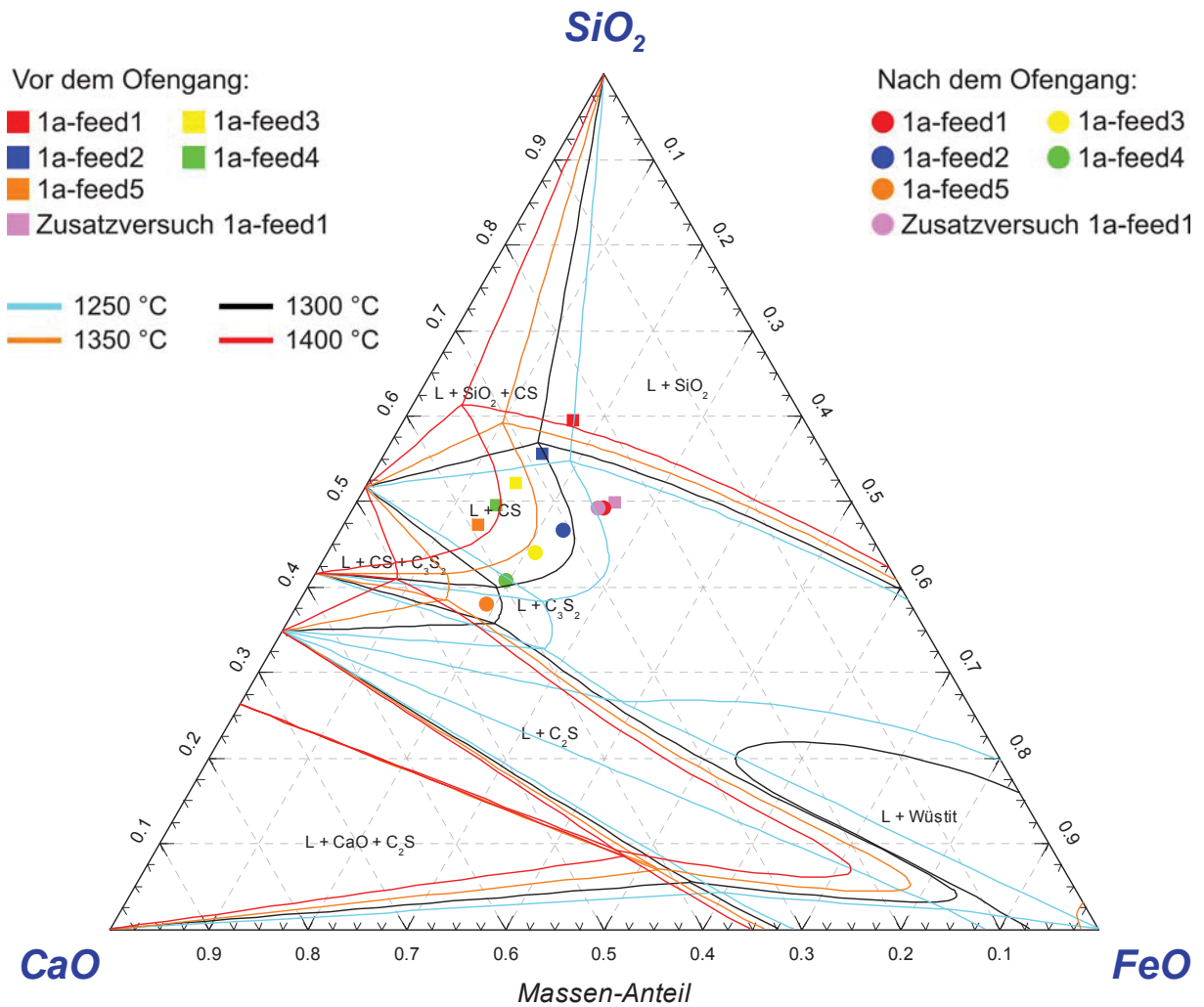


Abbildung 45: Versuchsserie 1a im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C

## 9.2 Versuchsserie 1b

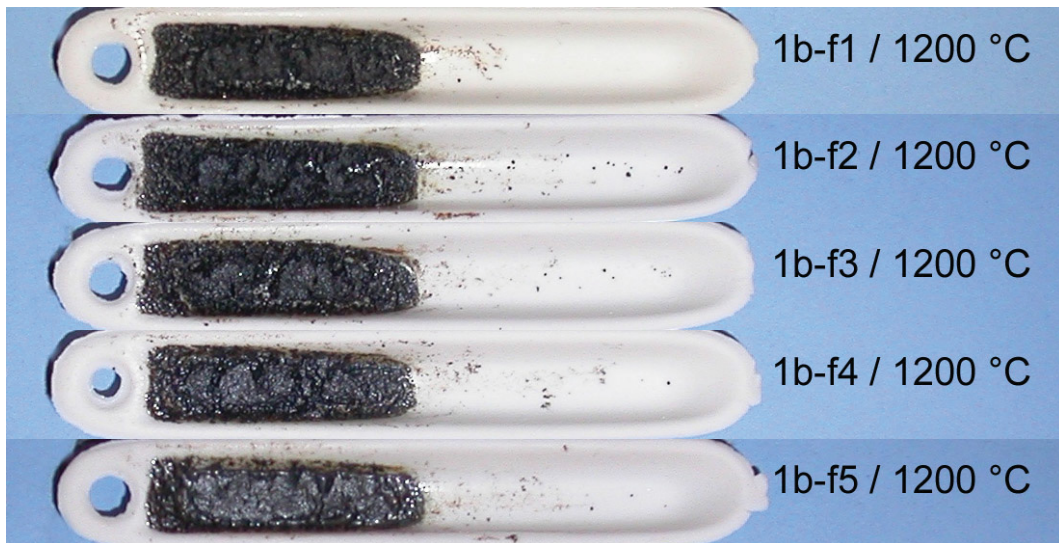


Abbildung 46: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1200 °C

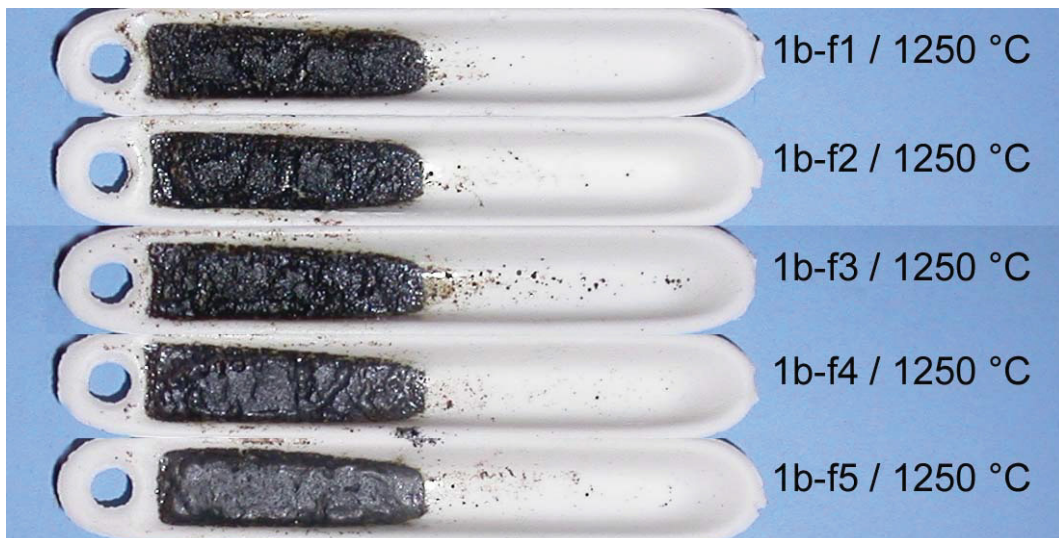


Abbildung 30: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1250 °C

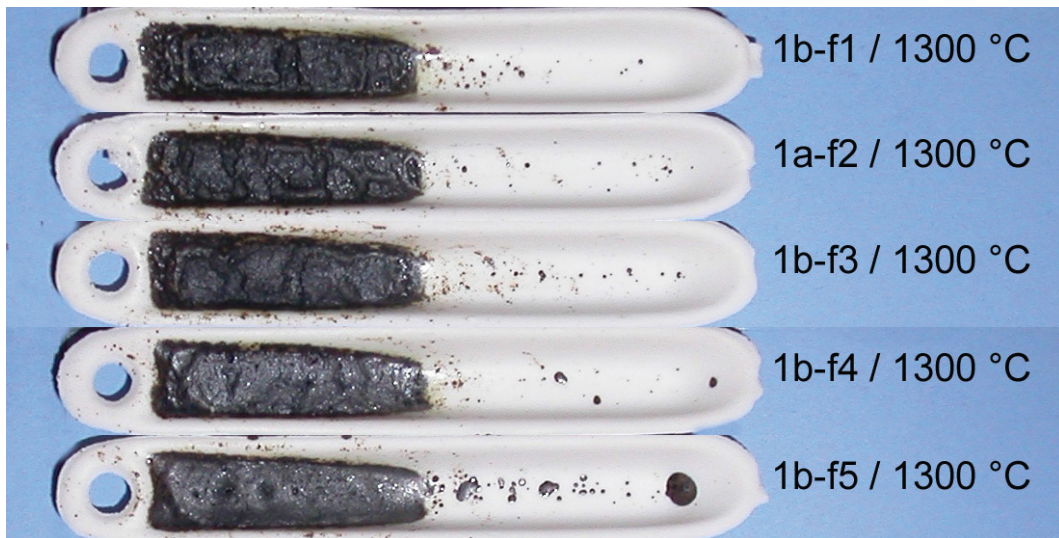


Abbildung 47: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1300 °C



Abbildung 48: Probenmischung der Versuchsserie 1b bei 1350 °C



Abbildung 49: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1400 °C

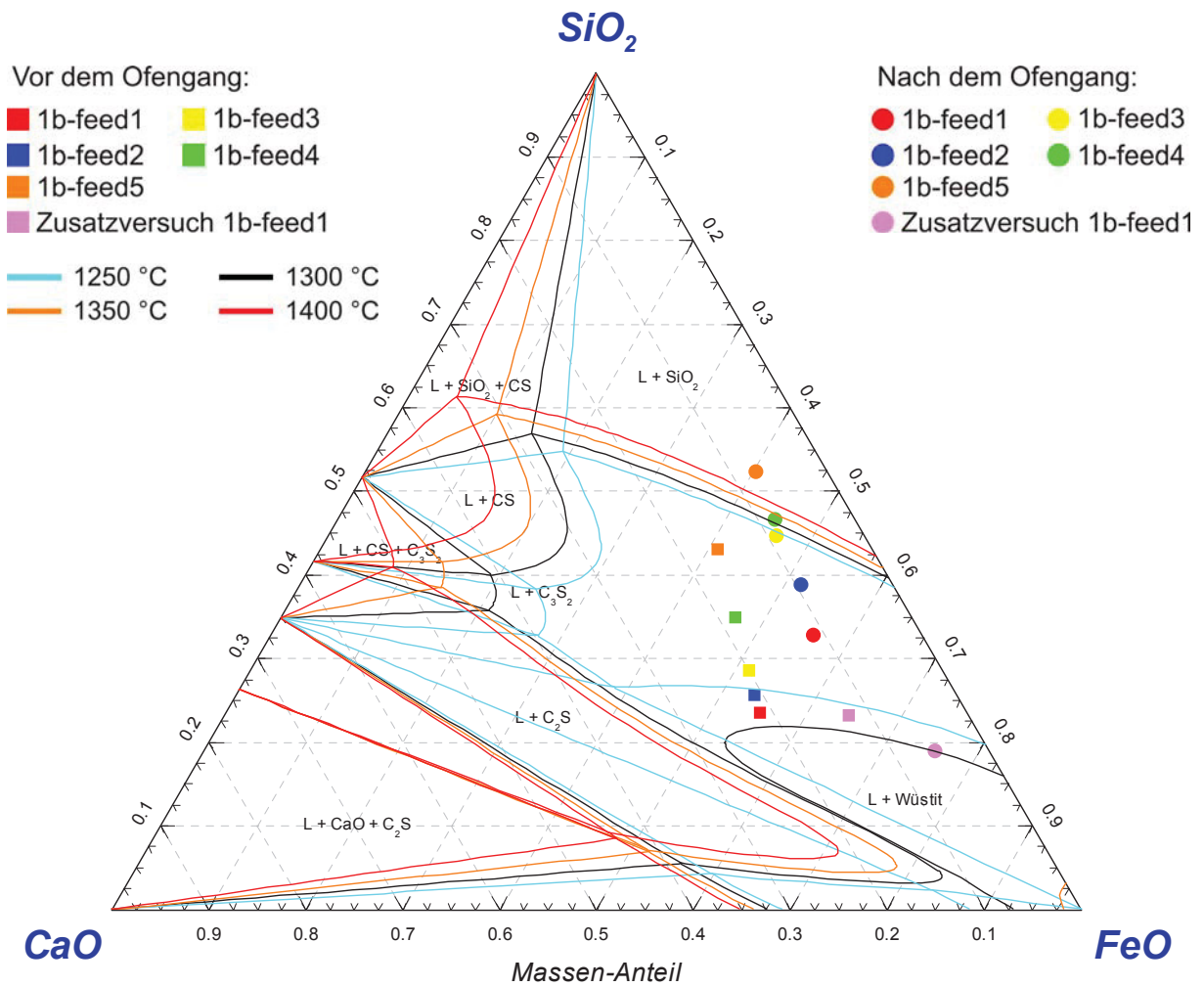


Abbildung 50: Versuchsserie 1b im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C



### 9.3 Versuchsserie 1c

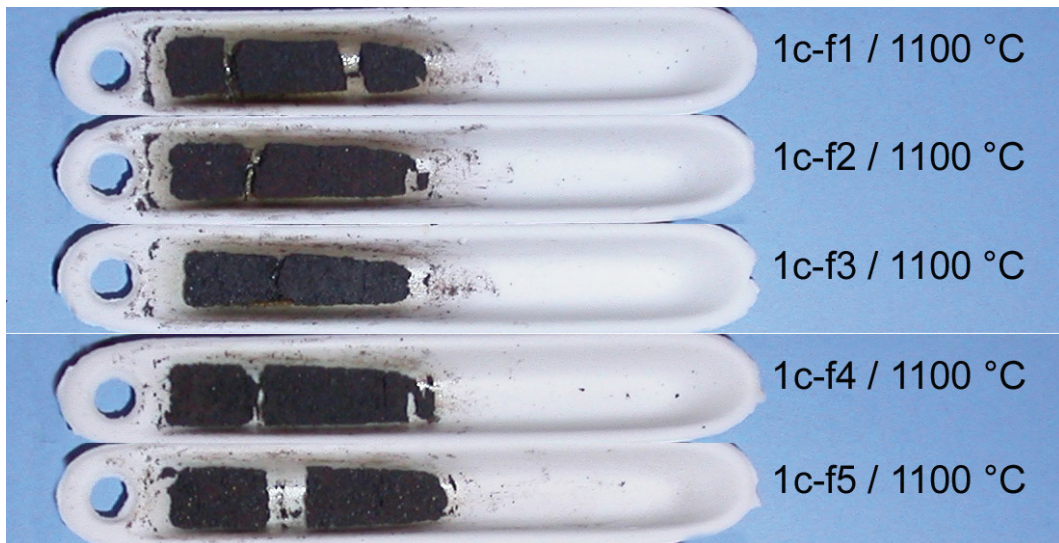


Abbildung 51: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1100 °C

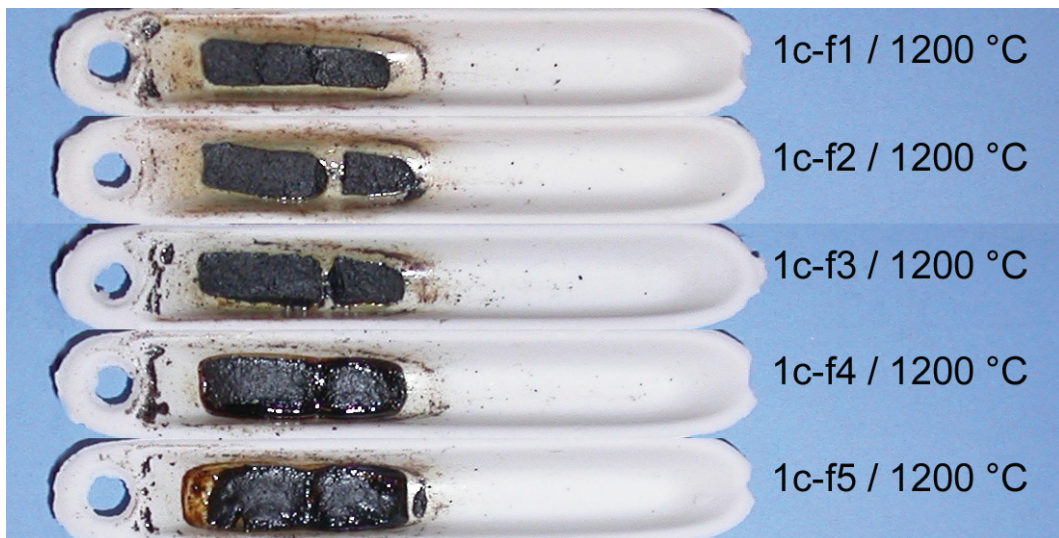


Abbildung 52: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1200 °C

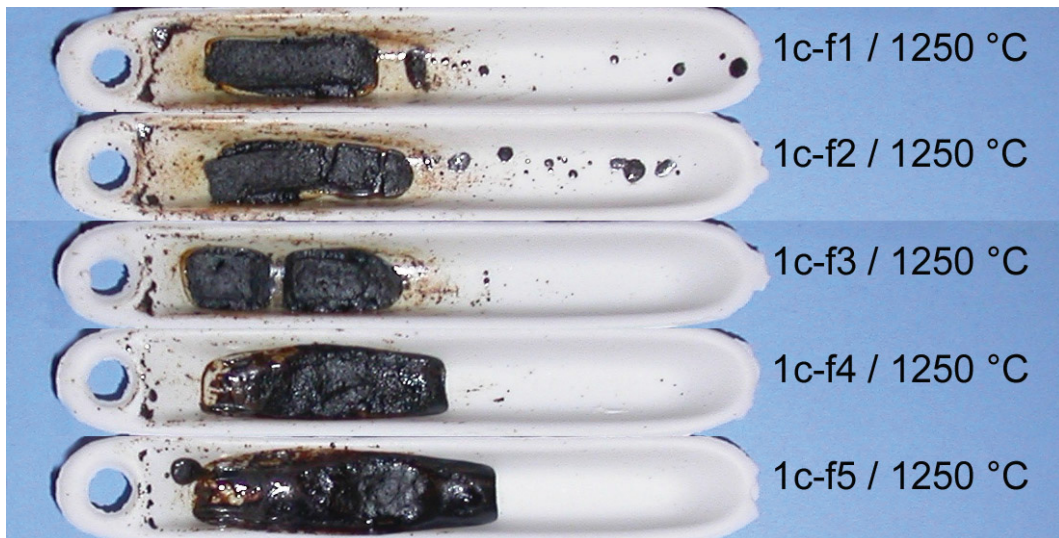


Abbildung 53: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1250 °C

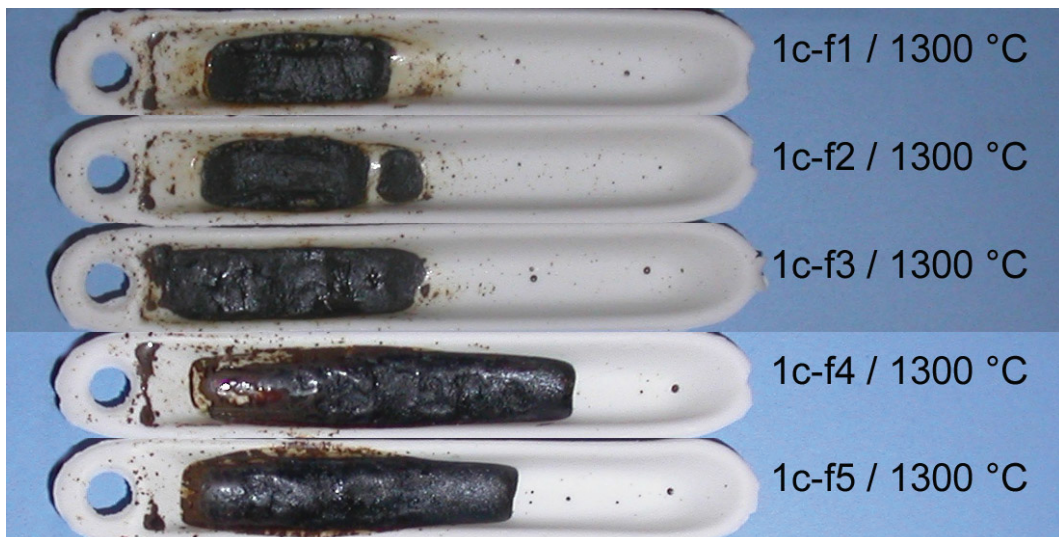


Abbildung 34: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1300 °C

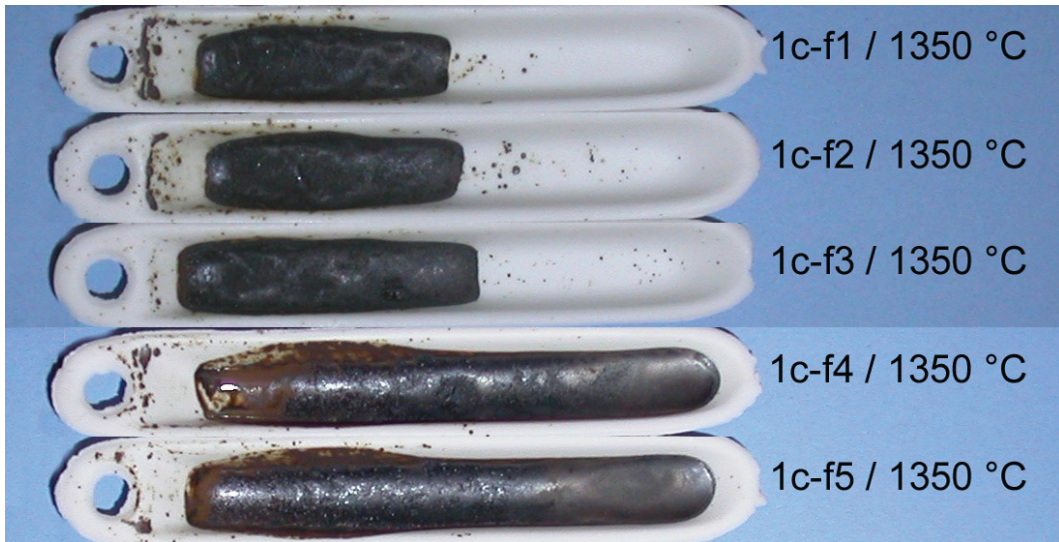


Abbildung 54: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1350 °C

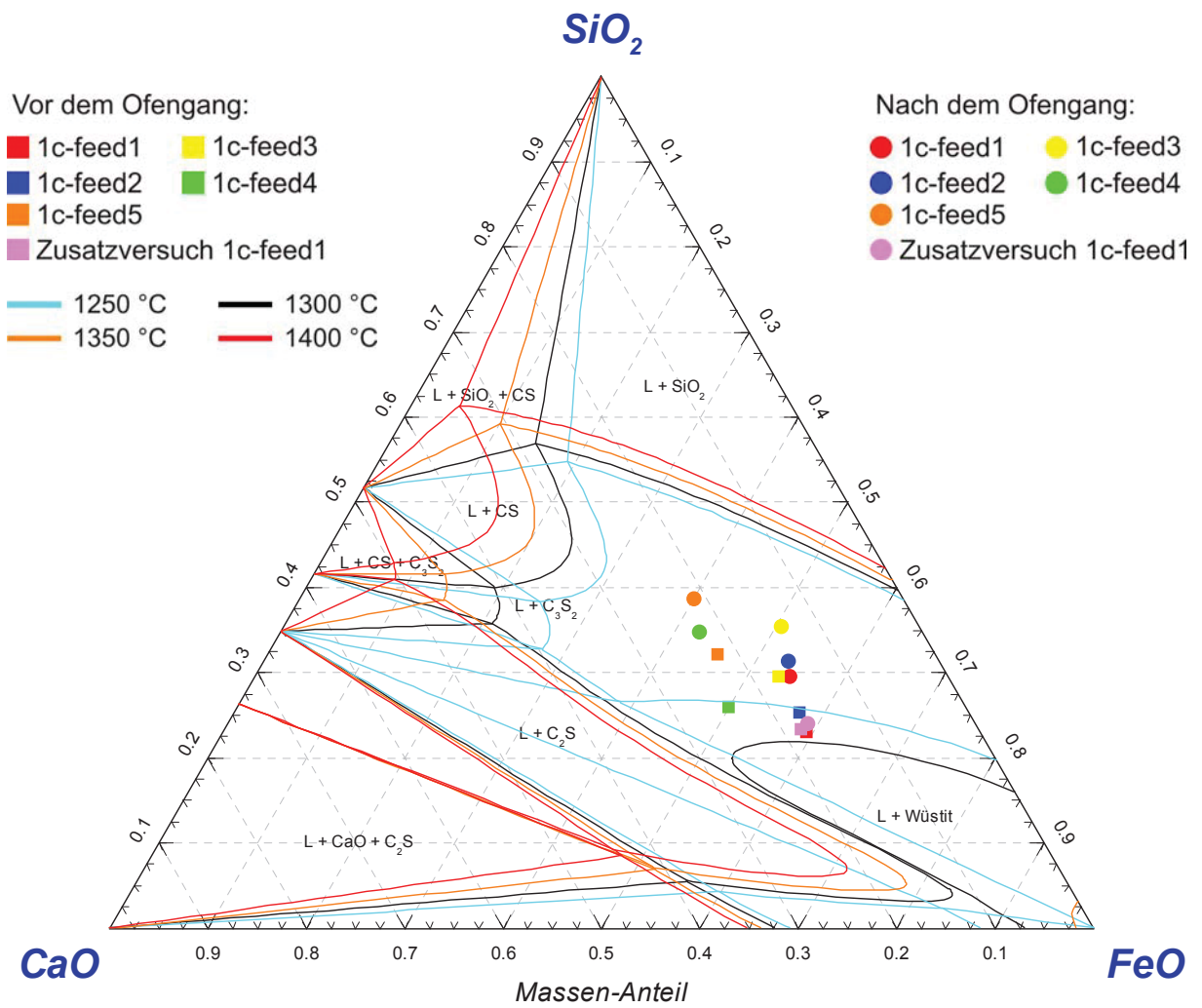


Abbildung 55: Versuchsserie 1c im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C

## 9.4 Versuchsserie 1d

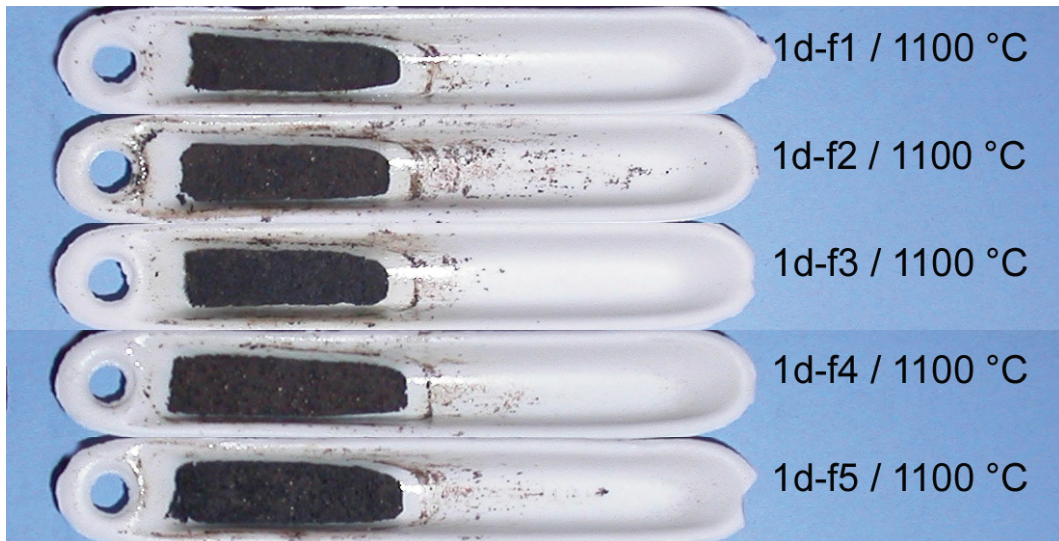


Abbildung 56: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1100 °C

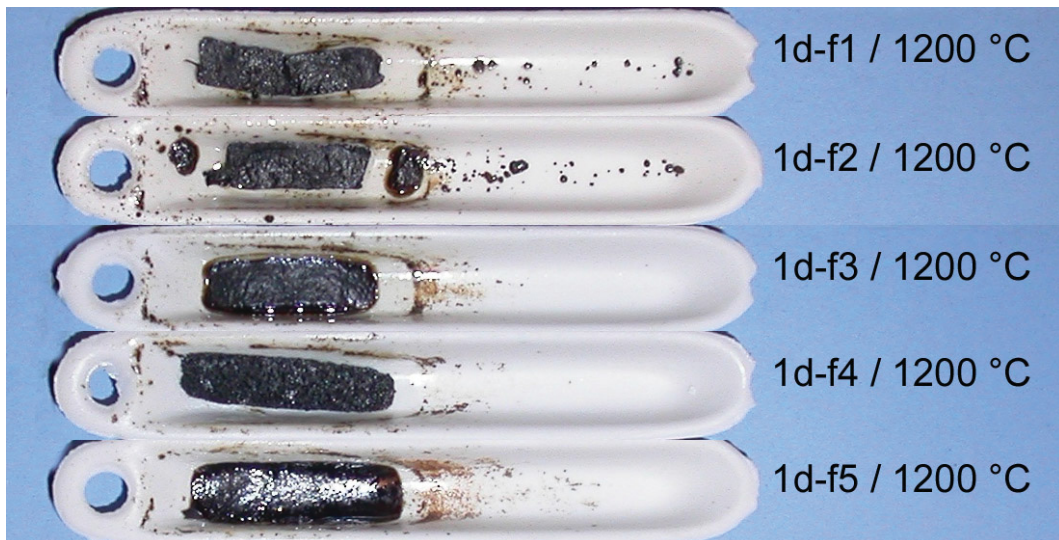


Abbildung 57: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1200 °C

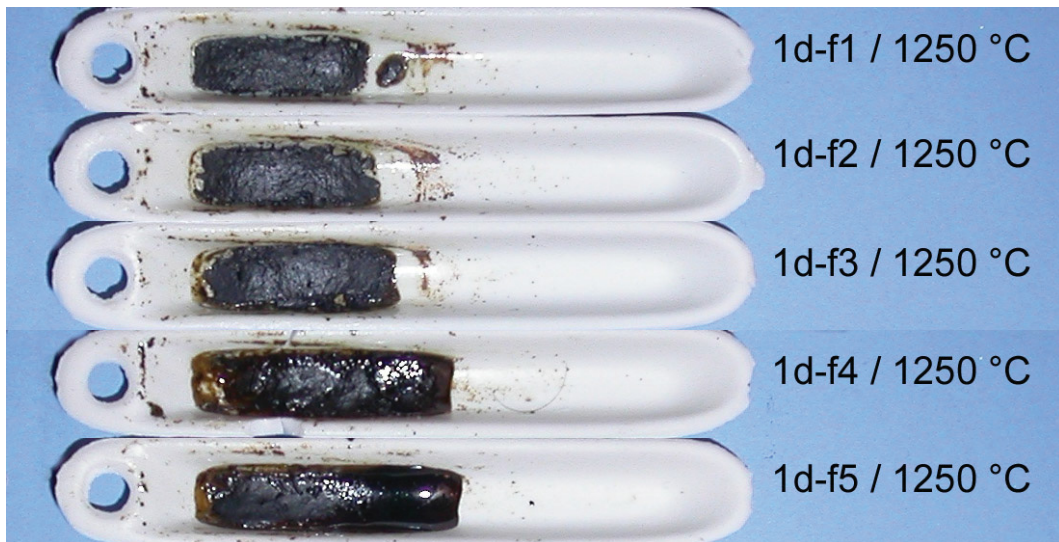


Abbildung 58: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1250 °C

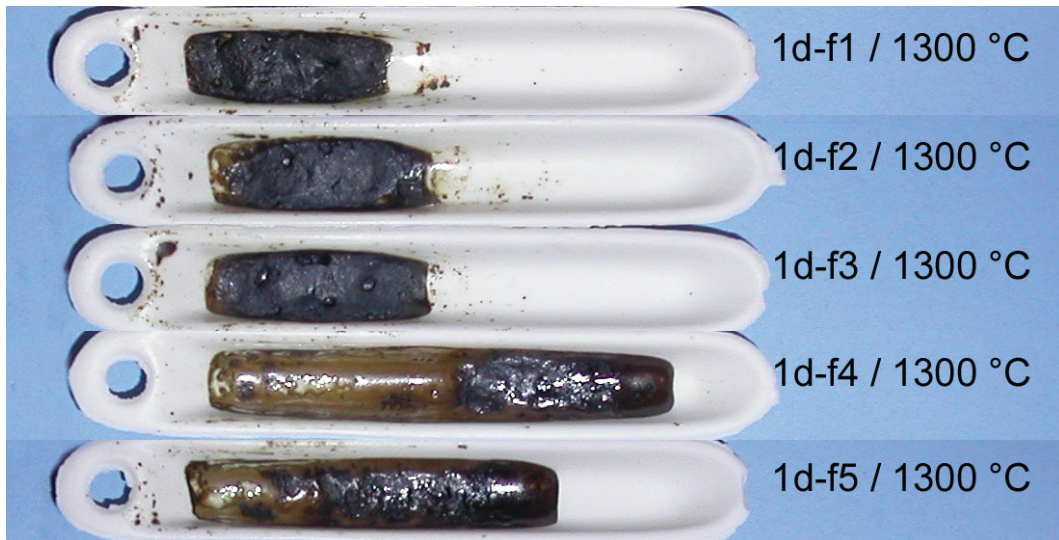


Abbildung 38: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1300 °C

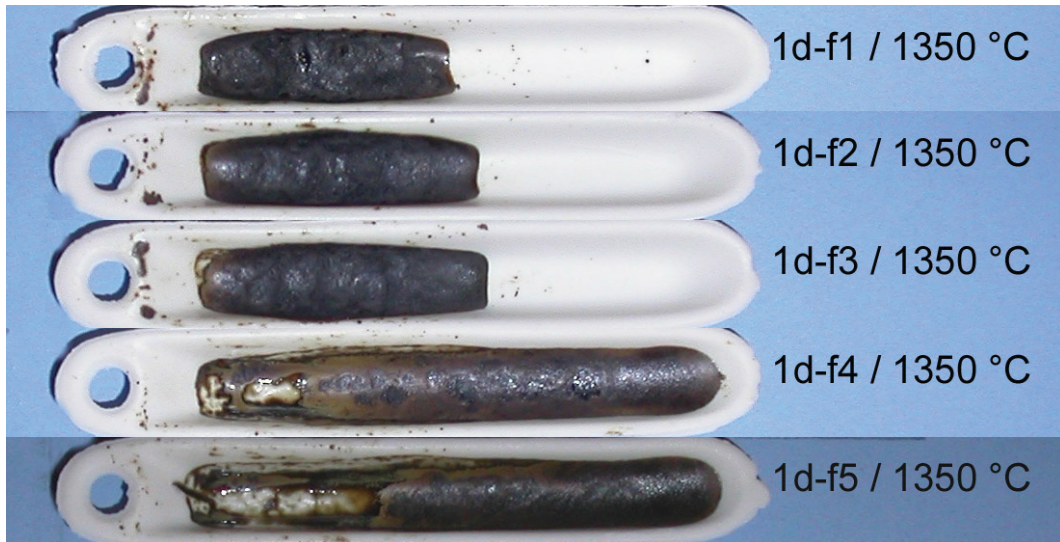


Abbildung 59: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1350 °C

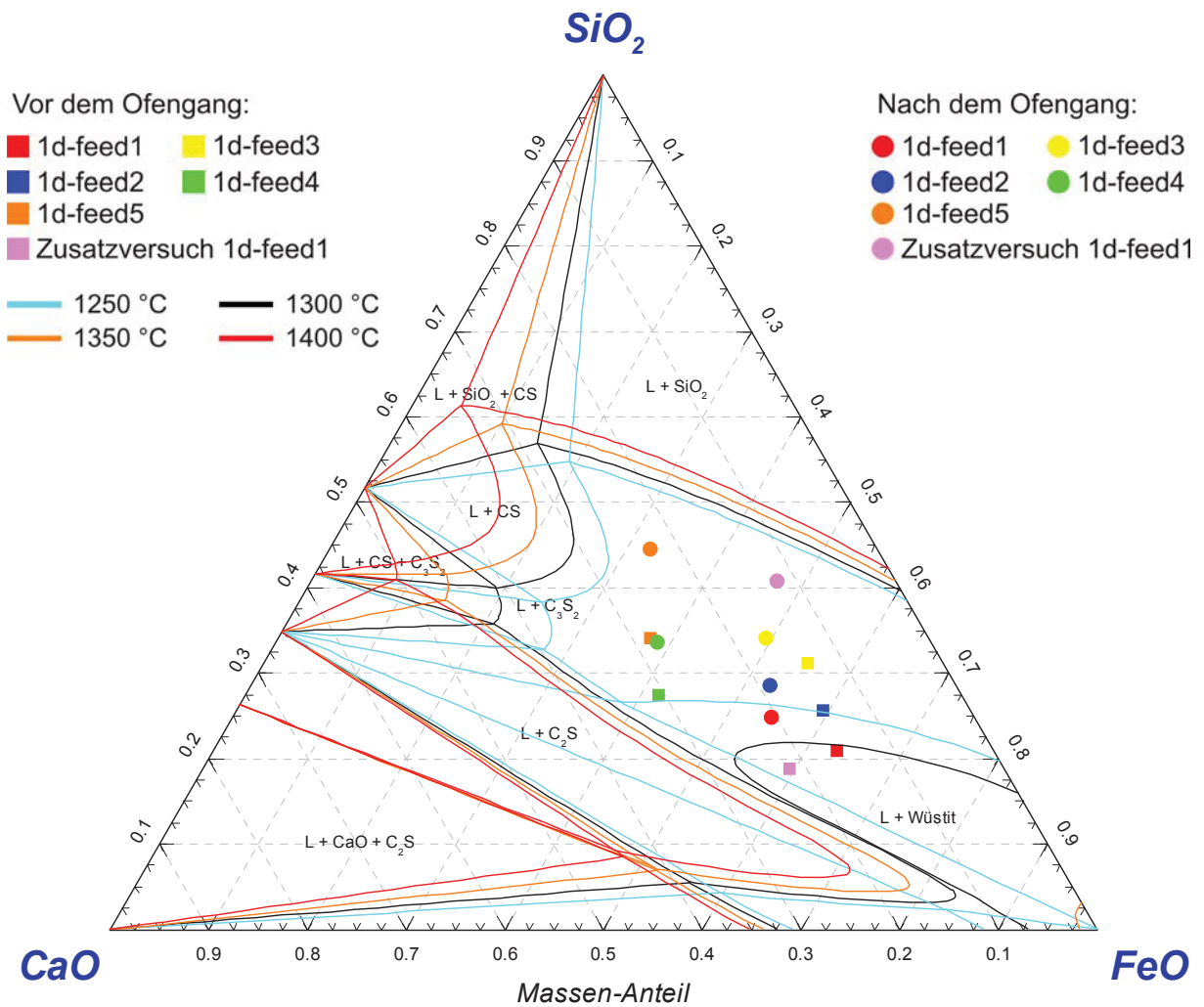


Abbildung 60: Versuchsserie 1d im SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des Weltzinkverbrauches seit 1960 [1] .....	1
Abbildung 2: Zinkkreislauf [2] .....	2
Abbildung 3: Arbeitsweise einer dreigeteilten Dachhaube über einem Elektrolichtbogenofen [7].....	7
Abbildung 4: Verfahrensschema einer Elektrolichtbogenofenabsaugung mit Tuchfilteranlage [7].....	8
Abbildung 5: Entstaubungsanlage eines LD-Konverterstahlwerks [11] .....	9
Abbildung 6: Zinkanreicherung im Konverterstaub durch Staubrückführung [11].....	10
Abbildung 7: Elektrolichtbogenofenstaub im Rasterelektronenmikroskop (1000-fache Vergrößerung).....	14
Abbildung 8: Aufarbeitungsoptionen für Stahlwerksstaub.....	17
Abbildung 9: Rohstoffvorbereitung für den Wälzprozess [23].....	19
Abbildung 10: Vereinfachtes Fließbild einer Wälzanlage [23].....	21
Abbildung 11: Reaktionszonen im Drehrohr [28].....	22
Abbildung 12: Querschnitt eines Wälzrohres .....	24
Abbildung 13: Typische Prozessparameter und Stoffumsätze im Wälzrohr [4], [28] .....	25
Abbildung 14: Abgasreinigung im Wälzprozess, schematisch .....	27
Abbildung 15: Schema einer zweistufigen Wälzoxidlaugung [23].....	28
Abbildung 16: Stadien der Eisenreduktion über die Wälzrohrlänge [4], [28] .....	35
Abbildung 17: Dreistoffsystem $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ , (Bereiche mit kritischen Phasen sowie den Bereichen wo der saure und der basische Prozess arbeiten).....	36
Abbildung 18: Aufbau der Versuchsanlage .....	39
Abbildung 19: Probenmaterial .....	42
Abbildung 20: Schematischer Querschnitt des Versuchsofens.....	45
Abbildung 21: Belegungsschema des Trägerkeils der in den Versuchsofen geschoben wird .....	45
Abbildung 22: Temperaturverlauf im Rohrofen mit unterschiedlichen Maximaltemperaturen .....	47
Abbildung 23: Blick auf die Proben bei 1300 °C im Rohrofen .....	48
Abbildung 24: Probenmaterial im Keramikschißchen vor und nach dem Ofengang .....	51
Abbildung 25: Probenmischung 1a-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen .....	52
Abbildung 26: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1250 °C.....	53
Abbildung 27: Versuchsserie 1a im $\text{SiO}_2\text{-CaO-FeO}$ -System bei 1300 °C.....	61
Abbildung 28: REM-Aufnahme von Mischung 1a-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung).....	62

---

Abbildung 29: Probenmischung 1b-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen .....	64
Abbildung 30: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1250 °C.....	64
Abbildung 31: Versuchsserie 1b im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System bei 1300 °C.....	68
Abbildung 32: REM-Aufnahme von Mischung 1b-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung).....	69
Abbildung 33: Probenmischung 1c-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen .....	71
Abbildung 34: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1300 °C.....	71
Abbildung 35: Versuchsserie 1c im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System bei 1300 °C.....	75
Abbildung 36: REM-Aufnahme von Mischung 1c-feed1 nach dem Ofengang bei 1300°C (1600-fache Vergrößerung).....	76
Abbildung 37: Probenmischung 1d-feed1 bei unterschiedlichen Versuchstemperaturen .....	78
Abbildung 38: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1300 °C.....	78
Abbildung 39: Versuchsserie 1d im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System bei 1300 °C.....	82
Abbildung 40: REM-Aufnahme von Mischung 1d-feed1 nach dem Ofengang bei 1300 °C (1600-fache Vergrößerung).....	83
Abbildung 41: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1100 °C.....	92
Abbildung 42: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1200 °C.....	92
Abbildung 43: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1300 °C.....	93
Abbildung 44: Probenmischungen der Versuchsserie 1a bei 1350 °C.....	94
Abbildung 45: Versuchsserie 1a im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C.....	94
Abbildung 46: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1200 °C.....	95
Abbildung 47: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1300 °C.....	96
Abbildung 48: Probenmischung der Versuchsserie 1b bei 1350 °C.....	96
Abbildung 49: Probenmischungen der Versuchsserie 1b bei 1400 °C.....	97
Abbildung 50: Versuchsserie 1b im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C.....	97
Abbildung 51: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1100 °C.....	98
Abbildung 52: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1200 °C.....	98
Abbildung 53: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1250 °C.....	99
Abbildung 54: Probenmischungen der Versuchsserie 1c bei 1350 °C.....	100
Abbildung 55: Versuchsserie 1c im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C.....	100
Abbildung 56: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1100 °C.....	101
Abbildung 57: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1200 °C.....	101
Abbildung 58: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1250 °C.....	102
Abbildung 59: Probenmischungen der Versuchsserie 1d bei 1350 °C.....	103
Abbildung 60: Versuchsserie 1d im SiO <sub>2</sub> -CaO-FeO-System von 1250 - 1400 °C.....	103



## 11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammensetzung von Stahlwerksstäuben im Überblick [11], [14].....	12
Tabelle 2:	Verbesserungen des Wälzprozesses durch Pelletieren und SDHL-Verfahren [23], [29].....	30
Tabelle 3:	Typische Analysen von Einsatzmaterialien und Produkten einer Wälzanlage (alle Angaben in Gew.-%) [6], [14], [29] .....	31
Tabelle 4:	Analyse der Ausgangsmaterialien (alle Angaben in Gew.-%).....	40
Tabelle 5:	Zusammensetzung der Zuschlagstoffe und Reduktionsmittel (alle Angaben in Gew.-%) .....	42
Tabelle 6:	Zusammensetzung der Probenmischungen .....	44
Tabelle 7:	Zieltemperaturen im Rohrofen .....	46
Tabelle 8:	Gemessene Längenänderungen der Versuchsserie 1a.....	52
Tabelle 9:	Theoretische und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1a .....	57
Tabelle 10:	Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1a .....	58
Tabelle 11:	Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1a .....	59
Tabelle 12:	Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1a .....	60
Tabelle 13:	Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1b.....	63
Tabelle 14:	Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1b .....	65
Tabelle 15:	Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1b .....	66
Tabelle 16:	Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1b .....	67
Tabelle 17:	Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1b .....	67
Tabelle 18:	Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1c.....	70
Tabelle 19:	Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1c.....	72
Tabelle 20:	Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1c .....	73
Tabelle 21:	Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1c.....	74
Tabelle 22:	Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1c.....	74
Tabelle 23:	Gemessene Längenänderung der Versuchsserie 1d.....	77
Tabelle 24:	Theoretisch und tatsächlich gefundene Massenverluste bei Versuchsserie 1d .....	79

Tabelle 25:	Errechnete bzw. analysierte Zusammensetzung der Ausgangsmischungen der Serie 1d .....	80
Tabelle 26:	Chemische Analyse der Schlackenproben der Versuchsserie 1d .....	81
Tabelle 27:	Wiederfindungsraten und Zinkausbringen der Versuchsserie 1d .....	81