

Stahlwerksstaubreycling im 21. Jahrhundert – aktuelle Entwicklungen und zukünftige Herausforderungen –

Jürgen Antrekowitsch

1.	Einleitung.....	363
2.	Statistik.....	364
3.	Aktuelle Verwertungstechnik.....	365
4.	Neuentwicklungen am Wälzrohrsektor	367
4.1.	Kombination des Wälzprozesses mit Solventextraktion und Gewinnungselektrolyse	367
4.2.	Parallele Eisenrückgewinnung	368
4.3.	Erhöhung der Qualität des Wälzoxids.....	368
5.	Zukünftige Entwicklungen im Stahlwerksstaubreycling	369
6.	Zusammenfassung	370
7.	Literatur.....	370

Der Beitrag beschreibt und diskutiert die derzeitige und zukünftige Situation des Stahlwerkstaubreyclings. Im Speziellen wird die Situation beleuchtet, dass nach zwei Jahrzehnten unterschiedlichster Verfahrensentwicklungen bis hin zum industriellen Maßstab, heute weltweit nach wie vor das Wälzrohr dominiert. Allerdings zeigen sich auch im Zuge des Wälzrohrprozesses einige interessante Trends wie z.B. die Kombination mit Solventextraktion und Gewinnungselektrolyse, welche in dieser Form (bei einigen Firmen bereits umgesetzt) eine deutliche Konkurrenz zur Primärzinkindustrie darstellt und den Eintrag von sekundären Konzentraten für die primäre Route deutlich verringert. Des Weiteren bedeutend ist der Versuch der Schlackenverwertung, welche in Zukunft diese Technologie mitbeeinflussen wird. Ebenfalls erfolgt ein Ausblick in Richtung zukünftiger Entwicklung von niedrig zinkhaltigen Stäuben aus dem LD-Bereich sowie eine Betrachtung der weltweiten Situation bezüglich des Aufkommens von Stahlwerksstäuben.

1. Einleitung

Seit nun mehr drei Jahrzehnten ist die Verwertung von Stahlwerksstäuben ein wesentlicher Forschungsschwerpunkt im Bereich des metallurgischen Recyclings. Unzählige Verfahrensentwicklungen auf pyro- als auch hydrometallurgischer Basis prägen die

Bemühungen rund um diese Thematik. Während vor allem hydrometallurgische Ansätze durch teils unlösbare Probleme gekennzeichnet waren und damit wenig erfolgreiche Konzepte hervorbrachten, dominierte die Pyrometallurgie und fand damit in zahlreichen Varianten Realisierung im Pilot- aber auch Industriemaßstab. Allen Entwicklungen gemein, war der Versuch eine Alternative zu dem bisher vorherrschenden Prozess, dem Wälzrohr, einer angeblich wenig zukunftsweisenden und effizienten Technologie, zu finden. [1, 4]

Umso interessanter ist die Tatsache, dass der Wälzprozess heute mehr denn je das dominierende Verfahren darstellt, während alle anderen Entwicklungen deutlich in den Hintergrund rücken oder sogar völlig vom Markt verschwinden. Der Wälzprozess hingegen ist durch interessante Neuerungen und Ergänzungen geprägt, welche dieses Konzept womöglich auch für die nächsten 30 Jahre unangefochten als die *Best Available Technologie* bestehen lassen.

2. Statistik

Etwa 50 Prozent der Weltzinkproduktion finden in der Galvanisierung von Stahl Anwendung. Nach Beendigung der Lebensdauer entsprechender Produkte wie Autokarosserien, Baustahlelemente usw. gelangen diese als Schrott zurück in das Stahlwerk. Weltweit werden heute 1,56 Milliarden Tonnen Stahl produziert. Je nach Herstellungsprozess werden geringere oder größere Mengen an Schrott in der Stahlproduktion eingesetzt. Während die integrierte Route neben Roheisen bis zu 30 Prozent Schrott als Kühlmittel zusetzt, ist der Elektrolichtbogenofen das typische Recyclingaggregat und setzt zumeist 100 Prozent Schrott ein. Entsprechend hoch ist hierbei auch der miteingebrachte Zinkanteil. Pro Tonne Stahl entstehen etwa 15 bis 23 kg Staub, wobei speziell das Zink aufgrund seines niedrigen Verdampfungspunktes größtenteils als Oxid in den Staub gelangt und sich dort mit anderen volatilen Verbindungen und mechanisch übertragenem Material anreichert. Daraus ergeben sich Zinkgehalte von bis zu 40 Prozent. Im Vergleich dazu bewegen sich die Zinkgehalte der integrierten Route bei maximal 8 bis 10 Prozent. [1, 4]

Die Elektrolichtbogenofenroute nimmt an der gesamten Stahlproduktion weltweit 28,5 Prozent (2013) ein [5]. Die dabei entstehenden Stäube werden zu etwa 45 bis 50 Prozent aufgearbeitet, der Rest nach wie vor deponiert [1, 4].

Tabelle 1 veranschaulicht die verarbeiteten und deponierten Mengen, die zugehörigen enthaltenen Zinkmengen sowie den Anteil an der Weltzinkproduktion (Basis 2013).

Interessant stellt sich dabei die Rolle von China dar. Während China bei vielen Metallen eine dominierende Rolle hinsichtlich Metallproduktion einnimmt und damit auch der Anfall entsprechender Nebenprodukte einhergeht, stellt sich dies im Falle der Stahlwerksstäube sehr differenziert dar. China ist zwar für etwa 50 Prozent der Weltstahlproduktion verantwortlich, da hier jedoch die integrierte Route (Roheisen mit geringen Schrottzusätzen) überwiegt, stammen lediglich 14 Prozent der weltweit anfallenden Elektrolichtbogenofenstäube aus diesem Land [5].

Tabelle 1: Menge an verarbeitetem und deponiertem Stahlwerksstaub sowie die Zinkinhalte (berechnet)

	Menge an Staub	Menge an enthaltenem Zink	Anteil an der Weltzinkproduktion
	Millionen Tonnen		Prozent
Gesamt	8,5	1,7	13,0
Recyclet	4,0	0,8	6,0
nicht recyclet	4,5	0,9	7,0

Quelle: Steel Statistical Yearbook 2014, World Steel Association, Brussels, 2014

3. Aktuelle Verwertungstechnik

Das heute vorrangig eingesetzte Verfahren zur Stahlwerksstaubverwertung ist der Wälzprozess. Dabei werden die Stäube mit Hilfe von Zusätzen, im Speziellen auf Kohlenstoff basierende Reduktionsmittel, bis auf etwa 1.100 °C erhitzt und dabei reduziert. Im Zuge der Reduktion verflüchtigt das Zink und reoxidiert im oberen Bereich des Rohres durch Einblasen von Luft. Dabei wird das Zink von einem Großteil des Einsatzmaterials getrennt, enthält jedoch mitverdampfte, unerwünschte Verbindungen wie Halogene sowie Bleiverbindungen. Bild 1 zeigt ein Schema des Wälzprozesses [2].

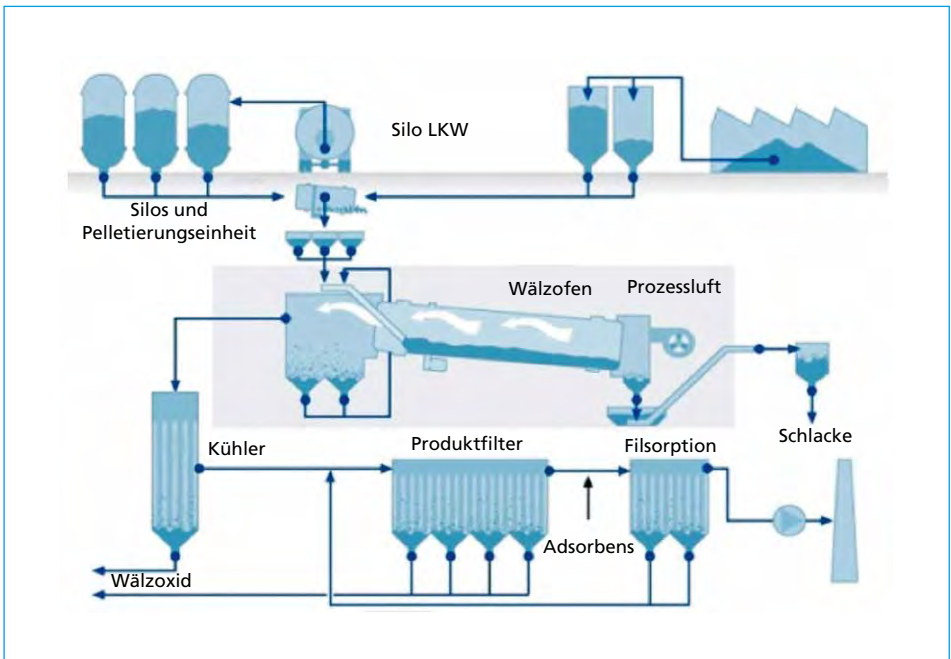


Bild 1: Schema einer Wälzanlage

Quelle: Befesa Steel Homepage: http://www.befesa-steel.com/web/de/servicios/tecnologia/horno_rotatorio/index.html, 16.02.2014

Dieses Konzept zur Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben findet sich etwa dreißig Mal weltweit, China ausgenommen. Die generellen Vorteile und Nachteile dieses Prozesses sind im Folgenden dargestellt:

Vorteile:

- niedriger Energieverbrauch im Vergleich zu Alternativen,
- bekanntes und weit optimiertes Konzept,
- relativ einfaches, grundsätzlich einstufiges Verfahren.

Nachteile:

- geringe Produktqualität (Einsatz als Konzentratersatz in der Primärindustrie),
- große Mengen an neu generiertem Rückstand (etwa 700 kg pro Tonne Staub),
- nur ein Wertmetall wird rückgewonnen.

Wie bereits eingangs erwähnt, dominierten in der Entwicklung alternativer Verfahren vorwiegend die pyrometallurgischen Konzepte. Durch die teilweise Bindung des Zinks im Staub als schwer löslichen Zinkferrit, führen die meisten Laugungsmittel zu nur geringen Ausbeuten und erzwingen die Kombination mit einem pyrometallurgischen Schritt, der den Vorteil des geringeren Energieaufwandes in der Hydrometallurgie wieder zu Nichte macht. Die pyrometallurgischen Entwicklungen basieren generell auf dem Prinzip der karbothermischen Reduktion und unterscheiden sich vor allem in der Anlagentechnik [1, 4].

Im Folgenden sind jene Verfahren angeführt, die im Laufe der letzten zwanzig Jahre den industriellen Maßstab erreicht haben:

- Mehretagenofen, Primus Prozess (Paul Wurth), eine Anlage in Betrieb in Taiwan,
- Drehherdofen (ZincOx Resources), eine Anlage in Betrieb in Südkorea, einige Drehherdöfen werden mit gemischtem Einsatzmaterial, teilweise Lichtbogenofenstaub, betrieben,
- Induktionsofen (PIZO) eine Anlage in Betrieb in den Vereinigten Staaten von Amerika,
- Elektrolichtbogenofentechnologie (JP Steel), zumindest eine Anlage in Betrieb in Japan,
- Kombination Laugung und Elektroofen, Ezinex (Engitech), eine Anlage in Betrieb in Italien.

Die Vorteile dieser Prozesse gegenüber dem Wälzrohr liegen vor allem in der, bei einem Großteil möglichen, parallelen Eisenrückgewinnung bzw. zum Teil in einem sogenannten *Minimill*-Konzept, welches eine angepasste Lösung an ein oder wenige Stahlwerke erlaubt und die Notwendigkeit zentraler, großer Anlagen umgeht. [1, 4]

Die Nachteile finden sich in dem hohen Energieeinsatz, dem zum Teil niedrigen Ausbringen, der niedrigen Produktqualität des Zinkkonzentrates und im Speziellen der Eisenphase sowie dem teilweise niedrigen Durchsatz. Des Weiteren ist der hohe Feuerfestverschleiß als wesentlicher Nachteil anzuführen.

Die kombinierten Verfahren (Hydro- und Pyrometallurgie) vereinen die Nachteile der beiden Grundprinzipien ohne mit wesentlichen Vorteilen gegenüber dem Wälzrohrpunkten zu können.

Ebenfalls befinden sich zweistufige Verfahrenskonzepte in Entwicklung, mit dem Ziel eine Rückgewinnung von höher qualitativem Zinkoxid neben einer Eisenlegierung und einer verwertbaren Schlacke zu realisieren. Ein schon viele Jahre in Diskussion befindlicher Vertreter dieses zweistufigen Verfahrens ist der RecoDust Prozess, der jedoch bisher nicht im Pilotmaßstab umgesetzt werden konnte, was wahrscheinlich vorrangig in den beiden wenig erprobten Aggregaten und einer Vielzahl damit verbundener Probleme begründet ist. Hierbei sind im Speziellen ein hoher Energieverbrauch, instabile Prozesstechnik und Probleme mit geeigneten Feuerfestmaterialien zu zählen.

Daraus resultierend, zeigt sich heute weltweit die Situation, dass die Wälzrohrtechnologie nach wie vor absolut dominierend ist und neue Projekte in Europa, Südostasien, Südamerika und im Mittleren Osten fast vorrangig auf diesem Konzept basieren.

4. Neuentwicklungen am Wälzrohrsektor

Während alternative Prozesse, wie bereits beschrieben, vielfach von wenig Erfolg gekrönt sind, zeigen sich eine Reihe interessanter Entwicklungen im Umfeld der Wälzrohrtechnologie. Die wesentlichsten, zukunftsweisendsten Neuerungen sind im Folgenden beschrieben:

4.1. Kombination des Wälzprozesses mit Solventextraktion und Gewinnungselektrolyse

Um das Miteinschleppen von Fluoriden, Chloriden und anderen Verunreinigungen in die Gewinnungselektrolyse vermeiden zu können, wurde die Kombination der Wälzrohrtechnologie mit der Solventextraktion entwickelt. Damit kann der Einsatz in die herkömmliche Zinkprimärmetallurgie vermieden werden. Dadurch entfällt die Notwendigkeit, den dabei üblichen Prozess des Röstens zu durchlaufen. Weiters können die Vorteile des Wälzoxides gegenüber primären Konzentraten, im Besonderen die geringen Eisen- und hohe Bleigehalte, besser genutzt werden.

Diese Kombination wurde bereits von Horsehead (USA), Glencore (Italien) und Akita (Japan) weitestgehend erfolgreich implementiert.

Folgende Nachteile dieses Konzeptes lassen sich zusammenfassen:

- hohe Investitionskosten,
- keine Eisenrückgewinnung,
- eine Waschstufe zur Minimierung der Fluor- und Chlorfrachten nach dem Wälzprozess, vor der Solventextraktion ist nach wie vor notwendig,
- zum Teil wird in der Elektrolyse aufgrund unzureichender Verunreinigungsentfernung die gewünschte Zinkqualität nicht erreicht.

Dem gegenüber stehen die interessanten Vorteile:

- bereits erwähnte Fluor- und Chlorausschleusung,
- Unabhängigkeit von primären Zinkhütten,
- Produktion von metallischem Zink,
- Blei-Silberrückgewinnung möglich.

Als überaus interessant zeigt sich in Verbindung mit diesem neuen Konzept das anschließende Rechenbeispiel:

Würden alle Wälzrohre auf die Kombination mit Solventextraktion und eigener Gewinnungselektrolyse wechseln, das Vorhandensein des Investitionskapitals vorausgesetzt, ergäben sich folgende Änderungen im internationalen Zinkbusiness. Mit einer entsprechenden Umsetzung würden 600.000 bis 750.000 Tonnen weniger Einsatzmaterial für die primären Zinkhütten zur Verfügung stehen und zugleich 400.000 bis 500.000 Tonnen Zink an den Markt gelangen, die nicht aus primären Prozessen stammen.

4.2. Parallele Eisenrückgewinnung

In Zeiten strenger werdender Auflagen hinsichtlich Deponierung, spielt die Minimierung der zu verbringenden Materialmenge eine wesentliche Rolle. Verbunden mit dem durchaus interessanten Wert des enthaltenen Eisens, ist die Rückgewinnung dieses Metalls für die Wälzrohbetreiber sicherlich als zukünftige Herausforderung zu sehen. Ein dritter Vorteil einer weiteren Behandlung der Wälzschlacke ist in der Gewinnung des noch verbliebenen Zinks und damit der Erhöhung des Gesamtausbringens zu sehen.

Zwei mögliche Konzepte zur Wälzschlackennachbehandlungen sind:

- Reduktion mittels Gas-Feststoffreaktion unter Ausschleusung des Restzinks und der Erzeugung eines minderwertigen Eisenschwammes; z.B. in einer stehenden Retorte,
- Schmelzen und Reduktion mit Kohlenstoff unter Ausschleusung des Restzinks über das Abgas und der Gewinnung einer Eisenlegierung; z.B. in einem Elektrolichtbogenofen oder einem Top Blown Rotary Converter.

Diese Konzepte wurden zum Teil und werden nach wie vor erprobt. Eine erfolgreiche Umsetzung ist jedoch von der Frage abhängig, ob der verhältnismäßig hohe Energieaufwand durch das gewonnene Restzink bzw. die Eisenlegierung und deren Qualität gerechtfertigt werden kann [3].

4.3. Erhöhung der Qualität des Wälzoxids

Das Wälzoxid stellt das Hauptprodukt des Prozesses dar. Wie bereits erwähnt, dient es selbst nach einer weitgehenden Halogenentfernung durch Waschung, lediglich als Ersatzkonzentrat für die primäre Zinkgewinnung. Aufgrund des Verhaltens von Fluor- und Chlorverbindungen, ist es allerdings schwierig mit einfachen Mitteln eine höhere Qualität und damit andere Märkte zu erreichen. Betrachtet man jedoch die Unterschiede

der zu erzielenden Gewinnmargen, so ist eine Erhöhung der Produktqualität als überaus sinnvoll einzustufen. Weitere Vorteile liegen in der Unabhängigkeit von der primären Zinkindustrie und damit das Verhindern eines überaus energieintensiven Prozesses. Grundsätzlich sind folgende Konzepte denkbar [6]:

- Klinkern: spezielle Form der thermischen Behandlung unter oxidierenden Bedingungen, um beispielsweise einen Einsatzstoff für die Produktion reiner Zinkoxide zu erhalten,
- Produktion von Zinksulfat über hydrometallurgischem Weg.

Ähnliche verfolgt schlussendlich die bereits beschriebene Solventextraktion.

5. Zukünftige Entwicklungen im Stahlwerksstaubrecycling

Eine der interessantesten Fragen hinsichtlich zukünftiger Entwicklungen am Stahlwerksstaubsektor ist, was mit niedrig zinkhaltigen Stäuben und deren oft steigenden Zinkgehalten passieren wird.

Zur Zeit werden von diesen Stäuben weltweit weniger als zehn Prozent recyclet. Durch den erhöhten Zinkeintrag im Stahlwerk steigen jedoch die Gehalte von wenigen Prozent bis hin zu knapp zehn Prozent Zink. Neue Technologien im Abgassystem, wie sie beispielsweise die voestalpine Linz anwendet, erlauben eine gewisse Separation und ermöglichen Zinkgehalte von bis zu 18 Prozent. Damit gelangt man jedoch in jenen Bereich, der für Wälzrohre interessant wird, die bisher in erster Linie Stahlwerksstäube aus Elektrolichtbogenöfen bezogen haben. Auch hier lässt sich ein interessantes Rechenbeispiel durchführen:

Würden nur 30 Prozent der integrierten Hütten eine Staubfraktion (angenommen 50 Prozent des spezifischen Anfalls) erzeugen, die sich mit etwa 17 Prozent Zink in Wälzrohren verarbeiten ließe, gelängen etwa 3,5 Mio. Tonnen mehr an Staub auf den Markt, woraus 800.000 Tonnen mehr Wälzoxid entstünden. Dies würde etwa 500.000 Tonnen mehr Zink am Markt aus sekundären Quellen bedeuten.

Weitere Zukunftsszenarien können wie folgt das Recycling auf diesem Gebiet beeinflussen:

Eine verschärfte Umweltgesetzgebung sowie steigende Stahlpreise führen verstärkt zum Versuch der parallelen Eisenrückgewinnung,

Die nach wie vor hohen oder womöglich in Zukunft sogar steigenden Zinkpreise führen zu Lösungen wie der Kombination mit Solventextraktion oder der Erhöhung der Produktqualität, um neue Märkte zu erschließen. Daraus resultieren eine verstärkte Unabhängigkeit von der primären Zinkindustrie sowie eine verminderte Verfügbarkeit von Zinkrohstoffen für Zinkhütten.

Auch wenn der Wälzprozess mehr Dominanz zeigt denn je, könnten sogenannte neue Minimill-Lösungen maßgeschneiderte Konzepte für Stahlwerke entstehen lassen und damit die verfügbaren Mengen an Stäuben für Wälzrohre deutlich minimieren.

6. Zusammenfassung

Die derzeitige und zukünftige Situation des Stahlwerkstaubrecyclings kann in den nachfolgenden Punkten zusammengefasst werden:

- Nach wie vor werden lediglich 45 bis 50 Prozent der hoch zinkhaltigen Stäube aus dem Elektroofenbereich recyclet.
- Dabei dominiert die Wälzrohrtechnologie den Verfahrensmarkt mehr denn je.
- Neue Entwicklungen scheiterten an hohem Energieaufwand und der eingesetzten Verfahrenstechnologie.
- Hydrometallurgische Methoden erlauben nach wie vor keinen Durchbruch.
- Die Kombination Wälzrohr-Solventextraktion-Gewinnungselektrolyse wurde weitgehend erfolgreich in einigen Industrieanlagen implementiert und könnte einen entscheidenden Trend für die Zukunft darstellen. Dies ist jedoch wahrscheinlich nur realistisch bei stabilen oder steigenden Zinkpreisen, da ansonsten keine zufriedenstellende Amortisation erreichbar ist.
- Neue Verfahren werden in Zukunft größere Mengen an verwertbaren Stäuben ermöglichen, auch aus dem Bereich der integrierten Stahlproduktion.
- Wie bereits erwähnt werden die Umweltgesetzgebung und der Stahlpreis Einfluss auf mögliche Prozesserweiterungen haben.
- Daneben könnte das Erschließen neuer Märkte mit hochwertigeren Zinkoxidprodukten ein vermehrtes Umgehen der Primärmetallurgie zur Folge haben.

7. Literatur

- [1] Antrekowitsch, J.: Aufarbeitung zinkhaltiger Stahlwerksstäube unter besonderer Berücksichtigung der Halogenproblematik. Dissertation, Leoben, 2004
- [2] Befesa Steel Homepage: http://www.befesa-steel.com/web/de/servicios/tecnologia/horno_rotatorio/index.html, 16.02.2014
- [3] Rösler, G.; Pichler, C.; Antrekowitsch, J.: Recycling of metallurgical wastes by a sustainable iron-bath process. Sustainable industrial processing summit/Shechman International Symposium. (2014), S. 181–192
- [4] Rütten, J.: Various Concepts for the Recycling of EAFD and Dust from Integrated Steel Mills, Vernetzung von Zink und Stahl, 2011
- [5] Steel Statistical Yearbook 2014, World Steel Association, Brussels, 2014
- [6] Steinlechner, St.: Amelioration and market strategies for zinc oxide with focus on secondary sources. Dissertation, Leoben, 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 8

ISBN 978-3-944310-20-6 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Carolin Bienert, Janin Burbott,
Max Müller, Cordula Müller
Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.