

Schließung von Stoffkreisläufen beim Einsatz von verzinktem Schrott im Oxygenstahlwerk

Closing of material cycles with regard to the input of galvanised scrap in oxygen steel plants

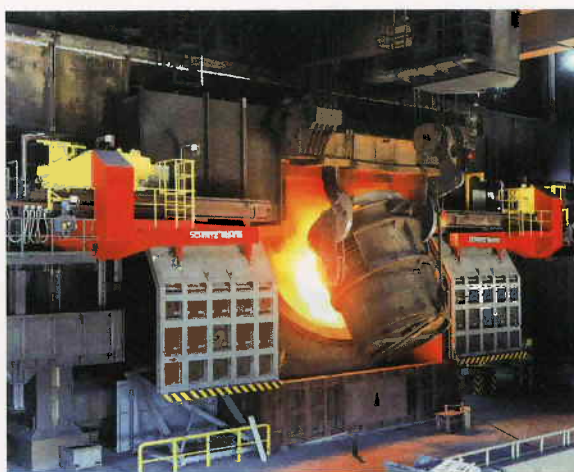
Gerald Stubbe, Günter Harp, Carsten Hillmann und Walter Scholl

Zinkhaltiger Konverterfeinstaub aus dem Oxygenstahlwerk wird in Deutschland überwiegend extern über den DK-Prozess verwertet. Der Stand der Technik bezüglich der Schließung des Zink-Stoffkreislaufs wird – ausgehend von der Oxygenstahlerzeugung bei ThyssenKrupp Steel – über den DK-Prozess bis hin zur hydrometallurgischen Zinkgewinnung beschrieben. Neuere Entwicklungen zur Schließung des Zink-Stoffkreislaufs beim Einsatz von verzinktem Schrott in der Stahlerzeugung, wie z. B. die Schrottentzinkung, werden diskutiert.

In Germany zinc bearing converter fine dust from oxygen steel plants is predominantly processed by the DK process. The state of the art with regard to the closure of the zinc material cycle is described based on oxygen steel production at ThyssenKrupp Steel, the DK process and hydrometallurgical zinc production. New developments – like scrap de-zincing – for closing the zinc material cycle when using galvanised scrap as raw material for oxygen steelmaking are discussed.

Stahl kann als umweltfreundlicher Werkstoff nach Ende der Nutzungsdauer beliebig oft wieder zur Stahlherstellung verwendet werden. Während die Elektrostahlerzeugung fast ausschließlich auf Stahlschrottbasis erfolgt, ist Stahlschrott bei der Oxygenstahlerzeugung nur ein Teil des metallischen Einsatzes. Der überwiegende Teil ist Roheisen aus dem Hochofen, das auf Erzbasis erschmolzen wird. Bild 1 zeigt beispielhaft den Roheisenchargiervorgang in den Konverter. Der im Oxygenstahlwerk entstehende Konverterfeinstaub kann trotz beachtlicher Gehalte an Eisenoxid aufgrund seines Zinkgehalts in der Regel nicht zur Rückgewinnung des Eisens in die Stahlroheisenproduktion zurückgeführt werden. Der Betrieb moderner Hochleistungshochöfen wird wegen der Zn-Zirkulation im Schacht bereits durch kleinste Zinkmengen in den Einsatzstoffen empfindlich gestört. Der Grenzwert des erlaubten Zinkeintrags wird zumeist durch die natürlichen Zinkgehalte der üblicherweise verwendeten Rohstoffe für die Stahlroheisenerzeugung ausgeschöpft. Aus diesem Grund ist eine externe Verwertung des Konverterfeinstaubes unumgänglich.

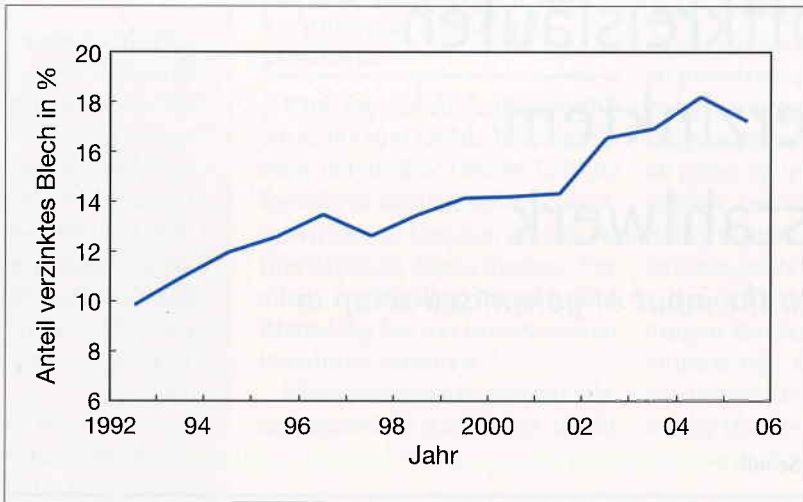
In Deutschland erfolgt dies überwiegend nach dem DK-Prozess. Hierbei wird zunächst aus Konverterfein-



1

Roheisenchargiervorgang in einen Konverter
Pig-iron charging into an oxygen furnace

Dipl.-Ing. **Gerald Stubbe**; wiss. Mitarbeiter, Prozesschemie und Metallurgie; Dr. rer. nat. **Günter Harp**, Abteilungsleiter, Prozesschemie und Metallurgie, VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH, Düsseldorf; Dr.-Ing. **Carsten Hillmann**, Produktion und Technik, DK Recycling und Roheisen GmbH, Duisburg; Dipl.-Ing. **Walter Scholl**, Division Metallurgie, Rohstahl, Schrott- und Schlackewirtschaft, ThyssenKrupp Steel AG, Duisburg.



2 Anteil von verzinktem Blech an der gesamten Oxygenstahlproduktion im Zeitraum von 1992 bis 2005 [3]
 Portion of galvanised sheet steel based on total oxygen steel production from 1992 to 2005 [3]

staub und anderen Rohstoffen ein Recyclingsinter erzeugt, der dann in einem Kleinhochofen zu verschiedenen Gießereiroheisensorten verarbeitet wird [1]. Ein geringer Teil des Konverterfeinstaubes wird bei ThyssenKrupp Steel (TKS) selbst mit anderen Hüttenreststoffen zu Steinen gepresst und mit Bären und Schrott im Schachtofen nach dem Oxi-Cup-Verfahren zu flüssigem Roheisen verarbeitet [2].

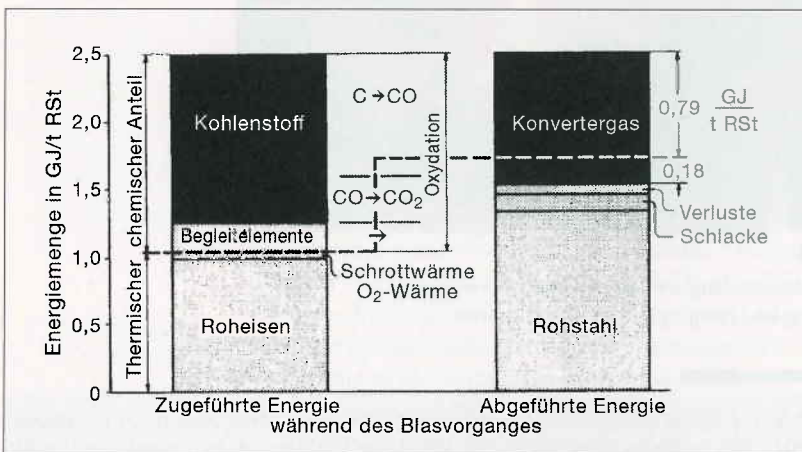
Stand der Technik

Der Schrottanteil bei der Oxygenstahlerzeugung im Konverter betrug im Zeitraum von 2000 bis 2006 in Deutschland nahezu konstant 18 % des metallischen Einsatzes [3]. Der Schrottbedarf des Konverterprozesses wird sowohl durch werksinternen Schrott

sowie durch Einsatz von zugekauftem Schrott gedeckt. Im Schrott enthaltenes Zink wird unabhängig von seiner chemischen Bindungsform bei der im Konverter herrschenden Temperatur von über 1700 °C nahezu vollständig verdampft. In Verbindung mit dem im Abgas enthaltenen Eisen entsteht bei Abkühlung ein Fe-Zn-Mischoxid, das vor allem in den Konverterfeinstaub übergeht. Dieser Staub enthält durchschnittlich 2 – 4 % Zink, daneben überwiegend Eisen oder Eisenoxide. Wesentliche Quelle für den Zinkeintrag in die Stahlerzeugung ist der Schrott. So enthält der Staub aus der Elektrostahlerzeugung mit etwa fünfmal so hohem Schrottanteil wie die Oxygenstahlerzeugung mit etwa 15 – 20 % einen proportional zum Schrotteinsatz größeren Anteil an Zink. Das Zink im Schrott stammt nicht nur aus der Oberflächenbeschichtung durch Verzinkung, sondern z. B. auch aus anhaftenden Resten zinkhaltiger Anstrichstoffe (Zinkweiß, Zinkphosphat oder Zinkstaubfarbe).

Abhängig von der Lebensdauer der Endprodukte gelangt das verzinkte Stahlblech z. B. im Fall von Haushaltsgeräten und Automobilen nach 10 bis 15 Jahren als Schrott in das Stahlwerk zurück. Die steigende Verwendung von korrosionsgeschütztem, verzinktem Stahl vor allem als Blech für die Automobilindustrie führt zu einem zunehmenden Aufkommen verzinkten Schrotts, der auch im Oxygenstahlwerk als Rohstoff eingesetzt wird. Bild 2 zeigt den Anteil von verzinktem Blech an der gesamten Oxygenstahlproduktion im Zeitraum von 1992 bis 2005 in Deutschland [3]. Der Anteil steigt von etwa 10 % (1992) auf nahezu 18 % (2005). Dies entspricht einer Steigerung um 80 %.

Oxygenstahlerzeugung bei TKS. Die ThyssenKrupp Steel AG betreibt an den Standorten Duisburg-Bruckhausen und -Beeckerwerth je ein Oxygenstahlwerk mit zwei bzw. drei Konvertern, wobei jeweils zwei in Betrieb sind. In beiden TKS-Stahlwerken wird das TBM-Verfahren (Thyssen-Blasmetallurgie) angewendet. Dabei wird Sauerstoff über eine Lanze auf die Roheisenschmelze aufgeblasen. Gleichzeitig wird in die Schmelze zusätzlich Inertgas durch den Konverterboden eingeblasen. Zunächst wird Stahlschrott in den Konverter gegeben und danach flüssiges Roheisen zugesetzt. Sodann wird der Blasprozess gestartet. Zur Schlackenbildung wird während des Blasprozesses der notwendige Kalk zugesetzt. Der Roheiseneinsatz beträgt in den TKS-Konvertern rd. 83 % des Metalleinsatzes. Rd. 17 % des Metalleinsatzes sind Stahlschrott. Er wird durch die beim Prozess freigesetzte Energie aufgeschmolzen. Die spezifische Konverterstaubmasse liegt bei 18 – 19 kg/t Rohstahl [4]. Davon sind ca. 6 kg/t Grobstaub, der brikettiert wird und als Ersatz für Kühlschrott dient.



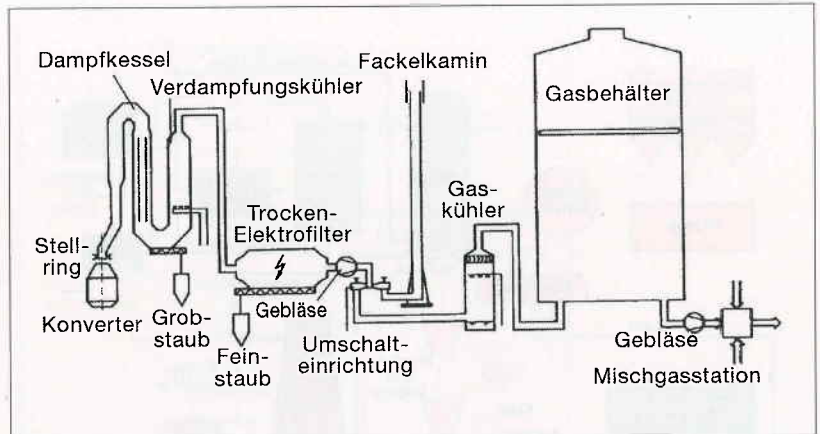
3 Energiebilanz des Sauerstoffblasverfahrens für das TKS-Stahlwerk Bruckhausen [5]
 Energy balance for the oxygen refining process at TKS steelworks Bruckhausen [5]

Die Energiebilanz für das Sauerstoffblasverfahren ist für das TKS-Stahlwerk Bruckhausen in Bild 3 beispielhaft dargestellt [5]. Dem Prozess wird die Energie fast ausschließlich durch das flüssige Roheisen zugeführt (linke Säule, 40 % thermische Energie und 60 % chemisch gebundene Energie über Kohlenstoff und andere Eisenbegleiter). Während des Blasens wird die chemisch gebundene Energie des Roheisens teils als Wärme teils als brennbares CO-Gas freigesetzt. Durch die Reaktionen im Konverter und die damit verbundene Temperatursteigerung auf bis zu 1700 °C (Rohstahl, Schlacke, Konvertergas) hat sich am Ende des Blasvorgangs der thermische Anteil auf etwa 70 % verschoben. Das im Konverter freigesetzte Gas besteht zu etwa 90 % aus CO. Die spezifische Energie dieses Gases liegt bei 1 GJ/t Rohstahl. Davon sind ein Fünftel fühlbare Wärme und vier Fünftel chemisch gebundene Energie.

Insbesondere wegen seines beachtlichen nutzbaren Energieinhaltes wird dieses Gas in beiden TKS-Stahlwerken als Heizgas für werksinterne Großverbraucher zurückgewonnen. Voraussetzung hierfür ist die Vermeidung von Falschlufteintritt am Konvertermund. Dazu wird ein beweglicher Stellring beim Blasbetrieb bis auf den Konvertermund abgesenkt [5]. Die fühlbare Wärme des heißen, staubhaltigen Convertergases wird zur Dampferzeugung genutzt. Bild 4 zeigt schematisch ein modernes Convertergasgewinnungssystem mit Dampfkessel, Verdampfungskühler, Trockenelektrofilter und Convertergasgewinnung [5]. Das erzeugte Convertergas wird nach Abkühlung und Entstaubung über eine Umschalteneinrichtung geleitet und bei einem CO-Volumenanteil von unter 15 % (Anfahren und Abfahren des Blasprozesses) aus Sicherheitsgründen in der Fackel verbrannt (Fackelbetrieb). Steigt der CO-Volumenanteil auf über 15 %, wird das Convertergas über die Umschalteneinrichtung in den Gasbehälter geleitet (Gassammelbetrieb) [5 ... 8]. Von hier aus wird es im Werksnetz an die Verbraucher verteilt.

Der im Abgas enthaltene Converterstaub wird in Form eines Grob- und eines pyrophoren Feinstaubes abgeschieden. Das Zink reichert sich überwiegend im Feinstaub an, der in einem Trockenelektrofilter abgeschieden wird. Von dort wird der Feinstaub unter Luftabschluss zu einem Sammelsilo befördert. Zur Vermeidung der Selbstentzündung und diffuser Staubemissionen beim weiteren Materialumschlag für die Abgabe an externe Verwerter wird dieser befeuchtet.

Erzeugung von Gießereirohisen aus Hüttenreststoffen bei DK Recycling. Die DK Recycling und Roheisen GmbH verwertet seit 1876 eisenoxidhaltige Rückstände und stellt daraus spezielle Gießereirohisenarten her. Zu Beginn wurde im Wesentlichen

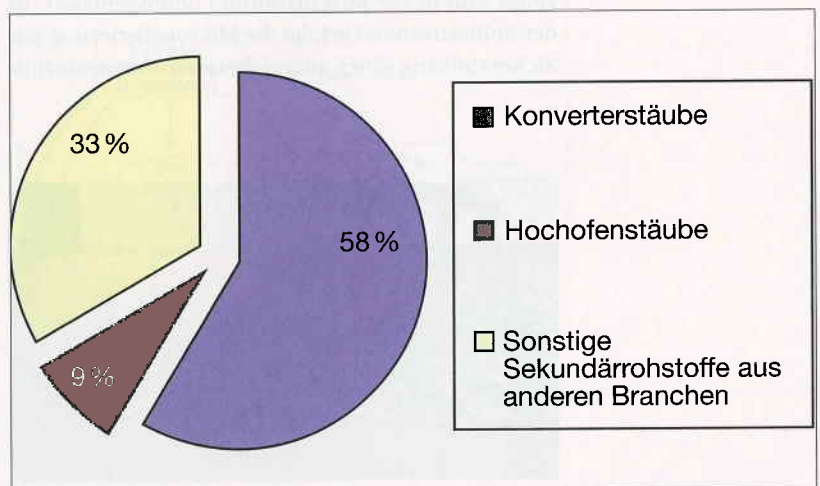


4

Convertergasgewinnungssystem mit Dampfkessel, Verdampfungskühler, Trockenelektrofilter und Convertergasgewinnung [5]

BOF gas recovery system with steam boiler, evaporation cooler, dry electrostatic precipitator and converter gas recovery [5]

Schwefelkiesabbrand aus der Schwefelsäureindustrie nach hydrometallurgischer Rückgewinnung von Bunt- und Edelmetallen als sog. Purpurerz mit Restzink- und Bleigehalten zu Sinter verarbeitet und sodann im speziellen DK-Kleinhochofen zu verschiedenen Gießereirohisenarten weiterverarbeitet. Seit 1983 sind auf Grund vorhandener Ausrüstung und Know-how vornehmlich eisenoxidhaltige Hüttenreststoffe die Rohstoffbasis für die Herstellung der Gießereirohisenarten geworden. DK verarbeitet jährlich etwa 430 000 t eisenhaltige Hüttenreststoffe und stellt daraus 250 000 t Gießereirohisen her. Bei DK werden folgende Materialien als Sekundärrohstoffe verwendet: Converterstäube, Hochofenstäube und sonstige eisenhaltige Sekundärrohstoffe aus anderen Branchen.



5

Rohstoffeinsatz bei DK nach Typen [9]

Raw material input at DK [9]

