

15.8 Exkurs: Die Gewinnung von Eisen, Stahl und Silicium

Allgemeines zur Gewinnung von Metallen

Metalle gewinnt man in mehreren Schritten aus ihren Erzen (Mineralgemische). Zuerst werden sie aufbereitet, um die gewünschte Verbindung anzureichern, dann folgt die Reduktion der Metallionen, und schliesslich wird das Rohmetall noch raffiniert.

Bei der Aufbereitung wendet man verschiedene Trennverfahren an. Gold wird anhand seiner hohen Dichte vom Begleitgestein (der «Gangart») abgetrennt (Goldwäscherei); Magnetit (Fe_3O_4) lässt sich dank seines Ferromagnetismus von der Gangart trennen. Häufig dient auch die Flotation zur Abtrennung des Erzes. Dabei wird das Erz zuerst fein vermahlen und mit Wasser vermischt, dem Tenside (Exkurs 21.4) zugesetzt worden sind. Das Erz (meist Metalloxide oder Metallsulfide) adsorbiert die polare Gruppe der Tenside, sodass die Erzteilchen eine wasserabstossende Hülle erhalten. Beim Einblasen von Luft in eine solche Suspension aus zerkleinertem Erz und Wasser werden die Mineralien im Schaum angereichert, während das Begleitgestein absinkt.

Bei der Mehrzahl der Metalle muss die Reduktion der oxidischen Erze durch hohe Temperaturen erzwungen werden, da die Metallionen schwache Oxidatoren sind. Zusätze reagieren dabei mit noch vorhandener Gangart zu Schlacke. Ausschlaggebend für die Wahl des Reduktors ist zunächst sein Preis und dann die Leichtigkeit, mit der das betreffende Oxid oder Sulfid reduziert werden kann. Zudem sollte sich der Reduktor mit dem zu gewinnenden Metall nicht legieren. Die häufigsten Reduktoren sind Koks (stark kohlenstoffhaltiger Brennstoff) bzw. Kohlenstoffmonoxid (CO), wobei sich Kohlenstoff jedoch immer etwas mit dem Metall legiert. Die Reduktion wird meist in schachtförmigen Öfen durchgeführt. Zink lässt sich aus der erhitzten Mischung von Koks und Zinkoxid als Dampf abdestillieren. Metalle, die sich besonders leicht mit Kohlenstoff legieren, müssen durch Reduktion mit Wasserstoff (Wolfram), Aluminium (Chrom, Mangan) oder Magnesium bzw. Calcium (Titan, Vanadium) gewonnen werden. Durch Elektrolyse wässriger Lösungen kann man Kupfer, Zink, Zinn und Blei erhalten. Die Elektrolyse eignet sich besonders zur Verarbeitung von Erzen mit geringem Metallgehalt, die sich durch saure bzw. basische Lösungen auflösen lassen. Unedle Metalle (Aluminium, Magnesium, Alkalimetalle) stellt man durch Schmelzelektrolyse her.

Der Hochofenprozess zur Gewinnung von Eisen

Die wichtigsten Eisenerze zur Eisengewinnung sind Magnetit Fe_3O_4 (Nordschweden, Ural, USA), Hämatit Fe_2O_3 (Deutschland, England, USA, Südrussland, Gontzen in der Schweiz), Limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und Eisenspat FeCO_3 (Erzberg in der Steiermark).

Im Hochofenprozess werden die Eisenverbindungen zu Roheisen reduziert. Man beschickt den 25 bis 30 Meter hohen, schachtförmigen Ofen (Abb. 15.16) von oben her abwechselnd mit Koks und einer Mischung aus Eisenerz (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4)

und «Zuschlägen» (insbesondere Kalkstein). Von unten wird Luft («Heisswind») eingeblasen, wodurch der Koks im unteren Teil des Hochofens vorwiegend zu CO verbrennt (Temperaturen bis 1800 °C). Das aufsteigende Kohlenstoffmonooxid reduziert das Erz in der mittleren Zone zu schwammigem (porösem) Eisen.



Ein Teil des Kohlenstoffmonooxids zerfällt bei der hier herrschenden niedrigen Temperatur (400 bis 900 °C) in Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoff, der sich in der darunter liegenden «Kohlungszone» mit dem Eisen legiert. Dadurch sinkt die Schmelztemperatur so stark (je nach Kohlenstoff-Gehalt von 1535 °C auf 1150 bis 1300 °C), dass das flüssige Roheisen nach unten tropft und durch das «Stichloch» von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann.

Die Schlacke, die sich aus der Gangart mit den Zuschlägen bildet, tropft ebenfalls flüssig ab. Ihr Anteil an Eisensilicat lässt sich in der untersten Hochofenzzone durch Koks direkt reduzieren. Die restliche Schlacke sammelt sich auf dem Roheisen an und schützt dieses vor Oxidation durch den eingeblasenen Heisswind. Auch die Schlacke wird von Zeit zu Zeit «abgestochen».

In der obersten Zone des Hochofens werden Erz, Koks und Zuschlag durch die heissen Gase vorgewärmt. Das entweichende «Gichtgas» (etwa 60 % N₂, 8 % CO₂ und 30 % CO) hat noch eine Temperatur von 100 bis 300 °C und dient in den Winderhitzern zur Erwärmung der eingeblasenen Luft (Wärmeaustausch).

Neuerdings werden Eisenerze auch durch Synthesegas (ein Gemisch aus CO und H₂) reduziert. Diese Direktreduktion benötigt weniger Energie als das Hochofenverfahren und ist vor allem auch in kleineren Anlagen wirtschaftlich. Das Synthesegas wird aus Erdgas oder Erdöl bzw. Erdölfraktionen gewonnen. Dabei setzt man Methan (CH₄) mit Wasser an einem Nickelkontakt bei hohen Temperaturen um.



Man verwendet auch Kohlenstoff-Wasserstoff-Gemische (–CH₂–CH₂– Benzin, Heizöl, Rückstandsöle), die durch partielle Oxidation mit Luft (O₂) oder Wasserdampf bei 1200 bis 1600 °C Synthesegase ergeben.



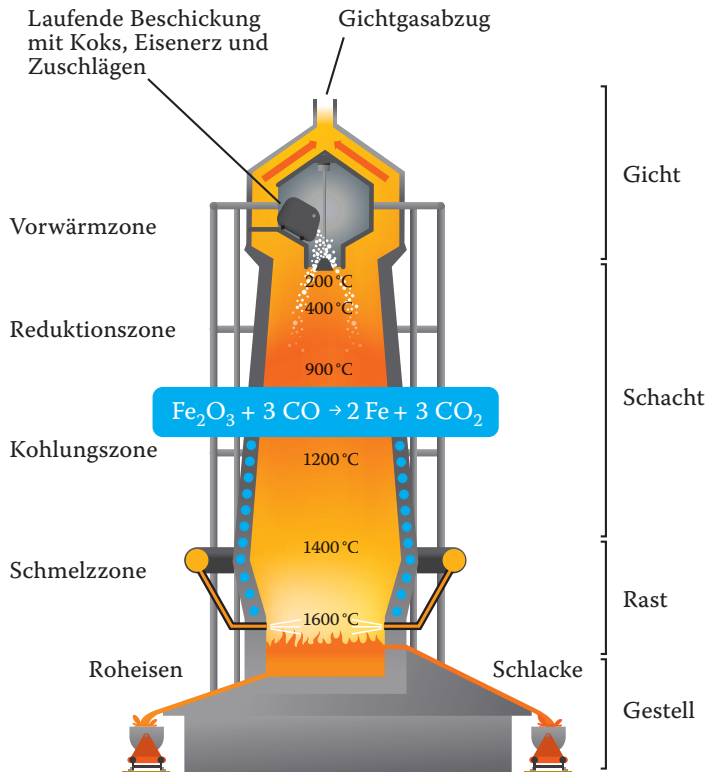


Abb. 15.16

Hochofen-Schnittbild. Im Mauerwerk befindet sich die Kühlung durch Wasser (blau). Die Ringleitungen (gelb) dienen zum Einblasen des Heisswindes.

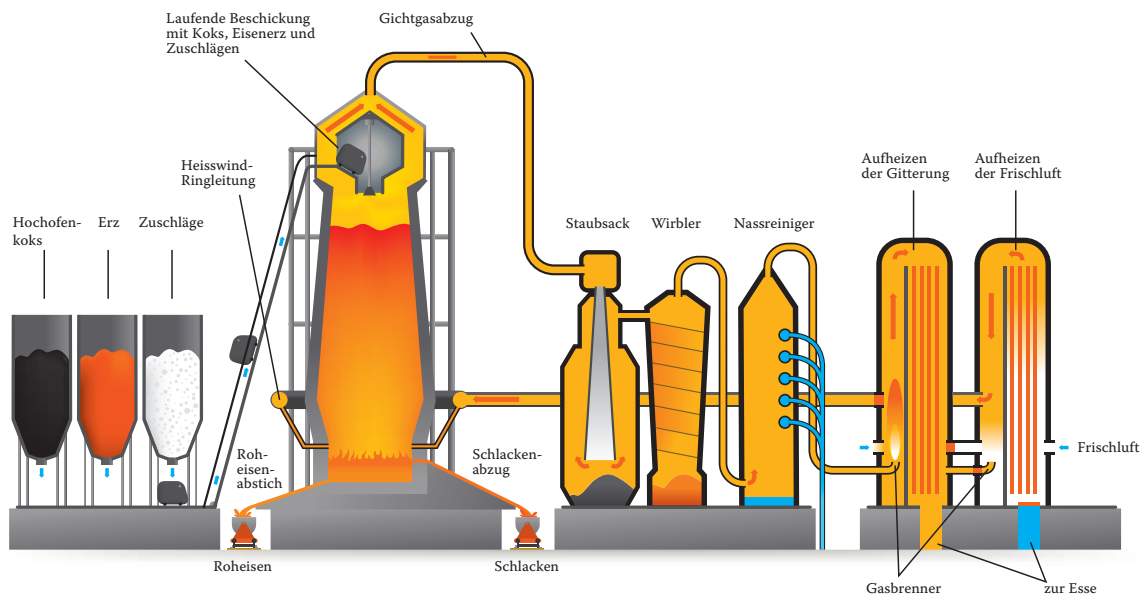


Abb. 15.17 Hochofenanlage schematisch

Stahlerzeugung

Roheisen enthält 3 bis 7 Prozent Fremdstoffe, vorwiegend Kohlenstoff, ferner Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel u. a. Es ist sehr spröde (Gusseisen) und lässt sich nicht schmieden oder walzen. Um es verformbar zu machen, muss der Kohlenstoffgehalt auf weniger als 1,7 Prozent gesenkt und die übrigen Begleitstoffe müssen entfernt werden («Frischen des Roheisens»). Das Roheisen wird so zu Stahl.

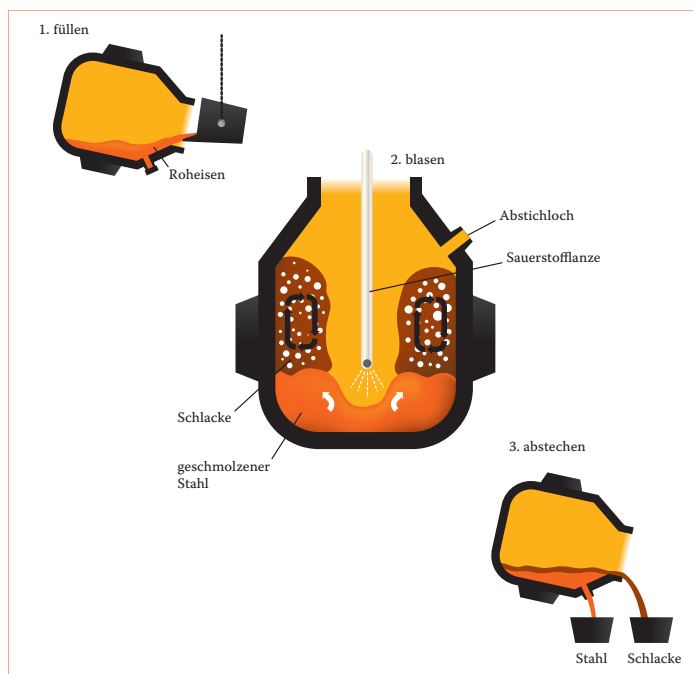
Das heute wichtigste Verfahren zur Stahlherstellung ist das «Sauerstoff-Aufblas-» oder «LD-Verfahren»¹ (Windfrischen). Man bläst dabei reinen Sauerstoff durch eine wassergekühlte Düse direkt auf die Roheisenschmelze, die sich in einem Konverter, einem birnenförmigen Gefäß, befindet, das sich umkippen lässt (Abb. 15.18). Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 3000 °C. Wegen der heftigen Oxidationsvorgänge durchmischt sich die Schmelze so stark, dass alle Begleitstoffe oxidiert werden und ein Stahl von hoher Reinheit entsteht. In dieser Phase gibt man in die Schmelze oft rezykliertes Eisen, das dadurch geschmolzen wird und den Prozess des Frischens gleichzeitig abkühlt.

Nach dem Frischen stellt man den Kohlenstoffgehalt durch Zugabe einer entsprechenden Menge von Ferromangan, einer Fe/Mn-Legierung mit 0,05 bis 8 Prozent Kohlenstoff, auf den gewünschten Wert ein. Je nach Kohlenstoffanteil variieren die Eigenschaften des Stahls. Ein hoher Kohlenstoffgehalt z. B. macht Stahl spröder, aber dafür auch härter.

Für das Frischen von phosphorhaltigem Roheisen kleidet man den Konverter mit gebranntem Dolomit $[(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3]$ aus. Zusammen mit dem Roheisen wird gebrannter Kalk (CaO) als Zuschlag in den Konverter gegeben. Der Phosphor des Roheisens verschlackt mit dem Zuschlag und dem «Abbrand» der Konverterauskleidung («Futter»). Die zu Pulver vermahlene Schlacke dient als wertvoller Phosphatdünger («Thomasmehl»).

Abb. 15.18

Der Sauerstoff, der unter hohem Druck auf das Roheisen geblasen wird, oxidiert Kohlenstoff sowie Silicium, Phosphor, Mangan und Schwefel.



¹ Das Verfahren wurde 1952 von den VOEST-Werken in Linz und Donawitz (Österreich) entwickelt.

Von gewisser Bedeutung ist auch das «Herdfrischen». Hier wird das flüssige Roheisen mit Schrott und eventuell Erz in einem grossen, muldenförmigen Ofen zusammengeschmolzen (Siemens-Martin-Ofen). Der Sauerstoff aus dem Schrott (Rost!) und dem Erz oxidiert die Begleitstoffe des Roheisens. Der Vorgang dauert 4 bis 6 Stunden, wobei die Schmelze durch Fremdheizung flüssig gehalten werden muss.

Spezialstähle, die als Legierungsbestandteile Mo, Mn, Cr, Co, V enthalten, werden meist in Elektroöfen (Lichtbogen- oder Induktionsöfen) erschmolzen, oft sogar unter Ausschluss von Luft, um eine Oxidation der Legierungsbestandteile zu verhindern. Diese setzt man nicht als freie Elemente zu, sondern als Ferrolegierungen (Ferrochrom u. a.), womit man die Eigenschaften des Stahls beeinflusst. Nickel beispielsweise erhöht die Zähigkeit² des Stahls, während Chrom ihm grössere Härte gibt. Silicium verbessert die Säurebeständigkeit des Stahls.

Die Gewinnung von Silicium

Silicium, das für die Elektronik grosse Bedeutung hat (vgl. Exkurs 10.4), wird technisch durch Reduktion von Quarz (SiO_2) mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen hergestellt:



Als Reduktoren können auch Magnesium oder Aluminium verwendet werden. Das Produkt ist Silicium von etwa 98 Prozent Reinheit. Hochreines Silicium, wie es zur Herstellung von Halbleitern benötigt wird (Exkurs 10.4), erhält man durch die Überführung von Silicium in zunächst flüchtiges Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) oder Silicochloroform (SiHCl_3). Dazu wird fein gemahlenes Rohsilicium von HCl-Gas durchwirbelt und das Produkt nach fraktionierter Destillation mit Wasserstoff reduziert. Eine weitere Möglichkeit ist die Pyrolyse von Silan, SiH_4 , bei 500 °C. Das Silan entsteht durch Hydrierung von SiCl_4 mit LiH in einer LiCl/KCl-Schmelze bei 400 °C in einem kontinuierlichen Verfahren.



Aus diesem reinen Silicium gewinnt man schliesslich durch «Zonenschmelzen» Reinstsilicium mit Verunreinigungen von weniger als 10^{-9} Prozent! Dabei wird in einem Stab des zu reinigenden Materials eine schmale Zone durch Induktionsheizung über den gesamten Querschnitt aufgeschmolzen. Die geschmolzene Zone lässt man nun langsam durch den festen Stab bis an das untere Ende wandern. Dabei «sammelt» die den Stab durchlaufende Schmelzzone die noch vorhandenen Verunreinigungen, da diese in der Schmelze besser löslich sind als im Feststoff.

Für die Mikroelektronik benötigt man Silicium-Einkristalle. Zu diesem Zweck wird das Reinstsilicium, das aus vielen kleinen Einzelkristallen besteht, geschmolzen und der Einkristall durch «Tiegelziehen» oder «Zonenziehen» aus der

² Stahl ist dann zäh, wenn er widerstandsfähig ist gegen Bruch und die Ausbreitung von Rissen.

Schmelze gewonnen. Im ersten Fall impft man die Schmelze mit einem kleinen Kristall und zieht diesen langsam und unter Rotation aus der Schmelze. Im zweiten Fall erzeugt man am unteren Ende eines Siliciumstabs einen Schmelztropfen und bringt ihn in Kontakt mit einem Impfkristall. Durch langsames Senken des Siliciumstabs wird die Schmelzzone über die gesamte Länge des Stabs verschoben.

Abb. 15.19

Silicium-Einkristall, hergestellt durch Tiegelziehen



Zentrale Begriffe zum Exkurs 15.8

- › Metallerz
- › Koks
- › Hochofenprozess
- › Synthesegas
- › Roheisen
- › Windfrischen
- › Stahl
- › Sauerstoff-Aufblasverfahren
- › Zonenschmelzen
- › Silicium-Einkristall

Aufgaben zum Exkurs 15.8

15.18 Welche chemischen Vorgänge laufen in einem Hochofen ab?

15.19 Begründen Sie, weshalb Gusseisen hart und spröde ist.

15.20 Was versteht man unter «Frischen» von Roheisen? Welcher chemische Vorgang läuft dabei ab?

15.21 Silicium wird aus Quarz (Siliciumdioxid, SiO_2) durch Reaktion mit Kohlenstoff gewonnen. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

Lösungen zum Exkurs 15.8



15.19 Roheisen enthält 3 bis 7 Prozent Fremdstoffe, vorwiegend Kohlenstoff. Es ist deshalb sehr spröde, lässt sich nicht vergiessen, nicht schmieden oder walzen, da die C-Atome ein Abgleiten der Metallschichten erschweren.

15.20 Beim Windfrischen bläst man reinen Sauerstoff direkt auf eine Schmelze von Roheisen. Dabei werden alle Begleitstoffe des Eisens oxidiert, und es entsteht sehr reiner Stahl. Das Hauptprodukt Kohlenstoffdioxid ist gasförmig und verlässt deshalb die Schmelze.

