

# Abschlussbericht zum DBU-Verbundprojekt

## - *MechanoReSt* - Alternatives Recycling umweltkritischer Metalle aus Stahlwerksstäuben durch mechanochemische Behandlung



DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE  
Providing special steel solutions



gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

gefördert durch



Deutsche  
Bundesstiftung Umwelt

[www.dbu.de](http://www.dbu.de)

AZ: 33882/01- 31  
Laufzeit: 26.04.2017– 25.10.2018 (18 Monate)  
Koordinator: Zoz GmbH  
Projektpartner: Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.  
Fraunhofer-Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie  
IWKS  
Assoziierter Partner: Deutsche Edelstahlwerke GmbH

**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>33882/01</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>124.990,00 €</b>
<b>Antragstitel</b>	<b>Alternatives Recycling umweltkritischer Metalle aus Stahlwerksstäuben durch mechanochemische Behandlung</b>				
<b>Stichworte</b>	Recycling, Ressource, chemisches Verfahren, Metall				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
<b>18 Monate</b>	<b>26.04.2017</b>	<b>25.10.2018</b>			
Zwischenberichte	Januar 2018				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Zoz GmbH	Tel	02762 97560		
	Maltoz <sup>®</sup> -Straße	Fax	02762 97567		
	57482 Wenden	Projektleitung	Prof. Dr. Henning Zoz		
		Bearbeiter	Dr. Birgit Funk		
<b>Kooperationspartner</b>	Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V. Fraunhofer-Projektgruppe für Wertstoffkreisläufe und Ressourcenstrategie IWKS Brentanostraße 2 63755 Alzenau				

**Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Ziel des avisierten Projektes ist eine energieeffiziente und umweltfreundliche Rückgewinnung von umweltkritischen Metallen wie Zink (Zn), Blei (Pb) und Eisen (Fe) aus Stahlwerksstäuben, die im Rahmen der Produktionsprozesse in Lichtbogenofen-Stahlwerken anfallen. Ziel des Projektes ist neben der Rückgewinnung auch die möglichst vollständige Entfrachtung der Schwermetalle aus der im Verfahren anfallenden mineralischen Restfraktion. Somit kann diese einer Wiederverwertung zugeführt werden, ohne dass durch Elutionsvorgänge Grundwasser und Böden langfristig geschädigt werden. Bei den derzeitig eingesetzten Verfahren werden die Schwermetalle im Stahlwerksprozess bisher lediglich bei hohen Temperaturen immobilisiert, jedoch nicht entfernt.

Außerdem sollen im Gegensatz zu den weitestgehend eingesetzten pyrometallurgischen Verfahren mit anschließender Abgasnachbehandlung die Stäube derart mechanochemisch behandelt werden, dass das in Stäuben in Form schwer löslicher Verbindungen wie Franklinit ( $ZnFe_2O_4$ ) vorliegende Zn in Lösung gehen und anschließend hydrometallurgisch selektiv zurückgewonnen werden kann.

**Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Innerhalb des Projektes werden die Stäube dabei zunächst mechanochemisch vorbehandelt, bevor sie anschließend mittels Salzsäure extrahiert werden. Die entstehende Suspension wird gefiltert und das rückgewonnene Filtrat in mehreren Schritten durch Zugabe unterschiedlicher Substanzen wie Zink, Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure, Ammoniak, oder ggf. Soda aufgereinigt und dabei von störenden Schwermetallen wie Blei, Cadmium, Eisen, etc. befreit. Die abschließende Rückgewinnung des reinen Zinks erfolgt aus der aufgereinigten Lösung durch elektrolytische Abscheidung. Im Sinne der Umwelt und Nachhaltigkeit werden alle im Prozess entstehenden Fraktionen auf die Möglichkeit einer Wiederverwertung hin geprüft und bewertet.

Begleitet werden die Untersuchungen von einer umfangreichen Analytik, die zum einen zur Ermittlung des verfahrenstechnischen Optimums dient, zum anderen aber auch Aufschluss über die Skalierbarkeit des Verfahrens geben soll. Zur Analyse kommen derweil in der Hauptsache Methoden wie „inductive coupled plasma“, Röntgenfluoreszenz als Prozessanalytik, sowie zur weiteren Materialcharakterisierung Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und diverse Methoden zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung (z.B. Camsizer, Laserbeugung) zum Einsatz.

Abschließend erfolgt eine Bewertung der erzielten Ergebnisse hinsichtlich des Einsatzes der Zinkfraktion am Markt in unterschiedlichsten Industriebranchen. Dadurch soll das Potential des Verfahrens bei weiterer Aufskalierung abgeschätzt werden.

**Ergebnisse und Diskussion**

**Ausgangsmaterial:** Das Ausgangsmaterial Stahlwerksstaub wurde vom assoziierten Partner DEW in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt und dessen chemische Zusammensetzung, Partikelmorphologie und -größe und Phasenzusammensetzung durch IWKS ermittelt. Die gemessenen Proben enthielten im Durchschnitt 8,6% Zn, das

sowohl im Franklinit, als auch als Substituent im Magnetit gebunden ist. Die Partikelgrößen bewegen sich im Bereich von 100-500 µm im Agglomerat.

**Mechanochemische Aktivierung:** Für die Aufarbeitung des Stahlwerksstaubs mittels mechanochemischer Methoden wurden nach vorgeschaltetem Aufschlammern, Filtern und Trocknen Batches im technischen Maßstab unter Zuhilfenahme von hochkinetischer Prozesstechnik durch Simoloyer® Technologie bei ZOZ durchgeführt und der resultierende Stahlwerksstaub von IWKS analysiert. Die mechanochemische Aktivierung wurde hier in orientierenden Batches bei mittlerer Kinetik durchgeführt und die Mahldauer vergleichsweise kurz gehalten. Hier zeigte sich eine Verringerung der Partikelgröße auf 300 µm.

**Extraktion durch chemisches Leaching:** Das aktivierte Material und das Ausgangsmaterial wurden mittels verschieden molarer Salzsäure bei verschiedenen Temperaturen und Rührzeiten ausgelaut. Hier zeigte sich, dass die Rührdauer nur einen geringen Einfluss auf die Rückgewinnungsrate für Fe und Zn hat, sowie die Temperatur. Hier wird im Bereich zwischen 25,5-54°C ein Plateau erreicht, dass bei weiterer Temperatursteigerung keine signifikante Verbesserung aufweist. Deutlichen Einfluss auf die Rückgewinnung haben das Flüssigkeit-/Feststoffverhältnis und die Molarität der Säure. Bei einem hohen L/S-Verhältnis und bei hohen Molaritäten ist die Rückgewinnungsquote deutlich höher. Eine signifikante Verbesserung der Rückgewinnungsrate aus mechanochemischer Aktivierung konnte allerdings noch nicht belegt werden. Die Rückgewinnungsquote für Zn lag allerdings bei angestrebten 80%, was die Einhaltung des ersten Meilensteins bedeutet, hat aber noch Potential nach oben durch entsprechende Prozessanpassungen. Hier sind noch weitere Versuche angedacht.

**Entwicklung eines neuen Verfahrens im technischen Maßstab:** Um die Rückgewinnung von Zn im technischen bis industriellen Prozess wirtschaftlich zu ermöglichen, wurde das Anlagenkonzept des HV-Simoloyer® entwickelt. Hier kann durch das Schwenken der Mahleinheit in verschiedenen Winkeln der Prozess des Aktivierens und des mechanochemischen Leachings in einer Einheit durchgeführt werden. Hierdurch sollen deutlich verbesserte Rückgewinnungsraten erzielt werden. Der Bau einer solchen HV-Simoloyer® Anlage im technischen Maßstab wurde durchgeführt.

#### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

##### Ausgewählte Tagungsbeiträge:

G. Homm, T. Brämer, C. Gellermann, R. Stauber, Recycling of valuable metals from steel mill dusts by mechanochemical treatment, *10<sup>th</sup> International | 10<sup>th</sup> German-Japanese Symposium on Nanostructures OZ-18*, 4.-6. März 2018, Wenden, Deutschland

B. Funk, Mechanochemistry – sustainable chemical reactions, *8. NRW Nano-Konferenz*, 21.-22. November 2018, Dortmund, Deutschland

#### **Fazit**

Innerhalb des Projekts konnte gezeigt werden, dass eine mechanochemische Aktivierung und eine Ausbringung von Stahlwerksstäuben im kg- Maßstab im Simoloyer® möglich ist. Die Maßstabsvergrößerung auf den technischen Maßstab durch Entwicklung des sogenannten HV-Simoloyer® wurde durchgeführt.

Der im Rahmen des Projektes eingesetzte Stahlwerksstaub stellt sich innerhalb einer Charge als in sich homogenes Material dar, das neben feinsten Staubteilchen aus bis zu 500µm großen Agglomeraten besteht. Durch die mechanochemische Aktivierung sinkt die maximale Korngröße der Agglomerate von rund 500 µm auf 300 µm, verbunden mit einer Schädigung der Gitterstruktur des Franklinit. Diese beeinflusst das Löslichkeitsverhalten des Zinks aus dem Stahlwerksstaub. Hinsichtlich der Phasenzusammensetzung befindet sich das Zn als fester Bestandteil im Franklinit sowie als Substituent auf einzelnen Gitterplätzen des Magnetits.

Bei der Extraktion des Stahlwerksstaubs gehen bereits bei der Behandlung des Stahlwerksstaubs 90% des Zinks und fast der komplette Anteil an Eisen in Lösung. Für das mechanochemisch aktivierte Material ergibt sich eine geringfügige Steigerung der Rückgewinnungsrate. Der Effekt einer Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften durch den Einsatz einer vorangestellten mechanochemischen Aktivierung war damit nicht so ausgeprägt wie zu Beginn erwartet. Durch den großen mengenmäßigen Überschuss an Eisen gegenüber Zink und Mangan dominiert in der Staubfraktion der Magnetit als Phase gegenüber dem Franklinit. Somit treten die guten Löslichkeitseigenschaften des zinkhaltigen Magnetits in Salzsäure bei der Extraktion in den Vordergrund.

Generell erscheint eine mechanochemische Vorbehandlung in der Praxis für Stäube mit hohen Franklinitgehalten geeignet. Dies bedarf jedoch einem Verhältnis zwischen Eisen- und Zinkgehalt, das dem im mineralogisch „idealen Franklinit“ nahekommt.

Solch ein Fall ergibt sich gewöhnlich aus der Herstellung von Stählen im Elektrolichtbogenverfahren (großer Einsatz von Stahlschrott), sofern sie nicht allerhöchsten Anforderungen genügen müssen.

Durch die bereits ohne mechanochemische Vorbehandlung hohe Extraktionsrate für (> 80%) ist festzustellen, dass die Stäube aus der Herstellung von Edeltählen nicht dazu gehören. Es verbleibt daher der Markt für die konventionellen Bau- und Qualitätsstähle, der bei Betrachtung der nationalen Stahlproduktion seinen Schwerpunkt mehr auf internationaler Ebene hat.

Das Projekt, bzw. die Arbeiten daran, konnten nicht zum angedachten Projektbeginn (26.4.2017 lt. Zuwendungsbescheid, KW17) starten, da das Ausgangsmaterial erst in KW 29 aufgrund verschiedener Faktoren bereitgestellt werden konnte.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>Gleichungsverzeichnis.....</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Zusammenfassung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Einführung / Motivation .....</b>	<b>1</b>
2.1 Hintergrund.....	1
2.2 Ausgangssituation .....	3
2.2.1 Ausgangsmaterial .....	3
2.3 Zielsetzung .....	6
<b>3 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf .....</b>	<b>7</b>
3.1 Methodik / Vorgehensweise.....	7
3.1.1 Mechanische Aktivierung und Weiterentwicklung der Hochenergiemühle „Simoloyer“ .....	7
3.1.2 Entwicklungskonzept .....	8
3.1.3 Extraktion mit Salzsäure (HCl).....	9
3.1.4 Separation störender Schwermetalle und Fällung des Eisens .....	9
3.1.5 Zementation.....	10
3.1.6 Elektrolyse .....	10
3.1.7 Bewertung Gesamtprozess und Übertrag in die Industrie.....	10
3.2 Projektablauf.....	11
3.2.1 Einteilung der Arbeitspakete .....	11
3.2.2 Meilensteine.....	11
<b>4 Projektergebnisse.....</b>	<b>12</b>
4.1 Mechanische Aktivierung und Weiterentwicklung des Simoloyer - Aggregates.....	12
4.1.1 Mechanische Aktivierung des Stahlwerksstaubs .....	12
4.1.2 Weiterentwicklung der Hochenergiemühle „Simoloyer“ – Übertragung der mechanischen Aktivierung in einen vergrößerten Maßstab (Simoloyer® HV10) .....	14
4.2 Extraktion des (behandelten) Stahlwerksstaubs mit Salzsäure (HCl).....	15
4.3 Mechanochemische Extraktion (mechanochemisches Leaching) des Stahlwerksstaubs.....	20
4.4 Separation störender Schwermetalle und oxidative Fällung des Eisens .....	21
4.4.1 Aufreinigung des Filtrates durch Separation unerwünschter Metalle (Zugabe H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	21
4.4.2 oxidative Fällung des Eisens (Zugabe H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und NH <sub>3</sub> ).....	22
4.5 Zementation mit Zinkpulver .....	23
4.6 Elektrolytische Abscheidung zur Rückgewinnung von reinem Zink (Elektrolyse der zinkhaltigen Lösung).....	23
4.7 Bewertung Gesamtprozess und Übertrag in die Industrie .....	25
4.7.1 Trennungsgang.....	25
4.7.2 Mechanochemische Aktivierung .....	26
4.7.3 Elektrolytische Abscheidung .....	26
4.7.4 Betrachtung der Meilensteine .....	27
4.7.5 Potentieller Übertrag des Verfahrens in die Industrie.....	27
<b>5 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge .....</b>	<b>29</b>
5.1 Darstellung des Projektes im öffentlichen Raum .....	29
5.2 Veröffentlichungen / Vorträge.....	29
5.2.1 Ausgewählte Tagungsbeiträge (Fachbeitrag) .....	29
<b>6 Fazit / Ausblick.....</b>	<b>29</b>
<b>7 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>29</b>
<b>A Anlagen / Anhang .....</b>	<b>30</b>
A.1 Weiterentwicklung Simoloyer® HV 10 (ausgewählte Konstruktionszeichnungen).....	30
A.2 Rückgewinnung Zink aus Stahlwerksstäuben (Trennungsgang) .....	31

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Darstellung des weltweiten Stahlverbrauchs aufgeteilt nach Kontinenten zwischen 2015 und 2018 [2] .....	2
Abb. 2.2:	Darstellung des im Projekt eingesetzten Stahlwerksstaubs .....	4
Abb. 2.3:	Darstellung der Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Stahlwerksstaubs .....	4
Abb. 2.4:	REM-Aufnahme des Ausgangsmaterials .....	5
Abb. 2.5:	REM-Aufnahme des Ausgangsmaterials .....	5
Abb. 2.6:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Stahlwerksstaubs hinsichtlich seiner Phasenbestandteile .....	5
Abb. 2.7:	REM-Aufnahme (10.000-fache Vergrößerung) des Ausgangsmaterials mit Messpunkten zur EDX-Analyse.....	6
Abb. 2.8:	EDX-Spektrum des Ausgangsmaterials.....	6
Abb. 2.9:	Darstellung der Elementverteilung in der Ausgangsfraktion aus Elementmapping mittels EDX .....	6
Abb. 3.1:	Darstellung der im Projekt eingesetzten Hochenergiemöhlen (links: Simoloyer® CM 01 – Labormaßstab; rechts: Simoloyer® CM 20 – technischer Maßstab).....	7
Abb. 3.2:	Energetische Störungen (Defekte) hervorgerufen durch hochenergetisches Mahlen .....	8
Abb. 3.3:	Darstellung der Konzeption des Simoloyer® HV10 .....	8
Abb. 3.4:	Schritt 1 & 2 der Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: mechanochemische Aufbereitung und Extraktion.....	9
Abb. 3.5:	Schritt 3 und 4 des Prozesses zur Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: Fällung und Reduktion .....	9
Abb. 3.6:	Schritt 5 und 6 zur Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: Zementation und Elektrolyse .....	10
Abb. 3.7:	Schematische Darstellung des Zusammenwirkens von Maßnahmen und Arbeitspaketen .....	11
Abb. 4.1:	Simoloyer® CM08-8lm-s2 mit Zyklonaufbau .....	12
Abb. 4.2:	REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Materials (80-fache Vergrößerung).....	13
Abb. 4.3:	REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Materials (1.000-fache Vergrößerung) .....	13
Abb. 4.4:	REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs (10.000-fache Vergrößerung) mit Messpunkten zur EDX-Analyse.....	14
Abb. 4.5:	EDX-Spektrum zu den Messpunkten des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs (Abb. 2.9). .....	14
Abb. 4.6:	Vergleich der EDX-Spektren des Ausgangs- (Spektrum A4-1) und mechanochemisch aktivierten (Spektrum B4-1) Materials .....	14
Abb. 4.7:	Einfluss der Säuremolarität auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts).....	16
Abb. 4.8:	Einfluss der Leachingdauer auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts). .....	16
Abb. 4.9:	Einfluss der Temperatur auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts).....	16
Abb. 4.10:	Direktvergleich des Leachingverhaltens der originalen Probe mit der aktivierten Probe, Zn (links), Fe (rechts). .....	17
Abb. 4.11:	Einfluss des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses auf die Rückgewinnungsquote von Zink (links) und Eisen (rechts).....	17
Abb. 4.12:	Einfluss der Temperatur (links) und des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses (rechts), die Probentypen sind farblich zu unterscheiden (P1 = original; P2 = aktiviert) .....	19
Abb. 4.13:	Einfluss der Probenvorbereitung (links; P <sub>1</sub> = original; P <sub>2</sub> = aktiviert) und der Leachingzeit (rechts) .....	19
Abb. 4.14:	Darstellung der Rückgewinnung von Zink aus der Ausgangsfraktion in Abhängigkeit der Konzentration des eingesetzten Extraktionsmittels (Salzsäure (HCl)) .....	21
Abb. 4.15:	Darstellung der Rückgewinnung von Eisen aus dem Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Konzentration des eingesetzten Extraktionsmittels (Salzsäure (HCl)) .....	21
Abb. 4.16:	Niederschlag nach Sulfat-Fällung (links); Niederschlag nach oxidativer Fällung (Mitte); Rückstand nach Zementation (rechts) .....	22
Abb. 4.17:	Zwei-Elektroden-Aufbau für die Zn-Elektrolyse.....	24
Abb. 4.18:	Kathode mit abgeschiedenem Feststoff.....	24
Abb. 4.19:	Standorte der Stahlerzeugung in Deutschland nach [8].....	28
Abb. A.1:	Konstruktionszeichnung Simoloyer® HV10 - Gesamtübersicht .....	30
Abb. A.2:	Konstruktionszeichnung Simoloyer® HV10 - Übersicht Trommel.....	30

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Phasenbestandteile in Stahlwerksstäuben diverser Stahlwerke [1] .....	2
Tab. 2.2:	Chemische Zusammensetzung des im Projekt eingesetzten Ausgangsmaterials, bestimmt mittels WDXRF (Werte in wt.-%) .....	4
Tab. 3.1:	Vergleich verschiedener Mühlenarten - (Simoloyer <sup>®</sup> ist eine Marke der Zoz GmbH, Deutschland; Attritor <sup>™</sup> ist eine Marke von Union Process, USA) .....	7
Tab. 3.2:	Arbeits- und Zeitplanung .....	11
Tab. 4.1:	Prozessparameter der mechanochemischen Aufbereitung des Stahlwerksstaubs mittels Reaktivmahlen .....	12
Tab. 4.2:	Chemische Zusammensetzung des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs bestimmt mittels WDXRF (Werte in wt.-%) .....	13
Tab. 4.3:	Konzentrationen und Rückgewinnungsquoten einiger wichtiger Elemente beim Ansatz: 6M, 30min, T <sub>2</sub> , L/S=20 .....	18
Tab. 4.4:	Konzentrationen und Rückgewinnungsquoten einiger wichtiger Elemente beim Ansatz: 6M HCl, 60min, 60°C, L/S=5 .....	19
Tab. 4.5:	Eingesetzte Versuchsparameter im Rahmen der mechanochemischen Extraktion .....	20
Tab. 4.6:	Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der Sulfat-Fällung unter Berücksichtigung der Ausgangslösung und der Verdünnung durch Zugabe von Schwefelsäure .....	22
Tab. 4.7:	Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der oxidativen Fällung unter Berücksichtigung der Ausgangslösung und der Verdünnung durch Zugabe von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und NH <sub>3</sub> .....	23
Tab. 4.8:	Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der Zementation unter Berücksichtigung der Ausgangslösung .....	23
Tab. 4.9:	Element-Gehalt der Lösungen vor und nach der Elektrolyse, ermittelt mittels ICP-OES .....	24
Tab. 4.10:	Element-Gehalt des abgeschiedenen Feststoffs nach der Elektrolyse, ermittelt mittels ICP-OES .....	25
Tab. A.1:	Konzentration wichtiger Elemente nach dem Extraktionsschritt (HCl) (Ausgangslösung für Trennungsgang) .....	31
Tab. A.2:	Änderung der Konzentration von Zink in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.3:	Änderung der Konzentration von Eisen in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.4:	Änderung der Konzentration von Mangan in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.5:	Änderung der Konzentration von Blei in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.6:	Änderung der Konzentration von Calcium in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.7:	Änderung der Konzentration von Chrom in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	31
Tab. A.8:	Änderung der Konzentration von Kupfer in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	32
Tab. A.9:	Änderung der Konzentration von Molybdän in Lösung innerhalb des Trennungsgangs .....	32

## Gleichungsverzeichnis

Gl. 2.1:	Reaktion zinkhaltiger Verbindungen in thermischen Prozessen (mit SiO <sub>2</sub> ) .....	2
Gl. 2.2:	Reaktion zinkhaltiger Verbindungen in thermischen Prozessen (mit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	2
Gl. 2.3:	Reaktion bleihaltiger Verbindungen in thermischen Prozessen (mit SiO <sub>2</sub> ) .....	3
Gl. 2.4:	Reaktion bleihaltiger Verbindungen in thermischen Prozessen (mit Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	3
Gl. 3.1:	Geschwindigkeitsabhängige kinetische Energie .....	7
Gl. 3.2:	Reaktion zinkhaltiger Verbindungen mit Salzsäure (Beispiel Franklinit) .....	9
Gl. 3.3:	Reaktion eisenhaltiger Verbindungen mit Salzsäure (Beispiel Magnetit) .....	9
Gl. 3.4:	Reaktion gelöster Schwermetalle mit Schwefelsäure (Beispiel Blei) .....	10
Gl. 3.5:	Reaktion gelöster Metalle mit Schwefelsäure (Eisen) .....	10
Gl. 3.6:	Reaktion gelöster Metalle mit Schwefelsäure (Zink) .....	10
Gl. 3.7:	Reaktion zur Fällung des Eisens aus der zinkhaltigen Lösung .....	10
Gl. 3.8:	Reaktion von Schwermetallen mit Zinkpulver .....	10
Gl. 4.1:	Reaktion zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks .....	23

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungen und Akronyme

AP	Arbeitspaket
EAF	Lichtbogenofen ( <i>electric arc furnace</i> )
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
EU-28	Mitgliedsstaaten der Europäischen Union
GUS	Gemeinschaft Unabhängiger Staaten
HEM	Hochenergiemahlen (high energy milling)
HKP	Hochkinetische Prozesstechnik (high kinetic processing)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma ( <i>inductive coupled plasma</i> )
L/S	Flüssig-Feststoff (liquid/solid)
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
MA	Mechanisches Legieren (mechanical alloying)
Mio.	Million
MX	Meilenstein X
NAFTA	nordamerikanisches Freihandelsabkommen zwischen Kanada, USA und Mexiko ( <i>North American Free Trade Agreement</i> )
P <sub>x</sub>	Probe X
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RM	Reaktivmahlen (reactive milling)
WDXRF	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

### Formelzeichen

(aq)	„in wässriger Lösung“ ( <i>lat. aqua</i> )
e <sup>-</sup>	Elektron
E <sub>kin</sub>	Kinetische Energie
<i>m</i>	Masse in kg
T <sub>x</sub>	Temperatur X
<i>v</i>	Geschwindigkeit in m/s

### Chemische Formeln und Elemente

Al	Aluminium
BaCO <sub>3</sub>	Bariumkarbonat (Witherit)
C	Kohlenstoff (Carbonium)
Ca	Kalzium
Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Kalziummagnesiumsilikat (Merwinitt)
CaCO <sub>3</sub>	Kalziumkarbonat (Calcit)
CaO	Kalziumoxid (Kalk)
Cd	Cadmium
Cl	Chlor
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CuSO <sub>4</sub>	Kupfer(II)sulfat
Fe	Eisen (Ferrum)
Fe(OH) <sub>3</sub>	Eisen(III)hydroxid
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Eisen(III)sulfat
Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>4</sub>	Eisen(II,III)oxid (Fe <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> O <sub>4</sub> : Magnetit)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen(III)oxid (Hämatit)
FeCl <sub>2</sub>	Eisen(II)chlorid

FeCl <sub>3</sub>	Eisen(III)chlorid
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
K	Kalium
KCl	Kaliumchlorid (Sylvin)
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
MnO <sub>2</sub>	Mangan(II)oxid (Pyrolusit)
Mo	Molybdän
NaCl	Natriumchlorid (Halit)
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Ammoniumsulfat
Ni	Nickel
O	Sauerstoff (Oxygenium)
Pb	Blei (Plumbum)
Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Bleisilikat
PbCl <sub>2</sub>	Blei(II)chlorid
PbFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Bleiferrit
PbO	Blei(II)oxid (
PbSO <sub>4</sub>	Blei(II)sulfat
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliziudioxid (Quarz)
Zn	Zink
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Zinksilikat
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zinkaluminat (Gahnit)
ZnCl <sub>2</sub>	Zink(II)chlorid
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Zinkferrit (Franklinit)
ZnO	Zinkoxid (Zinkit)
ZnSO <sub>4</sub>	Zink(II)sulfat

### Maße und Einheiten

°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
g	Gramm
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
L	Liter
m	Meter
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
s	Sekunde(n)
t	Tonne(n)
V	Volt
wt.-%	Gewichtsprozent, Massenanteil
xM	x-molar

## 1 Zusammenfassung

Ziel des avisierten Projektes war eine energieeffiziente und umweltfreundliche Rückgewinnung von umweltschweren Metallen wie Zink (Zn), Blei (Pb) und Eisen (Fe) aus Stahlwerksstäuben, die im Rahmen der Produktionsprozesse in Lichtbogenöfen-Stahlwerken anfallen. Ziel des Projektes war neben der Rückgewinnung auch die möglichst vollständige Entfrachtung der Schwermetalle aus der im Verfahren anfallenden mineralischen Restfraktion. Somit kann diese einer Wiederverwertung zugeführt werden, ohne dass durch Elutionsvorgänge Grundwasser und Böden langfristig geschädigt werden. Bei den derzeitigen eingesetzten Verfahren werden die Schwermetalle im Stahlwerksprozess bisher lediglich bei hohen Temperaturen immobilisiert, jedoch nicht entfernt.

Außerdem sollten im Gegensatz zu den weitestgehend eingesetzten pyrometallurgischen Verfahren mit anschließender Abgasnachbehandlung die Stäube derart mechanochemisch behandelt werden, dass das in Stäuben in Form schwer löslicher Verbindungen wie Franklinit vorliegende Zink in Lösung gehen und anschließend hydrometallurgisch selektiv zurückgewonnen werden kann, was gezeigt werden konnte. Eine mechanochemische Aktivierung und eine Ausbringung von Stahlwerksstäuben im kg- Maßstab im Simoloyer<sup>®</sup> ist möglich. Die Maßstabsvergrößerung auf den technischen Maßstab durch Entwicklung des sogenannten Simoloyer<sup>®</sup> HV10 wurde durchgeführt.

Der im Rahmen des Projektes eingesetzte Stahlwerksstaub stellt sich innerhalb einer Charge als in sich homogenes Material dar, das neben feinsten Staubteilchen aus bis zu 500µm großen Agglomeraten besteht. Durch die mechanochemische Aktivierung sinkt die maximale Korngröße der Agglomerate von rund 500 µm auf 300 µm, verbunden mit einer Schädigung der Gitterstruktur des Franklinit. Diese beeinflusst das Löslichkeitsverhalten des Zinks aus dem Stahlwerksstaub. Hinsichtlich der Phasenzusammensetzung befindet sich das Zink als fester Bestandteil im Franklinit ( $ZnFe_2O_4$ ) sowie als Substituent auf einzelnen Gitterplätzen des Magnetits.

Der Effekt einer Verbesserung der Löslichkeitseigenschaften durch den Einsatz einer vorangestellten mechanochemischen Aktivierung war damit nicht so ausgeprägt wie zu Beginn erwartet. Durch den großen mengenmäßigen Überschuss an Eisen gegenüber Zink und Mangan dominiert in der Staubfraktion der Magnetit als Phase gegenüber dem Franklinit. Somit treten die guten Löslichkeitseigenschaften des zinkhaltigen Magnetits in Salzsäure (HCl) bei der Extraktion in den Vordergrund.

Generell erscheint eine mechanochemische Vorbehandlung in der Praxis für Stäube mit hohem Franklinitgehalt geeignet. Dies bedarf jedoch einem Verhältnis zwischen Eisen- und Zinkgehalt, das dem im mineralogisch „idealen Franklinit“ nahekommt. Solch ein Fall ergibt sich gewöhnlich aus der Herstellung von Stählen im Elektrolichtbogenverfahren (großer Einsatz von Stahlschrott), sofern sie nicht allerhöchsten Anforderungen genügen müssen.

Durch die bereits ohne mechanochemische Vorbehandlung hohe Extraktionsrate für (> 80%) ist festzustellen, dass die Stäube aus der Herstellung von Edelstählen nicht dazu gehören. Es verbleibt daher der Markt für die konventionellen Bau- und Qualitätsstähle, der bei Betrachtung der nationalen Stahlproduktion seinen Schwerpunkt mehr auf internationaler Ebene hat.

## 2 Einführung / Motivation

### 2.1 Hintergrund

Stahl gehört zu den weltweit am meisten nachgefragten Werkstoffen mit der Bau- und Automobilindustrie als größten Anwendungsfeldern. Alleine im Jahr 2018 stieg der Verbrauch an Stahl auf weltweit auf 1.700 Mio. Tonnen (Abb. 2.1), wovon in Deutschland rund 42 Mio. Tonnen produziert werden. Innerhalb des Herstellungsprozesses fallen dabei riesige Mengen Stäube an, die je nach Menge an Zugabe von verzinktem Schrott mehr oder weniger nennenswerte Mengen an Zink enthalten. Dieses Zink als Schwermetall verhindert, dass die hocheisenhaltigen Stäube direkt in den Hochofenprozess zurückgeführt werden können. Während des Verhüttungsprozesses verdampft Zink bei etwas über 700°C. Der entstehende Dampf schädigt dabei die keramische Ausmauerung, so dass

es im schlimmsten Fall zu einem Austausch einzelner oder mehrerer Teile kommen muss, der wiederum mit einem Stillstand des Hochofens einhergeht.

Daher findet gegenwertig keine direkte Verwertung des Stahlwerksstaubs statt. An stattdessen werden nach Deponieklasse 2 oder 3 gemäß LAGA deponiert. Im Rahmen der in Deutschland verbindlich festgelegten Klimaziele wurde u.a. auch das Ziel einer Minimierung von Deponieflächen verankert, so dass in Zukunft weniger Flächen für nicht oder schwer verwertbare Altlasten zur Verfügung stehen werden.

Vor diesem Hintergrund greift das durchgeführte Projekt die Problematik der zinkhaltigen Stahlwerksstäube auf, mit dem Ziel zum einen das Zink in den Wertstoffkreislauf zurückzuführen und zum anderen den verbliebenen Reststoff derart zu konditionieren, dass er in den Hochofenprozess zurückgeführt werden kann.

In thermischen Prozessen wie der Stahlproduktion liegt Zink in oxidierender Atmosphäre in Form unterschiedlicher Oxide in großen Mengen vor (Tab. 2.1).

Es kann Verbindungen mit Komponenten wie Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) und Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eingehen.



Tab. 2.1: Phasenbestandteile in Stahlwerksstäuben diverser Stahlwerke [1]

Phase	Gehalte im Stahlwerksstaub [wt.-%]			
	Stahlwerk Meitingen	Stahlwerk Thüringen	Stahlwerk Bous	Georgsmarienhütte
Franklinit (ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	57	54,5	38	34
Zinkit (ZnO)	13	11	29	2
Magnetit (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	3	6,5	3	11
Merwinitt (Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	4	2	4	1,5
Sylvin (KCl)	1	3	1	4
Halit (NaCl)	2,5	2,5	2	< 1
Hämatit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,5	3	3	5
Kalk (CaO)	2	2	< 1	8
Bleiglätte (PbO)	1	1,5	1	1
Witherit (BaCO <sub>3</sub> )	< 1	1,5	< 1	< 1
Siliziumoxid (SiO <sub>2</sub> )	< 1	< 1	< 1	< 1
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	< 1	< 1	< 1	2

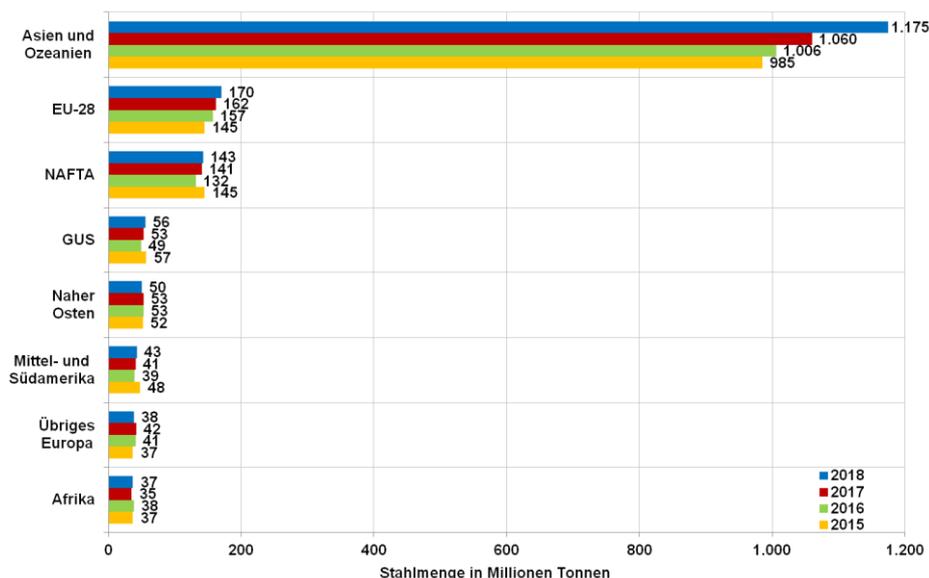
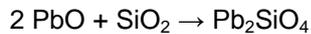


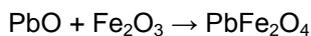
Abb. 2.1: Darstellung des weltweiten Stahlverbrauchs aufgeteilt nach Kontinenten zwischen 2015 und 2018 [2]

Mit  $\text{SiO}_2$  reagiert Zinkoxid oberhalb von  $950^\circ\text{C}$  nach Gl. 2.1 zu kleinen Teilen nach zu Zinksilikat ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), das in Säuren sehr gut löslich ist. Mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reagiert Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) oberhalb  $650^\circ\text{C}$  nach Gl. 2.2 zu Franklinit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  – Zink-Eisen Spinell). Mit zunehmender Temperatur bis zu  $1.000^\circ\text{C}$  läuft diese Reaktion fast vollständig ab. Das Vorhandensein von Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) führt dazu, dass ein Teil des Franklinit wieder zu  $\text{ZnO}$  unter gleichzeitiger Bildung von Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) umgesetzt wird. Nichts desto trotz verbleibt ein erheblicher Teil Zink als Spinell ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), das in Säuren und Basen nur sehr schwer löslich ist [3].



Gl. 2.3

Ähnlich verhält es sich beim Blei, das als Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) ebenfalls zu kleinen Teilen oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  nach Gl. 2.3 zu Bleisilikat ( $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ) reagiert, das wiederum eine gute Löslichkeit besitzt. Oberhalb  $750^\circ\text{C}$  reagiert Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) nach Gl. 2.4 in hohem Maße zu Bleiferit ( $\text{PbFe}_2\text{O}_4$ ), das nur eine sehr schwache Löslichkeit besitzt und im Gegensatz zu Franklinit mit Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) nicht teilweise zurück zum einfachen Oxid umgesetzt wird [3].



Gl. 2.4

Diese Vorgänge erhöhen die Schwierigkeit, Zink und Blei mit einfachen Mitteln aus den Stäuben zurückzugewinnen und die derzeitig eingesetzten Recyclingverfahren für diese Reststoffe weisen einige Nachteile auf.

Das eingesetzte pyrometallurgische Wälzverfahren erzeugt ein auf dem Markt preiswertes  $\text{ZnO}$ , das durch weitere Prozessschritte von anderen Metallen gereinigt und zu Zink reduziert werden muss. Zudem entsteht als Nebenprodukt eine Schlacke (ca. 600 kg / t Einsatzstoff), die wiederum deponiert werden muss. Andere Verfahren wie das „reduzierende Metallbad“ laufen zweistufig ab und kommen ebenfalls nicht ohne Schlackebildung aus. Beide Verfahren stellen sich unter den gegebenen Bedingungen als sehr energie- und kostenintensiv dar. Dies gilt für den Schmelzprozess selbst aber auch für die anschließende Reinigung des Zinks im Abgas, sowie für die Nachbehandlung der Schlacken. Die pyrometallurgischen Verfahren stellen zudem hohe Anforderungen an die das Verfahren umgebende Infrastruktur, da vorliegende Emissionen zu minimieren und entsprechende Fragestellungen der Arbeitssicherheit zu beachten sind.

Hydrometallurgische Verfahren werden bislang noch nicht umfassend eingesetzt, da das Zink in den Stäuben zu großen Teilen als schwerlösliches  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (Zink-Eisen Spinell, Franklinit) vorliegt. Viele Projekte in der Vergangenheit sind zumeist daran gescheitert, dass sie nur den Teil des Zinks aus  $\text{ZnO}$  extrahieren konnten, nicht aber das Zink aus dem Franklinit, was je nach Herkunft mehr als die Hälfte des im Staub enthaltenen Zink ausmachen kann. Ein weiteres Problem stellt die Separation zwischen Zink und Eisen, sowie den weiteren Schwermetallen, wie z.B. Blei und Cadmium dar. Besonders das Eisen geht bei einer Extraktion des Franklinit mit in Lösung und wird nicht separiert. Andere Schwermetalle wie Blei verbleiben teilweise im Reststoff und machen die silikatische Restfraktion unbrauchbar. Dies macht die Hydrometallurgie im gegenwärtigen Stadium aus ressourcen- und entsorgungstechnischen Gründen sowie hinsichtlich der Energiebilanz unwirtschaftlich. Es ist daher ein Weg zu finden, wie alles Zink vollständig aus Stahlwerksstäuben zu extrahieren ist.

## 2.2 Ausgangssituation

### 2.2.1 Ausgangsmaterial

Bei der Stahlherstellung unter Einsatz eines Elektrolichtbogenofens fallen zwischen 10 und 20 kg Staub pro Tonne Stahl an. Dieser Staub enthält neben einer Vielzahl anderer Elemente wesentliche Mengen an Zink und Eisen (Abb. 2.2). Aufgrund seiner komplexen mineralogischen Zusammensetzung ist eine Aufarbeitung des Staubes jedoch sehr schwierig, ebenso wird eine Deponierung zunehmend teurer und problematischer. Im Rahmen des Projektes soll durch die Separation der Schwermetalle, vor allem des Zinks, die Fraktion derart aufgearbeitet werden, dass die

entstandenen Produkte einer sinnvollen Wiederverwertung zugeführt werden können und gleichzeitig durch Vermeidung der Deponierung ein Beitrag zum Schutz der Umwelt geleistet wird.



Abb. 2.2: Darstellung des im Projekt eingesetzten Stahlwerksstaubs

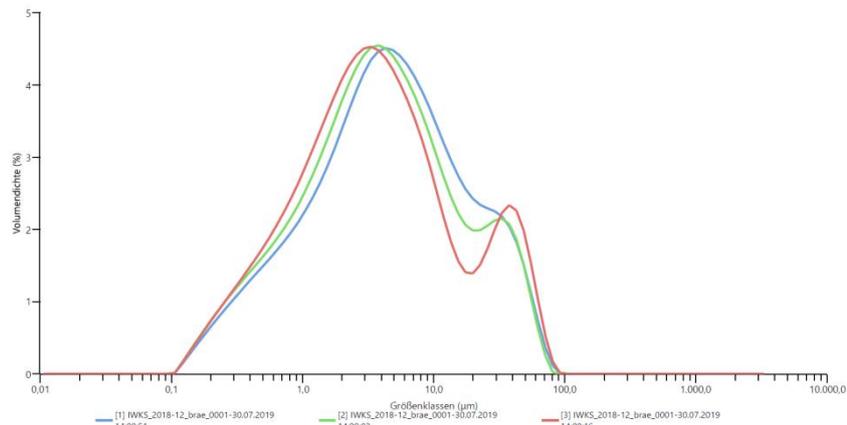


Abb. 2.3: Darstellung der Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Stahlwerksstaubs (Bestimmung der Proben über Mastersizer;  $d_{10}=0,6 \mu\text{m}$ ,  $d_{50}=4 \mu\text{m}$ ,  $d_{90}=29 \mu\text{m}$ )

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte im Rahmen einer Analyse des festen Stahlwerksstaubs unter Einsatz der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF). Die dazu notwendige Aufbereitung des Probenmaterials erfolgte gemäß LAGA PN 98 durch fraktionierendes Schaufeln mit anschließender Probenteilung und der Entnahme mehrerer Laborproben. Für die Aufbereitung wurde eine Ausgangsmenge von 5 kg Stahlwerksstaub herangezogen, die von den „Deutschen Edelstahlwerken Krefeld“ im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellt wurde. Das Ergebnis der Untersuchungen in Tab. 2.2 zeigt, dass wie bereits oben beschrieben Zink und Eisen mengenmäßig betrachtet die Hauptbestandteile der Staubfraktion darstellen. Im vorliegenden Fall liegt das Eisen in einem sehr großen Überschuss vor. Vor dem Hintergrund, dass bei dem vorangehenden pyrometallurgischen Prozess oxidative Bedingungen herrschen, bilden sich daher Eisenoxide, die die Basis für das Materialsystem darstellen. Zusätzlich sind diverse Schwermetalle wie beispielsweise Zink und Blei enthalten. Hiervon nimmt das Zink den größten Anteil ein, so dass der Fokus der Aufbereitung auf einer möglichst vollständigen Separation des Zinks liegt. Die Messergebnisse über mehrere entnommene und untersuchte Proben zeigen zudem, dass die Staubfraktion innerhalb einer Charge relativ homogen ist und die metallischen Bestandteile nur geringen Schwankungen unterliegen.

Tab. 2.2: Chemische Zusammensetzung des im Projekt eingesetzten Ausgangsmaterials, bestimmt mittels WDXRF (Werte in wt.-%)

Element	Probe #1	Probe #2	Probe #3	Probe #4	Mittelwert
<b>Cr</b>	4,53	4,51	4,53	4,41	<b>4,50</b>
<b>Fe</b>	38,73	38,74	38,49	37,82	<b>38,45</b>
<b>Mn</b>	4,57	4,52	4,54	4,45	<b>4,52</b>
<b>Mo</b>	1,26	1,27	1,28	1,28	<b>1,27</b>
<b>Pb</b>	0,24	0,22	0,24	0,22	<b>0,23</b>
<b>Zn</b>	8,67	8,49	8,58	8,60	<b>8,59</b>

### 2.2.1.1 Charakterisierung der Staubfraktion hinsichtlich ihrer Morphologie

Die aus der Stahlherstellung entstandenen Stäube wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert und zeigen ein breites Kornspektrum: Zum einen finden sich feine Partikel  $< 100 \mu\text{m}$  und zum anderen gröbere Partikel, die eine Korngröße zwischen  $100 \mu\text{m}$  und  $500 \mu\text{m}$  besitzen (Abb. 2.4). Bei den groben Partikeln handelt es sich um Agglomerate sehr feiner Staubteilchen, welche durch die Prozessführung direkt in den Stahlwerksstaub gelangen. Diese Teilchen besitzen eine Korngröße zwischen  $1 \mu\text{m}$  und  $2 \mu\text{m}$  (Abb. 2.5). Abb. 2.3 zeigt die Partikelgrößenverteilung parallel bestimmt durch Laserbeugung (Mastersizer®). Hierdurch wurden die Partikel trocken dispergiert und die Agglomerate teilweise aufgebrochen. Die Korngröße schwankt für die freigelegten Teilchen zwischen  $0,2$  und  $100 \mu\text{m}$ , wobei bei den Partikeln  $> 3 \mu\text{m}$  die Agglomerate nicht vollständig aufgebrochen werden konnten.

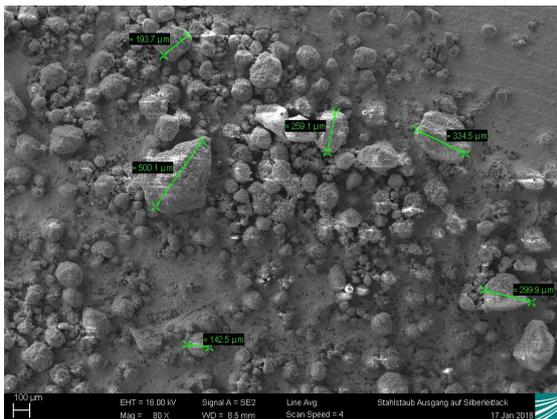


Abb. 2.4: REM-Aufnahme des Ausgangsmaterials

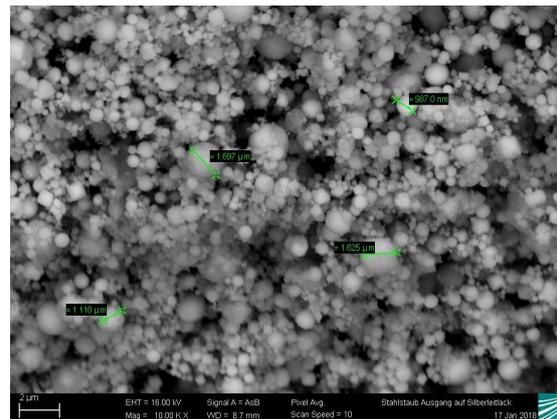


Abb. 2.5: REM-Aufnahme des Ausgangsmaterials

### 2.2.1.2 Charakterisierung der Staubfraktion hinsichtlich ihrer Phasenbestandteile

Aufgrund der bei der Stahlherstellung vorliegenden oxidativen Bedingungen besteht der Stahlwerksstaub zu einem Großteil aus oxidischen Verbindungen. Häufig auftretende Oxide sind dabei Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Franklinit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), Zinkit ( $\text{ZnO}$ ) und weitere Verbindungen zwischen Eisen-Chrom, sowie Eisen und Calcium. Abb. 2.6 zeigt das dem Stahlwerksstaub zugehörige Diffraktogramm. Darin sind die bereits beschriebenen Hauptbestandteile Magnetit, Franklinit und Zinkit zu erkennen. Hinzu kommt mit dem Gahnit ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) eine weitere Spinellverbindung des Zinks, die aufgrund des geringen Anteils an Aluminium nur einen geringen Anteil ausmacht. Darüber hinaus liegt mit dem Pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ) eine oxidische Manganverbindung vor, die besonders in Salzsäure gut löslich ist. Abb. 2.6 zeigt ebenfalls die deutliche Überlagerung der Reflexe des Magnetits und Franklinit. Eine quantitative Bewertung beider Verbindungen ist daher schwierig. Es ist anzunehmen, dass das Zink nicht ausschließlich im Franklinit gebunden, sondern dass nennenswerte Anteile in eine magnetitische Struktur eingebunden sind. Dabei wird während des pyrometallurgischen Prozesses der aus  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ - Kationen aufgebaute Magnetit ( $(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4)$ ) teilweise durch  $\text{Zn}^{2+}$ - Kationen substituiert. Umgekehrt ist auch eine partielle Substitution des Eisens in Spinellverbindungen durch andere Kationen in der Form  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Zn})^{2+}[(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn})^{3+}]\text{O}_4$  nicht untypisch [4]. Dies führt dazu, dass für die spätere Separation des Zinks die Löslichkeitseigenschaften des Magnetits und des Franklinit für die Bewertung herangezogen werden müssen.

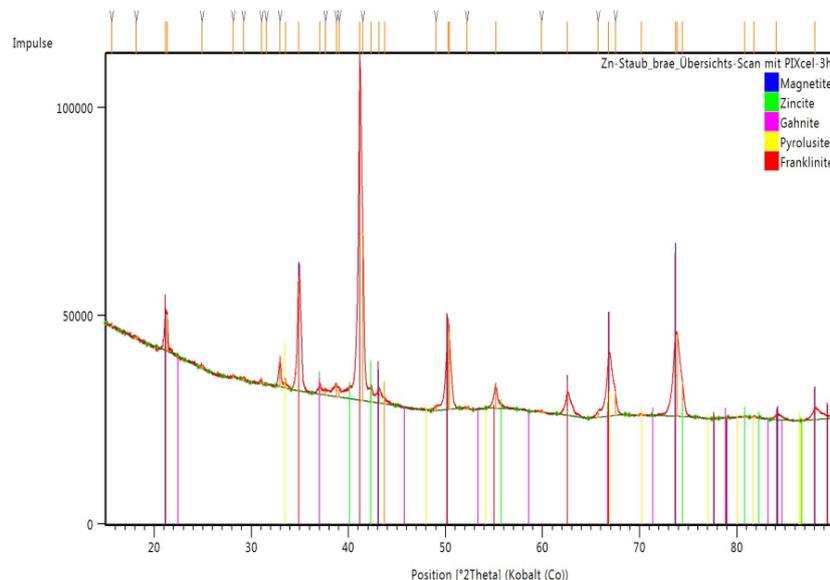


Abb. 2.6: Röntgenpulverdiffraktogramm des Stahlwerksstaubs hinsichtlich seiner Phasenbestandteile

Die Ergebnisse der mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) durchgeführten Analyse in Abb. 2.7 und Abb. 2.8 unterstützen die These, dass das Zink in diversen Eisenverbindungen vorliegt. Neben Zink und Eisen sind deutliche Peaks an Chrom und Mangan zu erkennen. Dies zeigt, dass im

Bereich der Feinsteilchen die Eisenoxidverbindungen durch unterschiedliche Metalle (Chrom, Mangan, Zink) partiell substituiert sind. Zwischen den Zusammensetzungen unterschiedlich großer Teilchen besteht ein Unterschied. Während bei den gröberen Teilchen das Zink-Signal nur eine geringe Intensität aufweist, steigt dieses bei Betrachtung der feineren Teilchen deutlich an. Die Verhältnisse der Intensitäten zwischen Zink, Eisen und Sauerstoff deuten darauf hin, dass bei den gröberen Teilchen das Zink lediglich als Verunreinigung auf einzelnen Gitterplätzen des Magnetits vorliegt. Bei kleineren Teilchen liegt das Zink wahrscheinlich im Franklinit bzw. teilweise als Zinkit vor.

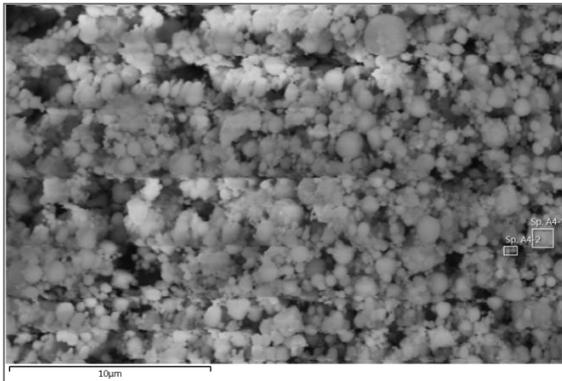


Abb. 2.7: REM-Aufnahme (10.000-fache Vergrößerung) des Ausgangsmaterials mit Messpunkten zur EDX-Analyse

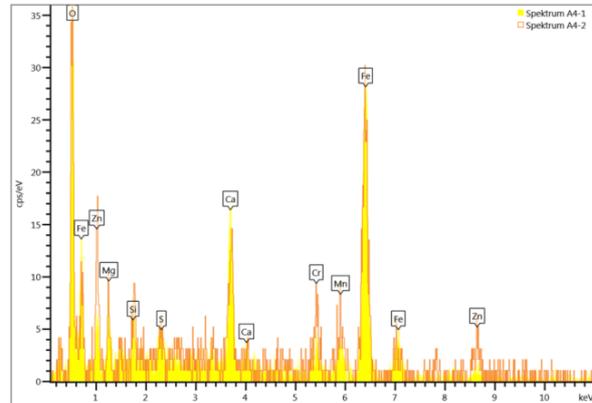


Abb. 2.8: EDX-Spektrum des Ausgangsmaterials

Das in Abb. 2.9 mittels EDX dargestellte Elementmapping zeigt hinsichtlich der räumlichen Elementverteilung eine deutliche Überdeckung der Elemente Zink, Eisen, Sauerstoff und Mangan. Dies unterstützt ebenfalls die These, dass das Zink bevorzugt in oxidischen Verbindungen des Eisens vorliegt. Die große Übereinstimmung mit Mangan lässt zudem den Schluss zu, dass der Großteil des Mangans ebenfalls in den oxidischen Verbindungen des Eisens vorliegt und nur zu einem kleinen Teil wie röntgenographisch nachgewiesen in direkter oxidischer Form wie Pyrolusit vorliegt. Die geringe Höhe der Reflexe in Abb. 2.6 macht dies zudem deutlich.

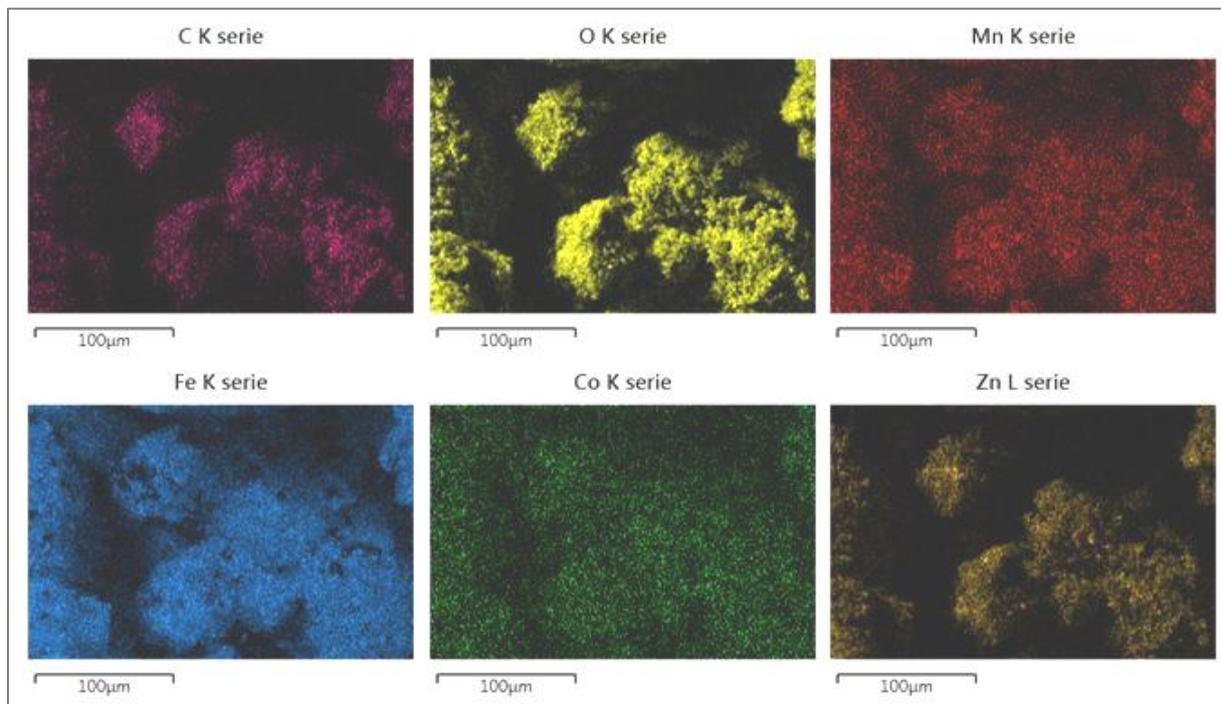


Abb. 2.9: Darstellung der Elementverteilung in der Ausgangsfraktion aus Elementmapping mittels EDX

### 2.3 Zielsetzung

Der Kernpunkt zur Lösung der Problemstellung besteht im Einsatz, bzw. in der Entwicklung eines Verfahrens, das in der Lage ist mit einem vertretbaren Energieeinsatz die schwerlöslichen zinkhaltigen Metallverbindungen wie Franklinit in einem überschaubaren Zeitraum aufzulösen und auch die

umweltkritischen Metalle, wie Zink, Blei, Cadmium, etc. zur weiteren selektiven Rückgewinnung in Lösung zu bringen. Anschließend ist es notwendig die Zink(II)-reiche Lösung gegenüber den anderen Schwermetallen aufzureinigen und somit für eine elektrolytische Abscheidung des Zinks zu konditionieren. Ein Einsatz möglichst preiswerter und gut zu rezyklierender Reaktionspartner ist im Sinne der Umwelt wünschenswert. Aufgabe des Projektes war es daher an diesem Punkt anzusetzen und eine praktikable Lösung zu erarbeiten.

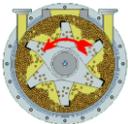
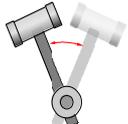
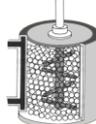
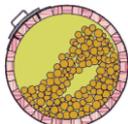
### 3 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf

#### 3.1 Methodik / Vorgehensweise

##### 3.1.1 Mechanische Aktivierung und Weiterentwicklung der Hochenergiemühle „Simoloyer“

Zu Beginn des gesamten Prozesses steht die mechanochemische Behandlung der Stahlwerksstäbe. Bisherige mechanochemische Prozesse werden mittels Trommel-, Planetenkugel- oder Shakermühlen durchgeführt. Vergleicht man verschiedene Mühlenarten, so wird deutlich, dass die Energieeffizienz des Simoloyer® der Zoz GmbH deutlich über der der anderen Systeme liegt (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Vergleich verschiedener Mühlenarten - (Simoloyer® ist eine Marke der Zoz GmbH, Deutschland; Attritor™ ist eine Marke von Union Process, USA)

	Simoloyer®	Shakermühle (Spex)	Planetenkugelmühle	Attritor™	Trommelmühle
max. Durchmesser [m]	1,1	0,08	0,2	1	3
max. Gesamtvolumen [L]	900	0,2	8	1.000	20.000
max.rel. Geschwindigkeit [m/s]	18	4-5 (4,2) [6]	5	4.5-5.1	< 5
Spezifische Energie [kW/L]	1,1 (-3)	-	-	0,1 (-0,75)	0,01 – 0,03
Grafik					

Aus der geschwindigkeitsabhängigen kinetischen Energie (Gl. 3.1), die von den Mahlkörpern (Kugeln) in das Mahlgut übertragen wird, resultieren Effekte im Mahlgut, die bei den anderen Systemen nicht, oder nur im begrenzten Maße möglich sind.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2$$

Gl. 3.1

Die resultierenden Effekte lassen sich hinsichtlich der Wirkung, bzw. des Vorgangs kategorisieren. Man unterscheidet in Mechanisches Legieren (MA), Hochenergiemahlen (HEM) und Reaktivmahlen (RM). Alles zusammen lässt sich vereinen unter dem Überbegriff der Hochkinetischen Prozesstechnik (HKP). Gegenwärtig wird die mechanochemische Behandlung in horizontal ausgerichteten Hochenergiemühlen durchgeführt (Abb. 3.1).



Abb. 3.1: Darstellung der im Projekt eingesetzten Hochenergiemühlen (links: Simoloyer® CM 01 – Labormaßstab; rechts: Simoloyer® CM 20 – technischer Maßstab)

Intensive mechanische Beanspruchungen und Bruchvorgänge führen bei Zerkleinerungsprozessen insbesondere im Fein- und Feinstpartikelbereich zu Schädigungen der Matrixstruktur. Bei der

mechanischen Aktivierung entstehen räumliche und damit auch energetische Störungen des atomaren oder molekularen Gefüges (Abb. 3.2):

- Zunahme atomarer Fehlstellen
- Gitterdeformationen
- Umorientierung von Bindungen aus Radikalen
- Einbau von Gitterstörungen
- Phasenumwandlungen
- Zunahme von Versetzungen

Dem parallel verläuft eine Verringerung der Primär- und Sekundärteilchengröße. Die Störungen resultieren aus den im submikroskopischen Bereich herrschenden hohen Energiedichten. Die auf diese Weise erzeugten Störungen erfassen zunächst die Oberflächenschichten der Partikel.

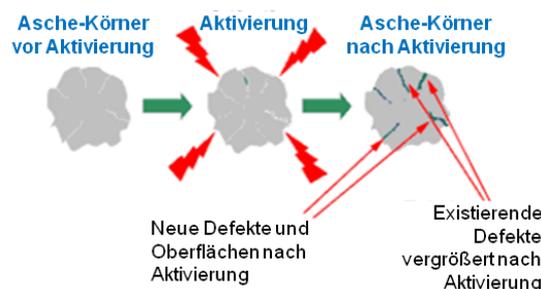


Abb. 3.2: Energetische Störungen (Defekte) hervorgerufen durch hochenergetisches Mahlen

### 3.1.2 Entwicklungskonzept

Dass ein halbtechnischer Prozess im Maßstab bis 3 kg im Simoloyer® CM20 ohne Probleme abzubilden ist, konnte gezeigt werden. Für die Übertragung der mechanochemischen Aktivierung in den >10 kg-Maßstab wird ein völlig neues Anlagenkonzept verfolgt, der HV-Simoloyer®.

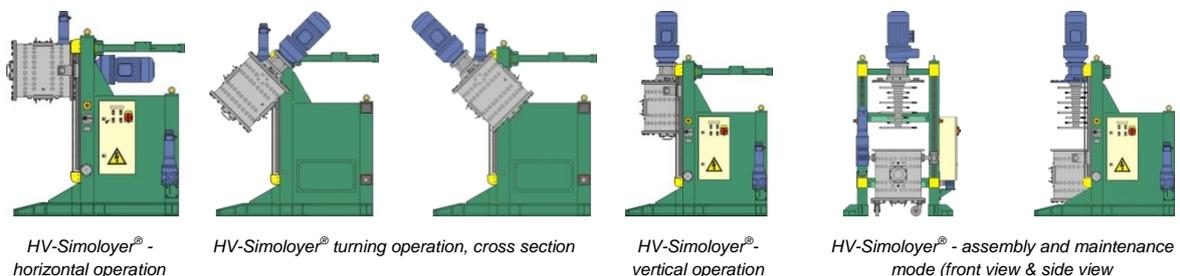


Abb. 3.3: Darstellung der Konzeption des Simoloyer® HV10

„Der HV-Simoloyer® deckt entsprechende Anwendungen im Bereich minder- bis mittelkinetischer Aufbereitung ab und kann horizontal und vertikal betrieben werden. Darüber hinaus kann der Mahlraum bis 45° über die vertikale Position hinaus geschwenkt werden. Dieses kann gesteuert während des Betriebs der Maschine geschehen, so dass damit beispielsweise mittels zyklischem Schwenken der Mahleinheit +/-45° um die Vertikalachse hochsensible Metallflakes wie z.B. Pt, Ag oder Ta wesentlich günstiger hergestellt werden können, da ein Absinken wie im herkömmlichen vertikalen Prozess verhindert werden kann.

Die Maschinen sind ferner so konzipiert, dass sämtliche Peripherie-Bauteile der CM-Simoloyer® wie insbesondere Schleusensysteme, Behälter und Strömungssysteme zur Abdichtung und oder zum semi-kontinuierlichen Betrieb in horizontaler wie auch in vertikaler Position verwendet werden können. Daher kann das neue Gerät problemlos unter Vakuum oder Schutzgas oder unter abgeschlossenem Fluid betrieben und auch befüllt, bzw. entleert werden.

Die mindestens drei Antriebe der Maschine sind so ausgelegt, dass diese mittels der Maltoz®-Software vollständig kommunizieren und daher ein Höchstmaß an Automatisierung erreicht wird.“<sup>1</sup>

<sup>1</sup> [www.zoz.de](http://www.zoz.de)

Dieses Konzept bietet die Möglichkeit, im horizontalen trockenen Prozess die mechanochemische Aktivierung des Stahlwerksstaubs durchzuführen und im vertikalen Prozess das Leaching zu vereinfachen. Das Leaching mittels Simoloyer<sup>®</sup> wurde bereits von Kaupp *et al.* praktiziert, indem hier ein Simoloyer<sup>®</sup> CM01 mit 1 L Mahleinheit vertikal aufgebaut wurde [5]. Dieses Konzept wird im HV-Simoloyer<sup>®</sup> aufgegriffen, um so den horizontalen und den vertikalen Prozess in einem Aggregat zu kombinieren und so ökonomisch und ökologisch sinnvoll zu arbeiten, da durch den Kombi-Prozess eine aufwändige Reinigung für den ersten Schritt wegfällt und somit Ressourcen und Aufwand spart.

### 3.1.3 Extraktion mit Salzsäure (HCl)

Auf Basis des Stands der Technik soll unter Einbezug verschiedener Verfahrensschritte Zink aus Stahlwerksstäuben zurückgewonnen werden. Dabei werden die Stäube zunächst mechanochemisch behandelt und anschließend unter Einsatz von Salzsäure (HCl) ausgelaugt (Abb. 3.4).

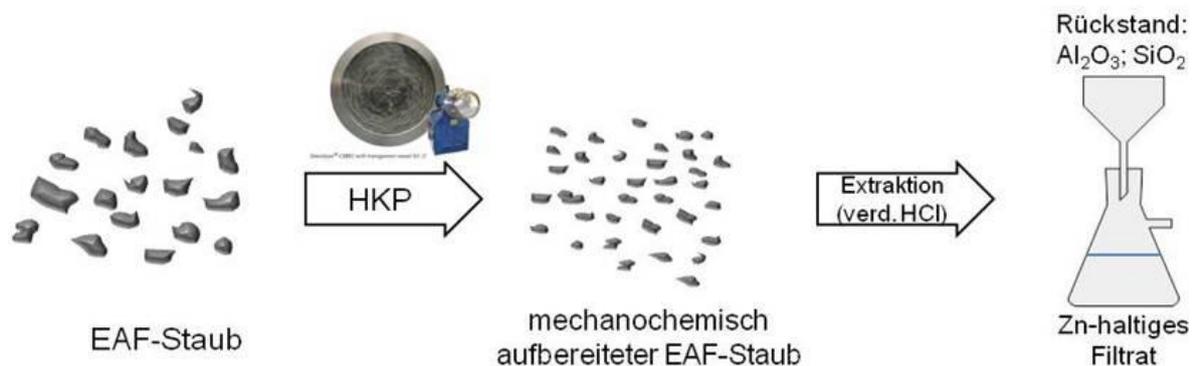
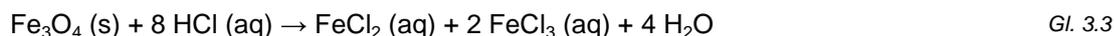


Abb. 3.4: Schritt 1 & 2 der Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: mechanochemische Aufbereitung und Extraktion

Im Rahmen des Projektes sollen die Stahlwerksstäube mit Salzsäure (HCl) so behandelt werden, dass das Zink nebst Eisen gemäß Gl. 3.2 und Gl. 3.3 möglichst vollständig in Lösung geht. Dies soll sowohl auf konventionelle Weise geschehen (*ex situ*), als auch mittels Mechanochemie (*in situ*). Für die *ex situ*-Variante mussten zuerst die Einflüsse der Parameter Molarität der Säure, Leachingzeit, Leachingtemperatur und Flüssig-Feststoff-Verhältnis (L/S-Verhältnis) untersucht werden. Darüber hinaus wurden eine unbehandelte Probe und eine zuvor mechanochemisch aktivierte Probe miteinander verglichen.



### 3.1.4 Separation störender Schwermetalle und Fällung des Eisens

Die mittels HCl erzeugte metallhaltige Lösung wird anschließend gemäß Abb. 3.5 weiterbehandelt.

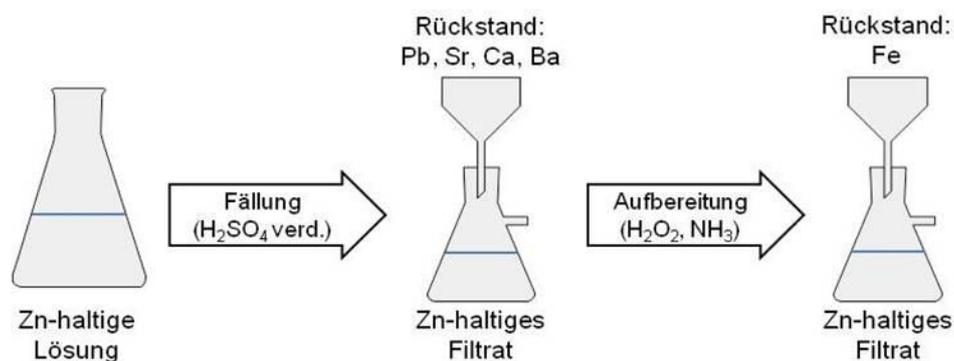
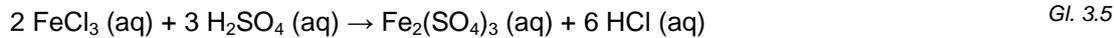
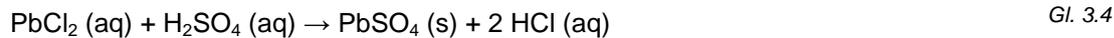


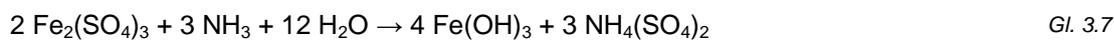
Abb. 3.5: Schritt 3 und 4 des Prozesses zur Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: Fällung und Reduktion

Zur Separation der Schwermetalle wie Blei (Pb) und Kupfer (Cu) wird die zink- und eisenhaltige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) versetzt. Die in Gl. 3.4 bis Gl. 3.6 dargestellten

Metallsulfate verbleiben bei Zink und Eisen in Lösung, während sie in Form von Blei- ( $\text{PbSO}_4$ ) bzw. Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4$ ) als Niederschlag ausfallen. Dieser wird anschließend von der flüssigen Phase separiert.



Um das in Lösung verbliebene Eisen selektiv vom Zink abzutrennen, erfolgt im nächsten eine oxidative Fällung des Eisens unter Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) als starkem Oxidationsmittel sowie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) zur Erhöhung des pH-Wertes. Hierbei fällt das Eisen als Eisenoxid bzw. -hydroxid aus, während Zink in Lösung verbleibt.



### 3.1.5 Zementation

In den letzten Schritten des Prozesses werden die verbleibenden Schwermetalle wie Blei und das Kupfer sowie Cadmium in einem Zementationsschritt ausgefällt und aus dem Filtrat das Zink elektrolytisch abgeschieden (Abb. 3.6). Dabei werden die restlichen in Lösung befindlichen Schwermetalle am Zinkpulver adsorbiert und anschließend zu elementarem Metall oxidiert (Gl. 3.8).

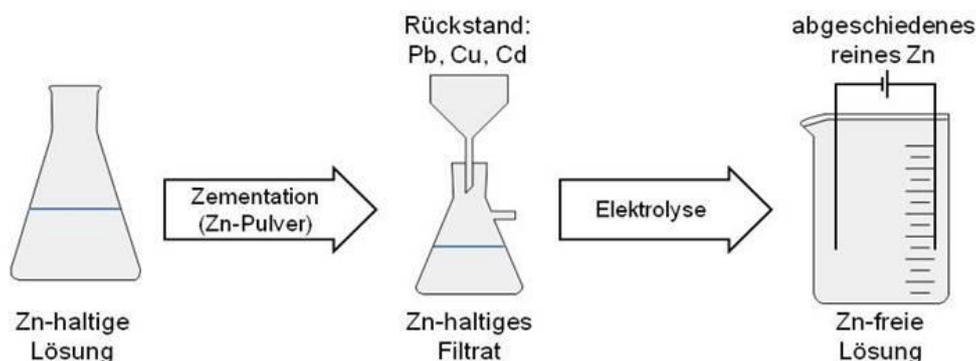


Abb. 3.6: Schritt 5 und 6 zur Aufreinigung von Zn-haltigem Stahlwerksstaub: Zementation und Elektrolyse



### 3.1.6 Elektrolyse

Aus der zinkhaltigen Lösung soll das Zink in möglichst reiner Form elektrolytisch abgeschieden werden. Hierbei ist es wichtig, dass im vorangestellten Trennungsgang störende Begleitelemente möglichst vollständig separiert wurden. Ziel der Untersuchungen ist es zu evaluieren, inwiefern Zink aus der Lösung prinzipiell abgeschieden werden kann und welche Begleitelemente sich als störend für diesen Prozess erweisen. Eine Reinheit des Zinks entsprechend der des Hüttenzinks wird angestrebt.

### 3.1.7 Bewertung Gesamtprozess und Übertrag in die Industrie

Der gesamte Prozess soll hinsichtlich Qualität, Aufwand und Massentauglichkeit im Hinblick auf einen Übertrag in die Industrie bewertet werden. Zudem soll die Stahlwerksbranche national betrachtet werden und mögliche Geschäftsmodelle erörtert werden.



**M3:** Die Möglichkeit der elektrolytischen Abscheidung des Zinks aus der aufgereinigten Lösung wurde aufgezeigt. Mittels elektrolytischer Abscheidung ist eine Rückgewinnung von Zink in Form einer im Handel bestehenden Qualität (mind. Hüttenzink) möglich.

## 4 Projektergebnisse

### 4.1 Mechanische Aktivierung und Weiterentwicklung des Simoloyer - Aggregates

#### 4.1.1 Mechanische Aktivierung des Stahlwerksstaubs

##### 4.1.1.1 Konditionierung der Stäube im Kilogrammmaßstab

Für die mechanochemische Aktivierung des Stahlwerkstaubs wurde ein Simoloyer® CM20 mit einer 20 L Mahleinheit verwendet. Hierdurch ist es möglich, die entsprechenden Ausbringungen im kg-Maßstab zu gewährleisten. Die Prozessparameter wurden entsprechend gewählt.

Die Prozessparameter bauen auf Erfahrungswerten auf und wurden entsprechend den Vorgaben und dem Material angepasst (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Prozessparameter der mechanochemischen Aufbereitung des Stahlwerksstaubs mittels Reaktivmahlen

Parameter	Wert
<b>Simoloyer®</b>	CM20
<b>Rotor</b>	Stellite®
<b>Mahleinheit</b>	W20-20lm
<b>Mahlkugeln</b>	100Cr6
<b>Durchmesser</b>	Ø5mm
<b>Kühlung Mahleinheit</b>	Wasser
<b>Mahlkugelgewicht</b>	20.000g
<b>Gewicht Pulverwerkstoff</b>	2 x 2.000.0g (Stahlwerksstaub)
<b>Gesamt (Gewicht)</b>	4.000,00g
<b>Pulver-Kugel-Verhältnis</b>	1:10
<b>Prozess-Atmosphäre (Mahlraum)</b>	Luft
<b>Kühlwassertemperatur</b>	eingestellt: 10-15°C
<b>Mahlprozess</b>	527rpm (7,9m/s)/20min
<b>Ausmahlprozess: Zyklus mit alternierenden Drehzahlen</b>	100{122rpm/20s//162/10s} Σ50min
<b>Kommentar zur Ausmahlung</b>	offener Zyklonprozess (Gasströmung / Zyklonabscheidung)
<b>Ausbringung</b>	3088g

Der Stahlwerksstaub ist sehr fein, so dass eine gravitationsgesteuerte Ausmahlung nur mit nicht zufriedenstellendem Ergebnis möglich war. Daher wurde ein offener Zyklonprozess mit Gasströmung und Zyklonabscheidung für die Ausbringung des aktivierten Materials verwendet (exemplarisch anhand eines Simoloyer® CM08-8lm-s2 mit 8 L Mahleinheit, Abb. 4.1).



Abb. 4.1: Simoloyer® CM08-8lm-s2 mit Zyklonaufbau

#### 4.1.1.2 Charakterisierung der mechanochemisch aktivierten Staubfraktion hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung

Die im Rahmen der mechanochemischen Aktivierung eingesetzte Fraktion des Stahlwerksstaubs wurde im Gegensatz zum in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Ausgangsmaterial einer zweiten Charge des Stahlherstellungsprozesses entnommen. Hierdurch ergeben sich vor allem bei den Elementen Eisen und Zink deutliche Abweichungen. Betrachtet man jedoch die jeweiligen Verhältnisse zwischen Eisen und Zink, so liegen diese mit ca. 4,5 (Ausgangsmaterial aus Kapitel 2.2.1) und ca. 4,8 (mechanochemisch aktiviertes Material aus Tab. 4.2) nah beieinander. Dies lässt auf ähnliche Bindungsverhältnisse zwischen Eisen und Zink in beiden Materialfraktionen deuten.

Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs bestimmt mittels WDXRF (Werte in wt.-%)

Element	Probe #1	Probe #2	Probe #3	Probe #4	Mittelwert
Cr	4,16	3,85	3,82	3,81	3,91
Fe	34,68	33,53	33,33	32,75	33,57
Mn	4,46	4,13	3,92	4,04	4,14
Mo	0,83	0,83	0,87	0,83	0,84
Pb	0,19	0,23	0,20	0,20	0,21
Zn	7,06	7,06	7,03	6,74	6,97

Wie auch im Ausgangsmaterial beläuft sich der Anteil an Silizium auf etwa 1,5%, so dass der silikatische Anteil bei der späteren Separation des Zinks nur eine untergeordnete Rolle spielt.

#### 4.1.1.3 Charakterisierung der mechanochemisch aktivierten Staubfraktion hinsichtlich ihrer Morphologie

Im Vergleich zum beschriebenen Ausgangsmaterial sind die Partikel und Agglomerate nicht mehr sauber voneinander getrennt. Durch die Zerkleinerung mittels Mahlkugeln werden die Teilchen stärker miteinander „verbacken“. Die maximale Korngröße einzelner verbliebener Agglomerate liegt bei ca. 300 µm (Abb. 4.2), während die Korngröße einzelner Teilchen weiterhin zwischen 1 µm und 2 µm (Abb. 4.3) liegt. Dies zeigt, dass im Grobbereich ein nennenswerter Zerkleinerungseffekt vorliegt, im Feinbereich jedoch durch diverse Agglomerationseffekte keine weitere Zerkleinerung der einzelnen Teilchen vonstattengeht. Dadurch kommt es lediglich zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche im Bereich der Agglomerate.

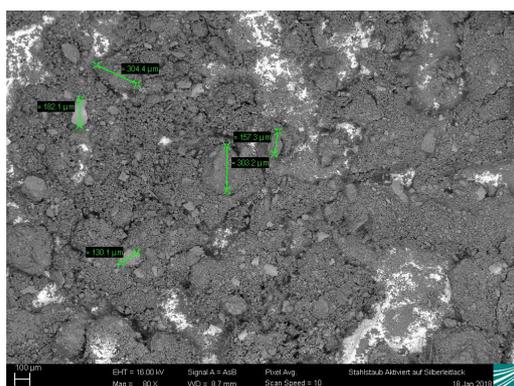


Abb. 4.2: REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Materials (80-fache Vergrößerung)

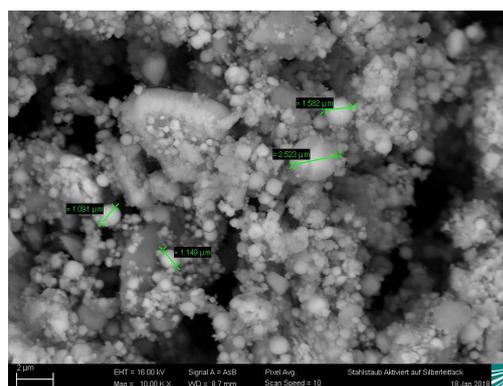


Abb. 4.3: REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Materials (1.000-fache Vergrößerung)

Adäquat zum Ausgangsmaterial zeigen Abb. 4.4 und Abb. 4.5 die Ergebnisse der EDX-Analyse am mechanochemisch aktivierten Material. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial zeigen größere wie kleinere Teilchen Zink-Signale mit geringer Intensität. Durch die Schwächung der Franklinit-Struktur mittels mechanochemischer Aktivierung ergibt sich ein Zustand, der einem zinkhaltigen Magnetit ähnlich ist. Dies deutet darauf hin, dass das Löslichkeitsverhalten der aktivierten Teilchen aus dem Magnetit abzuleiten ist. Im direkten Vergleich (Abb. 4.6) der EDX-Spektren zwischen Ausgangs- und mechanochemisch aktiviertem Material zeigt sich beim Zink der Unterschied in der Intensität der Zink-Signale. Wie bereits beschrieben soll sich durch die mechanochemische Aktivierung das Löslichkeitsverhalten des Zinks aus dem Stahlwerksstaub ändern.

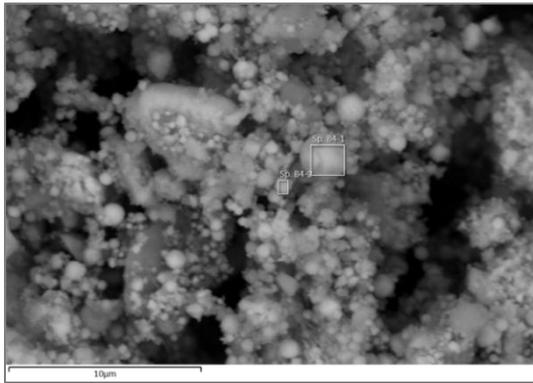


Abb. 4.4: REM-Aufnahme des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs (10.000-fache Vergrößerung) mit Messpunkten zur EDX-Analyse.

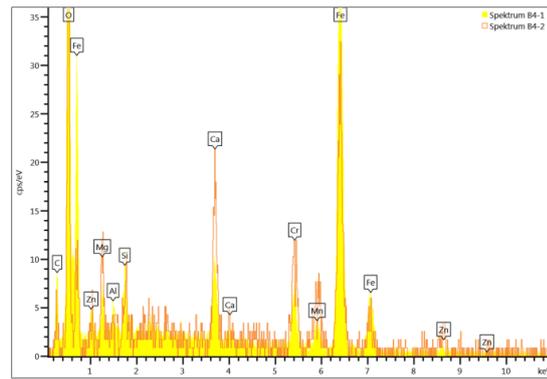


Abb. 4.5: EDX-Spektrum zu den Messpunkten des mechanochemisch aktivierten Stahlwerksstaubs (Abb. 2.8).

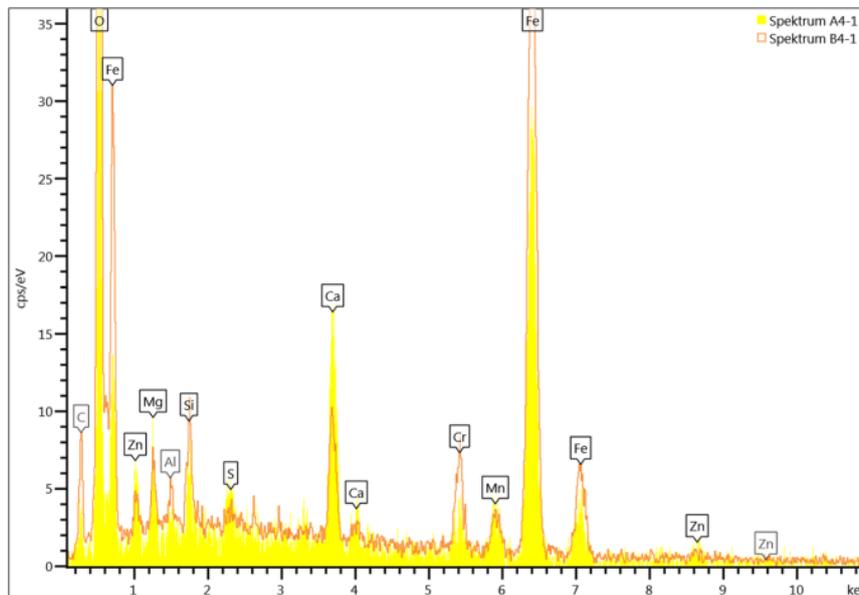


Abb. 4.6: Vergleich der EDX-Spektren des Ausgangs- (Spektrum A4-1) und mechanochemisch aktivierten (Spektrum B4-1) Materials

#### 4.1.2 Weiterentwicklung der Hochenergiemühle „Simoloyer“ – Übertragung der mechanischen Aktivierung in einen vergrößerten Maßstab (Simoloyer® HV10)

##### 4.1.2.1 Konstruktion

Die Konstruktion des HV-Simoloyer® wurde innerhalb des Projektzeitraums abgeschlossen und umfasst in Summe 36 Konstruktionszeichnungen, welche sich wie folgt in die wichtigsten Bauteile aufschlüsseln lassen:

- Prozessbehälter Trommel (Abb. A.2)
- Prozessbehälter Flansch
- Prozessbehälter Boden
- Antrieb, Ständer, elektrische Steuerung
- Vertikaleinheit, Lagerung, Kupplung
- MT 1, Zubehör Verschluss, Kipplager
- Anschlüsse Kühlmantel, Kühlblock

Die Konstruktion des HV-Simoloyer® ist entgegen dem ursprünglichen Konzept (Abb. 3.3) eine mobile Konstruktion, die weniger massiv konzipiert ist (Anlage Abb. A.1). Der mobile Aufbau ermöglicht dem Nutzer den Einsatz an verschiedenen Orten. Die Anlage ist SPS-gesteuert.

Das Kernstück des Simoloyer® HV10 bildet eine Mahltrommel mit 10 Liter Volumen (Anhang Abb. A.2). Diese ist, wie oben beschrieben in mehrere Positionen zwischen horizontal und vertikal zu

schwenken und zu arretieren. Für eine Nutzung in der vertikalen und horizontalen Position sind Öffnungen für die Zu- und Abführung eingearbeitet. Die Steuerung ist hierbei elektrisch und kann manuell oder automatisch betrieben werden.

Gleichzeitig, wie bei allen Anlagen des Simoloyer<sup>®</sup>-CM-Typs ist die Trommel evakuierbar, staub- und gasdicht, was den Anwendungsbereich über inerte Stahlwerksstäube hinaus erweitert, z.B. für organische Mechanochemie oder auch mechanisches Legieren. Sie ist ausgestattet mit Sensortechnik, die ein Monitoring der Prozessabläufe und Temperaturen ermöglicht. Die Werte werden durch das hauseigene Maltoz<sup>®</sup>-Programm verwaltet und aufgezeichnet.

Der Rotor ist in verschiedenen Ausführungen möglich, eine Konfiguration für die hochkinetische Prozesstechnik in horizontaler Anbringung und eine Konfiguration, die außer dem HKP-Rotor für die Simulation einer Rührwerkskugelmühle zu verwenden sind, sind hierbei zunächst möglich.

Durch seine Bestandteile und deren Aufbau besitzt der Simoloyer<sup>®</sup> HV10 erwartungsgemäß eine hohe Standzeit bei gleichzeitig hoher Effektivität

#### 4.2 Extraktion des (behandelten) Stahlwerksstaubs mit Salzsäure (HCl)

Im Rahmen des Projektes sollen die Stahlwerksstäube mit Salzsäure (HCl) so behandelt werden, dass das Zink möglichst vollständig in Lösung geht. Dies soll sowohl auf konventionelle Weise geschehen (*ex situ*), als auch mittels Mechanochemie (*in situ*). Für die *ex situ*-Variante mussten zuerst die Einflüsse der Parameter Molarität der Säure, Leachingzeit, Leachingtemperatur und Flüssig-Feststoff-Verhältnis (L/S-Verhältnis) untersucht werden. Darüber hinaus wurden eine unbehandelte Probe und eine zuvor mechanochemisch aktivierte Probe miteinander verglichen.

Der erste Versuchsaufbau bestand aus einer Rührplatte mit insgesamt 15 Rührstellen, die gleichschnell über Magnetrührer rühren können und gleichmäßig beheizbar sind. Darauf befanden sich 100 mL-Schottflaschen welche je mit 50 mL Säure, sowie teils mit 2,5 g Probe (L/S=20 mL/g) und teils mit 10 g Probe (L/S=5 mL/g) befüllt wurden. Die Molarität der Salzsäure wurde zwischen den Werten 1, 3 und 6 variiert.

Aufgrund der unterschiedlichen Molaritäten der Säure und der Wärmeentwicklung beim Verdünnen von konzentrierter Säure betrug die Starttemperatur der 1M HCl 25,5°C, die der 3M HCl 28°C und die der 6M HCl 38°C. Im ersten Durchlauf (T<sub>1</sub>) wurde die Rührplatte lediglich auf eine Temperatur von 30°C eingestellt, nach 30 min hatte sich die Temperatur aller Proben auf 27,5°C bis 30°C eingependelt. Nach jeweils 30 min, 60 min und 120 min wurde mittels Spritze und Spritzenfilter eine Probe von etwa 2-3 mL gezogen.

Der identische Versuchsaufbau wurde noch zwei weitere Male durchgeführt, Zieltemperaturen waren 60°C und 90°C. Im zweiten Durchlauf (T<sub>2</sub>) wurde die Rührplatte daher auf 60°C eingestellt. Nach 30 Minuten betrug die Temperatur jedoch lediglich 38°C bis 40°C, daraufhin wurde die Rührplatte auf 75°C eingestellt, nach weiteren 30 min betrug die Temperatur 45°C bis 48°C. Die Temperatur der Rührplatte wurde abermals auf 80°C hochgestellt, woraufhin die Ansätze eine Endtemperatur von 52°C bis 54°C erreichten. Im dritten Durchlauf (T<sub>3</sub>) wurde die Rührplatte von Beginn an auf 120°C (Maximaltemperatur) eingestellt. Innerhalb der ersten 30 min konnten so 67°C bis 73°C erreicht werden. Die Endtemperatur betrug nach einigen weiteren Minuten 70°C bis 74°C. Die erhofften 90°C konnten demnach mit beschriebener Ausrüstung aufgrund signifikanten Temperaturverlusts an die Umgebung nicht erreicht werden.

Die folgenden zwei Graphen (Abb. 4.7) zeigen den Einfluss der Säurekonzentration auf die Rückgewinnung des Zinks und des Eisens.

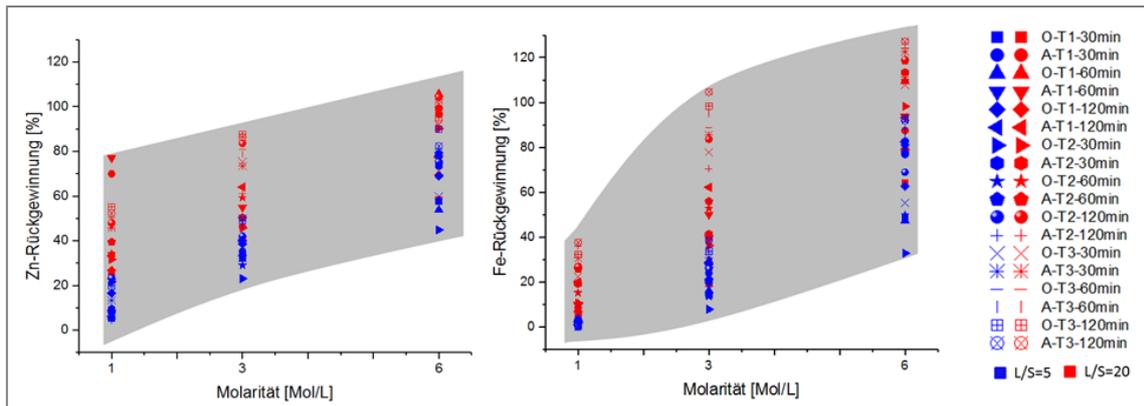


Abb. 4.7: Einfluss der Säuremolarität auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts).

Die Legende setzt sich zusammen aus O bzw. A für originale oder aktivierte Probe, aus T<sub>1</sub>-T<sub>3</sub> für die jeweilig zuvor beschriebenen Temperatureinstellungen und aus 30, 60 oder 120 min für den Zeitpunkt der Probennahme. Bei allen roten Markierungen handelt es sich um Versuche mit dem Flüssig-Feststoff-Verhältnis von 20 mL/g und bei allen Blauen von 5 mL/g. Bei beiden Elementen ist eine deutliche Abhängigkeit des Leachingverhaltens von der Säuremolarität zu erkennen, unabhängig von den übrigen Parametern.

Die nächsten Graphen (Abb. 4.8) zeigen den Einfluss der Leachingdauer für die gleiche Versuchsreihe.

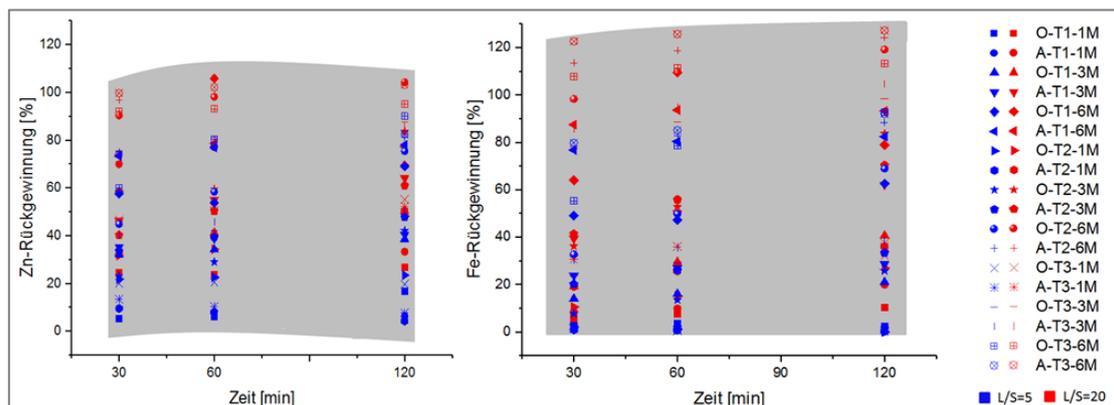


Abb. 4.8: Einfluss der Leachingdauer auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts).

Hier steht das 1M, 3M oder 6M in der Legende für die jeweilige Molarität der Salzsäure. Sowohl für Zink, als auch für Eisen ist keine entscheidende Verbesserung der Rückgewinnungsquoten nach mehr als 30 Minuten zu erkennen. Der eigentliche Lösungsvorgang scheint daher schon innerhalb der ersten halben Stunde zu erfolgen.

Die Graphen in Abb. 4.9 spiegeln den Einfluss der Temperatur auf das Leachingverhalten der Proben wider.

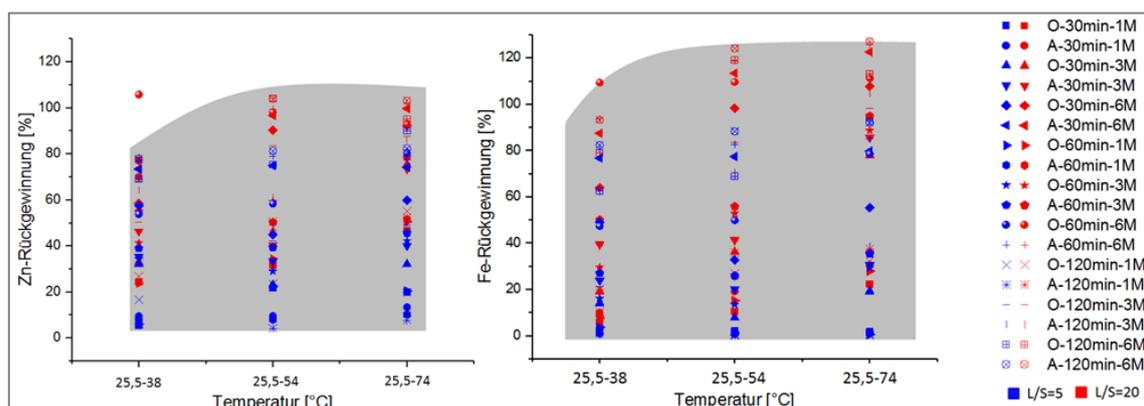


Abb. 4.9: Einfluss der Temperatur auf die Rückgewinnung von Zink (links) und Eisen (rechts).

Die Beschriftung der Abszisse wurde entsprechend der resultierenden Temperaturen  $T_1(25,5-38^\circ\text{C})$ ,  $T_2(25,5-54^\circ\text{C})$  und  $T_3(25,5-74^\circ\text{C})$  gewählt, die sich nach oben beschriebener Vorgehensweise ergaben. Ähnlich wie bei der Leachingdauer, scheint auch die Temperatur keinen großen Einfluss auf die Rückgewinnung zu nehmen, dennoch liefert  $T_1$  mit der geringsten Temperatur erkennbar schlechtere Rückgewinnungsquoten als die beiden anderen Temperatureinstellungen. Bei einem L/S-Verhältnis von 5 mL/g scheint dieser Einfluss jedoch geringer zu sein, als bei L/S=20 mL/g.

Zur besseren Darstellung des Effekts der Aktivierung zeigen die Graphen in Abb. 4.10 eine direkte Gegenüberstellung der unbehandelten Probe und der zuvor aktivierten Probe.

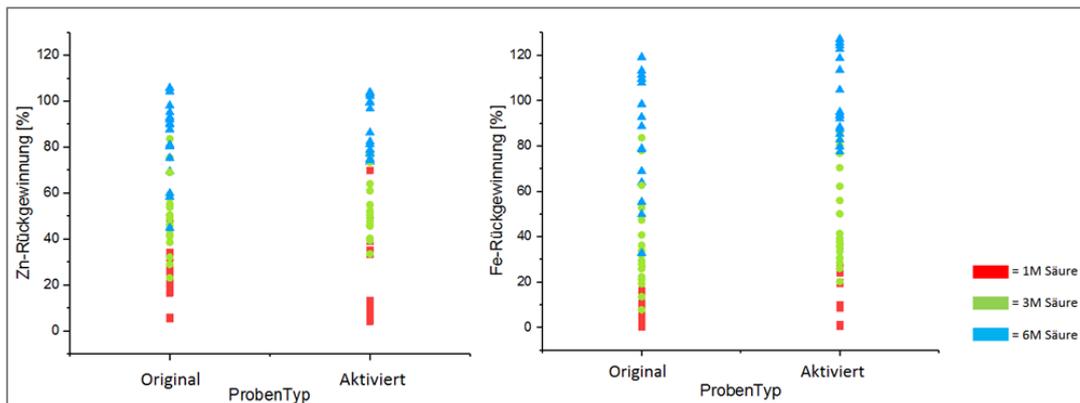


Abb. 4.10: Direktvergleich des Leachingverhaltens der originalen Probe mit der aktivierten Probe, Zn (links), Fe (rechts).

Dazu wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine detaillierte Aufzählung der einzelnen Versuchsparameter in der Legende verzichtet. Lediglich der deutliche Einfluss der Molarität wurde in den Graphen hervorgehoben. Die Gegenüberstellung zeigt im Falle des Zinks keine Verbesserung der Rückgewinnungsquote. Lediglich im Falle des Eisens ist ein leichter Anstieg für die 6M Säure zu beobachten. Der generelle Trend der Zunahme der Rückgewinnungsquote mit steigender Säurekonzentration ist hier schön zu beobachten.

In Abb. 4.11 wurden nochmal die zwei verschiedenen L/S-Verhältnisse gegenübergestellt. Farblich wurde die Aktivierung hervorgehoben, um deren Wirkung auf die Rückgewinnungsquote erneut aus einer anderen Perspektive darzustellen.

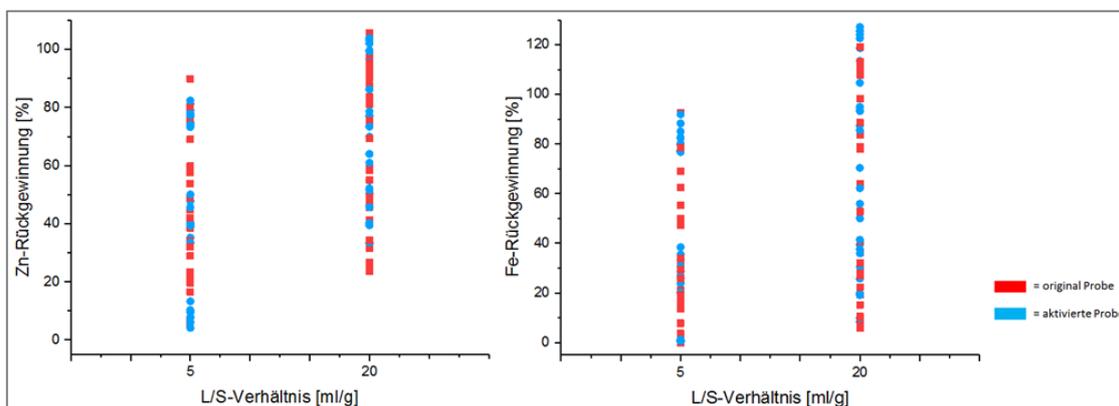


Abb. 4.11: Einfluss des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses auf die Rückgewinnungsquote von Zink (links) und Eisen (rechts).

Auch hier wurde bei der Legende auf die Darstellung der restlichen Parameter verzichtet. Erneut ist kein Trend zu erkennen, der für eine Verbesserung des Leachings durch vorherige Aktivierung der Probe spricht. Der Einfluss des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses ist jedoch deutlich. Zink und Eisen werden bei einem erhöhten Säureüberschuss besser gelöst. Die absoluten Konzentrationen in den resultierenden Lösungen sind jedoch auch entsprechend geringer.

Die ersten Versuche zeigen demnach, dass der Ansatz mit 6M Salzsäure, bei mittlerer Temperatur ( $25,5^\circ\text{C} \rightarrow 40^\circ\text{C}$ ), bereits nach 30 min, in einem L/S-Verhältnis von 20 mL/g gute

Rückgewinnungsquoten erzielen. Tab. 4.3 gibt die Rückgewinnungsquoten einiger weiterer Elemente, bei genannten Bedingungen, wieder.

Tab. 4.3: Konzentrationen und Rückgewinnungsquoten einiger wichtiger Elemente beim Ansatz: 6M, 30min, T<sub>2</sub>, L/S=20

Probentyp Einheit	Konzentration in der Lösung		Rückgewinnung bezogen auf die Einwaage		Rückgewinnungsquote bez. a. d. Gehalt in der Probe	
	Original mg/L	Aktiviert mg/L	Original Gew-%	Aktiviert Gew-%	Original %	Aktiviert %
Cr	485	572	0,97	1,14	22	29
Fe	18890	19037	37,78	38,07	98	113
Mn	2106	2336	4,21	4,67	93	113
Mo	394	304	0,79	0,61	62	72
Pb	100	87	0,20	0,17	87	83
Zn	3875	3369	7,75	6,74	90	97

Dabei fällt auf, dass sowohl in den Graphen als auch in der Tabelle für einige Metalle Rückgewinnungsquoten >100% erreicht werden. Ursache dafür können verschiedene Fehlerquellen sein, welche sich im Verlauf der Versuchsdurchführung auch noch addieren können. Eine kurze Erläuterung dieser mit entsprechender Abschätzung der Größenordnung des Fehlers sei im Folgenden gegeben.

Der größte Fehler entsteht bei der bereits beschriebenen Probennahme nach 30, 60 und 120 min. Da in dem hier vorliegenden Projekt der Feststoff einen hohen Eisenanteil aufweist, lagert sich dieser vorzugsweise an dem magnetischen Rührfisch des Rührers an. Dies sorgt für eine heterogene Verteilung des Feststoffs in der Flüssigkeit. Dadurch kommt es durch jede Probennahme zu einer Erhöhung der Feststoffkonzentration in der zurückbleibenden Lösung. Der daraus hervorgehende Gesamtfehler ist nur sehr schwer exakt quantifizierbar, konnte jedoch auf einen maximalen relativen Fehler von +6% nach einer Probennahme nach 60 min bzw. von +12% nach der Entnahme nach 120 min abgeschätzt werden.

Die flüssigen Proben wurden mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES) vermessen, während der Ausgangsgehalt der Elemente im Feststoff mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF) gemessen wurde. Bei der Verwendung unterschiedlicher Messmethoden kann es immer zu einer Abweichung der Ergebnisse kommen, welche wir nicht beziffern können.

Bei der Messung mit ICP-OES mussten die Proben 1:1000 verdünnt werden, um in den linearen Messbereich des Gerätes zu kommen. Eine solche Verdünnung kann einen Fehler von etwa +/-5% mit sich bringen. Hinzu kommt der Messfehler des Gerätes selbst, der bei entsprechender Konzentration der Elemente, je nach Element und Matrix ebenfalls in der Größenordnung von bis zu +/-3% liegt.

Um den größten Fehler während der Probenahme zu umgehen und den Einfluss der Temperatur nochmal genauer zu untersuchen, wurden einige der Versuche auf einzelnen Magnetrührplatten wiederholt und auf eine Probennahme nach 120 min verzichtet. Der restliche Versuchsaufbau blieb der gleiche wie in den ersten Versuchsreihen. Bei der Konzentration der Säure wurde sich auf die 6M Salzsäure beschränkt, da diese deutlich die besten Ergebnisse lieferte. Die Säure wurde bei diesen Versuchen schon vor Zugabe der Stäube auf 60 bzw. 90°C temperiert. Das Flüssig-Feststoff-Verhältnis wurde erneut auf 5 und auf 20 eingestellt, während die Probennahme nach 30 und nach 60 Minuten erfolgte. Die aktivierte Probe wurde mit der originalen Probe verglichen.

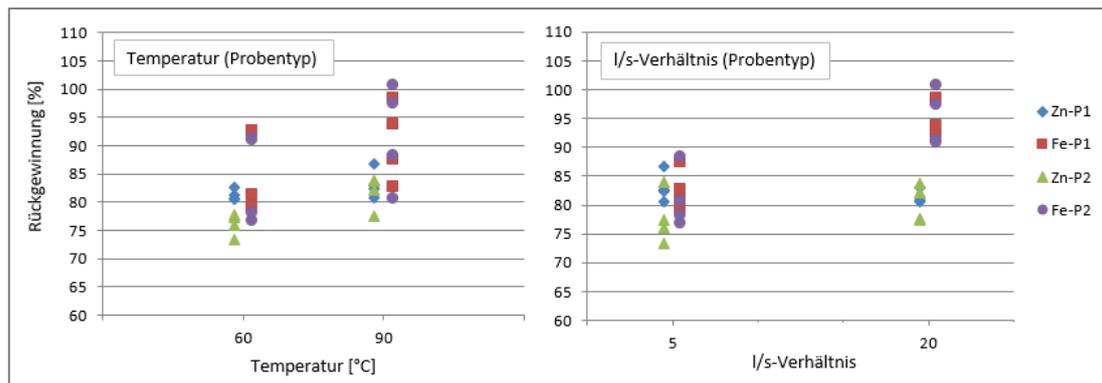


Abb. 4.12: Einfluss der Temperatur (links) und des Flüssig-Feststoff-Verhältnisses (rechts), die Probenotypen sind farblich zu unterscheiden (P<sub>1</sub> = original; P<sub>2</sub> = aktiviert)

Wie schon bei den Versuchen auf der Multiheizplatte zeigt sich nur eine geringe Leachingverbesserung durch den Einsatz von Temperatur. Hinzu kommt, dass die Leachingeffizienz beim Eisen stärker steigt als beim Zink. Bei einer Variation Flüssig-Feststoff-Verhältnisses ist derselbe Effekt noch ausgeprägter. Eine Minderung des Feststoffanteils führt zu einem deutlich gesteigerten Leachingresultat bei Eisen, aber nicht bei Zink. Ein Leaching bei einem L/S-Verhältnis von 5 ist einem höheren Flüssigkeitsanteil zu bevorzugen. Eine Temperaturzufuhr bringt zwar leichte Verbesserungen, erscheint aber nicht ausschlaggebend.

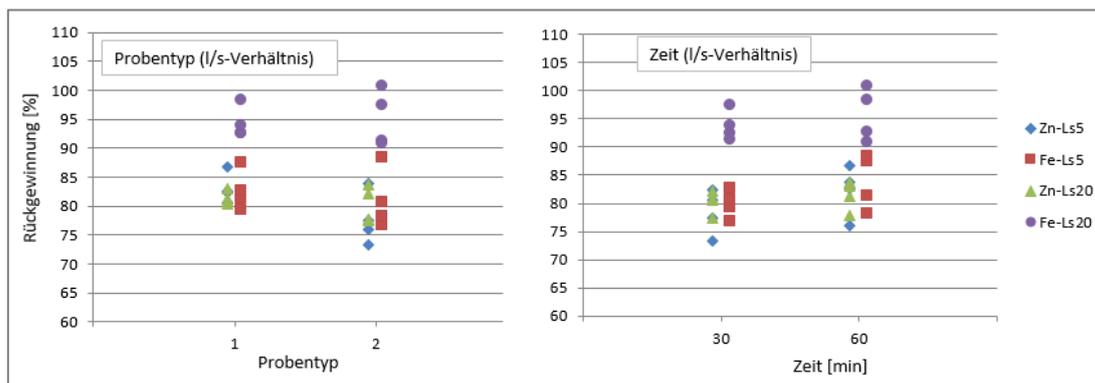


Abb. 4.13: Einfluss der Probenvorbereitung (links; P<sub>1</sub> = original; P<sub>2</sub> = aktiviert) und der Leachingzeit (rechts)

Die Leachingeffizienz besserte sich auch in dieser Versuchsreihe nicht durch eine vorherige Aktivierung der Probe, eher ist ein gegenteiliger Effekt bei Zink zu erkennen. Die Leachingzeit erscheint mit 30 min als ausreichend, aber nach 60 Minuten ist dennoch eine leichte Erhöhung der Konzentrationen zu erkennen.

Tab. 4.4 zeigt wie auch schon Tab. 4.3 eine Auswahl wichtiger Elemente und ihre Konzentrationen in der entstehenden Lösung nach 60-minütigem Leaching mit 6M Salzsäure und einem Flüssig-Feststoff-Verhältnis von 5. Als Temperatur wurde 60°C ausgewählt.

Tab. 4.4: Konzentrationen und Rückgewinnungsquoten einiger wichtiger Elemente beim Ansatz: 6M HCl, 60min, 60°C, L/S=5.

Probenotyp Einheit	Konzentration in der Lösung		Rückgewinnung bez. a. d. Einwaage		Rückgewinnungsquote bez. a.d. Gehalt in der Probe	
	Original mg/L	Aktiviert mg/L	Original Gew-%	Aktiviert Gew-%	Original %	Aktiviert %
<b>Cr</b>	2047	1940	1,02	0,97	22,75	24,81
<b>Fe</b>	62527	52433	31,26	26,22	81,31	78,10
<b>Mn</b>	7263	6619	3,63	3,31	80,34	79,94
<b>Mo</b>	1842	1097	0,92	0,55	72,51	65,30
<b>Pb</b>	331	243	0,17	0,12	72,04	57,95
<b>Zn</b>	14205	10590	7,10	5,30	82,68	75,97

Die in Tab. 4.5 dargestellten ausgewählten Parameter erscheinen am geeignetsten, auch wenn durch eine Temperaturerhöhung durchaus noch höhere Konzentrationen erreicht werden können. Bezüglich des hier im Fokus stehenden Elementes Zink lässt sich daher abschließend zusammenfassen, dass

eine Rückgewinnungsquote von 80%, wie sie im Meilenstein gefordert war, mit den richtigen Parametereinstellungen realisiert werden kann.

Die erwähnten Parametereinstellungen wurden im Anschluss an die 50 mL Ansätze auf einen 500 mL Maßstab übertragen. Sprich 100 g des Staubes (aktiviert und original) wurden in 500 mL 6 molarer Salzsäure bei 60°C für eine Stunde geleached. In diesem Versuch wurden für beide Proben unabhängig von der Vorbehandlung 98-99% des Eisens in Lösung gebracht. Bei dem Zink ist ebenfalls eine Steigerung im Vergleich zu den Kleinstversuchen zu erkennen. So wurde bei der zuvor aktivierten Probe 81% des Zinks in Lösung gebracht, bei der originalen Probe waren es sogar 90% bezogen auf den Zinkgehalt im Ausgangsmaterial. Ein Upscaling auf das zehnfache Volumen konnte somit ohne Probleme bewerkstelligt werden.

### 4.3 Mechanochemische Extraktion (mechanochemisches Leaching) des Stahlwerksstaubs

Alternativ zur konventionellen Extraktion der mechanochemisch aktivierten Fraktion des Stahlwerksstaubs (*ex situ* Verfahren) wurde untersucht, inwiefern die im Rahmen der mechanochemischen Aktivierung entstehenden Defekte auf Gitterebene direkt vor ihrer Ausheilung für die Extraktion genutzt werden können. Dazu wurden beide Verfahren (Aktivierung und Extraktion) miteinander kombiniert und in einem keramischen Mahlbehälter in einer Planetenkugelmühle *in situ* durchgeführt.

Als Werkstoff für Mahlkugeln und -aggregat (Mahlbehälter) wurde mit Zirkonoxid ein keramischer Werkstoff ausgewählt, der neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzsäure (HCl) eine relativ hohe Werkstoffdichte aufweist. Diese ist notwendig, um während des Mahlvorgangs einen möglichst hohen Energieeintrag auf das zu mahlende Gut zu gewährleisten, welcher proportional zum Grad der Zerkleinerung, sowie zur Schädigung der Gitterstruktur in Form der Indizierung von Defekten steht. Mit einem Dichtewert von 5,7 g/cm<sup>3</sup> besitzt Zirkonoxid einen der höchsten Werte im Bereich der technischen Keramiken.

Tab. 4.5: Eingesetzte Versuchsparameter im Rahmen der mechanochemischen Extraktion

Parameter	Versuchseinstellung
Verhältnis der Gewichte zwischen Mahlkugeln und Mahlgut (Ball to powder weight ratio) [ ]	45
Drehzahl der Mühle [rpm]	600
Mahlvolumen [cm <sup>3</sup> ]	250
Volumen des Mahlmediums (Extraktionsmittel) [cm <sup>3</sup> ]	130
Anzahl der Kugeln [ ]	100
Gewicht der Kugeln [g]	297
Kugeldurchmesser [mm]	10
Werkstoff Mahlaggregat und -kugeln	ZrO <sub>2</sub>
Werkstoffdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	5,7

Darüber hinaus ist für eine starke Schädigung der Gitterstruktur eine möglichst große Anzahl von Kollisionen zwischen Kugel und Mahlgut notwendig. Daher wurden für den Mahlvorgang 100 Kugeln mit 10 mm Durchmesser eingesetzt, um zum einen die Anzahl der Kollisionen und zum anderen die Höhe des Gesamtenergieeintrags zu erhöhen. Die eingesetzten 100 Kugeln entsprechen gleichzeitig einem Gewichtsverhältnis zwischen Mahlkugeln und Mahlgut von 45. Eine Optimierung der Mahleigenschaften unter Erhöhung dieses Verhältnisses über einen Wert von 50 hinaus wäre technisch möglich, ginge jedoch zu Lasten der Wirtschaftlichkeit, da für eine „geringe“ Menge Mahlgut (Stahlwerksstaub) eine zu große Menge an Mahlkugeln eingesetzt werden müsste, was sich wiederum bei einer späteren Umsetzung in einem größeren Maßstab als ein enormer Kostenpunkt widerspiegeln würde. Zudem ist ein freies Up-Scaling des Prozess in den technischen bis industriellen Maßstab in einer Planetenkugelmühle nicht möglich, anders als mit dem Simoloyer<sup>®</sup>.

Die Versuche zum mechanochemischen Leaching wurden unter Einsatz unterschiedlich konzentrierter Extraktionsmittel durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurde Salzsäure gewählt, da die zinkreichsten Phasenbestandteile wie Magnetit und Franklinit, sich in Salzsäure am besten lösen. Des Weiteren wurde in unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Flüssigkeit und Feststoff gearbeitet, um einerseits ein verfahrenstechnisches Optimum zu ermitteln und zum anderen die Möglichkeiten zu erörtern,

inwiefern auch mit geringeren Überschüssen an Salzsäure größere Mengen Zink in Lösung gebracht werden können. Unter Berücksichtigung verfahrenstechnischer Gesichtspunkte wurde die Konzentration der Säure zwischen 1M und 6M (halbkonzentriert) variiert. Höhere Konzentrationen würden eine spätere Umsetzung hinsichtlich der Arbeitssicherheit, der in den Aggregaten einzusetzenden Werkstoffe, sowie des erhöhten Verbrauchs an Säure erschweren bzw. deutlich verteuern. Eine Verlängerung der Prozesszeit über 60 Minuten hinaus führt ebenfalls zu einer unverhältnismäßigen Steigerung der Kosten.

Die Ergebnisse in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 zeigen grundsätzlich eine Steigerung der Rückgewinnung von Zink und Eisen aus dem Stahlwerksstaub mit zunehmender Konzentration der eingesetzten Salzsäure unabhängig vom Verhältnis Flüssigkeit (Säure) zu Feststoff (Stahlwerksstaub). Der Anstieg wird verstärkt, je höher die Konzentration der Säure bei großem Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Feststoff (20 mL/g) gewählt wird. Eine Ursache dafür liegt in der Tatsache, dass sich Magnetit und auch Franklinit erst in konzentrierter Salzsäure verbessert lösen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei Einsatz von 1M Salzsäure prozentual mehr Zink als Eisen gelöst wird. Dies bedeutet, dass hier zusätzlich Zink aus einer Verbindung gelöst wird, die nahezu kein Eisen enthält. Nach den röntgenographischen Untersuchungen (Abb. 2.6) betrifft dies den Zinkit (ZnO), der sich allgemein sehr gut in niedrig konzentrierten anorganischen Säuren löst. Dieser Effekt wird auch beim Einsatz von 3M Salzsäure beobachtet und hebt sich bei halbkonzentrierter Säure auf, wo in etwa gleich viel Zink und Eisen in Lösung gebracht werden können. Dies rührt daher, dass sich neben eines Teils des Franklinit und des zinkhaltigen Magnetits auch reiner Magnetit, sowie andere eisenhaltige Verbindungen lösen (z.B. Eisen-Chrom-Verbindungen).

Ein etwas abweichendes Verhalten ist für die Rückgewinnung von Zink und Eisen bei geringem Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Feststoff (5 mL/g) zu erkennen. Während beim Eisen derselbe Effekt wie bei großem Säureüberschuss, wenn auch in abgeschwächter Form, eintritt, schwächt sich der Anstieg bei der Rückgewinnung des Zinks bei Einsatz höher konzentrierter Säuren ab. Dies legt den Schluss nahe, dass ein geringer Überschuss an Salzsäure lediglich das Zink aus dem Zinkit (ZnO) löst, jedoch nicht aus Franklinit und Magnetit. Dies zeigt in Abb. 4.15 auch die Tatsache, dass bei 1M Salzsäure bei einem Verhältnis von 5 mL pro Gramm Stahlwerksstaub fast kein Eisen gelöst wird. Mit zunehmender Konzentration werden kleinere Teile an Franklinit und Magnetit gelöst. Dies entspricht jedoch nur rund einem Drittel der bei großem Überschuss an Säure gelösten Menge.

Der Rest an nicht gelöstem Zink und Eisen verbleibt in Form von Magnetit und Franklinit im Feststoff. Um diesen zu lösen müssten die Konzentration der Säure sowie die Prozesszeit des Extraktionsvorganges erhöht werden.

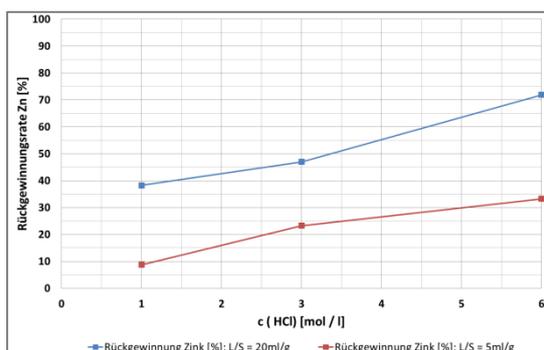


Abb. 4.14: Darstellung der Rückgewinnung von Zink aus der Ausgangsfraktion in Abhängigkeit der Konzentration des eingesetzten Extraktionsmittels (HCl)

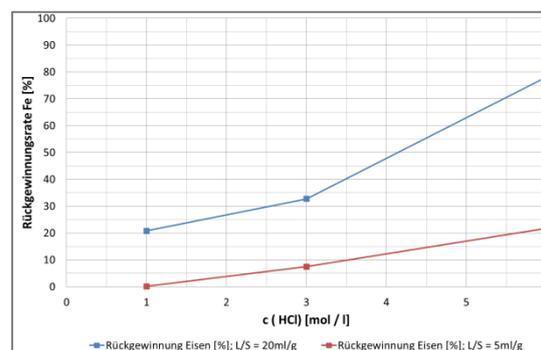


Abb. 4.15: Darstellung der Rückgewinnung von Eisen aus dem Ausgangsmaterial in Abhängigkeit von der Konzentration des eingesetzten Extraktionsmittels (HCl)

## 4.4 Separation störender Schwermetalle und oxidative Fällung des Eisens

### 4.4.1 Aufreinigung des Filtrates durch Separation unerwünschter Metalle (Zugabe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Im Anschluss an ein Leaching des Stahlwerksstaubs muss eine Abtrennung einiger unerwünschter Metalle stattfinden, da diese bei der elektrolytischen Reinigung von Zink stören würden. Das Leaching

dazu erfolgte wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, bei 60°C in 6-molarer Salzsäure für 60 Minuten. Als Flüssig-Feststoffverhältnis wurde 5 gewählt.

Der erste Schritt der Aufreinigung ist die Abtrennung der restlichen Säure. Dies geschieht durch eine Destillation unter Vakuum. Von 100 mL der Lösung nach dem Leaching wurde bei etwa 100mbar und einer Temperatur von 85°C die Flüssigkeit soweit abgedampft, bis eine beinahe schwarze dickflüssige Suspension entstand. Die verbleibende Feuchtigkeit wurde im Trockenschrank bei 100 °C über Nacht entfernt, es verblieb ein grünlicher, kristalliner Rückstand. Dieser wurde durch Zugabe von möglichst wenig Wasser (50 mL) erneut vollständig in Lösung gebracht (Ausgangslösung).



Abb. 4.16: Niederschlag nach Sulfat-Fällung (links); Niederschlag nach oxidativer Fällung (Mitte); Rückstand nach Zementation (rechts)

Die Metallabtrennung erfolgte in zwei Fällungs- und einem Zementationsschritt. Dadurch entstanden Rückstände, die in Abb. 4.16 zu sehen sind.

Bei der ersten der zwei Fällungen handelte es sich um eine Sulfat-Fällung. Dabei wurde zu der wässrigen Lösung der Metallsalze ~30 mL einer 3-molaren Schwefelsäure gegeben. Nach einigen Minuten kam es zu einem dichten gelblichen Niederschlag, welcher im Anschluss abfiltriert werden konnte (Abb. 4.16 links).

Tab. 4.6: Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der Sulfat-Fällung unter Berücksichtigung der Ausgangslösung und der Verdünnung durch Zugabe von Schwefelsäure

	Ausgangslösung	Ausgangslösung	nach $\text{SO}_4^{2-}$ -Fällung (P <sub>1</sub> )		nach $\text{SO}_4^{2-}$ -Fällung (P <sub>2</sub> )	
	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	mg/L	%	mg/L	%
Al	1184	1236	746	82	756	76
Ca	20680	28198	406	3	531	2
Cr	2861	2883	1985	90	1967	84
Cu	300	274	199	86	181	81
Fe	85583	75875	59657	91	53067	86
Mg	11410	12945	8348	95	9409	90
Mn	10657	10141	7969	97	7580	92
Mo	2752	1530	1872	89	930	75
Pb	499	380	343	89	259	84
Zn	20520	16070	14670	93	11595	89

Wie die Werte in Tab. 4.6 erkennen lassen wurde in diesem Schritt hauptsächlich Calcium abgetrennt. Geringe Verluste sind allerdings auch bei den anderen Elementen zu erkennen. Die Lösungen der unbehandelten Proben (P<sub>1</sub>) und der aktivierten Probe (P<sub>2</sub>) verhalten sich in diesem Schritt, im Rahmen üblicher Schwankungen, gleich.

#### 4.4.2 Oxidative Fällung des Eisens (Zugabe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>)

Die zweite Fällung wird durch eine Oxidation initialisiert. Dazu wurden 10 mL Wasserstoffperoxid (30 %) zugegeben. Durch eine langsame Zugabe von insgesamt etwa 30 mL Ammoniak (25 %) wurde der pH-Wert von 2-3 auf 5 hochgestellt. Währenddessen kam es zu einem rostbraunen Niederschlag. Auch dieser Niederschlag wurde im Anschluss abfiltriert (Abb. 4.16, Mitte).

Tab. 4.7: Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der oxidativen Fällung unter Berücksichtigung der Ausgangslösung und der Verdünnung durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>

	Ausgangslösung	Ausgangslösung	nach oxidativer Fällung		nach oxidativer Fällung	
	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )
	mg/L	mg/L	mg/L	%	mg/L	%
<b>Al</b>	1184	1236	285	31	67	7
<b>Ca</b>	20680	28198	235	1	308	1
<b>Cr</b>	2861	2883	<1	-	<1	-
<b>Cu</b>	300	274	116	50	120	55
<b>Fe</b>	85583	75875	1818	3	3927	7
<b>Mg</b>	11410	12945	5532	63	6290	61
<b>Mn</b>	10657	10141	5463	67	5365	67
<b>Mo</b>	2752	1530	7	<1	4	<1
<b>Pb</b>	499	380	142	37	80	26
<b>Zn</b>	20520	16070	8776	56	7139	56

In Tab. 4.7 ist deutlich zu erkennen, dass die Fällung von Eisenoxid, welches den Hauptanteil im Niederschlag hat und ihm auch seine charakteristische Färbung verleiht, einige der anderen Metalle mit sich reist. So kommt es in diesem Schritt zu einer deutlichen Reduktion aller Metalle in der Lösung. Auch das Zink fällt teilweise mit aus.

#### 4.5 Zementation mit Zinkpulver

Im letzten Schritt der Aufreinigung, der Zementation, wird durch die Zugabe von einer geringen Menge an Zink-Pulver (0,3 g) elementares Blei aus der Lösung gefällt (Abb. 4.16 rechts).

Tab. 4.8: Konzentrationen und prozentualer Verbleib der Elemente in Lösung nach der Zementation unter Berücksichtigung der Ausgangslösung

	Ausgangslösung	Ausgangslösung	nach Zementation (P <sub>1</sub> )		nach Zementation (P <sub>2</sub> )	
	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )	(P <sub>1</sub> )	(P <sub>2</sub> )
	mg/L	mg/L	mg/L	%	mg/L	%
<b>Al</b>	1184	1236	275	29	67	7
<b>Ca</b>	20680	28198	238	1	314	1
<b>Cr</b>	2861	2883	<1	-	<1	-
<b>Cu</b>	300	274	<1	-	<1	-
<b>Fe</b>	85583	75875	1837	3	4018	6
<b>Mg</b>	11410	12945	5530	60	6406	60
<b>Mn</b>	10657	10141	5409	62	5406	65
<b>Mo</b>	2752	1530	3	<1	2	<1
<b>Pb</b>	499	380	<1	-	<1	-
<b>Zn</b>	20520	16070	9358	56	8451	63

Anhand der Werte in Tab. 4.8 erkennt man, dass in diesem Schritt neben Blei vor allem Kupfer aus der Lösung entfernt wird. Am Zinkgehalt ist keine wesentliche Änderung festzustellen.

Die abschließende Lösung beinhaltet neben Zink noch nennenswerte Mengen an Magnesium und Mangan, sowie etwas Eisen. Bei allen Fällungsschritten konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Lösung aus der unbehandelten oder der aktivierten Probe erkannt werden. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und konnten bestätigt werden. Die einzelnen Schritte bedürfen jedoch weiterer Optimierungen um die Verluste an Zink so gering wie möglich zu halten. Dennoch lässt sich erkennen, dass die Abtrennung der Elemente möglich ist.

#### 4.6 Elektrolytische Abscheidung zur Rückgewinnung von reinem Zink (Elektrolyse der zinkhaltigen Lösung)

Die in AP 3 erzeugten und aufgereinigten zinkreichen Lösungen konnten auf Grund ihres pH-Wertes zwischen 4 und 5 ohne weitere Zugabe eines Elektrolyten zur Elektrolyse verwendet werden. Mit dem Ziel der Zinkabscheidung wurden zwei Versuche mit konstanter Prozesszeit von 60 min und unterschiedlicher Zellspannung von 3,5 V (Versuch 1) und 2,5 V (Versuch 2) durchgeführt. Da Zink ein unedles Element sind recht hohe Spannungen nötig um dieses gemäß Gl. 4.1 elektrochemisch abzuscheiden:



Gl. 4.1

Pro Versuch wurden jeweils ca. 75 mL der hergestellten Ausgangslösung verwendet und in einem Zwei-Elektroden-Aufbau prozessiert (Abb. 4.17). Für die Elektrolyse wurden handelsübliche Graphitelektroden mit einer definierten Abscheidungsfläche von ca.  $2\text{cm}^2$  verwendet.

Während der Elektrolyse wurde an der Anode eine Sauerstoffentwicklung beobachtet, die durch die Zersetzung des im Elektrolyten enthaltenen Wassers zu erklären ist. An der Kathode konnte ein schwarzgrauer, schwammiger, metallischer Feststoff abgeschieden werden (Abb. 4.18), weiterhin konnte an dieser Elektrode die Bildung von Wasserstoff beobachtet werden.

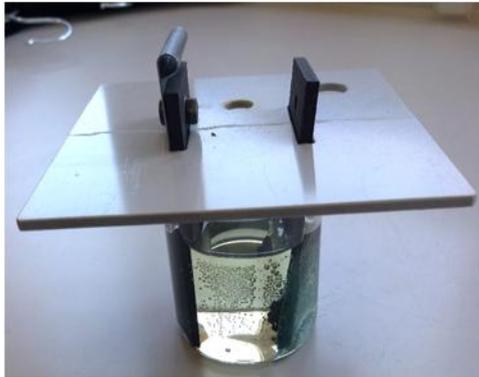


Abb. 4.17: Zwei-Elektroden-Aufbau für die Zn-Elektrolyse



Abb. 4.18: Kathode mit abgeschiedenem Feststoff

Um die chemischen Vorgänge während der Elektrolyse besser nachvollziehen zu können, wurden sowohl die Lösungen vor und nach der Elektrolyse sowie die abgeschiedenen Feststoffe mittels ICP-OES auf ihren Elementgehalt analysiert. (Tab. 4.9 und Tab. 4.10)

Die Ausgangslösungen für die Versuche weisen hohe Konzentrationen des Elements Zinks von 9336 mg/L (Lösung 1) bzw. 7732 mg/L (Lösung 2) auf. Neben diesem Element lassen sich noch die Elemente Eisen, Magnesium und Mangan in nicht unerheblichen Mengen in den Lösungen nachweisen. Die bei der Elektrolyse störenden Elemente Blei, Cadmium und Chrom wurden durch die vorgeschalteten Aufbereitungsschritte bereits erfolgreich aus den Lösungen abgetrennt und sind höchsten noch in Spuren nachzuweisen.

Die geringfügigen Schwankungen der Elementkonzentrationen in den beiden Ausgangslösungen sind vermutlich auf prozessbedingte Schwankungen im Lösse- und Aufreinigungsprozess (AP 3) zurückzuführen.

Beim Vergleich der Elementkonzentrationen in den Lösungen vor und nach der Elektrolyse wird deutlich, dass der Zink Gehalt in beiden Versuchen durch die elektrochemische Abscheidung deutlich reduziert werden konnte. Die recht hohen Gehalte der Elemente Magnesium und Mangan sind bei beiden Versuchen weitestgehend konstant geblieben und wurden durch die Elektrolyse nicht beeinflusst.

Tab. 4.9: Element-Gehalt der Lösungen vor und nach der Elektrolyse, ermittelt mittels ICP-OES

Einheit	Element-Konzentration in Lösung 1		Element-Konzentration in Lösung 2	
	vor Elektrolyse mg/L	nach Elektrolyse mg/L	vor Elektrolyse mg/L	nach Elektrolyse mg/L
Al	251,8	236,5	12,9	13
Ca	429,6	418,4	219,4	245,7
Cd	<0,2	<0,2	0,55	0,46
Cr	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Fe	1218	949,8	327	351,3
K	511	499,4	571,1	548,7
Mg	5096	5152	5120	5056
Mn	4708	4510	4864	4704
Na	300,6	298	352,4	333,4
Ni	7,4	2,0	23,1	20,2
Pb	1,40	0,41	11,2	9,4
Zn	<b>9336</b>	<b>5460</b>	<b>7732</b>	<b>6530</b>

Bei den Elektrolyse-Versuchen wurden zwei Feststoffe abgeschieden, die sich in ihrem Zinkgehalt deutlich voneinander unterschieden. Mit der angelegten Zellspannung von 3,5 V bei Versuch 1 wurde mit rund 93,9 % ein deutlich höhere Zink-Gehalte erzielt, als rund 44,2 % mit der Spannung von Versuch 2 mit 2,5 V. Bei Versuch 1 ist zudem der Eisengehalt mit rund 5,4 % auffällig, der vermutlich mit dem erhöhten Elementgehalt dieses Elements in der Ausgangslösung in Zusammenhang steht. Andere mit abgeschiedene Metalle spielen prozentual faktisch keine Rolle.

Tab. 4.10: Element-Gehalt des abgeschiedenen Feststoffs nach der Elektrolyse, ermittelt mittels ICP-OES

Abgeschiedener Feststoff aus Versuch 1		Abgeschiedener Feststoff aus Versuch 2	
Einheit	mg/L	Einheit	mg/L
Al	0,37		0,02
Ca	0,05		0,05
Cd	<0,01		<0,01
Cr	<0,01		<0,01
Fe	5,42		0,98
K	<0,5		<0,5
Mg	<0,5		1,05
Mn	0,15		1,36
Na	<0,5		<0,5
Ni	<0,5		<0,5
Pb	0,03		0,09
Zn	<b>93,89</b>		<b>44,18</b>

In Summe korrelieren die ICP-Ergebnisse der abgeschiedenen Feststoffe deutlich mit den Ergebnissen der Flüssigkeitsanalysen. Die Reinheit des in Versuch 1 abgeschiedenen Zinks ist zufriedenstellend, kann aber durch eine verbesserte Aufreinigung bezogen auf den Eisengehalt noch gesteigert werden.

Die hohen Zinkgehalte der Lösungen nach der Elektrolyse weisen allerdings noch darauf hin, dass bezgl. der Abscheidungsmenge noch deutliches Verbesserungspotenzial besteht. Dies wäre beispielsweise durch die Verlängerung der Prozesszeit recht einfach zu realisieren.

## 4.7 Bewertung Gesamtprozess und Übertrag in die Industrie

### 4.7.1 Trennungsgang

Aus der in ihrer Zusammensetzung in Tab. A.1 (Anhang) beschriebenen Ausgangslösung nach der Extraktion des (mechanochemisch) behandelten Stahlwerksstaubs ist es mittels des im Rahmen des Projektes durchgeführten Trennungsgangs prinzipiell eine von Schwermetallen und Eisen weitestgehend befreite zinkhaltige Lösung herzustellen. Tab. A.2 bis Tab. A.9 im Anhang stellen dabei für jedes für den Prozess bedeutende Elemente die nach den einzelnen Prozessschritten vorhandene Menge in der jeweils erzeugten Lösung dar. Darüber ist die jeweilige Rückgewinnungsquote des Elements in Lösung nach jedem Prozessschritt in Bezug auf die Ausgangslösung (Tab. A.1) und unter Berücksichtigung der in den einzelnen Schritten vorgenommenen Verdünnung der Lösung dargestellt. Hieraus sind für einzelnen Elemente nachfolgende Erkenntnisse zu ziehen.

- Durch die „Sulfat-Fällung“ kann Calcium fast vollständig als Gips aus der Lösung heraus gefällt werden. Alle weiteren Metalle verbleiben größtenteils in Lösung
- Die oxidative Fällung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> ermöglicht es über 90% des Eisens, rund zwei Drittel des Bleis, sowie Chrom und Molybdän nahezu vollständig aus der Lösung auszufällen.
- Im Gegenzug gehen bei der oxidativen Fällung rund 40% des Zinks durch Übergang in den Feststoff verloren.
- Der anschließende Zementationsschritt separiert wie erwartet die nach der oxidativen Fällung verbliebenen Schwermetalle wie Blei und Kupfer
- Mangan kann lediglich zu einem Drittel mittels oxidativer Fällung aus der Lösung entfernt werden. Die anschließende Zementation mittels Zinkpulver hat auf den Mangangehalt keinen Einfluss.

Der Verlust des Zinks ist auf die Zugabe des NH<sub>3</sub> und die damit verbundene Anhebung des pH-Wertes auf ca. 5 zurückzuführen. Das sich bei der oxidativen Fällung bildende Zinkhydroxid (Zn(OH)<sub>2</sub>) besitzt eine sehr gute Löslichkeit im stark sauren und basischen Bereich. Die Löslichkeit sinkt, wenn

sich der pH-Wert dem neutralen Bereich annähert, so dass einiges an Zink im Feststoff dem Prozess verloren geht. Da jedoch das Eisen in diesem Medium wie gewünscht gefällt werden kann, ist für die Zukunft eine Anpassung des Trennungsgangs notwendig, um den Wirkungsgrad des Prozesses in Bezug auf die Rückgewinnung des Zinks zu erhöhen.

#### 4.7.2 Mechanochemische Aktivierung

Aus den Untersuchungen ging hervor, dass beim vorliegenden Stahlwerksstaub die mechanochemische Aktivierung für die nachfolgende Extraktion und die anschließende Trennung nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Daher soll im Rahmen der Gesamtbewertung das Ausgangsmaterial noch einmal näher betrachtet werden.

Wie bereits im Kapitel 2.2 beschrieben stellen Magnetit und Franklinit wesentliche Phasenbestandteile (Abb. 2.6) des vorliegenden Stahlwerksstaubs dar. Da Magnetit und Franklinit ein sehr ähnliches Röntgendiffraktogramm besitzen, lohnt zusätzlich eine weitere mineralogische Betrachtung des Materials.

**Franklinit:**  $(\text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$  [7]

Unter Franklinit werden eine Vielzahl von Spinellverbindungen zusammengefasst, bei denen jeweils eine unterschiedliche Anzahl an Zink-, Eisen- und Manganatomen auf den Gitterplätzen liegt. Gemäß [7] besteht der Franklinit zum größten Teil aus Eisenoxiden, gefolgt von Mangan- und rund 16% Zinkoxiden. Daraus ergeben zwischen den einzelnen Elementen Eisen- (Fe), Zink- (Zn) und Manganatomen (Mn) nachfolgende Mengenverhältnisse:

**Fe/Zn = 3,09; Fe/Mn = 1,98** (Verhältnisse im idealen Franklinit)

Demgegenüber stellt nach [7] der Magnetit eine dem Franklinit ähnliche Struktur dar. Im Gegensatz zum Franklinit sind in jedoch auf den Gitterplätzen neben dem Sauerstoff einzig Eisenatome enthalten.

**Magnetit:**  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$

Besteht aus: 30,8% FeO; 68,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Verhältnisse im idealen Magnetit) [7]

Unter Berücksichtigung der elementaren Zusammensetzung des verwendeten Stahlwerkstaubs (Tab. 2.2) ergeben sich zwischen Eisen-, Zink- und Manganatomen nachfolgende Mengenverhältnisse:

**Fe/Zn = 38,45/8,59 = 4,48; Fe/Mn = 38,45/4,52 = 8,51**

(Reale Verhältnisse gemäß Analyse der Zusammensetzung (WDXRF))

Der Vergleich zwischen den Verhältnissen im idealen Franklinit und dem realen Stahlwerksstaub zeigt, dass ein deutlicher Überschuss an Eisenatomen gegenüber Zink und Mangan vorliegt. Der reale Zustand entspricht somit bevorzugt einer  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  – Struktur mit partieller Substitution einzelner Eisenatome durch Zink oder Mangan. Diese Struktur kommt der idealen Magnetitstruktur näher als der idealen Franklinitstruktur. Da Magnetit in HCl gut löslich ist werden auch Zink und Mangan aus dessen Struktur bereits ohne vorherige mechanochemische Behandlung gelöst. Je nach Überschuss an Säure waren dies gemäß Tab. 4.3 bis zu 90%. Die zusätzlich gelöste Menge an Zink und Mangan durch die vorherige mechanochemische Behandlung fällt im Verhältnis dazu sehr gering aus.

Somit spielt die mechanochemische Aktivierung des Stahlwerksstaubs im vorliegenden Fall nur eine untergeordnete Rolle.

#### 4.7.3 Elektrolytische Abscheidung

Die Ergebnisse der elektrolytischen Abscheidung aus Tab. 4.9 und Tab. 4.10 zeigen, dass in Abhängigkeit der Zeit Zink aus der aufgereinigten Lösung potentiell abgeschieden werden kann. Dabei nimmt die Menge des abgeschiedenen Zinks mit zunehmender Zeit signifikant zu. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass mit zunehmender Spannung das in der Lösung verbliebene Eisen teilweise mit abgeschieden wird, was die Qualität des erhaltenen Zink wiederum schmälert.

Es ist daher ein besonderer Fokus auf die Abtrennung des Eisens mittels oxidativer Fällung zu legen. Durch weitere Optimierung der Versuchsparameter bezüglich der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{NH}_3$  sollte der in Lösung verbleibende Rest von ca. 3-5% der Ausgangsmenge weiter minimiert werden.

#### 4.7.4 Betrachtung der Meilensteine

Die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Meilensteine konnten wie folgt erreicht werden:

##### a) Meilenstein 1

In Abhängigkeit des „Flüssig-Feststoff Verhältnisses“ konnten in Abhängigkeit des Verhältnisses „Flüssigkeit-Feststoff“ zwischen 75 und 97% des im Ausgangsmaterials befindlichen Zinks im Filtrat zurückgewonnen werden. Damit wurden die Anforderungen der Rückgewinnung von mindestens 80% des im Staub befindlichen Zinks erfüllt werden.

##### b) Meilenstein 2

Gemäß den Ergebnissen von Tab. A.1 bis Tab. A.9 konnten bei Betrachtung der für den Prozess bedeutsamen FE-/NE-Metalle Eisen, Mangan, Chrom, Blei, Molybdän, Kupfer und Calcium insgesamt rund 88% der im Ausgangsmaterial befindlichen FE-/NE-Metalle aus dem Filtrat separiert werden. Dadurch wurde der Meilenstein 2 mit einer Separationsquote von mindestens 80% der störenden Metalle erreicht.

##### c) Meilenstein 3

Gemäß Meilenstein 3 wurde die Möglichkeit der elektrolytischen Abscheidung des Zinks aus der aufgereinigten Lösung aufgezeigt. Durch die Verlängerung der Abscheidezeit bei einer Spannung von 3,5V sind zunehmend höhere Abscheideraten zu erzielen.

Das Zink wurde an der Elektrode in einer Reinheit von rund 94% Zink zurückgewonnen. Die Verunreinigung entstand bevorzugt aus dem nach dem Aufreinigungsprozess im Filtrat verbliebenen Eisen, das parallel zum Zink mit abgeschieden wurde. Die angestrebte Qualität des Zinks in Form eines „Hüttenzinks“ wurde damit nicht erreicht, da letzteres mit einer Reinheit von 98% Zink (DIN EN 1179) maximal 2% Verunreinigungen zulässt.

Der Meilenstein 3 wurde somit teilweise erreicht, da Zink prinzipiell selektiv aus der aufgereinigten Lösung abzuscheiden ist, jedoch die Reinheit mit rund 94% Zink nicht ganz erreicht werden konnte.

#### 4.7.5 Potentieller Übertrag des Verfahrens in die Industrie

Abb. 4.19 stellt graphisch die aktuellen Standorte der Stahlerzeugung in Deutschland dar. Die bestehenden Standorte arbeiten nach zwei grundsätzlich unterschiedlichen Ansätzen, dem „integrierten Hüttenwerk“ mit einem Hochofen zur Herstellung von Roheisen und anschließender Stahlerzeugung mittels Konverter, sowie dem Elektrostahlverfahren mittels Elektrolichtbogenofen.

Beide Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Einsatzes von Stahlschrott, über den letztendlich das Zink in den Stahlherstellungsprozess mit eingebracht wird. Während nach [8] im „integrierten Hüttenwerk“ nach der Roheisenherstellung nur rund 0,18 t Stahlschrott zur Herstellung von einer Tonne Stahl genutzt werden (Rest: Roheisen), besteht der Stahl aus dem Elektrolichtbogenofen fast vollständig aus Schrott (1,05 t Schrott pro Tonne Stahl). Hinzu kommt, dass bei der Herstellung von Edelstahl darauf geachtet wird, möglichst wenig verzinkte Stahlschrotte einzusetzen, um die potentiellen Verunreinigungen für diese hochwertigen Qualitätsstähle von vornerein zu minimieren.

Nach [8] wurden 2014 29,2 Mio. Tonnen Stahl über das Konverterverfahren in Deutschland produziert. Dies entspricht 68,4% der gesamten erzeugten Stahlmenge in Deutschland. Die restlichen 13,5 Mio. Tonnen kamen aus den Elektrostahlwerken, wobei mindestens ein Fünftel der Menge (2,8 Mio. Tonnen) auf die Herstellung von Edelstählen entfällt. Damit werden rund drei Viertel (75%) der Stähle in Deutschland mit minimiertem Einsatz von verzinkten Stahlschrotten hergestellt.

Aus den im Projekt durchgeführten Untersuchungen geht hervor, dass die mechanochemische Aktivierung von Stahlwerksstaub einen hohen Anteil an Franklinit erfordert, um deren Aufwand zu rechtfertigen. Andernfalls kann die Extraktion mit nachfolgendem Trennungsgang und elektrolytischer Abscheidung auch ohne zusätzliche Vorbehandlung erfolgen.

Entsprechende Mengen an Franklinit sind jedoch nur dann gegeben, wenn die entsprechenden Stäube große Mengen an Zink und Eisen enthalten und deren Mengenverhältnis zueinander sich im Bereich des mineralologisch idealen Franklinites bewegt (siehe Kapitel 4.7.2).

Daher ist die mechanochemische Behandlung von Stahlwerksstäuben vor allem für die Prozesse interessant, bei denen handelsübliche Stähle (z.B Baustahl) über das Elektrostahlverfahren produziert werden.

Der Erfolg des Übertrags der hydrometallurgischen Rückgewinnung des Zink aus Stahlwerksstäuben im Allgemeinen wird sich in Zukunft daran bemessen, inwiefern sich neue Betriebe bilden, die bereit sind chemische Prozesse zu installieren und anschließend standortübergreifend deutschen Stahlwerksstaub zu prozessieren. Für die abschließende Elektrolyse besitzen Unternehmen wie Glencore (Zinkhütte Nordenham) das entsprechende Know-How um das Zink in die entsprechenden Qualitäten aufzuarbeiten. Würde durch weitere Anpassungen im durchgeführten Trennungsgang die Qualität des Hüttenzinks erreicht, könnte sich der Aufwand für den Zink-Recycler durchaus rechnen.

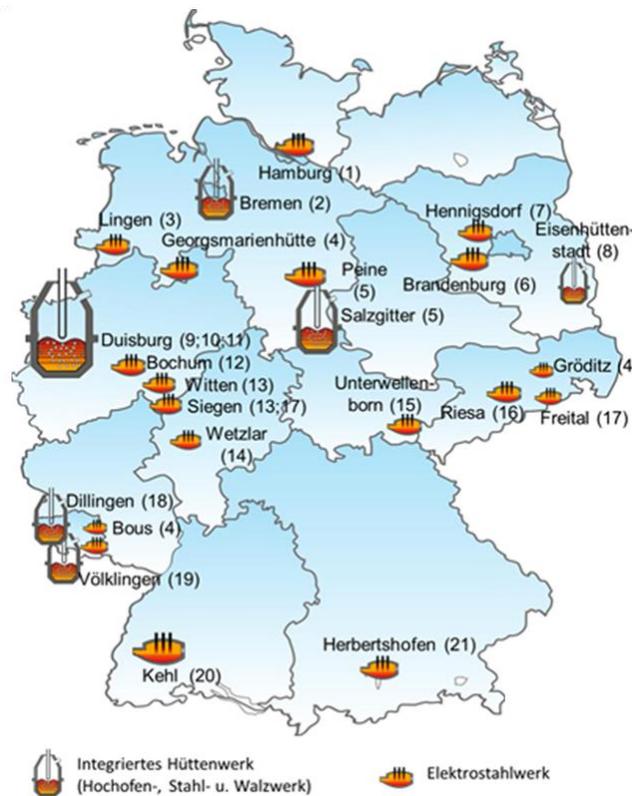


Abb. 4.19: Standorte der Stahlerzeugung in Deutschland nach [8]

Darüber hinaus ist von entscheidender Bedeutung, inwiefern sich thermochemische Verfahren zur Separation von Zink aus Reststoffen der Stahlerstellung zukünftig durchsetzen können. Gespräche mit Vertretern mehrerer Stahlwerke haben ergeben, dass die Genehmigung von neuen thermischen Anlagen derzeit eine wesentliche Hürde bei der Umsetzung eines solchen Ansatzes in Deutschland darstellt. Es würden für die Anwendung der Thermochemie lediglich Firmen und Institutionen verbleiben, die bereits die entsprechenden Anlagen in Betrieb haben und diese auf einen solchen Prozess umstellen können.

Sollte sich an der bestehenden Genehmigungssituation mittelfristig nichts ändern, bleibt der hydrometallurgische Ansatz die einzige Variante neben der derzeit angewandten Deponierung der Stahlwerksstäube. Die im vorliegenden Projekt durchgeführten Untersuchungen können eine Grundlage für weitere Entwicklungen in diesem Bereich liefern.

## 5 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge

### 5.1 Darstellung des Projektes im öffentlichen Raum

Informationen zum bearbeiteten Projekt wurden medial auf der Homepage der beteiligten Projektpartner, sowie bei Zusammenkünften mit Partnern aus Industrie und Forschung verbreitet.

### 5.2 Veröffentlichungen / Vorträge

Es wurden Ergebnisse in Form von Fach- oder Übersichtsvorträgen publiziert.

#### 5.2.1 Ausgewählte Tagungsbeiträge (Fachbeitrag)

- G. Homm, T. Brämer, C. Gellermann, R. Stauber, Recycling of valuable metals from steel mill dusts by mechano-chemical treatment, 10<sup>th</sup> International | 10<sup>th</sup> German-Japanese Symposium on Nanostructures OZ-18, 4.-6. März 2018, Wenden, Deutschland
- B. Funk, Mechanochemistry – sustainable chemical reactions, 8. NRW Nano-Konferenz, 21.-22. November 2018, Dortmund, Deutschland

## 6 Fazit / Ausblick

Im Rahmen des durchgeführten Prozesses konnte Zink aus dem eingesetzten Stahlwerksstaub zurückgewonnen werden. Dabei konnten durch eine Extraktion mittels Salzsäure bei einem Verhältnis L/S = 20 mehr als 90% des Zinks in Lösung gebracht werden. Durch den anschließend mehrstufig ausgeführten Trennungsgang wurde die zinkhaltige Lösung von mehr als 80% der FE- und NE-Metalle befreit. Mit der abschließenden Elektrolyse bei einer Zellspannung von 3,5V konnte die Möglichkeit der elektrolytischen Abscheidung des Zinks prinzipiell gezeigt werden. Aufgrund von aus dem Trennungsgang verbliebenen Resteisen steckt im Abscheidungsprozess hinsichtlich der Reinheit des abgeschiedenen Zinks noch Optimierungspotential.

Da es sich beim eingesetzten Stahlwerksstaub um einen Reststoff aus der Herstellung von Edelstahl handelte, in dem verhältnismäßig große Mengen an Eisen gegenüber Zink und Mangan vorliegen, dominierte hinsichtlich der einzelnen Phasenbestandteile der Magnetit gegenüber dem Franklinit. Hierdurch ergab sich eine sehr gute Löslichkeit des Zinks aus der magnetitischen Struktur bereits ohne mechanochemische Vorbehandlung.

Das Verfahren eignet sich daher vornehmlich für Reststoffe aus der Herstellung von Baustählen im Elektrostahlverfahren, da hier der Anteil an Franklinit sehr groß ist.

Innerhalb des Trennungsgangs sind weitere verfahrenstechnische Optimierungen notwendig, um den Verlust an Zink während der oxidativen Fällung zu optimieren.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] T.Varga, Bokanyi, L., & Török, T. (2016). On the Aqueous Recovery of Zinc from Dust and Slags of the Iron and Steel Production Technologies. *Int J Metall Mater Eng*, 2, S. 121.
- [2] statista.de. (2019). <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/159431/umfrage/stahlnutzung-weltweit-nach-region-2010-und-2011/>. Abgerufen am 23. 07 2019
- [3] J.Reich. (2001). Optimierung des Elutionsverhaltens von Aschen aus der Sonderabfallverbrennung. *Dissertation Univ. Duisburg-Essen*.
- [4] Antrekowitsch, J., Griessacher, T., Offenthaler, D., & Schnideritsch, H. (2008). Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben. *BHM, Heft 5*.
- [5] G.Kaupp, Martinez, F., Ren, H., Jaramillo, V., & Zoz, H. (2008). High kinetic processing of EAF dust and a new hydrometallurgical recycling scheme. *Metall*, 62, S. 733-737.
- [6] A.Concas, Lai, N., Pisu, M., & Cao, G. (2006). *Chemical Engineering Science*, 61, S. 3746.
- [7] Anthony. (1997). *Handbook of Mineralogy* (Bd. 3).
- [8] VDEh. (2015). *Fakten zur Stahlindustrie in Deutschland*. Wirtschaftsvereinigung Stahl Stahlinstitut VDEh, Düsseldorf.



## A.2 Rückgewinnung Zink aus Stahlwerksstäuben (Trennungsgang)

Tab. A.1: Konzentration wichtiger Elemente nach dem Extraktionsschritt (HCl) (Ausgangslösung für Trennungsgang)

Element	Konzentration in der Lösung	
	mg/L	
Zn	20520	16070
Fe	85583	75875
Ca	20680	28198
Mn	10657	10141
Cr	2861	2883
Pb	499	380
Cu	300	274
Mo	2752	1530

Tab. A.2: Änderung der Konzentration von Zink in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung		Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung	
	mg/L		%	
Sulfat-Fällung	14670	11595	93	89
Oxidative Fällung	8776	7139	56	56
Zementation	9358	8451	56	63

Tab. A.3: Änderung der Konzentration von Eisen in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung		Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung	
	mg/L		%	
Sulfat-Fällung	59657	53067	91	86
Oxidative Fällung	1818	3927	3	7
Zementation	1837	4018	3	6

Tab. A.4: Änderung der Konzentration von Mangan in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung		Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung	
	mg/L		%	
Sulfat-Fällung	7969	7580	97	92
Oxidative Fällung	5463	5365	67	67
Zementation	5409	5406	62	65

Tab. A.5: Änderung der Konzentration von Blei in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung		Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung	
	mg/L		%	
Sulfat-Fällung	343	259	89	84
Oxidative Fällung	142	80	37	26
Zementation	<1	<1	0	0

Tab. A.6: Änderung der Konzentration von Calcium in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung		Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung	
	mg/L		%	
Sulfat-Fällung	406	531	3	2
Oxidative Fällung	235	308	1	1
Zementation	238	314	1	1

Tab. A.7: Änderung der Konzentration von Chrom in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung	Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung
	mg/L	%
Sulfat-Fällung	1985 / 1967	90 / 84
Oxidative Fällung	<1 / <1	0 / 0
Zementation	<1 / <1	0 / 0

Tab. A.8: Änderung der Konzentration von Kupfer in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung	Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung
	mg/L	%
Sulfat-Fällung	199 / 181	86 / 81
Oxidative Fällung	116 / 120	50 / 55
Zementation	<1 / <1	0 / 0

Tab. A.9: Änderung der Konzentration von Molybdän in Lösung innerhalb des Trennungsgangs

Prozessschritt	Konzentration in der Lösung	Prozentualer Anteil der Menge in der Ausgangslösung nach Extraktion (HCl) unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung
	mg/L	%
Sulfat-Fällung	1872 / 930	89 / 75
Oxidative Fällung	7 / 4	0 / 0
Zementation	3 / 2	0 / 0