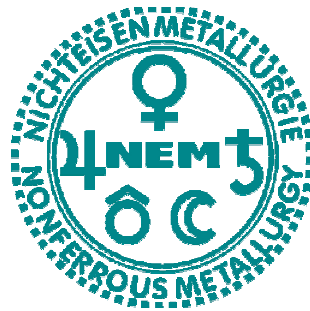


# DIPLOMARBEIT

Thema:

## **Ermittlung geeigneter Verfahren zur Reinigung ammoniakalischer wolframhaltiger Laugen**



Erstellerin:

**Christina Sobotka**

Betreuer:

**Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Luidold**

**Dipl.-Ing. Thomas Angerer**

Leoben, Dezember 2011

## Ermittlung geeigneter Verfahren zur Reinigung ammoniakalischer wolframhaltiger Laugen

Wolfram hat aufgrund einer Reihe einzigartiger Eigenschaften eine wichtige Schlüsselrolle in einer Vielzahl von Anwendungen. Der Markt für Refraktärmetalle ist in den letzten Jahren stark gewachsen, sodass zukünftig mit steigenden Rücklaufquoten zu rechnen ist.

Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens ist es wichtig, sowohl die ökonomischen, als auch ökologischen Gesichtspunkte zu vereinen. Die heute in der Nichteisenmetallurgie angewandten Recyclingprozesse können diese Kriterien nicht vollends erfüllen und bedürfen aus diesem Grund verfahrenstechnischer Optimierungsmaßnahmen. Die vorhandenen, meist direkten Technologien befassen sich vorwiegend mit der Aufarbeitung reiner Schrotte. Verunreinigte Rücklaufmaterialien finden nach einer Vorbehandlung in der Primärroute Einsatz und durchlaufen den gesamten Weg der Fällung, Solventextraktion und Kristallisation. Dies ist ein kostenintensiver und verfahrensaufwändiger Weg, da große Flüssigkeitsvolumina, z. B. bei der Extraktion und Reextraktion des Wolframs von der wässrigen in die organische Phase, anfallen.

Das Team des Research Studios Austria „Sonder-Me“ am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben, entwickelte ein neues Verfahren zur Aufarbeitung wolframhaltiger Reststoffe, welches bereits zum Patent angemeldet ist. Diese Technologie grenzt sich deutlich von bereits etablierten ab, da verunreinigte Hartmetallweichschrotte direkt eingesetzt werden und die Aufarbeitung ohne Solventextraktion erfolgt. Des Weiteren lassen sich die Begleitmetalle im festen Rückstand anreichern, deren Aufarbeitung von ökonomischem Interesse sein kann.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde, ausgehend von einer Literaturrecherche bezüglich Laugenreinigungsverfahren allgemein und im Speziellen für wolframhaltige, ammoniakalische Lösungen, die Laugung des Wolframs mit einer Ammoniumhydroxid-Lösung optimiert und die Reinigung der wolframhaltigen Lösung durch selektive Kristallisation untersucht, um die Konzentration an Verunreinigungen im APT zu senken

# Danksagung

Mein Dank gilt dem Leiter des Instituts für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, sowohl für die Schaffung der Voraussetzungen zur Durchführung dieser Arbeit, als auch für seine Unterstützung.

Ich bedanke mich beim Leiter des Researchs Studios Austria „Sonder-Me“, Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold, für die Möglichkeit, diese Arbeit im Rahmen seines Projektes durchzuführen sowie für seine exzellente fachliche Betreuung.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Herrn Dipl.-Ing. Thomas Angerer für die Unterstützung meiner Arbeit, die mir im Laufe meiner Tätigkeit entgegengebracht wurde, und sein großes Engagement.

Mein Dank gilt allen Mitarbeiter/Innen des Instituts für Nichteisenmetallurgie, die mich in meiner Tätigkeit unterstützt haben.

Von ganzem Herzen danke ich besonders meinen Eltern, die mir ein Studium an der Montanuniversität ermöglichten und mir während der gesamten Zeit zur Seite standen. Außerdem will ich meiner Schwester danken, die mir immer den Rücken frei gehalten hat und für mich da war.

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Christina Sobotka, BSc

Leoben, Dezember 2011



## Kurzfassung

Im Sinne einer nachhaltigen Ressourcenschonung ist es in der Metallurgie wichtig, neue Verfahrenswege über das Recycling zu erarbeiten. Der Mangel an primären Quellen macht die Wiedergewinnung von Refraktärmetallen aus sekundären Stoffen besonders attraktiv. Wolfram hat vielerlei Anwendungsgebiete, wobei die Hartmetallherstellung das größte Einsatzgebiet (> 60 %) darstellt. Der Hauptbestandteil der Hartmetalle ist Wolframkarbid. Bei der Produktion kommt es prozesstechnisch bedingt zum Anfall von Rücklaufschrotten und Schleifschlämmen. Um die darin enthaltenen Wertmetalle zu extrahieren, wurde ein neuer Prozess entwickelt, der Schleifschlämme aus der Hartmetallproduktion über eine oxidierende Behandlung (Rösten) und anschließender ammoniakalischer Laugung aufarbeitet. Die Wiedergewinnung von Wolfram über diese Route wird in keinem bereits etablierten Prozess durchgeführt. Bei der Verwertung sekundärer Rohstoffe sollte die Reinheit des erzeugten Produktes mit der Reinheit aus der primären Herstellung vergleichbar sein. Eine gezielte Laugenreinigung stellt aus diesem Grund einen wichtigen Prozessschritt dar. Der Theorieteil beschäftigt sich mit den Arten der Laugenreinigung allgemein und den Einsatzgebieten bei basischen und speziell bei ammoniakalischen Lösungen. Weiters sind alle Möglichkeiten der Reinigung von wolframhaltigen, ammoniakalischen Laugen detailliert erläutert. Im Rahmen der Untersuchungen stellte sich heraus, dass für das vorliegende neue Recyclingverfahren die Reinigung über selektive Kristallisation grundsätzlich die geeignetste Technologie ist. Die Maximierung der  $WO_3$ -Extraktion führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Verunreinigungsgehalte. Bei längerer Behandlungszeit der oxidierten Schrotte mit der Ammoniaklösung gehen mit dem  $WO_3$  auch vermehrt die Begleitelemente in Lösung. Die  $WO_3$ -Ausbringung ist auf die Anforderung der Produktqualität des sekundären Rohstoffes abzustimmen. Durch eine optimierte ammoniakalische Laugung ist eine maximale  $WO_3$ -Extraktion von 88 % erreichbar.

Die selektive Kristallisation minimiert die gesamte  $WO_3$ -Ausbringung, da sich abhängig vom Eindampfgrad nur ein Teil des gelösten  $WO_3$  zu Ammoniumparawolframat (APT) umwandelt. Dadurch wird ein Produkt generiert, das mit Elementen wie Kupfer, Cobalt und Chrom im Bereich > 100 ppm verunreinigt ist, wobei zurzeit noch keine Spezifikationen zu den Maximalgehalten für sekundär erzeugtes Wolfram existieren.

## Abstract

Due to a sustainable resource management it is very important to develop new secondary routes in order to recover waste materials. The lack of primary sources in Europe makes the recovery of refractory metals particularly attractive. More than 60 % of tungsten is used for the production of hard metals. The main component of hard metals is tungsten carbide. A new process was developed to recycle hard metal soft scraps (grinding sludge and unsintered scrap) from the hard metal production. This process includes an oxidizing treatment (roasting) followed by an ammoniacal leaching. The recovery of tungsten via such a route is not carried out in any established process all over the world. The purity of the generated secondary product has to be comparable with one from the primary production. Therefore the leach purification is one of the most important steps of the recycling process. In this work all techniques for the purification of alkaline solutions are discussed especially those for ammoniacal leachates. Furthermore the removal of impurities from ammoniacal tungsten-liquors is described in detail. It was found out that selective crystallization is generally the most appropriate technology to purify the liquor. The amount of impurities in the  $WO_3$  rises with longer leaching times of the scrap, thus the quality of the secondary product depends on the  $WO_3$  extraction rate. An optimized ammoniacal leaching process achieves a maximum  $WO_3$  extraction rate of 88 %. The product, generated after selective crystallization, is contaminated with copper, cobalt and chromium. These impurities reach contents of > 100 ppm but there are no existing specifications of maximum impurity contents for secondary tungsten raw materials.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1</b>	<b>Herstellung von Ammoniumparawolframat über die primäre Route .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Herstellung von Ammoniumparawolframat über die sekundäre Route durch das Hartmetallschrottreycling .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3</b>	<b>Herausforderungen der Wolframlaugenreinigung .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINE LAUGENREINIGUNGSTECHNIKEN .....</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REINIGUNG BASISCHER LAUGEN.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Ionentauscher .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Solventextraktion.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3</b>	<b>Fällung.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4</b>	<b>Selektive Kristallisation.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>REINIGUNG AMMONIAKALISCHER LAUGEN.....</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>REINIGUNG WOLFRAMHALTIGER LAUGEN .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1</b>	<b>Vorbereitung auf die Laugenreinigung .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2</b>	<b>Fällung.....</b>	<b>25</b>
<b>5.3</b>	<b>Adsorption .....</b>	<b>27</b>
<b>5.4</b>	<b>Elektrodialyse .....</b>	<b>27</b>
<b>5.5</b>	<b>Solventextraktion von Natrium- in Ammonium-Polywolframat .....</b>	<b>29</b>
<b>5.6</b>	<b>Ionentauscher .....</b>	<b>32</b>
<b>5.7</b>	<b>Selektive Kristallisation.....</b>	<b>36</b>
<b>6</b>	<b>PRAKTISCHE VERSUCHE.....</b>	<b>42</b>

---

<b>6.1</b>	<b>WO<sub>3</sub>-Laugung.....</b>	<b>47</b>
<b>6.1.1</b>	<b>Versuchsaufbau und -durchführung.....</b>	<b>48</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Versuchsergebnisse.....</b>	<b>51</b>
<b>6.1.3</b>	<b>Optimierung der WO<sub>3</sub>-Extraktion.....</b>	<b>54</b>
<b>6.2</b>	<b>Laugenreinigung.....</b>	<b>55</b>
<b>6.2.1</b>	<b>Versuchsaufbau und -durchführung.....</b>	<b>55</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Versuchsergebnisse.....</b>	<b>58</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Optimierung der Produktreinheit.....</b>	<b>65</b>
<b>7</b>	<b>DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNG .....</b>	<b>66</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>68</b>
<b>9</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>72</b>
<b>10</b>	<b>TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>73</b>
<b>10.1</b>	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>73</b>
<b>10.2</b>	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>74</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>76</b>
<b>11.1</b>	<b>Anhang A Allgemeine Laugenreinigungstechniken.....</b>	<b>76</b>
<b>11.1.1</b>	<b>Fällung.....</b>	<b>76</b>
<b>11.1.2</b>	<b>Solventextraktion.....</b>	<b>78</b>
<b>11.1.3</b>	<b>Ionentauscher .....</b>	<b>82</b>
<b>11.1.4</b>	<b>Elektrodialyse .....</b>	<b>85</b>
<b>11.1.5</b>	<b>Selektive Kristallisation.....</b>	<b>86</b>
<b>11.2</b>	<b>Anhang B Reinigung basischer Laugen .....</b>	<b>89</b>
<b>11.2.1</b>	<b>Fällung.....</b>	<b>89</b>
<b>11.3</b>	<b>Anhang C Reinigung ammoniakalischer laugen .....</b>	<b>93</b>
<b>11.3.1</b>	<b>Fällung.....</b>	<b>93</b>
<b>11.3.2</b>	<b>Ionentauscher .....</b>	<b>95</b>
<b>11.3.3</b>	<b>Solventextraktion.....</b>	<b>96</b>

# 1 Einleitung

Ammoniak wird seit vielen Jahren in der Hydrometallurgie als effektives Lösungsmittel verwendet. Besonders Nichteisenmetalle, wie z. B. Kupfer in oxidischer Form, lassen sich mit ammoniakalischen Lösungen laugen. Im Laufe der Zeit hat sich die Technologie vom anfänglichen Laugen von Kupfer, Nickel und Cobalt zur Metallgewinnung von Zink, Cadmium, Silber und Gold hin entwickelt. Ammoniaklösungen werden aus vielerlei Gründen verwendet. Sie sind nicht toxisch, billig und lassen sich leicht durch Verdampfung und Kondensation regenerieren. Da ammoniakalische Lösungen basisch sind, werden gewisse Hauptverunreinigungen in Erzen, wie z. B. Eisen oder Kalzium, nicht mitgelöst. Weiters ist die Komplexbildung dieser Metalle mit Ammoniak sehr gering, weshalb eine selektive Extraktion möglich wird, wobei die unerwünschten Begleitelemente im Rückstand zurück bleiben [1].

Wolfram ist eines der wichtigsten Refraktärmetalle und findet zahlreiche technische Anwendungen, z. B. in der Beleuchtungs- und Hartmetallindustrie. Die Häufigkeit von Wolfram in der Erdkruste liegt bei  $5 \cdot 10^{-4}$  Gew.-%. Wolfram wird aus Erzkonzentraten auf dem primären oder aus geröstetem Schrott auf dem sekundären Weg hergestellt. Die Produktion von APT (Ammoniumparawolfram) als Zwischenprodukt für metallisches Wolfram erfolgt grundsätzlich über eine hydrometallurgische Route [2][3].

Für die Herstellung von APT eignen sich drei Ausgangsmaterialien [2]:

- Scheelit-Erzkonzentrate
- Wolframit-Erzkonzentrate
- Wolframhaltige Schrotte (Superlegierungen, Hartmetalle und metallisches Wolfram)

## 1.1 Herstellung von Ammoniumparawolfram über die primäre Route

Ammoniumparawolfram wird primär aus Erzen, wie dem Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ) und dem Wolframit ( $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$ ) hergestellt. Der Gehalt liegt in den meisten Konzentraten zwischen 65-75 %  $\text{WO}_3$  (siehe Tabelle 1.1) [4][5].

Tabelle 1.1: Zusammensetzung Wolframkonzentrate [2][4]

Komponente	Scheelit (Gew.-%)	Wolframit (Gew.-%)
WO <sub>3</sub>	66-72 (theoretisch 80,52)	60,5-65,8 (theoretisch 76,53 Fe; 76,57 Mn)
CaO	10,9-20,3 (theoretisch 19,48)	2,14-2,30
Mg	0,03-0,84	0,04
B	< 0,001-< 0,01	0,005
Al	0,22-2,0	0,40-1,17
Si	0,77-2,94	1,36-2,73
Sn	< 0,01-3,0	1,00
Pb	0,025-0,25	0,066
P	0,008-0,17	0,014-0,22
As	0,0066-0,17	0,058-1,00
Bi	0,006-0,10	0,045-0,20
S	0,056-0,41	0,50-1,10
Ti	< 0,001-0,075	0,23
V	< 0,004-0,01	0,015
Cr	< 0,001-0,008	< 0,005-0,008
Mo	< 0,01-2,0	< 0,003
MnO	0,052-0,654	2,53-10,8 (theoretisch 23,43)
FeO	0,28-3,74	13,2-17,0 (theoretisch 23,66)
Co	< 0,005	0,05
Cu	< 0,025-0,10	0,039-0,75
Ni	0,003-0,01	0,01

Je nach Ursprung des wolframhaltigen Materials gibt es verschiedene Herstellungsverfahren, welche in Abbildung 1.1 dargestellt sind.

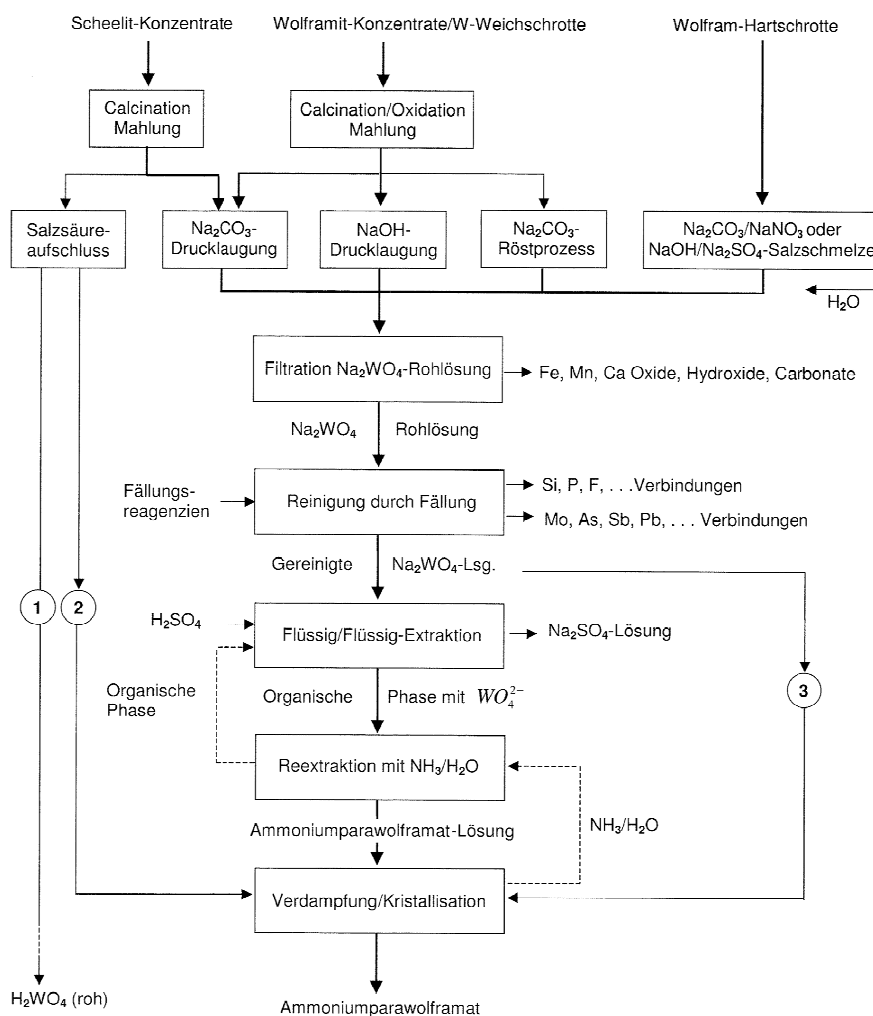


Abbildung 1.1: Fließbild der Wolframhydrometallurgie [6]

Falls die Erze Begleitelemente enthalten, welche die nachfolgende Laugung und Reinigungsschritte aufwändiger gestalten, sind sie vorzubehandeln. Diese kann durch selektive Laugung oder Röstung erfolgen. Besonders für Erze mit hohen Phosphor-, Arsen- und Schwefelgehalten ist eine Vorbehandlung günstig, da  $\text{SO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  entfernt werden können. Eine Vorbehandlung von Scheelit mit  $\text{HCl}$  bei Raumtemperatur reduziert die P-, As- und S-Gehalte durch die Auflösung der Apatit-, Sulfid- und Arsenidmineralien. Durch eine kurzzeitige Kalzinierung an Luft bei 500-600 °C können die S-Gehalte über Verflüchtigung als  $\text{SO}_2$  verringert und die  $\text{MoS}_2$ - und Arsenid-Gehalte durch Oxidation in eine laugbare Form umgewandelt werden. Die Röstung bei 600-700 °C ist aus Umweltschutzgründen nicht mehr gängig [4].

Die Kalzinierung lässt sich sowohl bei Scheelit- als auch bei Wolframit-Konzentraten und Schrotten durchführen. Des Weiteren sind alle Begleitmaterialien, die sich in der Hydrochemie als störend erweisen, wie organisches Material, zu entfernen. Die Kalzination ist im Allgemeinen für hohe Schwefelgehalte im Erz anzuwenden [1][4].

Da eine möglichst große spezifische Materialoberfläche für den Aufschluss von Vorteil ist, wird ein Mahlschritt zur Vergrößerung der Röstgutoberfläche, vor allem bei Wolframit-Erzen, angewandt [2][4].

Bei Einsatz von Schrott, ist es nötig oxidierend zu rösten, da nur sechswertiges Wolfram alkalisch aufgeschlossen werden kann. Somit ist eine überstöchiometrische Luftzufuhr für die  $WO_3$ -Bildung notwendig. Bei der Oxidation des Schrottes oxidieren die weiteren Bestandteile, wie Co, TiC, TaC und NbC aus Hartmetallen oder Fe und Ni aus Wolframlegierungen ebenfalls.  $WO_3$  reagiert mit den übrigen Metalloxiden zu Wolframaten. Aluminiumoxid und Siliziumkarbid verbleiben je nach Temperatur unverändert. Die Wolframverbindungen des gerösteten Schrottes gehen im darauffolgenden alkalischen Aufschluss in Lösung [2].

Im Anschluss an die Röstung des Schrottes und Kalzination des Erzes erfolgt die eigentliche alkalische Laugung. Hauptziel ist die Umwandlung des  $WO_3$  und der Wolframate in wasserlösliches Natriumwolframmat. Da die Erze und Schrotte für die Hydrometallurgie eine möglichst große spezifische Oberfläche und ein feines Korn benötigen, werden diese bei Bedarf in Kugelmühlen fein gemahlen oder vorbehandelt. Der Aufschluss erfolgt in wässriger Lösung mit NaOH oder  $Na_2CO_3$  unter Druck oder bei 1 atm. Letzteres Aufschlussmittel ist selektiver, da weniger Gangart mitgelaugt wird, jedoch auch teurer [2][4].

Der Aufschluss von Wolframit-Erzen erfolgt in der Regel mit NaOH, wobei eine Korngröße von  $< 44 \mu m$  erforderlich ist. Im Zuge der Laugung wird das Wolfram im Erz in Natriumwolframmat übergeführt. Die Reaktionsgleichung lautet [2][4]:



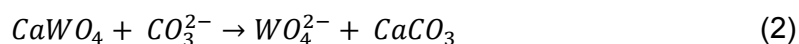
Der Aufschluss des Wolframitkonzentrats kann unter Atmosphärendruck ( $c_{Laugung} = 40-50 \%$  NaOH,  $T = 100-150 \text{ }^\circ C$ ,  $t = 0,5-4 \text{ h}$ ) oder unter Druck ( $c_{Laugung} = 7-10 \%$  NaOH,  $T = 160-190 \text{ }^\circ C$ ,  $t = 2-4 \text{ h}$ ,  $p = 8-12 \text{ bar}$ ) erfolgen. Wolframminerale, die wenig Mangan enthalten, können auch mit  $Na_2CO_3$  druckgelaugt werden ( $T = 210 \text{ }^\circ C$ ,  $t = 3 \text{ h}$ ,  $c_{Laugung} = 16,5 \%$   $Na_2CO_3$ ). Es gehen zwischen 97-99 % des Wolframs in Lösung [2][4][5].

Scheelit-Erze lassen sich bei erhöhtem Druck mit  $Na_2CO_3$  überstöchiometrisch ( $Na_2CO_3/WO_3 = 2,5-4,5$ ) laugen, wobei die Kosten für die Lauge etwas höher ausfallen als für NaOH. Hierbei lösen sich weniger Begleitelemente als bei NaOH. Aufgrund der überstöchiometrischen Laugung sind weitaus größere Flüssigkeitsmengen in den nachfolgenden Reinigungs-Schritten, z. B. Solventextraktion oder Ionentausch, umzuwälzen bzw. zu reinigen [4].

Die Korngröße des Scheelit-Konzentrats liegt zwischen  $< 44$  bis  $< 90 \mu m$ . Die Temperatur des Aufschlusses ist zwischen  $190-235 \text{ }^\circ C$ , die Dauer beträgt  $1,5-4 \text{ h}$ , der Druck liegt



zwischen 12 und 26 bar, die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration beträgt 10-18 % und das  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{WO}_3$ -Verhältnis sollte zwischen 2,5 und 5 liegen. Die Reaktionsgleichung lautet nach Gleichung (2) [2][4][5]:



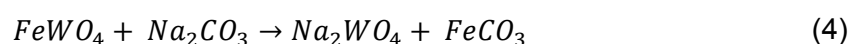
Der Autoklav muss bei Verwendung von NaOH aufgrund der Aggressivität aus Nickel-Basislegierungen bestehen, bei  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  können jedoch Baustähle benutzt werden [4].

Die Gleichgewichtskonstante (3) zu Gleichung (2) lautet [4]:

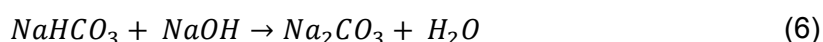
$$K = \frac{\text{WO}_4^{2-}}{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3)$$

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Gleichgewichtskonstante zu. Aus diesem Grund wird der Aufschluss von Scheelit bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck durchgeführt. Die Zugabe von zu viel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hat die Bildung einer unlöslichen Schicht ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$ ) auf dem Scheelit-Erz zur Folge. Dies ist zu vermeiden, da diese Schicht als Diffusionsbarriere wirkt und die Laugung verzögert. Manche Werke in China schließen Scheelit mit NaOH anstelle  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf. Der NaOH-Aufschluss ist mit einer mechanischen Aktivierung, welche die Aktivität und die Laugungsrate erhöht, möglich. Die Aktivierung durch einen Kugelmühlen-Autoklaven verbessert die Laugbarkeit kinetisch. Durch die Möglichkeit Scheelit mit NaOH zu laugen werden weniger Chemikalien verbraucht (0,7-0,8 kg NaOH/kg  $\text{WO}_3$  gegenüber 1,35-1,4 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /kg  $\text{WO}_3$ ). Dies ermöglicht dem Werk sowohl Wolframit- als auch Scheelit-Erze mit NaOH aufzuschließen und erhöht die Flexibilität der Einsatzstoffe [2][4][5].

Misch-Erze, die sowohl aus Wolframit (siehe Gleichung 4), als auch aus Scheelit bestehen, können mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelaugt werden. Der Zusatz von etwas NaOH hat den Vorteil, dass dieses mit dem, durch Hydrolyse von  $\text{FeCO}_3$ , gebildeten  $\text{NaHCO}_3$  (siehe Gleichung 5) reagiert.  $\text{NaHCO}_3$  verlangsamt die Laugung von Wolfram und führt somit zu einem erhöhtem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Verbrauch [4].



Die Zugabe von NaOH neutralisiert  $\text{NaHCO}_3$  nach der folgenden Gleichung [4]:



Eine Übersicht der zuvor besprochenen Aufschlussmöglichkeiten, abhängig vom eingesetzten Ausgangsstoff, ist in Tabelle 1.2 zu sehen [2].

Tabelle 1.2: Aufschlusspezifikationen der unterschiedlichen Ausgangsstoffe [2]

Rohmaterial	Lösungsmittel- Konzentration	Molares Verhältnis WO <sub>3</sub> /Lösungsmittel	Temperatur [°C] Zeit [h]	Druck [bar]	Anmerkung
Wolframit	NaOH 40-50 % 15 M	1 : 1,0-1,5	100-150 0,5-4	1	Nach Abkühlen H <sub>2</sub> O-Zugabe bis 4,5-5,5 M NaOH
Wolframit	NaOH 7-10 %	1 : 1,05	175-190 4	10-12	200-250 g feste Anteile/l
Wolframit (< Mn-Gehalt)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 16,5%	1 : 3,3	210 3	22	
Scheelit und Scheelit-Wolframit Mix	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10-18 %	1 : 2,5-5,0	190-235 1,5-4	12-26	Je niedriger die WO <sub>3</sub> -Konzentration desto höher der stöchiometrische Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Überschuss
Scheelit-Wolframit Mix	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 12-18 % + NaOH	Massenverhältnis Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /WO <sub>3</sub> 1 : 1,0-1,6	200-25 4	15-40	NaOH-Zugabe stöchiometrisch zu Fe + Mn Gehalt
Scheelit und Scheelit-Wolframit Mix	NaOH	1 : 3-7	180 1,5	10	Mechanische Aktivierung in Kugelmühlen-Autoklaven
Oxidierter Schrott	NaOH 20 %	1 : 1,4	150-200 2-4	10-12	

Die bei der Laugung entstandene Natriumwolframat-Lösung enthält noch einige Begleitelemente, weshalb diese vor der Kristallisation des APTs noch zu reinigen ist [2].

Die Reinigung durch Fällung erfolgt in zwei Schritten. In der ersten Stufe (Silikat-Fällung) lassen sich Si, P und F mittels Zugabe von Aluminium-Sulfat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) oder Magnesium-Sulfat (MgSO<sub>4</sub>) zur leicht basischen Natriumwolframat-Lösung abtrennen. Der zweite Schritt ist die Molybdän-Fällung, wobei alle sulfidbildenden Elemente (Mo, As, Sb, Bi und Co) mittels Na<sub>2</sub>S-Zugabe abgeschieden werden [2][4][5].

Die anschließende Solventextraktion dient zur Aufkonzentrierung und Reinigung der Lauge. Hierbei erfolgt eine Überführung des Natriumwolframats in Ammonium-Polywolframat. Der Natriumgehalt sinkt dabei von 70 g/l auf <10 mg/l. Es besteht alternativ auch die Möglichkeit einen Ionentauscher zu benützen [2][4][5].

Die Herstellung von APT, mit der chemischen Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>·4H<sub>2</sub>O, erfolgt durch Verdampfen der wässrigen Ammonium-Wolframat-Lösung. Dadurch erniedrigt sich die NH<sub>3</sub>-Konzentration, der WO<sub>3</sub>-Gehalt steigt an und der pH-Wert sinkt. APT besitzt eine geringere Löslichkeit in der Mutterlauge als die Begleitelemente, deshalb ist die Kristallisation auch ein wichtiger letzter Reinigungsschritt. Die Form, Größe und Agglomeration der Kristalle hat direkten Einfluss auf die Eigenschaften des Metallpulvers. Typische Korngrößen liegen

zwischen 40 bis 60  $\mu\text{m}$ . Die Konzentration der Begleitelemente in der Mutterlauge und der Verdampfungsgrad beeinflussen die Reinheit des Endprodukts. Tabelle 1.3 zeigt die maximalen Konzentrationen der Verunreinigungen in den verschiedenen Lösungen und im APT. Normalerweise liegt der Verdampfungsgrad bei 90-95 %, bei reinen Lösungen auch 99 %. Die restliche Mutterlauge wird mit Hexamethylen-Tetraamin behandelt oder vorzugsweise in eine vorgelagerte Stufe des APT-Herstellungsprozesses zurückgeführt. Durch das Eindampfen der Restlauge kann auch ein verunreinigtes APT gewonnen werden [2][4][5].

Tabelle 1.3: Maximale zulässige Konzentrationen der Begleitelemente bei der APT-Kristallisation [2]

Element	Konzentration Lösung nach Reinigung [g/l]	Konzentration Mutterlauge [g/l]	APT [ppm]
Al	< 10	< 100 <sup>a</sup> < 3000 <sup>b</sup>	< 10
As	< 50	< 2000 <sup>b</sup>	< 20
F	< 250	< 3000	< 10
Fe	< 10	< 200	< 10
Mo	< 10	< 60	< 20
Na	< 10	< 100	< 10
P	< 50	< 400	< 20
Si	< 10	< 200	< 20
V	< 100	< 1200	< 20

<sup>a</sup> In Abwesenheit von Fluoriden

<sup>b</sup> Bei Fluorid-Konzentrationen von 4000 mg/l

Eine Übersicht aller gebräuchlichen Verfahrensabläufe in der Wolfram-Hydrometallurgie, inklusive dem Salzsäureaufschluss, zeigte bereits Abbildung 1.1. Es ist zu sehen, dass auch die Möglichkeit besteht ohne Solventextraktion APT herzustellen. Dies findet jedoch heute keine große Anwendung mehr, da nicht der erwünschte Reinheitsgrad des APTs erreicht werden kann [6].

## 1.2 Herstellung von Ammoniumparawolframat über die sekundäre Route durch das Hartmetallschrottreycling

Die APT-Herstellung über Schrotte hat vielerlei Vorteile. Wolframerze enthalten nur etwas mehr als 1 %  $WO_3$ , wobei in den diversen Schrotten in den meisten Fällen zwischen 40 und 95 % Wolfram enthalten ist. Die Schrotte lassen sich sehr gut rezyklieren und werden in zwei Gruppen eingeteilt [2]:

- Gesinterte Stücke (Hartschrott)
- Ungesinterte Schrotte (z. B. Schleifschlämme, genannt Weichschrotte)

Ungefähr ein Drittel des hergestellten Wolframs wird wieder rezykliert, wobei ein großer Teil der Schrotte erneut in den primären Prozess einfließt. Typische Gehalte an Wolfram in Schrotten sind in Tabelle 1.4 angegeben, weiters ist der Unterschied zwischen „Hartschrott“ und „Weichschrott“ ersichtlich [2][4].

Tabelle 1.4: Typische Wolframgehalte in Schrotten [2]

No.	Schrott-Typ	Gew.-% W	Gruppe
1	Hochreines W	>99 %	
2	Oxiddotierte W-Legierung	96-98	
3	Hartmetallstücke (+Co, Ta)	60-97	Hartschrott (feste Stücke)
4	Superlegierungen	92-94	
5	Wolfram-Kupfer	60-90	
6	W-Pulver	98- >99	
7	W-Schleifschlämme	30-60	
8	W-Schneidschlämme	70-80	
9	Hartmetallpulver	60-95	Weichschrott
10	Hartmetallschleifschlamm	15-60	(feine Partikel, Pulver,
11	Superlegierung-Pulver	92-97	Stäube, Schlämme)
12	Superlegierung-Späne	92-97	
13	W-Cu-Pulver und ungesinterte Stücke	50-90	
14	Honstäube	40-60	

Der Energieaufwand für den sekundären Weg ist weit geringer, verbraucht weniger Chemikalien und produziert weniger Abfall. Ungefähr 1/3 der Herstellung von Wolfram erfolgt über Schrotte. In Westeuropa enden 62 % des Wolframs als Wolframkarbid, welches der Hauptrohstoff für die Hartmetallherstellung ist. Somit ist Hartmetall und die bei der Produktion anfallenden Reststoffe eine wichtige Quelle für das Recycling [7].

Neben dem Einsatz von Schrotten in der klassischen alkalischen Laugung, gibt es eigene Verfahren zur Aufarbeitung von Hartmetallen. Bei diesen unterscheidet man zwischen direkten, semi-direkten und indirekten Verfahren. Die Recycling-Prozesse lassen sich nach der chemischen Umsetzung der Karbid- bzw. Bindemetallphase in Gruppen einteilen [8][9]:

- Verfahren zum Downcycling von Hartmetallschrotten (mit oder ohne chemische Umsetzung der Phasen)
- Techniken, die Metallkarbide und Bindemetalle intakt erhalten (ohne chemische Umsetzung der Phase) - direkte Aufarbeitung
- Technologien, welche die Metallkarbide intakt halten und die Bindemetalle chemisch umsetzen (semi-direkte Verfahren)
- Prozesse, welche die Metallkarbide und die Bindemetalle chemisch umsetzen (indirekte Verfahren)

Das Downcycling findet vor allem bei stark verunreinigten Wolframschrotten Anwendung, welche zu Ferrowolframprodukten verarbeitet werden [9].

Im Allgemeinen gehen Prozesse der direkten Aufarbeitung grundlegend von sortenreinen Schrotten aus, da sich Verunreinigungen nicht abtrennen lassen und die chemische Zusammensetzung unverändert bleibt (Zink-, Coldstream-, Bloating/Crushing-Verfahren). Diese Verfahren trennen den Binder und die Karbide mechanisch. Semi-direkte Technologien lösen nur die Bindemetalle und bereiten die Metallkarbide für den Einsatz als sekundären Reststoff auf. Indirekte Recyclingverfahren setzen den metallischen Binder und die Karbide chemisch oder elektrochemisch um und ermöglichen die Herstellung hochqualitativer Produkte aus unterschiedlichen Schrotten [8][9].

Beim vollständig chemischen Recycling werden die Schrotte zur Gänze oxidiert oder mittels oxidierender Salzgemischen ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) im Drehrohr aufgeschlossen und anschließend in der hydrometallurgischen Primärgewinnung weiterverarbeitet. Die Auflösung von geröstetem Schrott erfolgt auf die gleiche Weise wie die von Wolframit mit  $\text{NaOH}$  als Lösungsmittel. Eine Laugung von bis zu 99 % des Wolframs im Konzentrat kann hierbei erreicht werden. Die mit Salzen zu  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  umgewandelten Schrotte lassen sich anschließend mit Wasser laugen [2].

Die Auflösung von grobstückigem Wolframschrott kann auch mittels Elektrolyse (Semi-direktes Verfahren) erfolgen. Der Wolframschrott wird als Anode in einem wässrigen sauren oder basischen Elektrolyt geschaltet [8]. Die Wolframatomte oxidieren zu sechswertigen Ionen auf. Die Lösung reichert sich bei der Verwendung von alkalischen Lösungen an Natriumwolframat und unlöslicher Oxide und Oxihydrate der Begleitelemente an. Bei Einsatz von Hartmetallschrott in einer basischen Elektrolyse ( $\text{NaOH}$ - oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung) bleibt die

Binderphase aus Ni/Fe unversehrt und es werden nur die Wolframkörner aus der Matrix gelöst. Mit diesem Verfahren lassen sich Lösungen mit bis zu 100 g  $WO_3/l$  herstellen. Der Energieverbrauch liegt zwischen 3,8 bis 11 Wh/g und die Auflösungsrate je nach eingesetztem Schrott zwischen 0,81-1,12 g/Ah. Je mehr Wolfram im Schrott enthalten ist umso höher ist der Energieverbrauch und die Auflösungsrate [2][9].

Zu den chemisch-physikalisch/mechanischen direkten Verfahren zählen der Zinkprozess, mit ungefähr 38 % Marktanteil, der Coldstreamprozess, das Bloating/Crushing-Verfahren und die direkte Zerkleinerung. Die gesinterten Hartmetalle werden hierbei bis in ihre pulverförmigen Bestandteile zerlegt, entweder durch Herauslösen (Zink-Prozess), durch Herausbrechen (Coldstream-Prozess), durch Verspröden (Bloating/Crushing-Verfahren) des duktilen Binders oder durch Mahlen. Hierbei bleiben die Metallkarbide und Bindemetalle intakt, da die im Schrott befindlichen Phasen nicht chemisch umgesetzt werden. Somit kann der verarbeitete Reststoff direkt wieder als sekundärer Rohstoff Einsatz finden [9].

### 1.3 Herausforderungen der Wolframlaugenreinigung

Die Herausforderungen der Laugenreinigung hängen von der Herkunft des Wolframs ab. In Hartmetallschrotten sind Metallkarbide und Binderphasen zu finden, wohingegen Wolfram in den Erzen mit verschiedenen Begleitelementen, wie zum Beispiel Arsen, Phosphor, Silizium und Molybdän vergesellschaftet ist. Im Vergleich zur Trennung von As, P und Si ist die Reinigung des Wolframs von Molybdän komplizierter. Die besondere Herausforderung liegt im chemischen Verhalten der beiden Metalle in wässriger Lösung, als auch in dem ähnlichen Extraktionsverhalten von W und Mo. Der Gehalt in wässriger Lösung ändert sich stark in Abhängigkeit vom pH-Wert. In basischen Lösungen liegen Mo und W als  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  vor. Bei einem pH-Wert  $> 2$ , dominieren Polymolybdat-Anionen, jedoch bei noch niedrigerem pH-Wert existiert Molybdän als  $\text{MoO}_2^{2+}$ -Kation. In saurer Lösung liegen bei Wolfram verschiedene Polywolframat-Anionen vor, welche bei einem pH-Wert  $< 1$  als  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausfallen (Abbildung 1.2). Die vorliegenden Verbindungen hängen jedoch auch von den Metallkonzentrationen in der Lösung ab. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolfram und Molybdän entstehen des Weiteren Heteropolyanionen, welche sowohl W als auch Mo enthalten und sich nur mehr sehr schwer trennen lassen. Die Abtrennung von Molybdän aus Wolfram-Lösungen erfolgt meistens als  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$  oder als Komplex mit den bekannten Techniken [10].

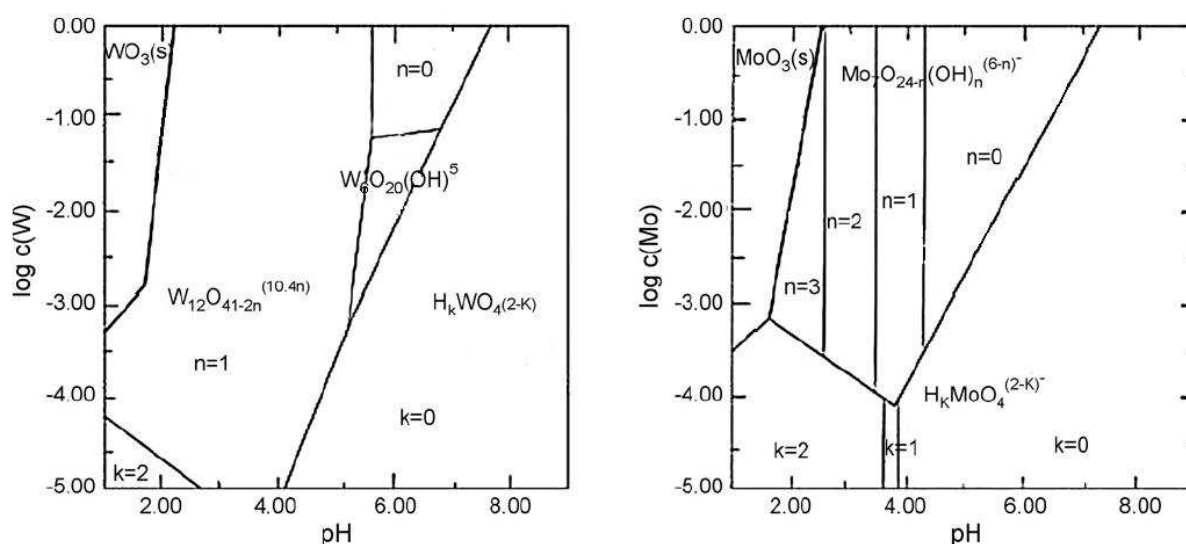


Abbildung 1.2: Stabilitätsbereiche der Verbindungen in Abhängigkeit des pH-Wertes [10]

Generell gibt es folgende Techniken für die Abtrennung von unerwünschten Begleitelementen aus der wolframhaltigen Lösung [2][11]:

- Adsorption
- Fällung
- Solvent-Extraktion
- Ionentausch
- Elektrodialyse

Je nach Herkunft befinden sich verschiedene Begleitelemente im wolframhaltigen Einsatzstoff. Bei Verwendung von primären Stoffen (Erzen) sind all jene unerwünschten Elemente abzutrennen, die sich in der Gangart und dem Erz befinden. Bei Verarbeitung aus sekundären Wolframquellen erweisen sich dementsprechend andere Elemente als störend.

Folgende Verunreinigungen können von der Wolframlauge abgetrennt werden:

#### Primär

- Molybdän [2][12]
- Arsen [2][13][14]
- Phosphor [8][13][14]
- Silizium [2][13][14]
- Natrium [8][15]
- Fluor [2][8]
- Rhenium [12]
- Bismut [8]

#### Sekundär

- Cobalt [8][16]
- Aluminium [8]
- Silizium [8]
- Titan [8]
- Eisen [17]
- Tantal [8]
- Molybdän [8]
- Vanadium [8][18]
- Nickel [17]
- Kupfer [17]

Die traditionelle Möglichkeit zur Entfernung von P, As und Si-Verunreinigungen aus wolfram- und/oder molybdänhaltigen Lösungen in der primären Route stellt die Fällung mit Magnesiumchlorid dar. Dieser Prozess weist jedoch einige Probleme, wie eine niedrige Ausbringungsrate bzw. schwierige Abtrennung der Fällungsprodukte, auf. Die Solventextraktion eignet sich im Vergleich dazu besser. Sie wird meist in sauren Medien durchgeführt, ist jedoch auch im basischen Bereich möglich. In beiden Fällen ist die Bildung von Heteropoly-Komplexen zu vermeiden. Zur Abtrennung von Molybdän aus W-haltigen Lösungen eignen sich primäre, sekundäre und tertiäre Amine, wobei Primäramine die beste Trennungsqualität aufweisen [13][14]. Die Vielfalt der möglichen Verunreinigungen in Lösungen, die über die sekundäre Route erzeugt werden, stellt die Verfahrenstechnik vor weitere große Herausforderungen.



## 2 Allgemeine Laugenreinigungstechniken

Der Übergang vom festen Stoff in Lösung, als Molekül oder in Ionenform, beschreibt die eigentliche Laugung. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist in Gleichung (7) zu sehen, wobei  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $A_{L\ddot{o}segut}$  die Oberfläche des Lösegutes und  $d$  die Filmdicke der Grenzschicht ist.  $C_S$  beschreibt die Konzentration im gesättigten Zustand der Lösung und  $c_L$  die sich während der Laugungszeit verändernde Konzentration in der Lösung [11].

$$v = \frac{D \cdot A_{L\ddot{o}segut}}{d} (C_S - c_L) \quad \left[ \frac{g}{s} \right] \quad (7)$$

Der zu lösende Stoff muss durch die adhärierende Grenzschicht der gesättigten Lösung an der Oberfläche diffundieren, die durch die Wirksamkeit molekularer Kräfte an der Phasengrenze entsteht. Die Lösegeschwindigkeit ist von dem Konzentrationsgefälle zwischen gesättigter Lösung und tatsächlichem, zeitlich veränderlichen Gehalt der Lösung, der spezifischen Fläche des Lösegutes und dem Diffusionskoeffizienten des Stoffes im Lösungsmittel abhängig. Die Geschwindigkeit der Laugung kann durch Vergrößerung der Austauschfläche und durch eine Temperaturerhöhung gesteigert werden. Die Temperaturerhöhung hat einen positiven Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten (nach Gleichung 8) zur Folge. Weiters steigt das Konzentrationsgefälle durch Erhöhung der Sättigungskonzentration an [11].

$$D_T = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \left[ \frac{cm^2}{s} \right] \quad (8)$$

Es ist jedoch zu beachten, dass die Löslichkeit von Salzen nicht unbegrenzt steigt. Des Weiteren kann durch Rühren die adhärierende Grenzschicht minimiert werden. In der Praxis können Erze, außer Alkali- und Erdalkalimetalle, meistens nicht in Wasser gelaugt werden, da diese darin eine zu geringe Löslichkeit aufweisen. Die Anforderungen an Lösungsmittel sind vielfältig. Sie sollen regenerierbar, billig bzw. ungiftig sein und vor allem eine hohe Löslichkeit des gewünschten Metalls ermöglichen. Neben reinem Wasser stehen auch Salzlösungen (NaCl oder Na<sub>2</sub>S), die wasserlösliche Komplexe bilden können, zur Verfügung. Weiters ist der Einsatz oxidierender Salze (z.B. FeCl<sub>3</sub> für Blei, das zu FeCl<sub>2</sub> reduziert wird) möglich. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl gelten unter den Säuren als wichtigste Lösungsmittel, da sie billig und regenerierbar sind. HNO<sub>3</sub> findet eher selten Einsatz, da es teuer und erschwert rückgewinnbar ist. Unter den Basen finden vor allem Lösungen von NaOH und NH<sub>3</sub> Verwendung, wobei Natriumhydroxid sehr billig, Ammoniak jedoch teurer ist. Beide

Reagenzien sind gut regenerierbar. Alkalische Lösungsmittel werden besonders bei basischer Gangart angewendet, da diese aufgrund der Neutralisation vermehrt Säure verbrauchen würde. Schwer lösliche Verbindungen können am einfachsten als wasserlösliche Komplexe, durch Überführung von Metallkationen in komplexe Anionen, gelöst werden. Die Laugung kann auch mit Hilfe von Bakterienstämmen (4 verschiedene Arten) erfolgen, welche besonders bei Lösungen von Fe(III)-sulfat Anwendung findet [11].

Prinzipiell finden Säuren (besonders  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bei oxidischen Erzen wie Malachit ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) oder Kieselzinkerz ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) Einsatz [11].

Als basisches Lösungsmittel werden Ammoniak- ( $\text{NH}_3$ ) und Natronlösungen ( $\text{NaOH}$ ) eingesetzt. Großindustriell findet Ammoniumhydroxid in der Kupfer- und Nickelindustrie Anwendung. Natronlauge wird auch beim Bayeraufschluss eingesetzt, um  $\text{Al}(\text{OH})_3$  aus Bauxit in Lösung zu bringen und von Eisenbestandteilen, die nicht löslich sind, abzutrennen [11].

In der folgenden Aufzählung sind die in der Praxis angewandten, basischen Laugungsmittel ersichtlich.

- $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NH}_4\text{OH}$  [2][11][18]
- $\text{NaOH}$  [2][11]
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [2][11]
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  [11]
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [18]

Da jedoch neben der tatsächlichen Werthauptkomponente auch ein Teil der Begleitelemente gelöst werden, sind die hergestellten Lösungen mehr oder weniger stark verunreinigt. Diese Verunreinigungen können entlang des weiteren Produktionsprozesses zu negativer Beeinflussung der Verfahren selbst bzw. zur Senkung der Produktqualität (durch Gehalte an Fremdmetallen) führen. Eine rechtzeitige Abtrennung der gelösten Begleitelemente bildet somit eine Notwendigkeit in der Hydrometallurgie. Grundlegend können bei den zur Verfügung stehenden Reinigungstechnologien die Wertkomponente selbst oder die Verunreinigungen aus der Lösung extrahiert bzw. angereichert werden.

Für diesen Verfahrensschritt stehen folgende Technologien zur Verfügung [2][11]:

- Fällung
- Elektrodialyse
- Solventextraktion
- Ionentauscher
- Selektives Eindampfen

Die genaue Beschreibung dieser Verfahrenstechniken erfolgt im Anhang.

### 3 Reinigung basischer Laugen

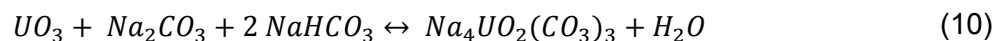
In diesem Kapitel wird die Laugenreinigung verschiedener Metalle im basischen Bereich diskutiert. Es werden die hydrometallurgischen Verfahren beschrieben, wobei jeweils eine Technologie beispielsweise angeführt ist. Weitere Anwendungsbereiche sind dem Anhang zu entnehmen.

#### 3.1 Ionentauscher

Der Ionenaustausch ermöglicht die selektive Reinigung von Laugen von bestimmten unerwünschten Metallionen, die beim Verfahren durch ein gleich geladenes Ion ausgetauscht werden. Weiters ist es möglich, die gelöste Wertkomponente selbst in das Tauscherharz einzulagern, um es so in reiner Form zu gewinnen.

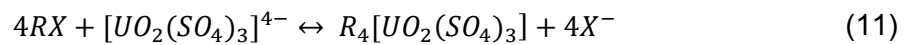
##### Uran

Bei Uranerzen ist die Laugung das häufigste Gewinnungsverfahren. Diese kann entweder auf saurem oder auf alkalischem Weg passieren. Ausgangsprodukte sind Uranoxid-Erze, Abgänge aus dem Goldbergbau oder Nebenprodukte der Phosphatdünger-Herstellung. Falls die Erze tonige oder organische Stoffe enthalten sind diese zuerst durch Erhitzen im Drehrohr bei 450 °C zu kalzinieren/oxidieren. Die Laugung erfolgt bei stark basischer, kalkreicher Gangart, da die basische Lauge die Gangart nicht chemisch angreift. Der Aufschluss wird bei einem pH-Wert von 10,5 und einer Temperatur zwischen 75-80 °C in offenen Tanks oder im Autoklaven bei 100-200 °C durchgeführt. Die Laugung läuft nach folgenden Gleichung (9, 10) ab [11][19]:

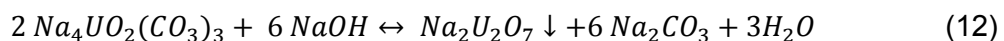


Die Anreicherung von Uranlaugen kann mittels festen Ionentauscherharzen oder Solventextraktion erfolgen. Beim Ionenaustausch (siehe Gleichung 11 [5]) sind stark basische Harze in Kugelform mit 0,5-1,5 mm Durchmesser in Verwendung, der pH-Wert der Lösung liegt dabei zwischen 9-10. Als Extraktionsreagenz kommen quaternäre Ammoniumgruppen in Frage. Eluiert wird mit einem Gemisch aus 1-2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Dem Ionentauscher können gefilterte, klare Laugen oder direkt ungereinigte Suspensionen („resin in pulp“, RIP-Verfahren) zugeführt werden. Der Abrieb des Austauschharzes lässt sich durch vorhergehendes Abtrennen des enthaltenen groben

Sands minimieren. Die Anreicherung von Uranlaugen ist nach der Wasseraufbereitung das zweitgrößte Einsatzgebiet für Ionentauscher [11][19].



Die Gleichung (12) formuliert die Fällungsreaktion mit NaOH bei der  $Na_2U_2O_7$  gewonnen wird. Das mit Natronlauge ausgefällte  $Na_2CO_3$  wird mit Rauchgas teilweise in  $NaHCO_3$  übergeführt, wodurch der Sodaverbrauch auf 10-20 kg/t Erz sinkt [11]. Die Fällung mit  $NH_3$  ist in Kapitel 3.3 beschrieben.



## 3.2 Solventextraktion

Die Solventextraktion ist, neben dem Ionenaustausch, ein weiteres Verfahren zur selektiven Extraktion von unerwünschten Begleitelementen mit Hilfe von Extraktionsreagenzien. Sie unterscheidet sich zum Ionentauscherharz in zwei wesentlichen Eigenschaften. Das Extraktionsreagenz liegt in flüssiger Form vor und es ist nur die Behandlung klarer Lösungen möglich. Die Solventextraktion kann auch einer Fällung nachgeschaltet sein, wenn geringere Verunreinigungsgehalte benötigt werden.

### Uran

Die Solventextraktion ist neben dem Ionentauscher das häufigste Verfahren zur Anreicherung von den in Kapitel 3.2 beschriebenen, uransalzhaltigen Laugen ( $2 Na_4UO_2(CO_3)_3$ ). Als Chemikalien finden Tributylphosphat (TBP), Diisooctylphosphorsäure (D2EHPA) oder Isododecylphosphat Verwendung. Beim „resin in pulp“- Verfahren (RIP) sind Ionenaustausch und Solventextraktion miteinander kombiniert. Eine erste Anreicherung der Lösung erfolgt während des Ionenaustausches, wodurch die Flüssigkeitsvolumina der Solventextraktion minimiert werden können. Des weiteren müssen die in der Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzten Lösungen vollkommen klar sein. Ohne diese Kombination ist die wässrige Phase von der organischen Phase nicht trennbar, wobei dies zu Verlusten an Lösungsmittel führt. Auf diesem Weg lassen sich etwa 5000 t/Tag Erz mit Gehalten von 0,2 %  $UO_3$  aufarbeiten. Diese Kombination aus Solventextraktion und Ionentausch wird Eluex-Prozess genannt [11][19].

### 3.3 Fällung

Die Fällung stellt das häufigste Reinigungsverfahren für Laugen im basischen Bereich dar und findet somit bei der Gewinnung von Metallen über die hydrometallurgische Route oftmals Anwendung.

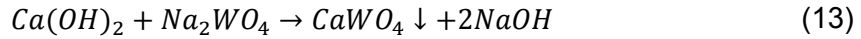
#### Wolfram-Vanadium

Bei Wolfram-Konzentrationen  $> 90 \text{ kg/m}^3$  und geringer Vanadium-Konzentrationen (ca.  $0,18 \text{ kg/m}^3$ ) in basischen Laugen ist die Reinigung durch Fällung wirtschaftlicher als eine Solventextraktion. Die Gewinnung von Vanadium als Nebenprodukt erweist sich ebenfalls als profitabel. Diese Laugenzusammensetzung kommt besonders oft bei der Aufarbeitung von Schrotten vor [18].

Die Laugung der Schrotte erfolgt nach dem Rösten ( $T = 500\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit einer 15 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei einer Temperatur von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von 8 bar im Autoklaven. Während der dreistündigen Behandlung entsteht eine  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung, welche zahlreiche Begleitelemente beinhaltet, die abzutrennen sind [18].

Der nächste Schritt ist die Reinigung der  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung. Die Lauge liegt mit einem pH-Wert größer 14 vor, durch die Zugabe von HCl ist dieser auf 11 zu senken. Bei einer Temperatur von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem pH Wert von 9-9,5 erfolgt die Fällung der Begleitelemente in zwei Stufen. Im ersten Schritt (Silikat-Fällung) lassen sich durch Zugabe von Aluminium- ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) oder Magnesium-Sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) Si, P und F abscheiden. Im zweiten (Molybdän-Fällung) werden alle sulfidbildenden Elemente (Mo, As, Sb, Bi und Co) mittels  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zugabe ausgefällt [2][4][18].

Auf die Fällung folgend, wird aus der Natriumwolframatlösung Kalziumwolframat ausgefällt (siehe Gleichung 13). Dies passiert durch ein weiteres Ansäuern bis auf pH 4 und Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wodurch sich W, V, Mo und Ca zu  $\text{CaO}\cdot n\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$  und  $\text{CaMoO}_4$  verbinden. Durch Behandlung der Feststoffmischung mit Ameisensäure lösen sich bei  $\text{pH} = 6$  selektiv Vanadium und etwas Kalzium. Natrium und Chrom verbleiben dabei in der Lösung, da die Löslichkeit von Kalziumchromat in der Lauge sehr groß ist. In Tabelle 3.1 ist die Wirksamkeit der Fällung durch Zusatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ersichtlich. Mehr als 98 % des in der Lösung befindlichen  $\text{WO}_3$  wird zu  $\text{CaWO}_4$  umgewandelt. Weiters ist die Ausbringung von V, Si, Mo, P, Co und Pb ähnlich hoch. Die Fest-Flüssig-Trennung erfolgt nach der Beendigung der Behandlung mittels Filtration [18].

Tabelle 3.1: Wirksamkeit der Fällung mit  $\text{Ca(OH)}_2$  [18]

Metall	WO <sub>3</sub>	V	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Co	Cr	Mo	Pb
Reduktion [Gew.-%]	99,83	99,99	98,77	57,90	99,99	98,03	6,40	>99,8	>99,9

Der nächste Verfahrensschritt ist die Vanadiumgewinnung. Durch Zugabe von Ameisensäure zum Fällungsprodukt, welches Kalziumvanadat, -wolframat und -molybdat enthält, steigt der pH-Wert bis auf 6-7 (vorzugsweise 6) an. Vanadium und Chrom beginnen sich bei 20 °C und einem Flüssig/Feststoff-Verhältnis von 3 aufzulösen. Mit den genannten Parametern kann 90 % Vanadium und 0,6 % Wolfram mit Verunreinigungen von Ca gewonnen werden. Eine höhere Temperatur, längere Laugungszeit und ein erhöhtes Flüssig/Feststoff-Verhältnis verbessern das V-Ausbringen, erhöht aber auch den W-Anteil in der Lösung. Die Vanadium-hältige Lösung wird nach der Filtration durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis pH 2-2,5 angesäuert, wodurch die  $\text{Ca}^+$ -Ionen als  $\text{CaSO}_4$  ausfallen und abfiltriert werden. Das Einleiten von  $\text{NH}_4\text{OH}$  bis zu einem pH-Wert von 6-8 lässt Vanadium als Meta-Vanadat ausfallen. Somit ist eine Gewinnung von mehr als 85 % (~87 %) des Ammonium-Metavanadat möglich. Die Oxidationsstufe von Vanadium in der Lösung (+2, +3, +4 oder +5) hängt vom pH-Wert, dem Potenzial und der Vanadiumkonzentration ab. An der Luft nimmt Vanadium den fünfwertigen Zustand ein [18].

Dem bei der Laugung mit Ameisensäure verbleibenden, W-haltigen Feststoff (Gemisch aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaWO}_4$ ) wird heiße HCl zugesetzt, wobei sich  $\text{CaWO}_4$  zu  $\text{H}_2\text{WO}_4$  umwandelt und Kalzium-Ionen in Lösung gehen. Der pH-Wert ist auf 4 einzustellen und  $\text{O}_2$ -Zufuhr verhindert ein Ausfallen von Wolframat aus der Lösung. Durch die Zugabe einer Ammoniaklösung bleibt die Wolframsäure in der gesättigten Ammoniumlösung und die noch enthaltenen Verunreinigungen (Si, P, As und F) fallen aus. Durch Eindampfen kristallisiert Ammoniumparawolframat (APT) aus. Eine genauere Beschreibung der Kristallisation von APT erfolgt im Kapitel 5.7. Die Abbildung 3.1 zeigt den gesamten beschriebenen Fällungsprozess von Vanadium und Wolfram ausgehend von einer alkalischen Lösung [18].

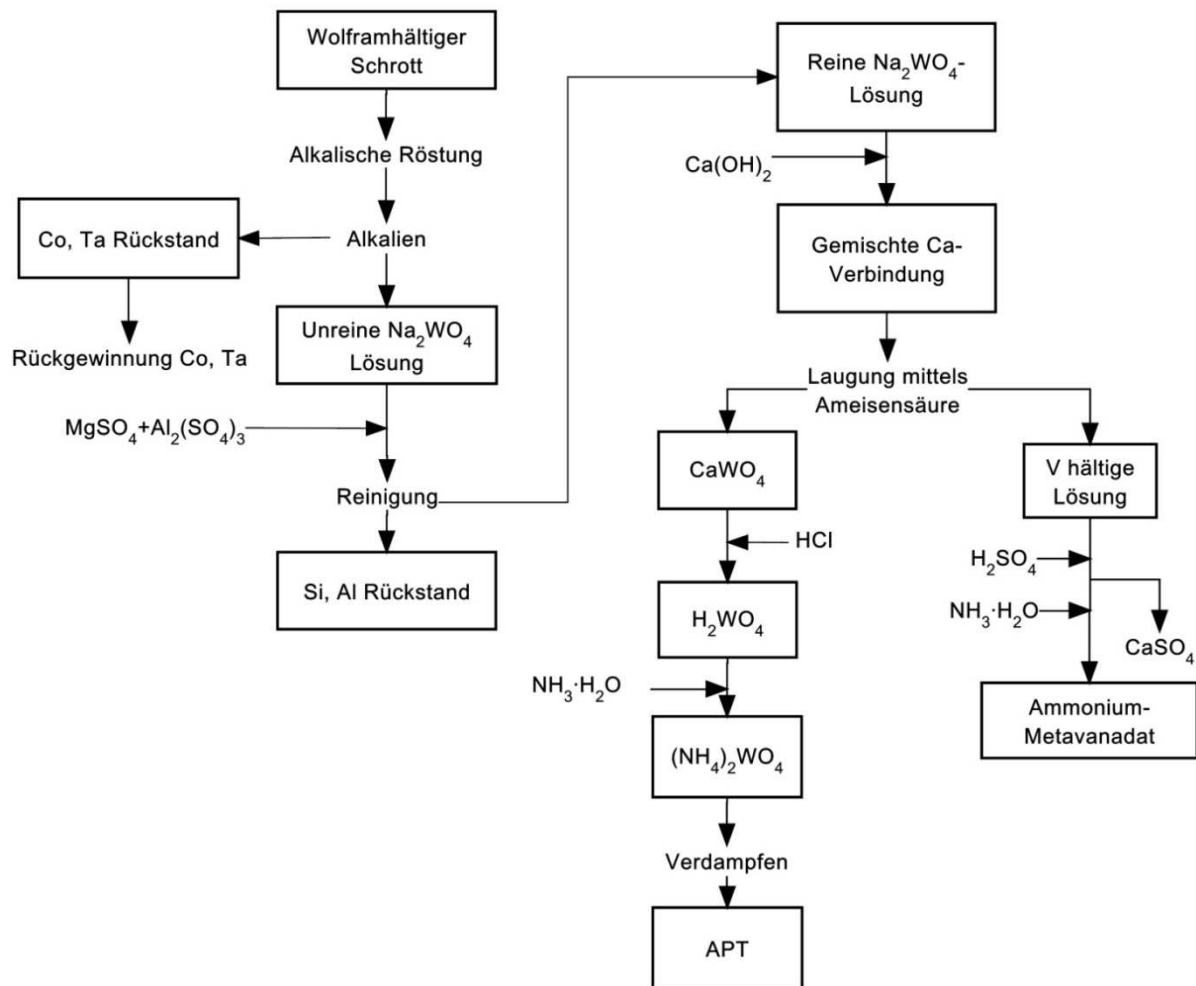


Abbildung 3.1: Prozess zur Gewinnung von W und V aus einer alkalischen Lösung durch Fällung [18]

### 3.4 Selektive Kristallisation

Durch selektive Kristallisation lassen sich Verbindungen aus der Lauge abtrennen, die eine geringere Löslichkeit in der Restlauge besitzen. Kristallisiert die Wertkomponente vor den anderen Elementen aus, generieren sich reine Kristalle, wobei die Verunreinigungen in der Restlösung angereichert werden.

#### Aluminium

Der Aufschluss des Bauxits erfolgt über das Bayer-Verfahren. Das in der Tonerde enthaltene Aluminiumhydroxid wird mit heißer, konzentrierter Natronlauge in Form von Natriumaluminat aufgeschlossen und bei niedrigeren Temperaturen wieder als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{NaOH}$  auskristallisiert [20].

Bauxit enthält Kieselsäure, frei als  $\text{SiO}_2$  (Quarz) oder gebunden in Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Im Gegensatz zu etwaigen Eisenmineralien, die von der Natronlauge

überhaupt nicht angegriffen werden, reagiert Quarz kaum und Kaolinit mit NaOH unter Bildung von unlöslichem Hydroxysodalith ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ ). Diese Bildung hat einen Verlust an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Folge. Eine Menge von 1 g  $\text{SiO}_2$  im Kaolinit verursacht in der Praxis Verluste von 0,7 g  $\text{Na}_2\text{O}$  und 2 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vor dem tatsächlichen Aufschluss erfolgt eine Entkieselung, die zwar keine Auswirkung auf die Verluste an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat, jedoch die Verkrustung der Heizflächen im Autoklaven bzw. Rohrreaktor verringert. Bei diesem Verfahrensschritt wird die Bauxit-Suspension auf eine Temperatur von 90 bis 100 °C erhitzt und unter ständigem Rühren 6-10 Stunden behandelt. Der Hydroxysodalith kristallisiert aus, wobei die  $\text{SiO}_2$ -Konzentration der Lauge auf 0,25 g/l sinkt. Durch die Entkieselung lässt sich die Betriebsdauer der Autoklaven bzw. Rohrreaktoren verdoppeln [11][20].

Bauxit enthält Titan in Form von 3 Modifikationen des  $\text{TiO}_2$  (Anatas, Rutil und Brookit). Titanoxid kann durch NaOH unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  entfernt werden, da dieses ausfällt und im Rückstand verbleibt. Es kommt hierbei zu einem Verlust von 0,4 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1 g  $\text{TiO}_2$ . Auf demselben Weg ist Vanadium und Gallium aus Bauxit zu entfernen, wobei diese Elemente wiedergewonnen werden. Bauxit enthält im Mittel 0,05 % V und 0,002-0,007 % Ga [11]. Der Bayer-Prozess stellt die wichtigste Gallium-Quelle dar.

Nach dem Bayer-Prozess muss die Suspension unter 100 °C abgekühlt [20] und anschließend vom Rückstand (Rotschlamm) getrennt werden, wobei zu beachten ist, dass sich kein  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit ausscheidet. Um dies zu verhindern, ist die Temperatur auf 95 °C und das Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1,65-1,8 zu halten [11].



## 4 Reinigung ammoniakalischer Laugen

Ammoniumhydroxid ist ein weit verbreitetes, effektives Laugungsmittel, welches zahlreiche Anwendungen in der Hydrometallurgie findet. Die Laugung von Metallen in ammoniakalischer Lösung beschränkt sich weitgehend auf die Nichteisenmetalle. Ammoniak ist besonders wegen der geringen Toxizität, der niedrigen Kosten und der guten Regenerierbarkeit (Verdampfung und Absorption) ein attraktives Lösungsmittel. Ammoniakhaltige Lösungen weisen einen basischen Charakter auf. Aufgrund der Unlösbarkeit von Eisen oder Kalzium in basischen Lösungen verbleiben diese Elemente im Rückstand, wodurch eine selektive Extraktion der Wertkomponente unterstützt wird [1]. Reinigungsverfahren von Lösungen, welche keine Wolframverbindungen enthalten, sind im Anhang beschrieben.

Metalle, bei denen die Reinigung ausgehend von einer Ammoniumhydroxid-Lösung, durchgeführt wird:

- Wolfram [2][4][11]
- Kupfer [11]
- Molybdän [11][13]
- Zink [1]
- Nickel und Cobalt (Laugung mit  $\text{NH}_3$ , Laugenreinigung sauer) [11]
- Rhenium [11]

## 5 Reinigung wolframhaltiger Laugen

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Wolfram ist die Reinigung wolframhaltiger Laugen auf dem hydrometallurgischen Wege vorteilhaft. Im Zuge der Laugung von Erzkonzentraten, wird diese bei der primären Herstellung mit Elementen der Gangart verunreinigt, die für die APT-Herstellung abgetrennt werden müssen. In Abbildung 5.1 ist die konventionelle hydrometallurgische Prozessroute der Wolframherstellung zu sehen. Wolframerz oder oxidierte Wolframschrotte bilden bei dieser Verfahrensabfolge die Ausgangsstoffe und Wolframgelb- oder -blauoxid die Endprodukte. Die dazwischen geschalteten Schritte dienen der Reinigung der Lauge und der APT-Herstellung [2].

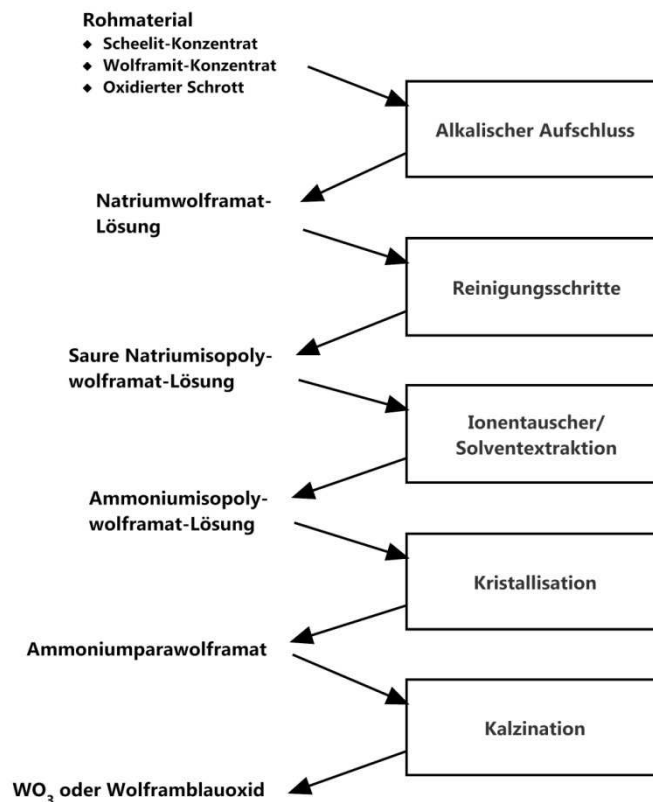


Abbildung 5.1: Hydrometallurgische Prozessroute für Wolfram [2]

### 5.1 Vorbereitung auf die Laugenreinigung

Falls die Erze Begleitelemente enthalten, welche die Laugung und -reinigung aufwändiger gestalten, sind diese vorzubehandeln. Besonders bei zu hohen Arsen-, Phosphor- und Schwefelgehalten im Scheelit-Konzentrat muss dieses vor dem eigentlichen Aufschluss selektiv vorgelaugt und kalziniert werden, um diese unerwünschten Begleitelemente

abzutrennen. Die Elemente Mo, As und S sind in  $\text{SO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  überzuführen, da sich diese leichter verflüchtigen lassen.

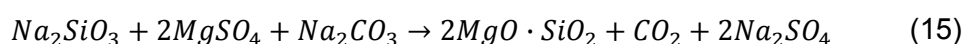
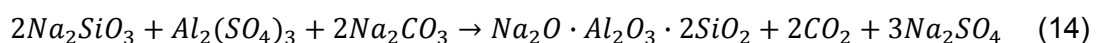
## 5.2 Fällung

Das bei der Laugung des Wolframerzes entstandene Natriumwolframat enthält noch einige Begleitelemente, die in Fällungsschritten abzutrennen sind. Abhängig vom Ausgangsmaterial und den Laugungsparametern beinhaltet die Natriumwolframat-Lösung Verunreinigungen in Form von Silikaten, Phosphaten, Molybdaten, Arsenaten, Fluoriden, Blei, Bismut und Aluminium. Das Maß an Verunreinigungen wirkt sich auf die Reinheit und Qualität des Endproduktes aus. Im ersten Schritt, der Silikat-Fällung, werden die Siliziumverbindungen und andere Ionen wie Phosphate oder Fluoride abgetrennt. Daraufgehend lassen sich in einem zweiten Schritt, der Molybdän-Fällung, alle Elemente die Sulfide bilden (Mo, As, Sb, Bi und Co) abscheiden.

Die Geschwindigkeit der Abscheidung hängt von der Kinetik der Fällungsreaktion ab. Sofern sich das Gleichgewicht an der Kristalloberfläche schnell einstellt, ist der Transport der Ionen aus der Lösung an die Oberfläche der sich aufbauenden Kristalle der langsamste Schritt. Die Geschwindigkeit der Fällung ist proportional zur Übersättigung [21].

### Silikat-Fällung

Silikat-Ionen können durch Zugabe von Aluminium-Sulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) und/oder Magnesium-Sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) zur leicht basischen Natriumwolframat-Lösung abgetrennt werden (Gleichung 14 und 15). Typische Mengen an verwendeten Reagenzien sind 80 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und 30 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  pro Kilogramm  $\text{WO}_3$ . Der pH-Wert liegt bei 9-9,5. Nach ca. 1 h Behandlung kann die Filtration der Fällungsprodukte erfolgen. Die erreichbare Silizium-Konzentration liegt bei 0,03-0,06 g  $\text{SiO}_2$  pro Liter Lösung. Weiters fallen neben den Silikaten auch einige Phosphate und Fluoride mit aus. Die  $\text{WO}_3$ -, V-, Cr- und Pb-Gehalte bleiben bei diesem Reinigungsschritt unverändert [2][4].

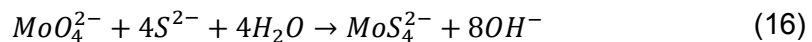


Durch eine zweistufige Hinzufügen der Reagenzien lassen sich die Konzentrationen von Si, P und F weiter verringern. Der erste Schritt ist die Zugabe von  $\text{MgSO}_4$  bis zu einer Konzentration von 0,5-2 g Mg bei einer Temperatur zwischen 60 und 110 °C bzw. einem pH-

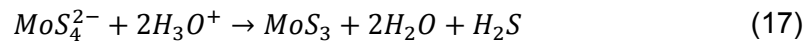
Wert von 10-11 mit nachfolgender Filtration. Im zweiten Schritt wird  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bis zu einer Konzentration von 0,2-3 g Al/l bei 20-60 °C und einem pH-Wert von 7-8 zugegeben. Somit lassen sich bei einer Anfangskonzentration von 200-10.000 mg/l Si, 10-120 mg/l P und 500-4000 mg/l F Endgehalte von < 10 mg/l Si, < 5 mg/l P und < 200 mg/l F erzielen. Die Fällungsprodukte sind nur sehr schlecht von der Lösung abzutrennen, weshalb Cellulose als Filterhilfsmittel zugesetzt wird oder die Gangart selbst als Filtrationshilfe dient. Bei erhöhten Siliziumgehalten (> 1 g/l) kann auch eine wiederholte Silikat-Fällung zielführend sein [2].

### Molybdän-Fällung

Bei der Molybdän-Fällung fallen besonders Sulfid-bildende Kationen, wie Mo, As, Sb, Bi und Co, aus. Durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S}$  zur Wolfram-Lösung (pH = 10, T = 80-85 °C, t = 1 h) kommt es zur Umwandlung von Molybdaten ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) zu Thiomolybdaten ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ) nach folgender Reaktionsgleichung [2][4]:



Die anschließende Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  senkt den pH-Wert auf 2,5-3, wodurch das entstandene Thiomolybdate als unlösliches  $\text{MoS}_3$  ausfällt und durch Filtration abgeschieden werden kann [2][4]:



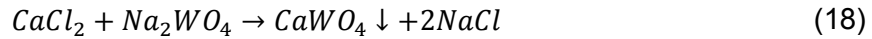
Die verbleibende Mo-Konzentration beträgt < 10 mg/l Mo. Die Fällung von Sb, As, Co und Bi erfolgt auf die gleiche Weise. Das entstehende  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert mit NaOH im Abgaswäscher [2].

Die Silikat-Fällung ist bei der Anwendung in basischen Lösungen effektiv, während die Molybdän-Fällung bei einem pH-Wert von 2,5-3 durchgeführt wird. Eine Unterbrechung der Ansäuerung der Lösung bei pH 6, beim Übergang vom basischen (Silikatfällung) zum sauren Bereich (Molybdän-Fällung), ermöglicht die Entfernung von Aluminium als  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ , da bei diesem pH-Wert die Löslichkeit von  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  am geringsten ist. Die Spezies  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  kann in der Lösung durch Zugabe von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zu fluorhaltigen Laugen entstehen. Fluor gelangt durch die Gangart während der Laugung mit NaOH oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  in die Lösung [2].

Das Ansäuern kann auch mittels Elektrodialyse erfolgen. Dies hat den Vorteil, dass NaOH regeneriert wird, welches sich erneut für den Aufschluss der Erzkonzentrate verwenden lässt [2][15]. Im Kapitel 5.4 wird auf diese Technik der Ansäuerung mittels Elektrodialyse näher eingegangen.

### Herstellung von synthetischem Scheelit

Aus der gereinigten Natriumwolframat-Lösung lässt sich durch Fällung auch synthetischer Scheelit herstellen (siehe Gleichung 18) [21][22]:



Bei der Reaktion fällt durch das Einleiten einer Kalziumchlorid- in eine Natriumwolframatlösung Kalziumwolframat aus, Natriumchlorid verbleibt dabei in der Lösung. Die Menge des ausgefallenen Kalziumwolframats hängt vom pH-Wert, der Temperatur und der Konzentration der Kalzium-Ionen im Fällungsreagenz ab. Die Fällung ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Die optimalen Parameter sind ein pH-Wert  $\geq 8,5$ , ein  $\text{CaCl}_2$ -Überschuss von 10 %, eine Temperatur von 50 °C und eine Rührgeschwindigkeit von  $> 200 \text{ min}^{-1}$ . Es ist zu beachten, dass sich bei einem niedrigeren pH-Wert (pH  $\sim 5$ ) Parawolframat bildet, welches jedoch nicht erwünscht ist [21].

## 5.3 Adsorption

Die Molybdän-Entfernung lässt sich auch durch selektive Adsorption an Aktivkohle durchführen, wobei Wolfram in der Lösung erhalten bleibt. Der neutralen Natriumwolframat-Lösung (pH = 7,2-7,4) wird  $\text{Na}_2\text{S}$  hinzugefügt um Molybdat ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) zu Thiomolybdat ( $\text{MoS}_4^{2-}$ ) umzuwandeln. Der pH-Wert-Einstellung (pH = 8,2-8,4) folgt anschließend die Zugabe von Aktivkohle. Das Gemenge wird für 30 Minuten intensiv miteinander vermischt. Der Wolframverlust durch Coadsorption beträgt weniger als 0,1 %. Die spezifische Adsorption von Molybdän liegt zwischen 4,5-6,1 mg Mo pro Gramm Aktivkohle, abhängig von der Kohlenqualität. Durch einen mehrstufigen Prozess erhöht sich dieser Wert [2].

## 5.4 Elektrodialyse

Die Natriumwolframat-Lösung enthält nach der Silizium-Fällung einen Überschuss an Natrium-Ionen durch die überstöchiometrische Laugung mit NaOH (Faktor 1,5 für NaOH bei Wolframitkonzentrate, Faktor  $> 3,3$  für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei Scheelitkonzentrate). Durch die Elektrodialyse lassen sich Natrium-Ionen zu NaOH regenerieren. Die Anodenkammer der Elektrodialyse wird mit der Lauge befüllt. Durch die angelegte Spannung passieren die  $\text{Na}^+$ -Ionen die Kationentauschermembran und wandern in den Kationenteil. Im kathodischen Teil reichert sich die Lösung mit NaOH an. In der Wolframatlösung wird gleichzeitig eine

äquivalente Menge an  $H^+$ -Ionen generiert. Durch die Behandlung nimmt die Natrium-Konzentration in der Wolframatlösung ab (Anodenraum) und in der NaOH-Lösung zu (Kathodenraum). Sobald der stöchiometrische Gehalt an Natrium für  $Na_2WO_4$  unterschritten ist, startet die Polykondensation und es entsteht Isopolywolframat. Durch die  $H^+$ -Ionen in der Wolframatlösung nimmt der pH-Wert ab, die Lösung wird angesäuert. Isopolywolframat, welches durch Elektrodialyse gewonnen wird, hat einen homogeneren Kondensationsgrad, da die  $H^+$ -Ionen gleichmäßig entstehen. Die gebildete, konzentrierte Isopolywolframatlösung ist bei W-Konzentrationen von bis zu 200 g/l und pH-Werten zwischen 1,7-1,8 stabil. Im Gegensatz zur Ansäuerung bei der Molybdän-Fällung mit Schwefelsäure, wo lokal höhere Gehalte an  $H_2SO_4$  auch durch Rühren nicht vermieden werden können, treten diese Konzentrationsgradienten bei der Elektrodialyse nicht auf. Mit dieser Technik ist 90 % des Natriums regenerierbar [2][15].

Die Abbildung 5.2 stellt die Stabilitätsbereiche der Wolfram-Ionen bei unterschiedlichen pH-Werten in wässriger Lösung dar [2].

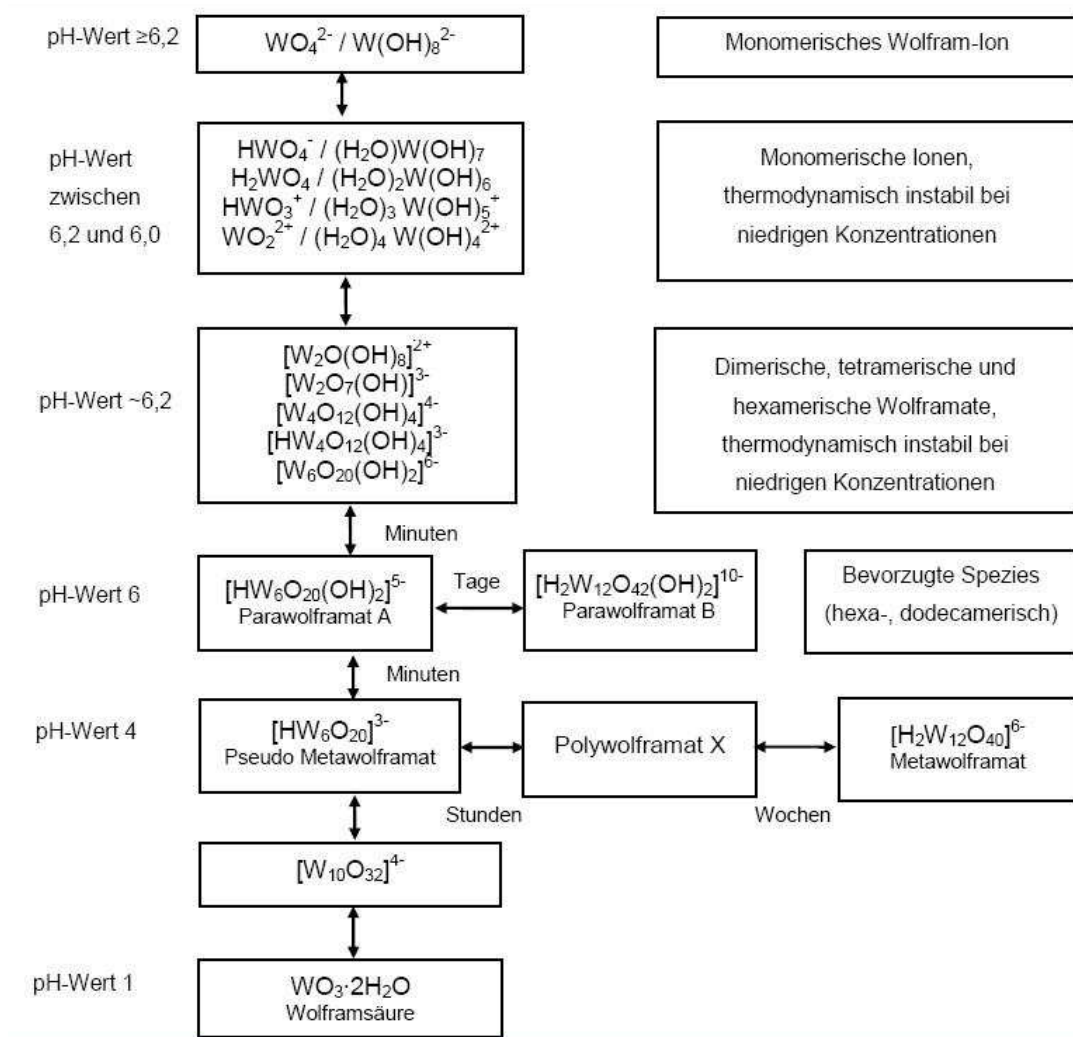


Abbildung 5.2: Stabilität der Wolframionen bei verschiedenen pH-Werten in wässriger Lösung [2]

## 5.5 Solventextraktion von Natrium- in Ammonium-Polywolframat

Für die Industrie interessante Wolframerze sind Wolframit und Scheelit, welche im Wesentlichen durch Molybdän, Zinn und Bismut verunreinigt vorkommen. Die Wolframlösung (Natriumwolframat), die bei der Laugung dieser Erze entsteht, enthält meist das gesamte im Erz enthaltene Molybdän. Mittels Solventextraktion oder Ionentauscher lassen sich die Wolframlaugen reinigen und Natriumwolframat in Ammoniumwolframat umwandeln. Die Natriumkonzentration im Ammoniumwolframat muss  $< 10$  ppm betragen, höhere Gehalte führen zu Problemen bei der Reduktion des  $\text{WO}_3$  zum Metallpulver. Es gibt verschiedene organische Extraktionsmittel mit denen die Reinigung der Wolframlaugen durchgeführt werden kann [2][5][31].

Die Solventextraktion wird in der Hydrometallurgie zur Aufkonzentrierung und Reinigung von Lösungen verwendet. Bei der hydrometallurgischen Wolframherstellung dient sie als Methode (nimmt W-Ionen auf), um Natriumwolframat in Ammonium-Polywolframat überzuführen. Durch die Solventextraktion wird der Natriumgehalt in der Wolframlösung erniedrig (vor der Solventextraktion 70 g/l auf < 10 mg/l danach). Die Extraktion erfolgt sehr selektiv, sodass im Idealfall keine Begleitelemente mit extrahiert werden [4]. In Abbildung 5.3 ist das Fließbild der Solventextraktion zu sehen.

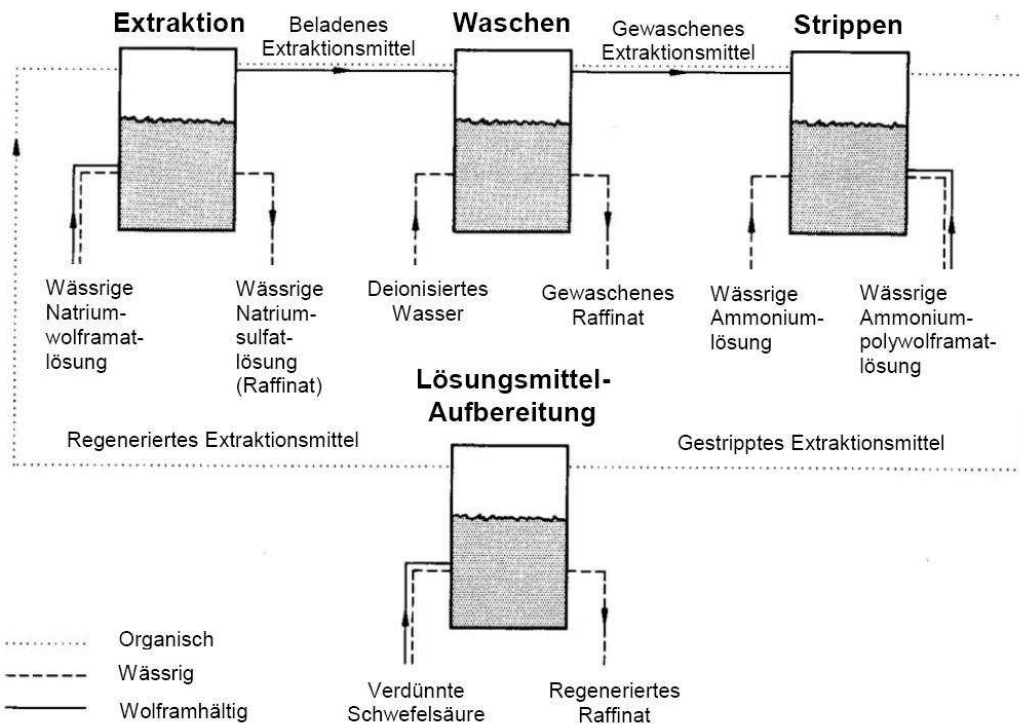


Abbildung 5.3: Fließbild der Solventextraktion (Natriumwolframat in Ammoniumwolframat) [2]

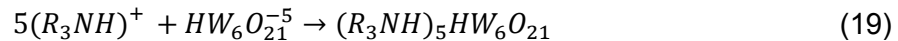
Aus der zuvor mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten, wässrigen Natriumwolframatlösung wird selektiv Wolfram in eine organische Lösung extrahiert. Die Reextraktion („Strippen“) erfolgt mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung. Die organische Phase besteht aus zwei oder drei Komponenten dem Reagenz, dem Modifikator und dem Lösungsmittel. Mögliche Reagenzien sind langkettige primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Amine (mit 8-10 Kohlenstoffatomen). Die Extraktionsmittel, mit einem Anteil von 1-22 %, werden in Kerosin oder Mischungen von Alkylbenzenen (Toluol oder Xylol) gelöst. Kommerzielle Produkte heißen Primene JMC (primäres Amin), Amberlite LA-1 oder Adogen 283 (sekundäres Amin), Trioctylamin (tertiäres Amin) oder Aliquat 336 (quartäre Ammonium-Verbindung). Für Lösungen mit höheren Wolframgehalten (z.B. aus der Elektrodialyse) werden primäre Amine bevorzugt [2][4].

Aufgrund der geringen Löslichkeit von Ammonium-Wolframat in Kerosin muss bei der Verwendung von Kerosin ein Modifikator hinzugefügt werden. Hier finden Isodecanol (Anteile



bis 5 %) oder Tributylphosphate (Anteile bis 12 %) Anwendung. Diese Modifikatoren erhöhen die Löslichkeit des Ammoniumwolframats im Kerosin. Aufgrund der Toxizität von Alkylbenzenen, werden Kombinationen von Kerosin und Isodecanol bevorzugt [4].

Beim Kontakt der sauren Natriumwolframats-Lösung (pH = 1,8-2,6) mit der organischen Phase reagiert das Polywolframats mit dem kationischen Amin und bildet einen Komplex. In der Gleichung (19) reagieren tertiäre Amine mit Wolframionen zu Parawolframats [4]:

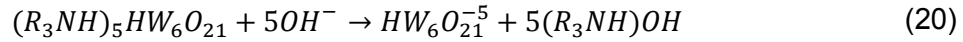


Die Gleichung ist idealisiert dargestellt, da in einer leicht sauren Lösung verschiedene Polywolframats vorliegen (pH-Wert abhängig, siehe Abbildung 5.2). Da sich verschiedene Wolframverbindungen (Polywolframats) ausbilden, muss die Extraktionszeit und die Konzentration darauf eingestellt sein. Die Anwesenheit von Arsenaten, Phosphaten und Silikaten bewirkt ebenfalls einen höheren Polymerisationsgrad des Wolframs. Dies ist jedoch zu vermeiden, da dadurch weitere Phasen während der Extraktion oder dem Strippen entstehen. Tertiäre Amine und höherwertiges Polywolframats bilden bei der Reaktion einen Komplex, der weniger löslich ist und dessen Ausfällung die Ausbringung verringert. Bei Reaktion von Heteropolywolframats mit tertiären Aminen entsteht eine chemische Phase mit höherer Dichte, welche sich bevorzugt am Boden abscheidet. In beiden Fällen stört die Formierung neuer Phasen die Solventextraktion und ist unerwünscht. Aufgrund dessen werden grundsätzlich primäre Amine bevorzugt eingesetzt [2][4].

Sekundäre und tertiäre Amine verhalten sich in Hinsicht auf die Bildung von Heteropolywolframats unterschiedlich. Sekundäre Amine nehmen Wolframphosphate und Silikaphosphate bei der Solventextraktion auf. Die Formation einer dritten chemischen Phase verbraucht mehr Amine und kann zu Verstopfungen im Röhrensystem des Laugenkreislaufes führen. Aus diesem Grund ist die Abtrennung von Silizium und Phosphor besonders wichtig. Überschüssige Sulfat- oder Natrium-Ionen aus dem Aufschluss bzw. der Ansäuerung bei der Silizium- und Molybdänfällung verbleiben in der wässrigen Phase und werden nicht mitextrahiert [2].

Die  $WO_3$ -Konzentration in der wässrigen Natriumwolframats-Phase sollte 10-180 g/l betragen und der pH-Wert zwischen 1,8-2,6 eingestellt sein. Typische  $WO_3$ -Werte in der organischen Phase liegen bei 30-60 g/l (25-120 g/l). Die wässrige und organische Phase liegen zu gleichen Teilen vor. Die Prozesstemperatur bei der Extraktion beträgt 50 °C [2].

Beim Strippen wird die beladene organische Phase mit einer Ammoniumhydroxid-Lösung in Kontakt gebracht. Der entstandene Ionenkomplex dissoziiert und Isopolywolframat lässt sich, nach der Gleichung (20), in die wässrige Lösung reextrahieren [4].



Der pH-Wert beim Strippen liegt zwischen 8 und 13, die Ammoniak-Konzentration in der Lösung bewegt sich zwischen 1,2 und 10 %. Ziel ist eine möglichst hohe  $WO_3$ -Konzentration in der Ammoniumwolframat-Lösung, da dies den Energieaufwand im nachfolgenden Kristallisationsschritt (APT-Gewinnung) verringert [2][4].

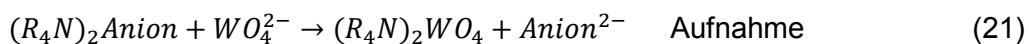
Alle Lösungen können bei dem beschriebenen Verfahrensablauf regeneriert und rückgeführt werden. Anlegen einer Spannung ( $U = 15 \text{ V}$ ; Gleichstrom) verhindert das Mitreißen der Ammoniumwolframat-Lösung durch das organische Lösungsmittel. Bei der Herstellung von 1 kg APT aus Wolframerz mittels flüssigem Ionentauscher (LIX) werden ungefähr 2,5 kg Hilfsstoffe verbraucht, überwiegend  $Na_2CO_3$  und  $H_2SO_4$  [4][15].

## 5.6 Ionentauscher

Als Alternative zur Solventextraktion gibt es die Möglichkeit alkalische Anionentauscher anzuwenden. Hierbei wird die alkalische Lösung, bei gleichzeitiger Abtrennung von Si, P, As und Mo, in eine ammoniakalische konvertiert. Der Vorteil von Ionentauscher gegenüber einer Solventextraktion ist, dass die Abtrennung der Begleitelemente parallel zur Umwandlung von Natrium- in Ammoniumwolframat erfolgt. Dies spart einen Arbeitsschritt ein und minimiert Zeit und Kosten. Das Fließbild des Ionentauschers ist der Abbildung 5.4 zu entnehmen [2].

Der Ionentauscher muss folgende Aufgaben erfüllen [2]:

- Umwandlung von Natrium- in Ammoniumwolframat:



- Entfernung von Si, P und As

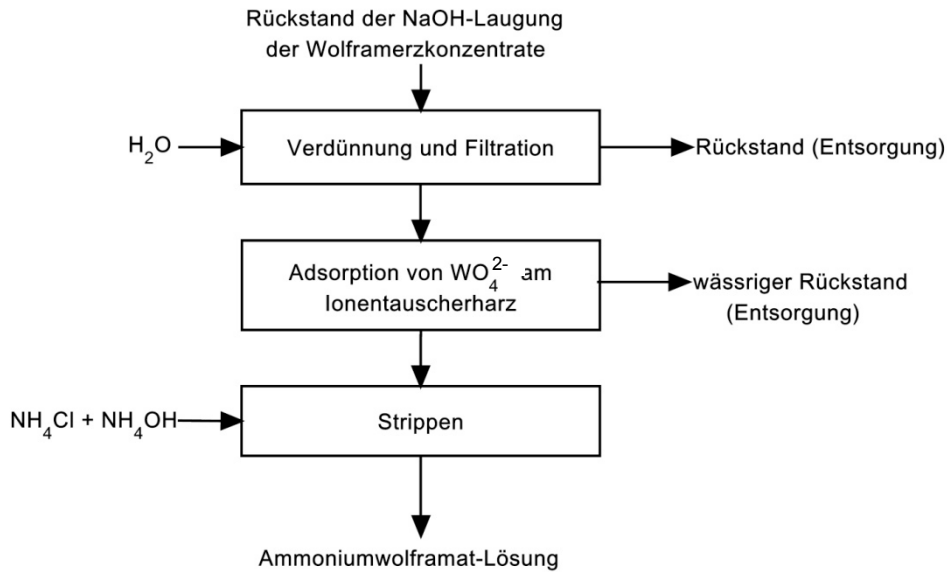
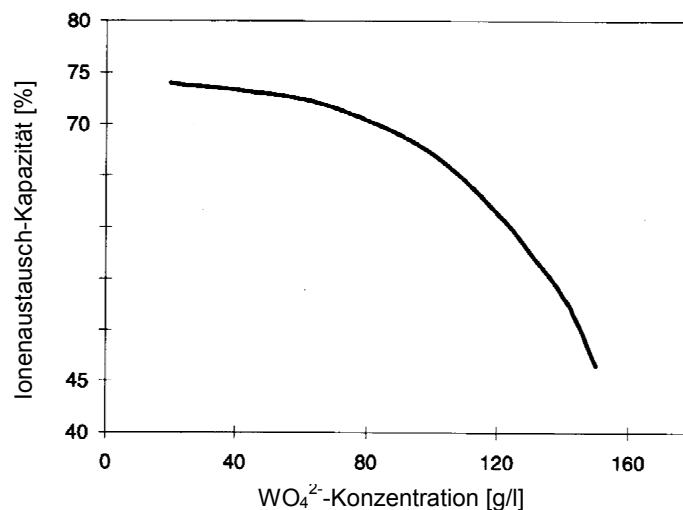


Abbildung 5.4: Flussbild des Ionenaustausch [2]

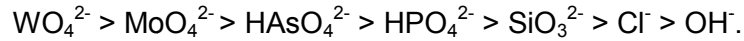
Der pH-Wert beim Ionenaustausch liegt zwischen 7,2-7,4. Das Einstellen des pH-Wertes durch Elektrodialyse hat den Vorteil, dass die Zugabe von weiteren Säuren vermieden wird und somit weniger störende Anionen, die die Aufnahme des Ionentauschers beeinträchtigen, in den Prozess gelangen. Nach dem Aufschluss der Erzkonzentrate mit NaOH-Lauge enthält die Lösung 200 g WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/l. Diese Beladung ist für eine Reinigung mittels Ionentauscher zu hoch. Die Austauschkapazität sinkt mit steigender WO<sub>3</sub>-Konzentration (siehe Abbildung 5.5). In diesem Fall muss die Lösung einer vorhergehenden Reinigung und Verdünnung unterzogen werden, bevor der Ionentauscher zum Einsatz kommt [2].

Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Ionenaustauschkapazität von der WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration [2]

In der klassischen Wolframherstellung werden Verunreinigungen wie P, As, Si und Mo stufenweise durch Fällung von der Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Lösung (siehe Kapitel 5.2) abgetrennt. Das

Ionentauscherharz nimmt bevorzugt die  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen auf. Alle weiteren in der Lösung befindlichen Ionen ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{SiO}_3^{2-}$ ) binden sich viel weniger an das Harz.

Die Reihung der Ionen in einer Natriumwolframat-Lösung ist wie folgt [2]:



Aus diesem Grund können nach dieser Reihung die  $\text{Cl}^-$  gegen Metallionen im Harz getauscht werden. Durch den hohen pH-Wert erfolgt keine Formation von Heteropolywolframat. Der Extraktion folgt die Reextraktion (Desorption) des Wolframs in Form von  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  (siehe Gleichung 48) durch eine Ammoniumchlorid-Lösung. Die Effektivität der Reextraktion verschiedener Ammoniumsalze ist in der Abbildung 5.6 zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass  $\text{NH}_4\text{Cl}$  die geeignetste Lösung zum Strippen ist, da sie am meisten  $\text{WO}_4^{2-}$ -Ionen aufnehmen kann [2].

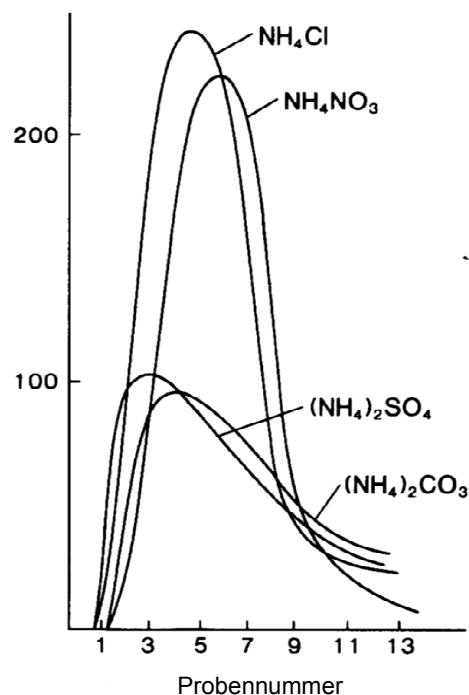


Abbildung 5.6: Effektivität der Reextraktion unterschiedlicher Ammoniumsalze [2]

Bei der Behandlung ist eine Entfernung von bis zu 90 % P, As und Si möglich. Als Nachteil erweist sich jedoch die große Ähnlichkeit von  $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$ . Eine Trennung von Molybdän und Wolfram bedingt die vollständige Umwandlung von  $\text{MoO}_4^{2-}$  in  $\text{MoS}_4^{2-}$  durch NaHS-Zusatz bei einem pH-Wert zwischen 7,2-7,4, wobei die Entstehung von  $\text{WS}_4^{2-}$  unterdrückt werden muss, da sonst das  $\text{WO}_3$ -Ausbringen sinkt [2][37].

$\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{WO}_4^{2-}$  werden vom Harz des Ionentauschers absorbiert, während  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_3^{2-}$  in der Lösung verbleiben und aus dem Ionentauscher fließen. Sobald  $\text{WO}_3$  abzufließen beginnt, ist das Harz gesättigt ( $< 0,1 \text{ g/l}$ ) [37].

Die Trennung von Wolfram und Molybdän erfolgt durch Desorption von  $\text{WO}_4^{2-}$  aus dem Harz mit einer Ammoniak-Lösung, das Molybdän-Stripping mit 0,5 M Natriumhypochlorit ( $\text{NaClO}$ ) und 0,25 M Natronlauge ( $\text{NaOH}$ ). Nach der Reextraktion kann das Harz regeneriert werden. In der Tabelle 5.1 sind die  $\text{WO}_3$ -Konzentrationen in den Lösungen und die zugehörigen Verunreinigungen im Wolframoxid nach einmaligem Passieren des Ionentauschers angeführt. Für niedrigere Werte ist ein wiederholter, hintereinandergeschalteter Ionenaustausch erforderlich [2][37].

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Laugen nach einmaligem Ionentausch [2]

Lösung	$\text{WO}_3$ [g/l]	P [ppm]	As [ppm]	Si [ppm]	Mo [ppm]
<b>Natriumwolframat-Lösung</b>	20,08	37,4	104,6	1245	1594
<b>Adsorptionslösung</b>	0,1	68	190	2400	1750
<b>Ammoniumwolframat-Lösung</b>	203,2	3,5	10,3	73,8	738

In [37] sind die in China hergestellten Anionentauscher-Harze mit den Bezeichnungen 930, 931, 934 und 937 untereinander bei einer Durchflussgeschwindigkeit der Lösung durch die Tauschkolonne von 2,5-3 cm/min verglichen. Tabelle 5.3 listet die Reinigungseffekte der verschiedenen Harze für Mo, As, P und Si auf.

Tabelle 5.2: Reinigungseffekte der verschiedenen Harze  
(No. 1 = 930, 2 = 931, 3 = 934, 4 = 937) [37]

No.	1	2	4	4
<b>Mo/<math>\text{WO}_3</math></b>	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
<b>As/<math>\text{WO}_3</math></b>	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$0,80 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$
<b>P/<math>\text{WO}_3</math></b>	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
<b>Si/<math>\text{WO}_3</math></b>	$2,50 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-5}$

Ab einer Konzentration von 0,1 % Molybdän in der Lösung reicht ein einzelner Ionenaustausch nicht aus und es muss mehrstufig gearbeitet werden. Durch doppelten Ionenaustausch ist der Gehalt an Verunreinigungen bis auf wenige ppm im APT weiter absenkbar. Die erzielten Fremdmittelgehalte im kristallisierten APT, bei zweifachem Ionenaustausch, sind der Tabelle 5.3 zu entnehmen [2].

Tabelle 5.3: Gehalte der Verunreinigungen im APT nach zweifachem Ionentausch [2]

Element	Al	As	Ca	Cr	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Si	Sn
<b>Konzentration [ppm]</b>	2	1	5	5	5	10	3	1	7	9	5	7	5	2

In China werden mehr als 50 % des produzierten APTs über Ionentauscher hergestellt [2].

Es existieren noch weitere Anwendungsgebiete für Ionenaustauscher in der Wolfram-Hydrometallurgie. So lässt sich zum Beispiel aus Natriumwolframat Wolframoxiddihydrat ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sogenannte Wolfram-Gelés, welche für elektrochemische Displays eingesetzt werden können, herstellen [23].

## 5.7 Selektive Kristallisation

Mittels selektiver Kristallisation können all jene Verunreinigungen aus der Lösung abgetrennt werden, die eine höhere Löslichkeit in der Mutterlauge besitzen. Die selektive Kristallisation stellt den letzten Reinigungsschritt der Wolframgewinnung dar.

### Selektive Kristallisation von APT am Ende der Primärroute

Verdampft die Ammonium-Isopolywolframat-Lösung, werden gleichzeitig Ammoniak und Wasser verflüchtigt. Die Ammonium-Konzentration nimmt in der Mutterlauge ab, wodurch der pH-Wert fällt und die  $\text{WO}_3$ -Konzentration steigt. Es bildet sich Parawolframat B [ $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}$ ]<sup>10-</sup>, das eine geringe Löslichkeit in der Mutterlauge besitzt. Bereits nach kurzer Zeit bildet sich APT-Tetrahydrat ( $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Weitere Modifikationen sind APT-Hexahydrat und -Decahydrat. Hexahydrat ist ab 96 °C instabil und Decahydrat kristallisiert aus Lösungen nur bei Raumtemperatur. Der einzustellende Verdampfungsgrad hängt von der Reinheit der Lösung und der erwünschten Produktqualität (Spurenelementgehalte) ab. Bei ausreichend effektiven, vorgeschalteten Reinigungsschritten lässt sich die Lauge bis 99 % eindampfen. Die physikalischen Eigenschaften des APTs hängen von den Eindampfungsparametern ab und sind besonders für die Weiterverarbeitung in der Pulvermetallurgie bei der Wasserstoffreduktion wichtig. Die Kristallisation ist als letzter Reinigungsschritt bei der APT-Herstellung anzusehen. Die meisten Begleitelemente haben eine weitaus höhere Löslichkeit in der Mutterlauge und verbleiben in der Lösung. Das auskristallisierte feste APT wird von der Mutterlauge durch Filtration getrennt und mit deionisiertem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser können rezykliert werden. Die Kristallisation lässt sich stufenweise oder kontinuierlich durchführen. In Stufen führt diese zu einer gleichbleibenderen Produktbeschaffenheit, der kontinuierliche Prozess ist jedoch ökonomischer [2].

Begleitelemente beeinflussen nicht nur den Reinheitsgrad des APTs, sondern auch die Form der Kristalle. Je mehr Verunreinigungen aus der Lösung mitauskristallisieren, desto kleiner wird die APT-Korngröße. Typische Werte für die Korngröße liegen zwischen 40 und 60  $\mu\text{m}$ . Weiters verändern Si, P und As (Bildung von Heteropolywolframat) die Löslichkeit von W

in der Mutterlauge, weshalb diese Elemente zuvor im Schritt der Silizium- und Molybdän-Fällung abzutrennen sind. Die Form der APT-Kristalle ist in der Abbildung 5.7 zu sehen [2].



Abbildung 5.7: REM-Bild der APT-Kristalle [2]

APT enthält stöchiometrisch 88,81 %  $WO_3$  und sollte weniger als 20 ppm an Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Si und Sn enthalten [4].

Maximale Verunreinigungsgehalte in den Lösungen und daraus resultierende Gehalte im APT sind aus Tabelle 5.4 zu entnehmen [2].

Tabelle 5.4: Maximale Konzentration der Begleitelemente für die APT-Kristallisation [4]

Element	Konzentration in der Lösung nach der Reinigung [mg/l]	Konzentration in der Mutterlauge [mg/l]	APT [ppm]
Al	< 10	< 100 <sup>a</sup> < 3000 <sup>b</sup>	< 10
As	< 50	< 2000 <sup>b</sup>	< 20
F	< 250	< 3000	< 10
Fe	< 10	< 200	< 10
Mo	< 10	< 60	< 20
Na	< 10	< 100	< 10
P	< 50	< 400	< 20
Si	< 10	< 200	< 20
V	< 100	< 1200	< 20

<sup>a</sup> In Abwesenheit von Fluoriden

<sup>b</sup> Bei Fluorid-Konzentrationen von 4000 mg/l

### Selektive Kristallisation von APT am Ende der Sekundärroute

In [16] ist ein Verfahren zur Herstellung von APT über die Laugung von WC-Co-Schleifschlämmen mit Königswasser ( $HNO_3$  und  $HCl$ ) beschrieben. Die optimale Laugung des Cobalts aus den Schleifschlämmen erfolgt bei einer Temperatur von 100 °C und 100 Vol.-% Königswasser für eine Dauer von 60 Minuten. Dabei gehen 99,2 % des Co in Lösung. Im selben Schritt fällt das gesamte Wolframkarbid als Wolframsäure ( $H_2WO_4$ ) aus

(siehe Gleichung 23). Die feste Wolframsäure wird nach der Filtration von der Cobalt-Lösung mit Ammoniumhydroxid ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) gelöst. In diesem Schritt lassen sich die in der Cobalt-Laugung festen Verunreinigungen abtrennen. Die Konzentration des  $\text{NH}_4\text{OH}$  beträgt 11,2 mol/l und die Temperatur während der Lösereaktion liegt bei 60 °C. Nach erneuter Filtration vom Rückstand ist die generierte Ammoniumlösung einzudampfen, wodurch Ammoniumparawolframat auskristallisiert. Die Reinheit des APTs liegt bei 99,97 %. Der Abbildung 5.8 ist das gesamte Verfahrensschema zu entnehmen.

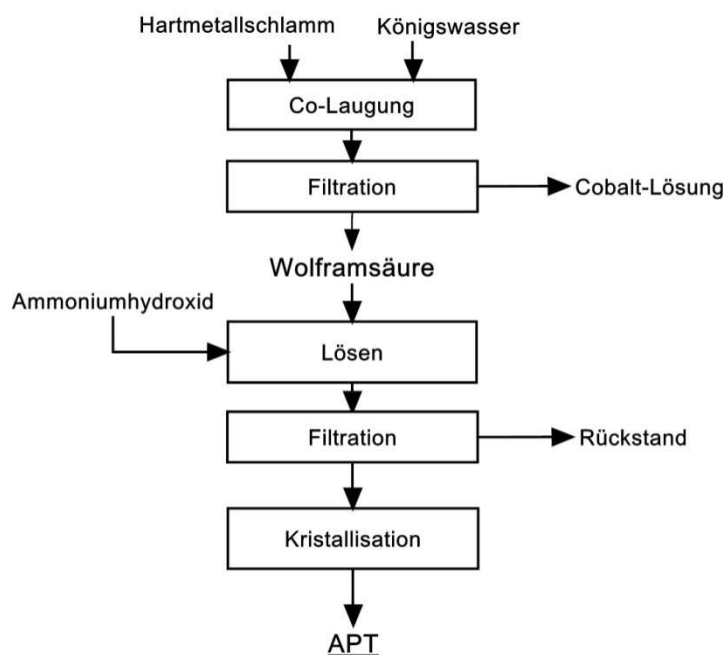
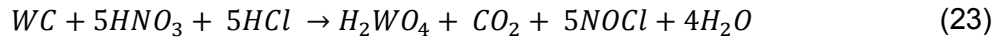


Abbildung 5.8: Verfahrensrouten der Herstellung von APT aus WC-Co-Hartmetallschlamm [16]

In Tabelle 5.5 sind die Verunreinigungsgehalte in der generierten Wolframsäure zu sehen.

Tabelle 5.5: Verunreinigungsgehalte in der Wolframsäure der Laugung mit 100 Gew.-% Königswasser bei  $T = 100\text{ °C}$  und  $t = 60\text{ min}$  [16]

Elemente	Al	Cr	Fe	Ti	Mo	Ta	Ni	Co	Si	Nb
Konzentration [Gew.-%]	0,18	0,05	0,09	0,53	< 0,01	0,35	0,04	0,06	2,49	0,31

Bei einer Temperatur von 100 °C können je nach Eindampfgrad die Verunreinigungsgehalte durch selektive Kristallisation zu APT abgesenkt werden. In der Tabelle 5.6 sind die Spurenelementgehalte in Abhängigkeit des Eindampfgrades der ammoniakalischen Lösung aufgelistet [16].



Tabelle 5.6: Begleitelemente im APT abhängig vom Eindampfgrad [16]

Elemente im APT [ppm]	Al	Cr	Fe	Ti	Mo	Ta	Ni	Co	Si	Nb
<b>95 % Eindampfgrad</b>	55	59	13	246	32	310	87	< 5	410	283
<b>85 % Eindampfgrad</b>	9	23	11	57	12	46	14	< 5	64	35

Das während der Kristallisation verdampfte Wasser bzw. der Ammoniak kann kondensieren und beim Strippen in der Solventextraktion wieder eingesetzt werden. Um qualitativ hochwertiges APT herzustellen darf keine vollständige Eindampfung stattfinden. Deshalb bleiben in der Praxis etwa 5-10 % der Mutterlauge zurück, die reich an Verunreinigungen ist und rezykliert wird. Die Entnahme der Mutterlauge aus dem Kristallisator erfolgt entweder chargenweise oder kontinuierlich [2].

Eine Möglichkeit wäre, die Restlösung bei der Laugung des Wolframerzes einzusetzen. Der Nachteil hierbei ist, dass bei Erhitzung der Lösung im Autoklaven, durch den höheren Dampfdruck des Ammoniaks, ein weiterer Temperaturanstieg verhindert wird. Dies verzögert den Prozess, da der Autoklav geöffnet werden muss um den Druck abzubauen. Der Vorteil ist jedoch eine gute Abtrennung aller Unreinheiten [2].

Eine andere Möglichkeit des Recyclings stellt die Zuführung der Mutterlauge zur frischen Lösung nach dem Aufschluss des Wolframkonzentrates unmittelbar vor der Laugenreinigung dar. Dieser Vorgang hat jedoch den Nachteil, dass der Lösung Ammoniumionen beigefügt werden, welche mit dem gelösten Wolfram Verbindungen eingehen und die Eigenschaften bzw. das Verhalten der Isopolywolframat-Lösung bei der Solvent-Extraktion verändern. Die somit notwendige Reinigung der Mutterlauge von Ammonium-Ionen erfolgt z. B. durch Temperaturerhöhung und NaOH-Zugabe. Der dabei entstehende Ammoniak wird ebenfalls wiedergewonnen [2].

Der Reststoffanfall lässt sich durch eine Kreislaufführung der kondensierten Mutterlauge nach dem Eindampfen (siehe Abbildung 5.9) verringern. Die Wiederverwendung der Mutterlauge erhöht nicht die Konzentration der Begleitelemente und auch die Reinheit des APT ist vergleichbar mit der konventionellen Methode ohne Wiederverwendung der Mutterlauge. Typische Verunreinigungskonzentrationen der Ammoniumparawolframat-Lösung mit Mutterlaugenrückführung sind < 20 mg/l Si, < 10 mg/l As und < 1 mg/l P. Unter Umständen muss der pH-Wert vor weiteren Reinigungsschritten, wie der Solventextraktion, noch korrigiert werden [24].

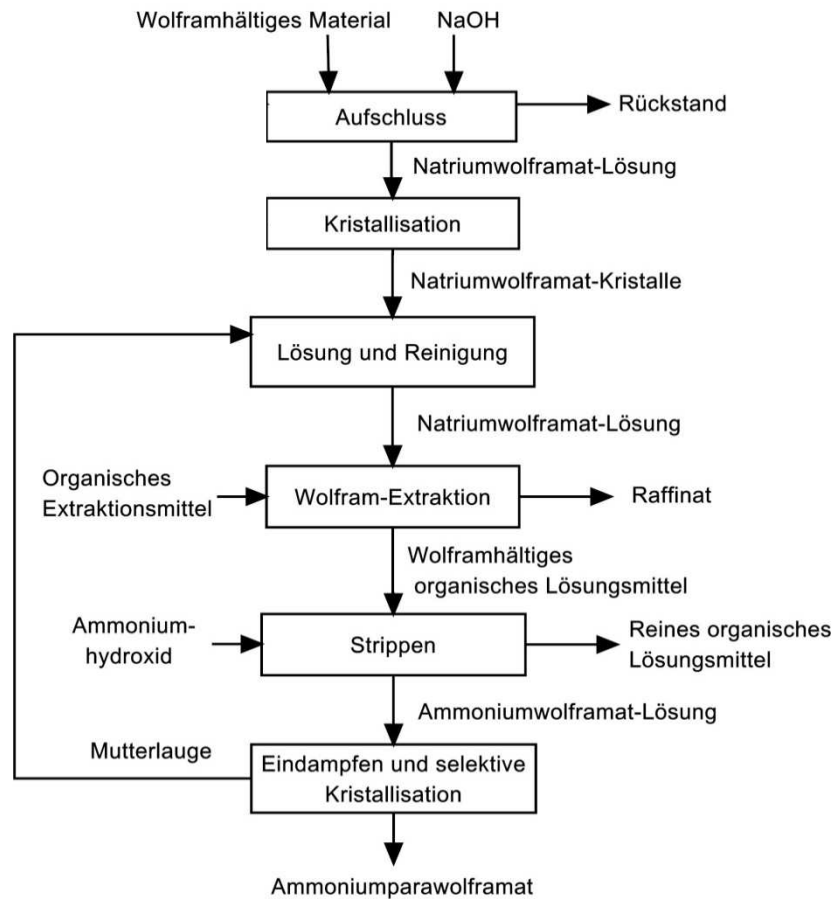


Abbildung 5.9: Fließbild Wolframherstellung mit Eindampfen [24]

Bei der dritten Möglichkeit des Recyclings fällt durch die vollkommene Eindampfung der Mutterlauge unreines APT an. Weiters kann durch eine Zugabe von Hexamethylentetraamin Wolfram ausgefällt werden [2].

Aus APT ist durch Kalzination Wolframgelb- oder Wolframblauoxid (TBO) herstellbar. Die möglichen Produkte aus APT und deren Herstellungsweg sind in der Abbildung 5.10 übersichtlich dargestellt [2].

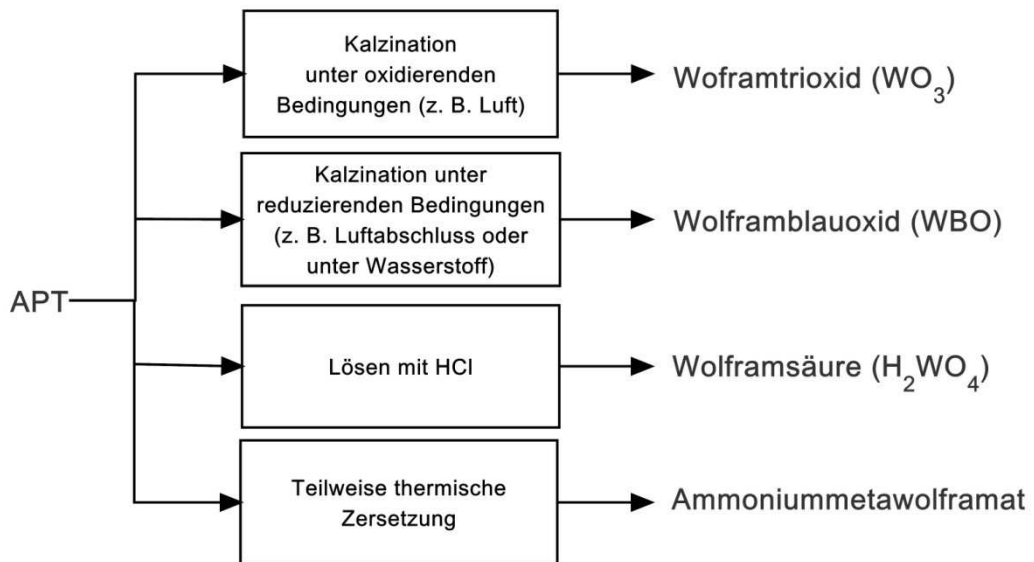


Abbildung 5.10: Herstellungsmöglichkeiten ausgehend von APT [2]

## 6 Praktische Versuche

Die experimentellen Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Aufarbeitung von Wolframschrotten (Hartmetallweichschrotte). Dieses Recyclingkonzept ist den indirekten Aufbereitungsverfahren zuzuordnen, das heißt die Bindemetalle und das Wolframkarbid werden chemisch umgesetzt.

Die Hartmetallweichschrotte sind bei der Anlieferung genau zu beurteilen, da speziell der Öl- und Wassergehalt stark variieren kann. Durch die chemische Analyse der Reststoffe lassen sich die Prozessparameter ideal anpassen, wodurch die Metallausbeuten erhöht werden können. Hartmetallschrotte sind all jene ungesinterten Reststoffe, die bei der Verarbeitung von Hartmetallen anfallen. Sie bestehen zum größten Teil aus Hartmetallbestandteilen (Bindemetalle und Metallkarbide), Schleifmittel (SiC), aus Verunreinigungen wie z. B. Dreh- und Frässpäne (Fe) und Schleifemulsionen (Gemisch aus Wasser, synthetischen Ölen und Additiven).

In der Tabelle 6.1 ist die chemische Zusammensetzung nach RFA des verwendeten Hartmetallweichschrottgemisches nach der erfolgten Pyrolyse zu sehen [25].

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Hartmetallweichschrottmischung (Schleifschlämme) nach der Pyrolyse [25]

Element	Phase	Mischung (pyrolysiert) [Gew.-%]
W	WC	78,670
Co	Co	10,130
Si	SiC, SiO <sub>2</sub>	1,680
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,738
Ti	TiC	0,450
Ta	TaC	0,374
Nb	NbC	0,272
K	k. A.	0,240
Cr	Cr	0,213
Fe	Fe	0,205
Ca	CaO	-
Ni	Ni	-
C	Karbide, Pyrolysekoks	6,800

Das Recyclingverfahren umfasst folgende Prozessschritte [25]:

- 1) Vorbehandlung der Schrotte (Dekantieren und Deagglomeration)
- 2) Pyrolyse
- 3) Saure Bindemetallextraktion
- 4) Oxidierendes Rösten
- 5) Ammoniakalische Extraktion des Wolframoxids
- 6) Selektive Kristallisation bzw. APT-Gewinnung
- 7) Kalzination des APT

In der Abbildung 6.1 ist das Fließbild des gesamten Recyclingprozesses zu sehen. In der vorliegenden Arbeit sind Versuche zur Optimierung der ammoniakalischen Laugung und zur Laugenreinigung mittels partielles Eindampfen, durchgeführt worden (in der Abbildung in rot gekennzeichnet). Im Folgenden wird kurz auf die vorhergehenden Prozessschritte und die in Vorversuchen ermittelten optimalen Parameter eingegangen.

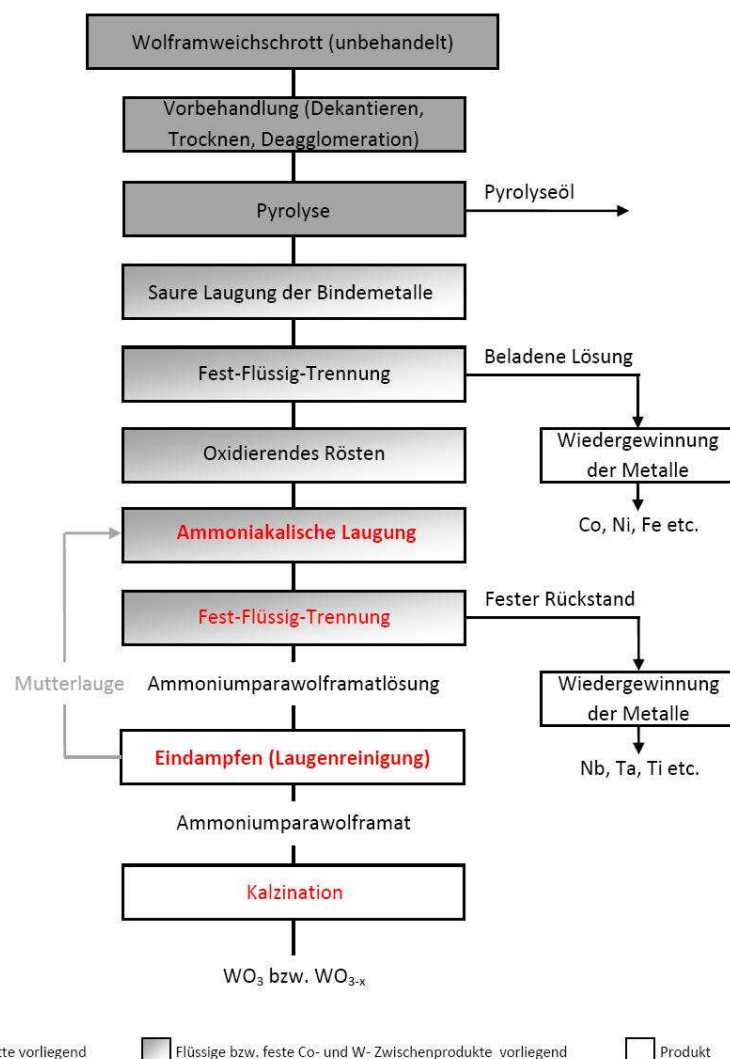


Abbildung 6.1: Fließbild des neuen Recyclingprozess für Hartmetallschrotte [25]

## Vorbehandlung und Pyrolyse

Die Kohlenwasserstoffe (Paraffine und synthetisches Öl) wirken sich besonders schlecht auf die Laugung der Schrotte aus. Sie benetzen die Oberfläche, sodass dem Reagenz im ersten Laugungsschritt, der Cobaltlaugung, der Zugang zu den Bindemetallen verwehrt wird. Es ist daher wichtig, diese zuvor abzutrennen. Im Zuge der Vorbehandlung erfolgt die Erwärmung (Trocknung) der Schlämme auf 120 °C, wodurch die flüssige Phase leichter dekantiert werden kann. Bei dieser moderaten Temperatur sinkt die Viskosität der synthetischen Öle und die Schleifschlammemulsion sammelt sich an der Oberfläche der sich absetzenden Weichschrotte. Durch die Trocknung kommt es zu einem Gewichtsverlust von 2 bis 16 %, wobei dieser vom Wassergehalt des Weichschrottes abhängt. Da sich die öligen Bestandteile nur teilweise durch Trocknung und Dekantieren entfernen lassen, erfolgt daraufhin die Pyrolyse. Das Ziel ist die vollständige Entfernung der Kohlenwasserstoffe bzw. des Wassers. Dies erfolgt unter Schutzgasatmosphäre bei 400 °C in einem Drehtrommelofen. Das dabei anfallende Pyrolyseöl besitzt einen Heizwert von 45,9 MJ/kg, wobei faktisch kein Wasser (< 0,1 Gew.-% nach DIN/ISO 3733) enthalten ist. Der Schleifschlamm liegt nach diesem Prozessschritt als feines Pulver (inkl. Pyrolysekoks) vor und bildet daher ein gutes Ausgangsmaterial für die saure Bindemetalllaugung (Cobalt-Extraktion) [25].



Abbildung 6.2: Verwendeter Drehtrommelofen für den Pyrolyseschritt [25]

In Tabelle 6.2 sind die Parameter der Pyrolyse der Schleifschlämme aufgelistet.

Tabelle 6.2: Parameter der Pyrolyse [25]

Pyrolyseparameter	Wert
Temperatur [°C]	400
Schutzgas [-]	N <sub>2</sub>
Schutzgasmenge [dm <sup>3</sup> /h]	ca. 200
Behandlungsdauer [h]	3
Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	1
Chargenmenge [g]	900

### Saure Bindemetalllaugung und Röstung

Zur gezielten Extraktion von Wolfram sind zuvor alle Begleitelemente zu entfernen, die bei der ammoniakalischen Laugung in Lösung gehen bzw. mit Wolframoxid zu Metallwolframat (Metall = Co, Fe, Mn, Zn, Ni, K etc. [2]) reagieren. Dies erfolgt bei der sauren Bindemetalllaugung. Hierbei werden Eisen, Nickel und vorwiegend Cobalt nasschemisch abgetrennt. Besonders Cobalt erweist sich als störend, da es mit Wolframoxid eine chemische Bindung, genannt Cobaltwolframat, eingeht. Das CoWO<sub>4</sub> ist mit ammoniakalischer Lösung nicht laugbar. Folglich verringert sich das WO<sub>3</sub>-Ausbringen. Die Bindemetalllaugung erfolgte mit verdünnter Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) in einem offenen Laugungsgefäß. Die weiteren Bestandteile des Laugungsaggregates waren ein Doppelströmungsbrecher, ein PT-1000-Temperaturfühler, der an eine Heizplatte (IKA RTC basic) gekoppelt ist, und ein Magnetrührknochen [25]

Die Tabelle 6.3 zeigt die Parameter der sauren Laugung.

Tabelle 6.3: Parameter der sauren Bindemetalllaugung [25]

Laugungsparameter	Wert
Temperatur [°C]	50
Exzessfaktor der Säure [-]	1,2
Fest-Flüssig-Verhältnis [g/ml]	1/5
Laugungsdauer [h]	5
Drehzahl Rührknochen [min <sup>-1</sup> ]	400
Chargenmenge [g]	60

Die chemische Zusammensetzung des Hartmetallweichschrottgemisches nach der sauren Bindemetalllaugung ist in Tabelle 6.4 zu sehen. Vergleicht man diese mit Tabelle 6.1 so ist zu erkennen, dass die durchschnittliche Extraktionsrate für Cobalt bei 70,9 Gew.-% und für Eisen bei 93 Gew.-% liegt. Das restliche Cobalt und Eisen verbleibt im Hartmetall.

Tabelle 6.4: Zusammensetzung des pyrolysierten, sauer gelaugten Hartmetallweichschrottes mittels RFA [25]

Element	Phase	Gewichtsanteil des Elements
		[Gew.-%]
W	WC	86,35
Co	Co	2,950
Si	SiC, SiO <sub>2</sub>	1,860
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,663
Ti	TiC	0,436
Ta	TaC	0,490
Nb	NbC	0,257
Cr	Cr	0,170
Fe	Fe	0,014
C	Karbide, Pyrolysekoks	6,600

Die gewonnene Co-Lauge ist auf Cobalt (z. B. mittels Elektrolyse) aufarbeitbar, wodurch sich der Recyclingkreislauf auch für dieses Bindemetall schließt [25].

Bei der anschließenden oxidierenden Röstung des Filterkuchens kommt es zur Umwandlung der Metallkarbide (Wolfram-, Titan-, Niob-, Tantalcarbide etc.) in Metalloxide. Diese Reaktion ist stark exotherm. Silizium verbleibt als Karbid (SiC), da die eingestellte Temperatur für die Oxidation nicht ausreicht. Die gebildeten Metalloxide liegen aufgrund des Überangebots an Sauerstoff in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor. Die Wärmeentwicklung in der Charge während der Oxidation ist durch eine kontrollierte Luftzufuhr zu regeln. Hohe Temperaturen ziehen einige Nachteile, wie Kornwachstum, schnelle CoWO<sub>4</sub>-Bildung und Agglomerations-Erscheinungen der pulverförmigen Schüttung, nach sich. Der Restkohlenstoffgehalt ist ein Maß für die Effektivität der Röstung. Da jedoch der meiste Restkohlenstoff dem SiC entstammt, ist der C-Gehalt für die Bestimmung einer guten ammoniakalischen Laugbarkeit des WO<sub>3</sub> nicht relevant. Für die Optimierung der Röst-Parameter ist aus diesem Grund der WO<sub>3</sub>-Extraktionsgrad heranzuziehen [25].

Die oxidierende Behandlung fand in einem von außen elektrisch beheizten Drehrohrföfen (Firma Nabertherm), mit Edelstahlrohr und Glaseinsatz, statt (siehe Abbildung 6.3). Die Luftzufuhrregelung erfolgte mittels Gasdurchflussmessgerät. Anhand des CO<sub>2</sub>-Gehaltes vom Abgas, gemessen mit einer Abgasanalyseinheit, konnte das Röstende (CO<sub>2</sub> = 0,15 Vol.-%) definiert werden [25]. Die Tabelle 6.5 zeigt die optimalen Versuchsparameter der oxidierenden Röstung.



Tabelle 6.5: Optimale Parameter der Röstung [25]

Röstparameter	Wert
Temperatur [°C]	500
Pressluftmenge [l/h]	60
Drehzahl Edelstahlrohr [min <sup>-1</sup> ]	5
Behandlungszeit [h]	3
Chargenmenge [g]	50

Die relativ niedrige Temperatur von 500 °C und die kurze Behandlungszeit verhindern ein zu starkes Kornwachstum und Agglomerationserscheinungen. Diese würden sich negativ auf die Lösegeschwindigkeit des WO<sub>3</sub> in der ammoniakalischen Laugung auswirken [25].

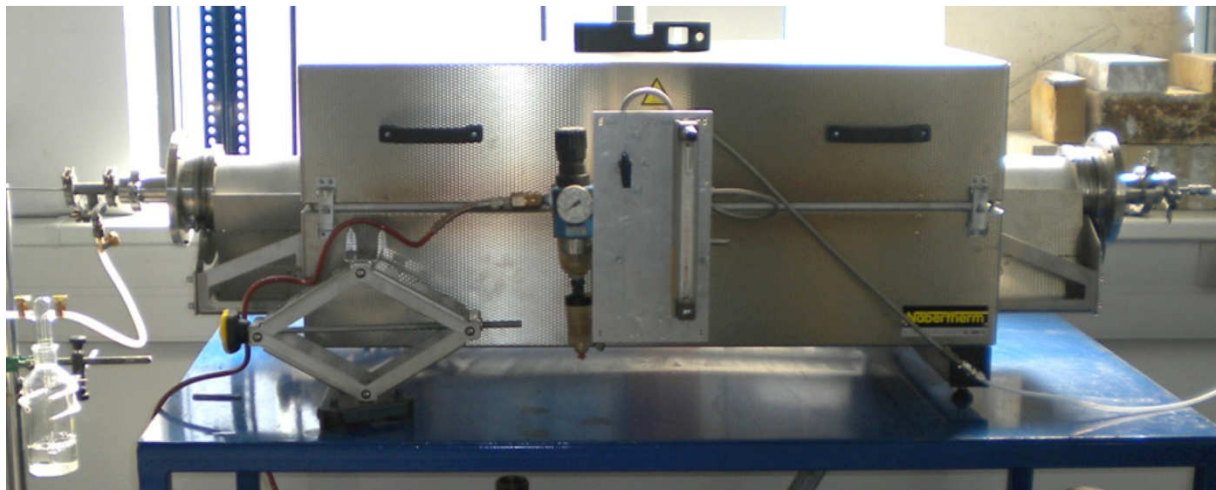


Abbildung 6.3: Drehrohrofen (Firma Nabertherm) [25]

## 6.1 WO<sub>3</sub>-Laugung

Der erste Teil der Versuche dieser Diplomarbeit befasst sich mit der Optimierung der Extraktion des WO<sub>3</sub> aus dem Hartmetallweichschrott durch ammoniakalische Laugung. Der Feststoffeinsatz entstammt der oxidierenden Röstung, welche die vorhergehende Prozessstufe im Verfahren darstellt (siehe Abbildung 6.1). Die Reduktion der Bindemetallanteile erfolgte bereits in der sauren Laugung. Der geröstete Schleifschlamm enthält jedoch noch eine Vielzahl von Verunreinigungen, wie zum Beispiel Cobalt, Silizium (SiO<sub>2</sub> stammend vom Kiesbettfilter), Aluminium, Titan, Tantal, Niob und Chrom, großteils in oxidischer Form. Es ist von Vorteil, wenn bei der ammoniakalischen Laugung die meisten Verunreinigungen der Schleifschlämme nicht in Lösung gehen. Die Laugungsparameter sollten so angepasst sein, dass eine rasche WO<sub>3</sub>-Extraktion bei unterdrückter Auflösung der anderen Metalloxide durchführbar ist.

### 6.1.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die zur Laugung verwendeten Schleifschlämme durchliefen zuvor eine Reihe von Prozessschritten. Das Ausgangsmaterial stellte eine Hartmetallweichschrottmischung aus vier verschiedenen Schleifschlämmen mit unterschiedlicher Zusammensetzung dar. Der detaillierte Verfahrensablauf vor der ammoniakalischen Laugung ist der Abbildung 6.1 zu entnehmen. In Tabelle 6.6 ist die chemische Analyse (RFA) des homogenen, gerösteten Schleifschlammgemisches angeführt. Die Gehalte weiterer Bestandteile, wie Ni, Ca und V, betragen < 1000 ppm und sind daher nicht mitaufgelistet. Silizium liegt zu einem großen Teil in Karbid-Form vor, dem Hartstoff der Schleifscheiben.

Tabelle 6.6: Spezifikation des vollständig oxidierten Schleifschlammgemisches nach RFA [25]

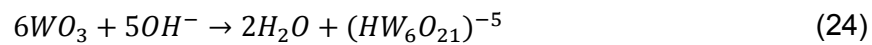
Element	Rel. Gewichtsanteil nach RFA [Gew.-%]	Oxid	Rel. Gewichtsanteil nach RFA [Gew.-%]	Bemerkung
W	69,51	WO <sub>3</sub>	87,66	
Co	2,24	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,05	
Si	1,14	SiO <sub>2</sub>	2,43	Teilw. als SiC
Al	0,260	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,491	
Ti	0,359	TiO <sub>2</sub>	0,599	
Ta	0,385	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,469	
Nb	0,212	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,303	
Cr	0,173	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,253	

In Abbildung 6.4 ist der in der ammoniakalischen Laugung eingesetzte Hartweichschrott zu sehen. Die Beschaffenheit ist homogen und fein-pulverförmig.



Abbildung 6.4: Hartmetallweichschrott (nach Vorbehandlung, saurer Bindemetalllaugung und oxidierender Röstung)

Durch Ammoniak in wässriger Lösung (Ammoniumhydroxid) lässt sich Wolframgelboxid ( $WO_3$ ) nach Gleichung (24) aus dem Hartmetallweichschrott extrahieren [25]:



Das Ion  $(HW_6O_{21})^{-5}$  ist bei einem pH-Wert zwischen 8 und 13 bzw. einer Ammoniakkonzentration zwischen 1,2-10 Gew.-% in der Lösung beständig [25].

Für eine gezielte Extraktion sind besonders die Laugungstemperatur, das Fest-Flüssig-Verhältnis und die Ammoniakkonzentration ausschlaggebend. Über eine Berechnung mit dem statistischem Auswertungsprogramm MODDE 7<sup>®</sup> konnten die optimalen Parameter einer möglichst hohen Wolframausbringung ermittelt werden. Der Berechnung dieses MODDE-Modells liegen Laugungsversuche mit synthetischem  $WO_3$  zugrunde. Aus der grafischen Darstellung ließen sich Trends (Löslichkeitsgrenze und Geschwindigkeits-Konstante) für die Laugung realer Schleifschlämme ableiten. Da das Aussehen der realen Schleifschlämme bezüglich Phasenaufbau, spezifischer Oberfläche, Korngröße und Kornverteilung sehr stark unterschiedlich zu dem genau definierten synthetischen Wolframgelboxid sein kann, ist eine Aussage über die ideale Laugungszeit nicht möglich. Diese muss mit dem vorliegenden Schleifschlammgemisch experimentell bestimmt werden. Die optimalen Parameter bezüglich einer raschen Extraktion von Wolfram sind in Tabelle 6.7 angeführt. Die Drehzahl des Rührknochens ist frei festgelegt.

Tabelle 6.7: Fixe Parameter bei der Laugung der realen Schleifschlämme [25]

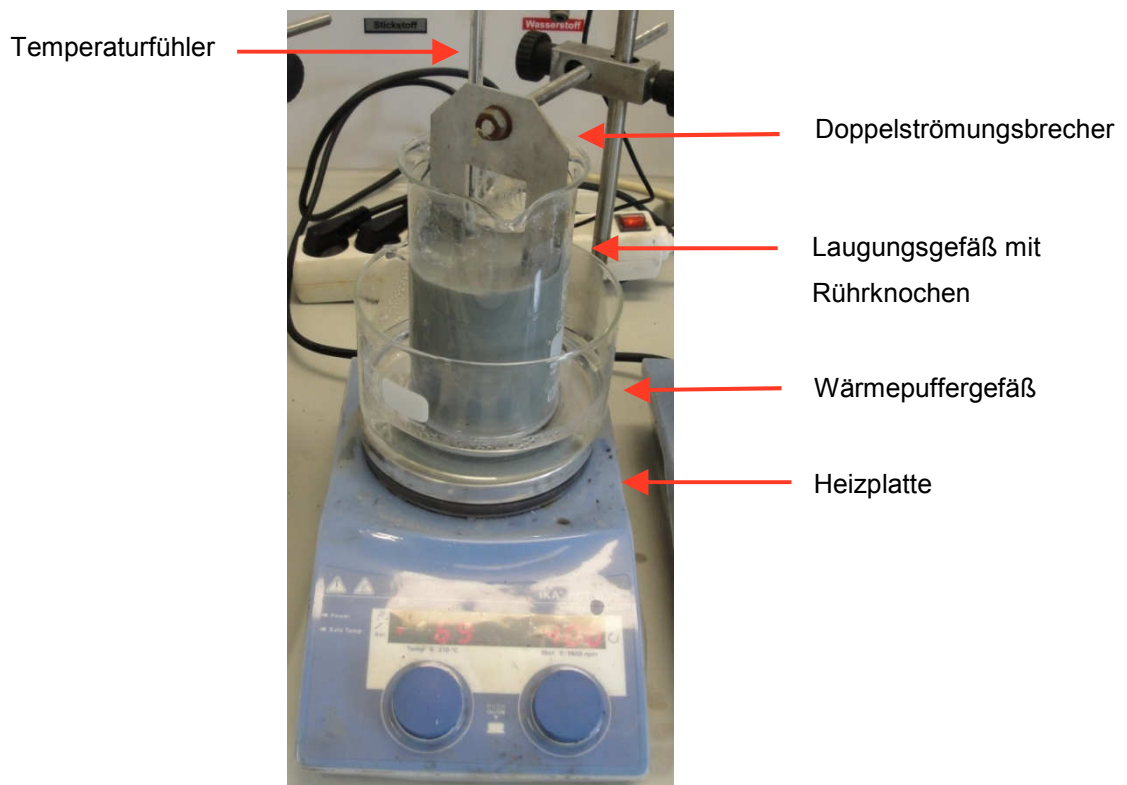
Laugungsparameter	Wert
Temperatur [°C]	70
Ammoniakkonzentration [Gew.-%]	6
Fest-Flüssig-Verhältnis [g/ml]	1/5
Drehzahl Rührknochen [ $\text{min}^{-1}$ ]	400

Auf diesen Werten aufbauend wurde nachfolgend die Laugungsdauer und auch die Chargenmenge variiert. Das periodische Nachsetzen der  $NH_3$ -Lösung diente dem Einstellen des pH-Wertes über 10. Die war nötig, um das Lösen des  $WO_3$  aus dem Schlamm sicherzustellen bzw. eine stabile Lösung zu gewährleisten. In Tabelle 6.8 sind die variablen Parameter zu sehen.

Tabelle 6.8: Veränderliche Parameter der  $WO_3$ -Extraktion

Laugungsparameter	Wert
Laugungsdauer [min]	10-180
Periodische Nachsetzmenge an $NH_3$ -Lösung [ml/15 min]	10 und 20
Chargenmenge [g]	30-100

Die Laugung erfolgte in einem offenen, hohen Laugungsgefäß (600 ml, Firma Schott Duran). Das Laugungsaggregat bestand weiters aus einem Doppelströmungsbrecher aus rostfreiem Stahl, einem PT-1000-Temperaturfühler, der mit einer Heizplatte (IKA RTC basic) verbunden war, einem Magnetrührknochen und einem Wärmepuffergefäß (siehe Abbildung 6.5). Mittels Temperaturfühler und Heizplatte ließ sich die Temperatur während der Laugung konstant auf 70 °C halten. Durch den Rührknochen ergab sich eine turbulente Strömung im Laugungsgefäß, die eine Minimierung der adhätierenden Grenzschicht der Partikel zur Folge hatte. Der Strömungsbrecher wirkte der Bildung einer Trombe entgegen. Die grobe Überprüfung des pH-Wertes während der Laugung erfolgte mit einem Indikatorpapier. Die 25%-ige Ammoniaklösung (CAS-Nummer 1336-21-6) wurde in regelmäßigen Zeitabständen (15 Minuten) hinzupipettiert.

Abbildung 6.5: Versuchsaufbau für die  $WO_3$ -Extraktion

Die Filtration erfolgte, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist, mit einem Papierfilter (Firma Schleicher & Schwell, d = 90 mm, S89<sup>1</sup> Schwarzband aschefrei) und einem Keramikfilter aus Jena Glas (Firma Schott Duran, N° 5, max. 1,6 µm).



Abbildung 6.6: Versuchsaufbau der Filtration mit Papierfilter (links) und Keramikfilter (rechts)

Die Herstellung der reinen, ammoniakalischen Wolframlösung (in Kapitel 6.2 als Lauge A bezeichnet) wurde auf gleiche Weise wie jene der Schleifschlämme durchgeführt.

### 6.1.2 Versuchsergebnisse

Aufgrund des hohen Ammoniak-Dampfdrucks kommt es bei der eingestellten Laugungstemperatur von 70 °C zu Verlusten durch Verflüchtigung. Um dem entgegenzuwirken ist es notwendig, in regelmäßigen Intervallen Ammoniak-Lösung der Laugung zuzusetzen. Durch Zugabe von mindestens 10 ml NH<sub>3</sub>-Lösung alle 15 Minuten lässt sich der pH-Wert bei > 10 stabilisieren. Im Folgenden werden die einzelnen durchgeführten Versuchsserien in Tabellen zusammengestellt und die rechnerischen und grafischen Ergebnisse miteinander verglichen.

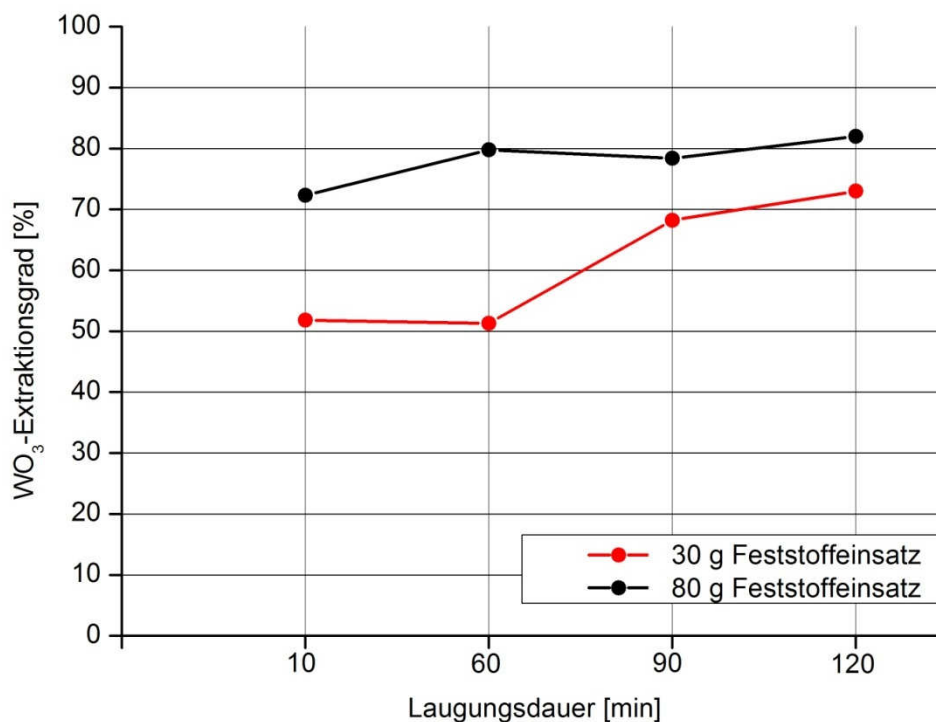
Durch Variation der Chargenmenge zeigte sich, wie in Abbildung 6.7 zu erkennen ist, dass bei größeren Lösungsmittelmengen eine höhere WO<sub>3</sub>-Extraktion auftritt. Dies ist durch das größere Flüssigkeitsvolumen relativ zur Flüssigkeitsoberfläche zu erklären. Über die Badoberfläche kommt es zum Abdampfen von Ammoniak. Da sich durch das größere Lösungsmittelolumen auch mehr Ammoniak in der Lösung befindet, die Gasaustauschfläche (Flüssigkeitsoberfläche) jedoch gleich bleibt, hält die Lösung die NH<sub>3</sub>-Konzentration für längere Zeit auf hohem Niveau. Bei geringerem Lösungsmittelvolumen und folglich kleinerer

Menge an  $\text{NH}_3$  sinkt die  $\text{NH}_3$ -Konzentration schneller ab. Der  $\text{NH}_3$ -Verlust in der Lösung führt weiters zu einer Senkung des pH-Wertes. Bei Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze bzw. beim Erreichen der unteren Grenze des Stabilitätsbereiches kristallisieren Wolfram-Verbindungen, zum Beispiel Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), aus.

In Tabelle 6.9 sind die Parameter und Ergebnisse der Laugungen mit 30 g und 80 g Feststoffeinsatz zu sehen. Das Fest-Flüssig-Verhältnis ist bei allen Laugungen 1/5, die  $\text{NH}_3$ -Konzentration 6 Gew.-% und die Temperatur 70 °C. Im Schnitt kommt es bei einer Chargenmenge von 80 g zu einem um 17 % höheren  $\text{WO}_3$ -Extraktionsgrad als bei Einsatz von 30 g.

Tabelle 6.9: Parameter der Laugungen mit 30 g und 80 g Feststoffeinsatz

Serie [-]	$m_{\text{Feststoff}}$ [g]	Zugabe $\text{NH}_3$ -Lösung [ml/15 min]	$V_{\text{Lauge}}$ [ml]	$t_{\text{Laugung}}$ [min]	$\text{WO}_3$ -Extraktionsgrad [%]
I	30	-	150	10	51,8
	30	10	150	60	51,3
	30	10	150	90	68,2
	30	10	150	120	73
III	80	-	400	10	72,3
	80	10	400	60	79,8
	80	10	400	90	78,4
	80	10	400	120	82

Abbildung 6.7: Vergleich des  $\text{WO}_3$ -Extraktionsgrad bei 30 g und 80 g Feststoffeinsatz

Um die Möglichkeit einer noch höheren  $WO_3$ -Auflösungsrate zu prüfen, erfolgten zusätzlich zu den bereits beschriebenen Untersuchungen zwei weitere Versuche. Hierbei wurde die Schleifschlammmenge auf 100 g und folglich das Laugenvolumen auf 500 ml gesteigert. Der Laugungsversuch mit einer Laugungszeit von 10 Minuten zeigte einen  $WO_3$ -Extraktionsgrad von 80,5 %, der Versuch mit 60 Minuten (Zugabe von 20 ml  $NH_3$ -Lösung im 15-Minuten-Takt) einen Extraktionsgrad von 90,9 %.

Der Einfluss der Filtertechnik auf die  $WO_3$ -Extraktion ist über den Vergleich der Versuchsserie 1 mit jener von 2 feststellbar. In der Tabelle 6.10 sind die Parameter und Ergebnisse der Versuche aufgelistet. Aufgrund der feinen Porosität eines Keramikfilters, im Gegensatz zum Papierfilter, dauert die Filtration deutlich länger. Dadurch bleibt der Feststoff länger in Kontakt mit der Lösung. Dies wirkt wie eine Verlängerung der Laugungsdauer, wodurch es besonders bei den Versuchen mit 10, 30 und 60 Minuten Laugungszeit zu einem höheren  $WO_3$ -Extraktionsgrad kommt (siehe Abbildung 6.8). Es ist jedoch zu beachten, dass durch Miteinschleppen etwaiger Schwebstoffe bei der Filtration mit einem Papierfilter die  $WO_3$ -Extraktionsgrade geringfügig abweichen können. Dieser Umstand könnte die größere Differenz der beiden Ergebnisse bei der 150-minütigen Laugung erklären. Ab einer 90-minütigen Laugungsdauer hat jedoch die Filtrationszeit keine signifikanten Auswirkungen mehr auf die Extraktionsrate.

Tabelle 6.10: Parameter der Versuche zum Einfluss der Filtertechnik

Serie [-]	$m_{\text{Feststoff}}$ [g]	Zugabe $NH_3$ -Lösung [ml]	$V_{\text{Lauge}}$ [ml]	$t_{\text{Laugung}}$ [min]	Filtertechnik	$WO_3$ -Extraktionsgrad [%]
I	30	-	150	10	Papierfilter	51,8
	30	10	150	30		50,8
	30	10	150	60		51,3
	30	10	150	90		68,2
	30	10	150	120		73
	30	10	150	150		76,3
	30	10	150	180		73,5
	II	30	-	150		10
30		10	150	30	55,3	
30		10	150	60	62,9	
30		10	150	90	65	
30		10	150	120	74,8	
30		10	150	150	68,6	
30		10	150	180	70,1	

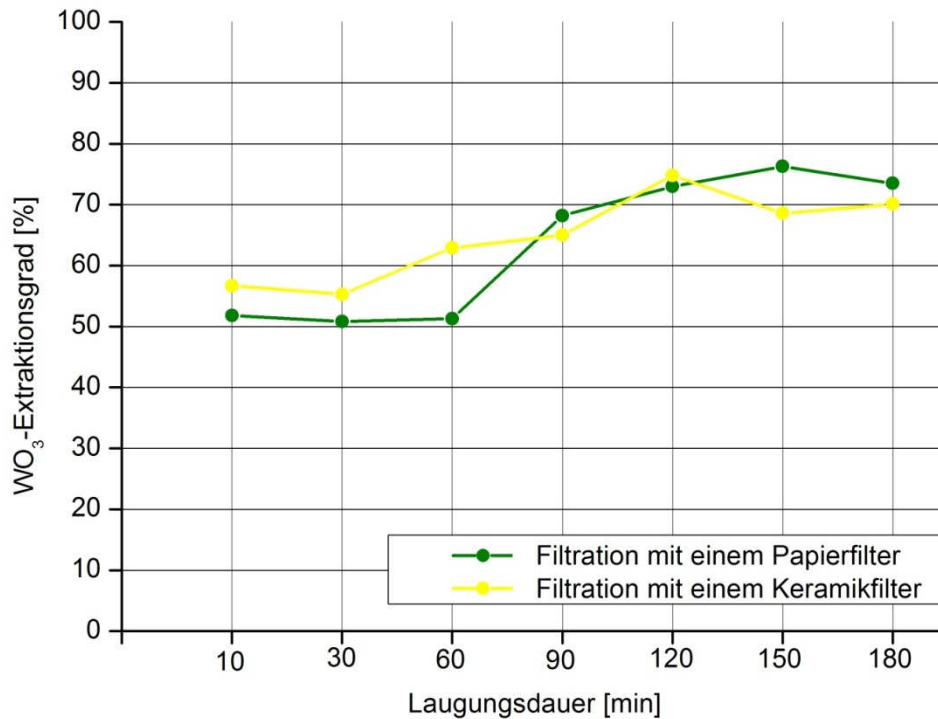


Abbildung 6.8: Vergleich der Extraktionsgrade von Papier und Keramikfilter

Die  $WO_3$ -Extraktion ist durch die Bildung von Cobaltwolframat, welches sich während des oxidierenden Röstprozesses aus Cobaltoxid und  $WO_3$  bildet, limitiert, da das abgebundene  $WO_3$  nicht mehr mit Ammoniak umgesetzt werden kann. Die Bildung von  $CoWO_4$  verläuft nach der Gleichung (25). Die freie Enthalpie ( $\Delta G$ ) für diese Reaktion beträgt  $-58,4$  kJ/mol bei  $25$  °C [26]. Eine vollständige Extraktion des Wolframinhalts ist somit nicht möglich. Je höher der Restcobaltgehalt der sauer gelaugten Schleifschlämme ist, desto geringer ist auch das Ausbringen bei der ammoniakalischen Laugung.



### 6.1.3 Optimierung der $WO_3$ -Extraktion

Bei der Laugung der Hartmetallweichschrotte ist eine hohe Chargenmenge oder die Verwendung geschlossener Rührbehälter, hinsichtlich der  $WO_3$ -Extraktion, zu bevorzugen. Bei erhöhtem Feststoffeinsatz ergibt sich ein größeres Laugenvolumen (Fest-Flüssig-Verhältnis = 1/5) und eine größere  $NH_3$ -Menge in der Lösung, wodurch das Abdampfen des Ammoniaks bei gleicher Gasaustauschfläche (Flüssigkeitsoberfläche) weniger Auswirkungen auf die Auflösung des  $WO_3$  hat. Die periodische Zugabe von 10 bzw. 20 ml  $NH_3$ -Lösung pro 15 Minuten Laugungszeit gleicht den Ammoniakverlust durch Abdampfen aus und unterstützt somit eine effektive  $WO_3$ -Extraktion. Abhängig von der Laugungszeit hat die Filtrationstechnik mehr oder weniger Einfluss auf das  $WO_3$ -Ausbringen. Das Filtrieren mit

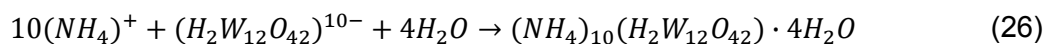


einem Keramikfilter dauert, aufgrund der kleinen Porosität, um ein Vielfaches länger als mit einem Papierfilter. Die Filtration wirkt faktisch wie eine Verlängerung der Laugung, dies ist besonders bei Laugungszeiten < 90 Minuten zu erkennen. Mit einem Keramikfilter (< 1,6 µm) lässt sich jedoch eine vollkommen schwebstofffreie Lösung herstellen. Dies ist besonders für die Produktqualität (APT) entscheidend.

## 6.2 Laugenreinigung

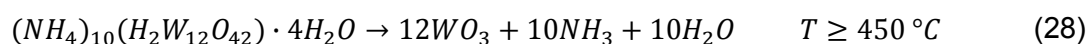
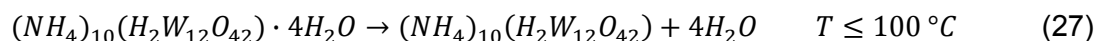
Die Laugenreinigung, bzw. Herstellung eines reinen Produktes (APT), stellt den zweiten Teil der praktischen Versuche dar. Hierbei sind besonders die Gehalte an Begleitelementen im generierten APT bzw.  $WO_3$  zu minimieren.

Durch Verflüchtigung von Ammoniak bzw. Wasser erfolgt die Kristallisation des gelösten  $WO_3$  aus der Ammoniumisopolywolframat-Lösung zu Ammoniumparawolframat (APT). Während des Eindampfens sinkt die  $NH_3$ -Konzentration in der Lösung, wodurch der pH-Wertes abnimmt. Die  $WO_3$ -Konzentration steigt bis zum Erreichen der Sättigung an, es bildet sich Parawolframat B ( $(H_2W_{12}O_{42})^{10-}$ ), dessen Ammoniumsalz eine geringe Löslichkeit in der Mutterlauge besitzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert APT-Tetrahydrat aus (siehe Gleichung 26) [2].



Das durch Filtration von der Restmutterlauge abgetrennte APT wird mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die Verunreinigungen verbleiben in der Restlösung.

Den letzten Verfahrensschritt stellt die Kalzination des APT-Tetrahydrats unter Luftatmosphäre dar. Hierbei spaltet sich bei einer Temperatur unter 100 °C das Kristallwasser (siehe Gleichung 27) ab. Durch eine Temperaturerhöhung auf über 450 °C werden Ammoniak und Wasser abgespalten. APT wandelt sich vollständig zu Wolfram(VI)-Oxid um (siehe Gleichung 28) [25].



### 6.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Laugenreinigung erfolgte mittels partiellen Eindampfens der ammoniakalischen, wolframhaltigen Lösung im Umlufttrockenschrank (Firma Binder). Die Temperatur lag bei

95 °C um die Bildung von APT-Tetrahydrat sicherzustellen. Während der Behandlung verflüchtigte sich sowohl der gelöste Ammoniak der Lösung, als auch das Wasser. Es kommt bei dieser Temperatur jedoch zu keiner Abspaltung von  $\text{NH}_3$  aus dem APT (Abspaltung erst ab 180 °C) [2]. Die selektive Kristallisation bzw. der Kristallisationsgrad richtet sich nach den Gehalten an Begleitelementen. Als letzter Reinigungsschritt stellt sie die Qualität des generierten APTs bzw.  $\text{WO}_3$  sicher. Aus diesem Grund ist der Kristallisationsgrad ( $\text{WO}_3$ -Ausbringen) eine entscheidende Größe bei der Herstellung von APT bzw.  $\text{WO}_3$  oder  $\text{WO}_{3-x}$  (primär als auch sekundär).

Für die Versuche der Laugenreinigung mittels selektiver Kristallisation wurden 5 Mutterlaugen erzeugt. Die Erklärung der Herstellung erfolgte bereits im vorherigen Kapitel. Abgeleitet von den Erkenntnissen der Optimierung der  $\text{WO}_3$ -Extraktion wurden bei den Laugungen Chargenmengen von 100 g (Lauge A, B, C und D) eingesetzt und periodisch 20 ml 25%-ige  $\text{NH}_3$ -Lösung nachgesetzt. Der Laugungsversuch A erfolgte mit synthetischem Wolframgelboxid. Die Lauge beinhaltet somit keinerlei Verunreinigungen. Die Mutterlaugen B bis E stammen von Laugungen des oxidierten Schleifschlammgemisches. Es wurden in jedem Versuch 150 ml Lösung eingedampft. In Tabelle 6.11 sind die weiteren Parameter und die Ergebnisse der Laugenherstellung zu sehen.

Tabelle 6.11: Parameter der Laugenherstellung (A-E)

Laugung	$m_{\text{Schlamm}}$ [g]	$t_{\text{Laugung}}$ [min]	Zugabe von $\text{NH}_3$ -Lsg. [ml/15 min]	$V_{\text{Lauge, ges.}}$ [g]	$\text{WO}_3$ - Extraktionsgrad [%]	$\text{WO}_3$ -Beladung der Lauge [mg/ml]
A	100	90	20	1300	<b>82,5</b>	<b>128,4</b>
B	100	90	20	1300	<b>88,3</b>	<b>97,5</b>
C	100	10	-	500	<b>80,5</b>	<b>88,6</b>
D	100	60	20	500	<b>90,9</b>	<b>86,7</b>
E	80	10	-	400	<b>70,9</b>	<b>101,9</b>

Als Eindampfgefäße dienten hohe 600 ml Schott-Duran-Bechergläser (siehe Abbildung 6.9). Es fanden nur jene mit einwandfreier, glatter Oberfläche Anwendung, da Unebenheiten als Kristallisationskeimstellen wirken und dies zu vorzeitigem Auskristallisieren führen könnte.



Abbildung 6.9: Kristallisationsaggregat (Binder Umlufttrockenschrank) mit 600 ml Schott-Duran Bechergläser

Die Parameter der selektiven Kristallisation sind in Tabelle 6.12 nochmals zusammengefasst.

Tabelle 6.12: Parameter der selektiven Kristallisation

Kristallisationsparameter	Wert
Temperatur [°C]	95
Laugenvolumen am Anfang [ml]	150
Zeit [min]	Abhängig vom Eindampfgrad

Nach der Gewinnung der APT-Kristalle über Filtration (Papierfilter) und der Reinigung durch Wäsche mit deionisiertem Wasser erfolgte die Kalzination des APTs zu  $\text{WO}_3$  unter Luftatmosphäre in einem Kammerofen (siehe Abbildung 6.10, Firma Carbolite). Die Haltetemperatur betrug  $480\text{ °C}$  für eine Behandlungszeit von vier Stunden (inklusive Aufheizzeit). Anschließend wurde das Kalzinationsprodukt ( $\text{WO}_3$ ) an Luft bis auf Raumtemperatur abgekühlt.



Abbildung 6.10: Kammerofen (Firma Carbolite)

## 6.2.2 Versuchsergebnisse

Für die Optimierung des Wolframausbringens aus der Lösung unter Berücksichtigung der Verunreinigungsgehalte ist die Kenntnis des Eindampfverhaltens der Lösungen wichtig. Für diese Untersuchungen wurden mehrere 150 ml Lösungen mit unterschiedlicher  $WO_3$ -Beladung bei variierender Behandlungsdauer eingedampft.

Um eine grobe Abschätzung der Volumenabnahme über die Zeit treffen zu können, erfolgte eine numerische und grafische Auswertung der betreffenden Daten.

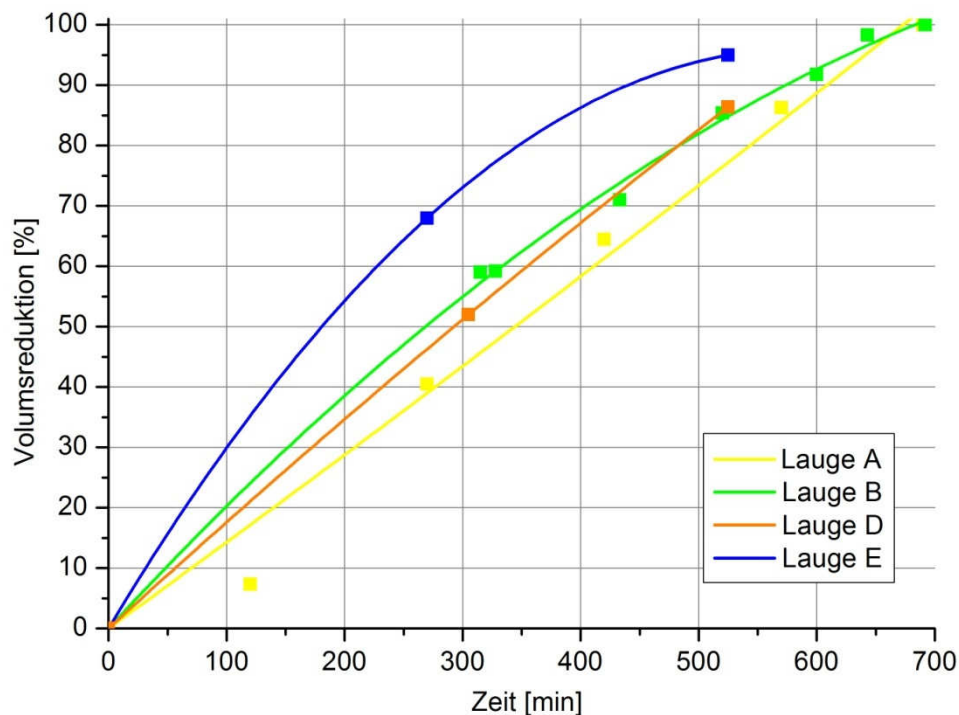
In Tabelle 6.13 sind die Messergebnisse der Eindampfversuche aufgelistet. Hierbei bezeichnet die Volumsreduktion die Abnahme des Lösungsvolumens während des Eindampfens, das  $WO_3$ -Ausbringen jenen Anteil des W-Inhalts der Lösung, welcher dabei auskristallisiert und der  $WO_3$ -Extraktionsgrad den Anteil des Wolframs, der bei der vorhergehenden Laugung in Lösung gebracht wurde. Das gesamte  $WO_3$ -Ausbringen  $\eta$  lässt sich über folgende Gleichung ermitteln:

$$\eta = \frac{[WO_3 - \text{Extraktionsgrad}] \cdot [\text{Kristallisationsgrad}]}{100} \quad (29)$$

Tabelle 6.13: Messergebnisse der Eindampfversuche

Lauge	A					B							C		D		E	
t [min]	120	270	420	570	690	315	328	433	520	600	643	692	330	400	305	525	270	525
Volums- reduktion [%]	7,3	40,5	64,5	86,3	100	59	59,2	71	85,4	91,8	98,3	100	50,8	89,14	52	86,4	68	95
Kristalli- sationsgrad [%]	34,0	63,0	79,4	95,2	100	46,0	59,8	53,9	76,9	82,0	89,0	100	25,1	76,6	37,1	75,0	50,8	82,3
WO <sub>3</sub> - Extraktions- grad [%]	82,5					88,3							80,5		90,9		70,9	
η [%]	28,1	52,0	65,5	78,5	82,5	40,6	52,8	47,6	67,9	72,4	78,6	88,3	20,2	61,6	33,7	68,2	36,0	57,6

In der Abbildung 6.11 ist der Einfluss der WO<sub>3</sub>-Beladung auf die Eindampfgeschwindigkeit dargestellt. Vergleicht man die Laugen der realen Schleifschlämme (B, D und E), so kristallisiert aus der Lauge E aufgrund der höheren WO<sub>3</sub>-Beladung schneller APT aus. Die Lauge E enthält 101,0 mg/ml WO<sub>3</sub>. Mit steigender WO<sub>3</sub>-Beladung ist somit eine Zunahme der Eindampfgeschwindigkeit zu erwarten. Von den dargestellten Kurven ist ableitbar, dass die Sättigung der Laugen einen direkten Einfluss auf die Eindampfgeschwindigkeit hat. Aufgrund von Messunsicherheiten fehlt in der Abbildung 6.11 die Kurve der Laugung C. Lauge A zeigt ein anderes Verhalten, da darin keine Verunreinigungen enthalten sind.

Abbildung 6.11: Auswirkungen der WO<sub>3</sub>-Beladung

In der Tabelle 6.14 sind die Funktionen der einzelnen Kurven der Abbildung 6.11 aufgelistet. Über diese ist eine grobe Abschätzung der notwendigen Eindampfzeit für ein bestimmtes Volumen möglich. Zur Bestimmung des Korrelationskoeffizienten bei den Laugen D und E war es notwendig, einen zusätzlichen Messpunkt an der Stelle  $x/y = 0/0$  einzufügen.

Tabelle 6.14: Funktionen der Auswirkung der  $WO_3$ -Beladung der Laugen

Lauge [-]	Funktion [-]	Korrelationskoeffizient $R^2$ [-]
A	$y=1,00209 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,14179 \cdot x$	0,99225
B	$y=0,00321 \cdot x^2 + 0,63573 \cdot x$	0,99955
D	$y=-2,69108 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,1787 \cdot x$	1
E	$y=-2,7803 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 0,32692 \cdot x$	1

In Abbildung 6.12 ist das Eindampfverhalten der Laugen bezüglich des APT- bzw.  $WO_3$ -Ausbringen aus der Lauge zu sehen. Die Kurven können in zwei Gruppen unterteilt werden. Die Lauge A zeigt ein differenziertes Verhalten zu den Laugen B-E. Die vier Laugen stammen von der Behandlung des Schleifschlammgemisches und besitzen eine ähnlich progressive Steigung, die sich besonders im oberen Teil (zwischen 80-100 %  $WO_3$ -Ausbringen) zeigt. Im Gegensatz dazu weist die Kurve A ein fast lineares Verhalten auf. Diese Lösung beinhaltet keine Verunreinigungen. Abgeleitet aus den dargestellten Kurven liegt somit der Schluss nahe, dass die gelösten Verunreinigungen der Laugen B-E entweder zu einer Hemmung der Kristallisation von APT oder zu einer Erhöhung der Löslichkeit von  $WO_3$  führen. Bei Lauge A kann bereits nach kurzer Zeit ein hohes  $WO_3$ -Ausbringen festgestellt werden. Grund hierfür ist eine starke Übersättigung, weshalb bereits bei Raumtemperatur APT ausfallen kann. Die Kurve A besitzt keinen Nulldurchgang. Während der Laugung bei einer Temperatur von 70 °C kann sehr viel  $WO_3$  gelöst werden. Die Löslichkeit nimmt bei der Filtration bei Raumtemperatur jedoch wieder ab, es kommt zu einer Übersättigung. Durch das Eindampfen bei einer Temperatur von 95 °C würde die Löslichkeit wieder zunehmen, dem wirkt jedoch die Verflüchtigung von Ammoniak (pH-Wert sinkt) entgegen, sodass APT auskristallisiert. Aufgrund von fehlenden Messwerten im unteren Bereich der Kurven B-E, ist für diesen Bereich nur eine qualitative Aussage zum Eindampfverhalten möglich. Es ist daher nicht auszuschließen, dass bei diesen Kurven keine Sättigung vorliegt und somit eine teilweise Einengung der Lösung möglich ist, bevor erstmalig ein Feststoff kristallisiert.

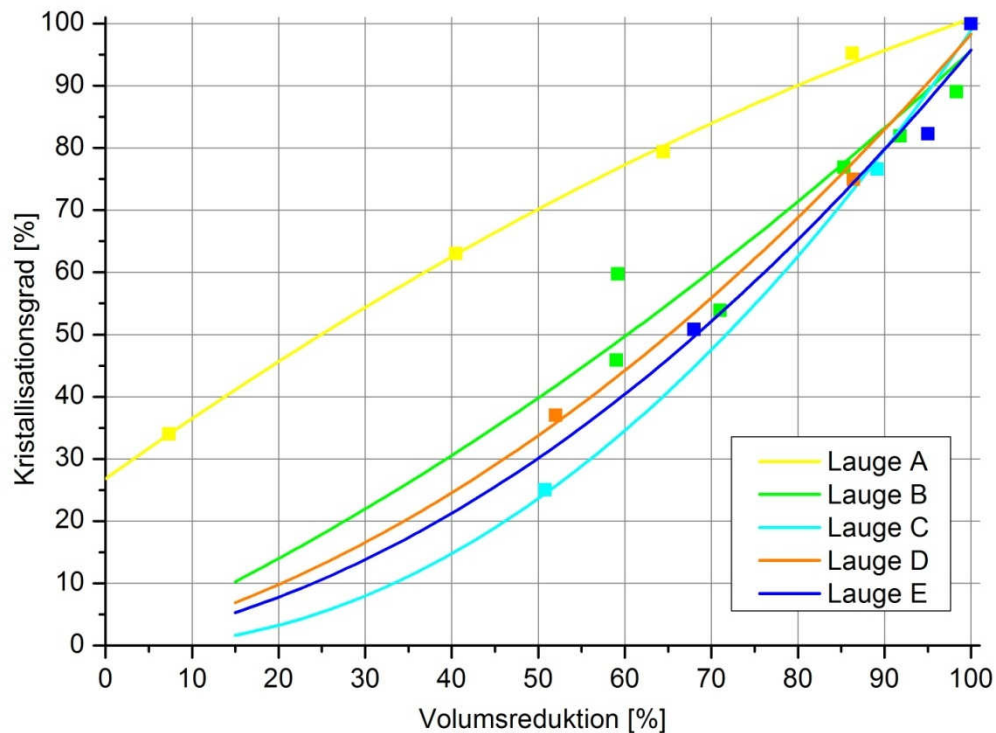


Abbildung 6.12: Eindampfverhalten der Laugen

Die Kurven wurden als Polynom 2. Ordnung den Messwerten angepasst. Eine Übersicht von den gewonnenen Funktionen und den Korrelationskoeffizienten ist in Tabelle 6.15 angegeben.

Tabelle 6.15: Funktionen des Eindampfverhaltens der Laugen

Lauge [-]	Funktion [-]	Korrelationskoeffizient $R^2$ [-]
A	$y = -0,00255 \cdot x^2 + 0,99476 \cdot x + 26,79555$	0,99726
B	$y = 0,00321 \cdot x^2 + 0,63573 \cdot x$	0,99926
C	$y = 0,01032 \cdot x^2 - 0,04322 \cdot x$	0,99926
D	$y = 0,00615 \cdot x^2 + 0,36779 \cdot x$	0,99788
E	$y = 0,0071 \cdot x^2 + 0,24762 \cdot x$	0,99266

Anhand des auskristallisierten APTs bzw.  $WO_3$  ließen sich die Verunreinigungsgehalte ermitteln. Die verschiedenen Extraktions- und Eindampfraten führen zu einer unterschiedlichen Konzentration an Begleitelementen im  $WO_3$ .

Die Analyse der Begleitelemente erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die Analyseergebnisse der eingedampften, kalzinierten Probe E sind in der Tabelle 6.16 angeführt. Mittels zweier unterschiedlicher

Kristallisationsgrade von 50,8 % und 82,3 % lässt sich eine Tendenz des Verhaltens der Verunreinigungen während des Eindampfens feststellen. Zur Herstellung der Lauge E wurde eine Laugungszeit von 10 min für den kalzinierten Schleifschlamm verwendet. Es kam zu einer Extraktionsrate von 70,9 %  $\text{WO}_3$  während der Laugung. In Abbildung 6.13 ist das Verhalten der Verunreinigungen über dem Kristallisationsgrad grafisch dargestellt. Besonders die Konzentrationen an Co, Cr und Si steigen mit dem Kristallisationsgrad an. Bei einer kurzen Laugungszeit löst sich bereits relativ viel Co, Cr und Cu aus dem Feststoff. Es ist davon auszugehen, dass ein Großteil des gelösten Cu bereits am Anfang mit auskristallisiert und in weiterer Folge nur mehr verdünnt wird. Eine erhebliche Menge an gelöstem Co kristallisiert jedoch parallel zur APT-Bildung, auch bei höheren Eindampfgraden, noch aus. Bei Chrom verhält es sich ähnlich zu Cobalt. Durch einen geringeren Kristallisationsgrad lässt sich der Co- und Cu-Gehalt im APT bzw.  $\text{WO}_3$  auf relativ niedrigem Niveau halten. Die scheinbare Abnahme der Kupferverunreinigungen in Abbildung 6.13 sind auf den Verdünnungseffekt des auskristallisierenden APTs zurückzuführen. In Tabelle 6.16 sind die relativen und in Tabelle 6.17 die absoluten Mengen der Begleitelemente der Lauge E abhängig vom Kristallisationsgrad zu sehen.

Tabelle 6.16: Konzentration der Verunreinigungen bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge E)

Kristallisations- grad [%]	Al [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Nb [ppm]	Ta [ppm]	Ti [ppm]	Si [ppm]	Cu [ppm]
50,8	1	410	48	70	25	2	15	390
82,3	1	1190	139	70	60	12	80	224



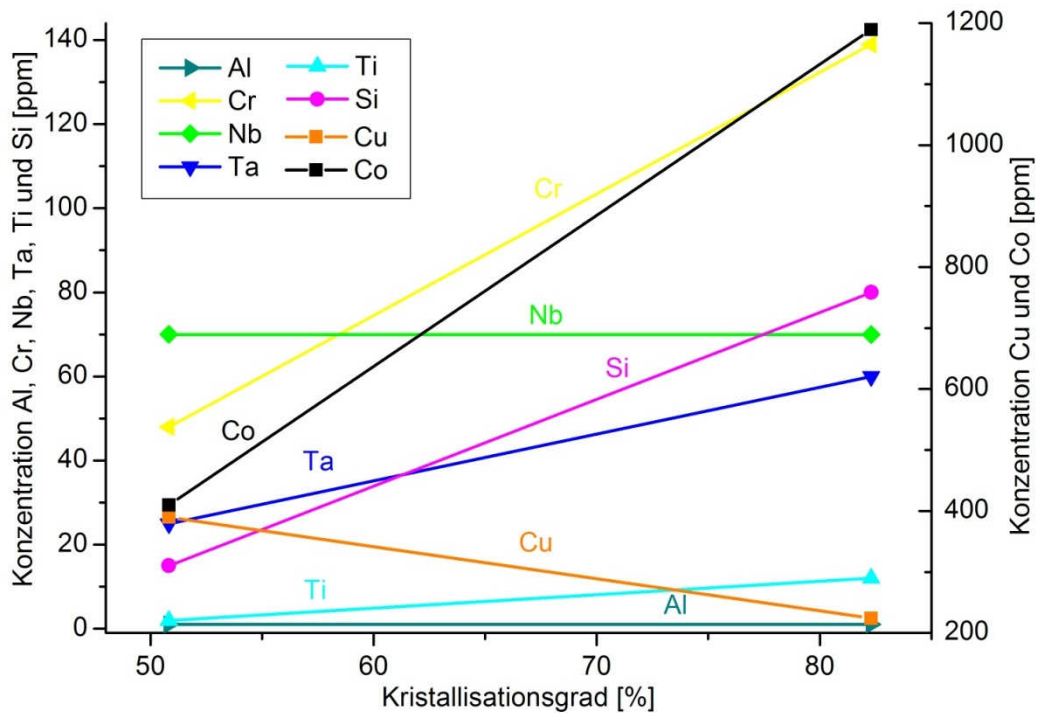


Abbildung 6.13: Konzentrationen der Begleitelemente im  $\text{WO}_3$  (Lauge E) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad

Tabelle 6.17: Absolute Massen an Co, Cu und Cr im Feststoff bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge E)

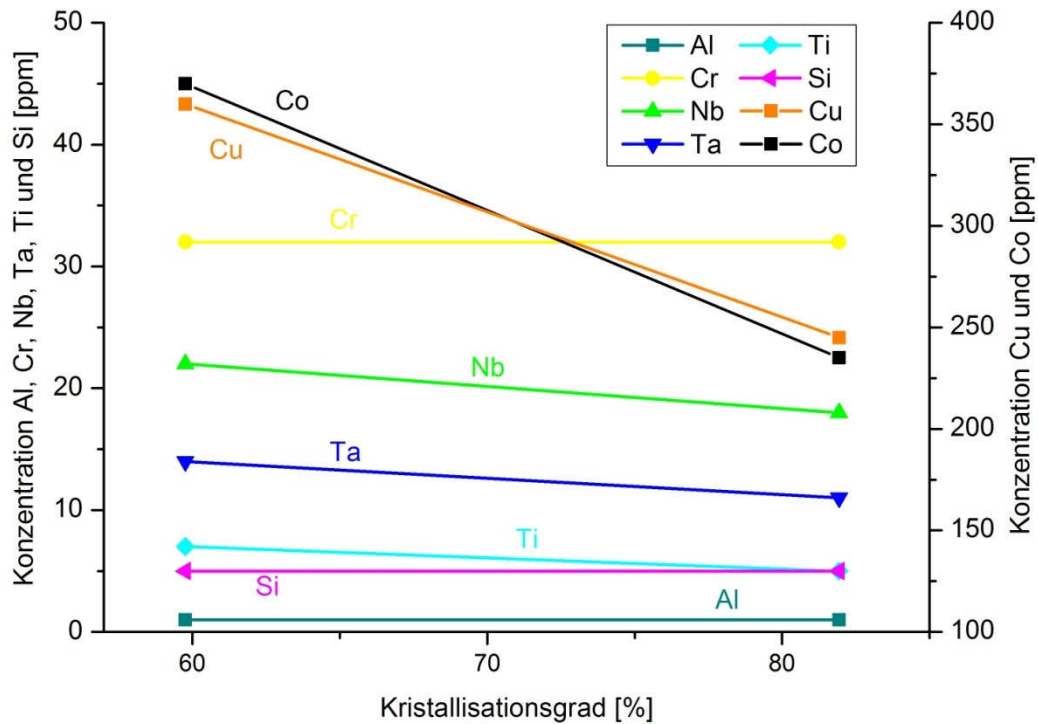
Kristallisationsgrad [%]	Co [mg]	Cu [mg]	Cr [mg]
50,8	3,18	3,03	0,37
82,3	14,97	2,82	1,75

Eine Verlängerung der Laugungszeit von 10 auf 90 Minuten führte bei Lauge B zu einer Erhöhung der  $\text{WO}_3$ -Extraktion von 70,9 % auf 88,3 %. In der Tabelle 6.18 und in Abbildung 6.14 lässt sich erkennen, dass die Co, Cu und Cr-Konzentrationen im APT bzw.  $\text{WO}_3$  niedriger sind, als bei der 10-minütigen Laugung E. Durch die höhere Extraktionsrate an  $\text{WO}_3$  sind weniger Verunreinigungen in der Lauge gelöst. Durch eine Erhöhung der  $\text{WO}_3$ -Beladung der ammoniakalischen Lösung fällt vermutlich das zuvor gelöste Co wieder als Feststoff aus, das heißt, dass die Isopolywolframationen die Co-Ionen aus der Lösung verdrängen. Dieser Effekt gilt sowohl für Co, als auch für die restlichen, mitgelaugten Elemente.

Die negative Steigung der Cu- und Co-Linien lassen sich wieder durch Verdünnungseffekten des auskristallisierenden APTs erklären, wie dies die absoluten Mengen in Tabelle 6.19 betätigen. Der Kristallisationsgrad hat auf die Steigung der Geraden der Begleitelemente Cr, Nb, Ta, Ti, Si und Al nur einen geringen Einfluss.

Tabelle 6.18: Konzentration der Verunreinigungen Laugung B

Kristallisationsgrad [%]	Al [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Nb [ppm]	Ta [ppm]	Ti [ppm]	Si [ppm]	Cu [ppm]
59,7	1	370	32	22	14	7	<5	360
81,9	1	235	32	18	11	5	<5	245

Abbildung 6.14: Konzentrationen der Begleitelemente im  $WO_3$  (Lauge B) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad

Die Absolutwerte für Co, Cu und Cr sind in der Tabelle 6.19 eingetragen.

Tabelle 6.19: Absolute Massen an Co, Cu und Cr im Feststoff bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge B)

Kristallisationsgrad [%]	Co [mg]	Cu [mg]	Cr [mg]
59,7	3,23	0,28	3,15
81,9	2,82	0,39	2,94

Die geringsten Gehalte an Verunreinigungen konnten bei der Laugung B ( $t_{\text{Laugung}} = 90$  min,  $WO_3$ -Extraktionsgrad = 88,3 %) erreicht werden. Bei einem Kristallisationsgrad von 81,9 % zeigt sich, dass hierbei das Kalzinationsprodukt vorwiegend mit Cobalt und Kupfer (235 ppm Co und 245 ppm Cu) verunreinigt ist. Das gesamte  $WO_3$ -Ausbringen (Laugung und Kristallisation) des Kalzinationsprodukts beträgt rund 72 Gew.-%.

### 6.2.3 Optimierung der Produktreinheit

Die Versuche zur Laugenreinigung zeigen, dass eine Laugungszeit von nur 10 Minuten neben der geringeren  $\text{WO}_3$ -Extraktionsrate (70,9 %), eine höhere Konzentration an Verunreinigungen im APT bzw.  $\text{WO}_3$  bewirkt. Eine längere Laugungsdauer hat zwei positive Effekte. Zum einen ist die  $\text{WO}_3$ -Extraktion höher und zum anderen die Gehalte an Verunreinigungen in der Lauge und somit im Produkt geringer.

Eine höhere  $\text{WO}_3$ -Extraktionsrate verringert die Verunreinigungen, die in der Lauge gelöst sind. Durch die höhere  $\text{WO}_3$ -Beladung der ammoniakalischen Lösung, fällt das Co aus, da dieses von den Isopolywolframationen verdrängt wird. Dieser Mechanismus gilt ebenfalls für alle weiteren Verunreinigungen.

Eine weitere Erhöhung des  $\text{WO}_3$ -Extraktionsgrades (Erhöhung der  $\text{WO}_3$ -Beladung) würde folglich auch die Reinheit der Lauge und schlussendlich des Produktes (APT bzw.  $\text{WO}_3$  und  $\text{WO}_{3-x}$ ) verbessern.

## 7 Diskussion und Schlussfolgerung

Mit dem neuen, indirekten Recyclingverfahren für Hartmetallweichschrotte lässt sich über mehrere Verfahrensschritte  $WO_3$  herstellen. Die Kernprozesse stellen die saure Bindemetalllaugung, die oxidierende Röstung der Co-armen Schlämme, die ammoniakalische Laugung des Wolfram(VI)-Oxids und die selektive Kristallisation des Ammoniumparawolframats dar. Die Umwandlung des APTs zu Wolframoxid erfolgt mittels Kalzination.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden die Verfahrensschritte der ammoniakalischen Laugung und selektiven Kristallisation optimiert. Die Chargenmenge des Hartmetallweichschrotts, die Filtrationstechnik und die Laugungszeit haben einen direkten Einfluss auf die  $WO_3$ -Extraktion. Für die ammoniakalische Laugung ist bei offenen Behältern ein großes Verhältnis von Füllvolumen zu Oberfläche zu bevorzugen, wobei sich dieses nicht beliebig steigern lässt. Die Verwendung geschlossener Autoklaven beseitigt das Problem der  $NH_3$ -Verflüchtigung. Je höher die Chargenmenge, desto größer ist das Flüssigkeitsvolumen (Fest-Flüssig-Verhältnis 1/5) und die  $NH_3$ -Menge in der Lösung, wodurch über längere Zeit die Ammoniakkonzentration auf hohem Niveau gehalten werden kann. Das Ausgasen des Ammoniaks erfolgt über die Flüssigkeitsoberfläche.

Bei Laugungszeiten von < 90 Minuten hat die Filtrationsgeschwindigkeit einen Einfluss auf den  $WO_3$ -Extraktionsgrad. Mit Hilfe eines Keramikfilters kommt es zu einem verlängerten Kontakt zwischen Feststoff und der Ammoniumhydroxid-Lösung. Dies wirkt sich besonders bei den 10-minütigen Laugungen auf die Extraktionsrate des  $WO_3$  aus. Die Verwendung eines schneller filtrierenden Papierfilters hat keine Auswirkung auf die Extraktionsrate, jedoch kann mit dieser Filtertechnik kein schwebstofffreies Filtrat garantiert werden. Dies führt unter Umständen zu Problemen bei der Produktqualität (APT bzw.  $WO_3$  und  $WO_{3-x}$ ).

Es zeigte sich weiters, dass eine erhöhte Laugungszeit (z. B. 90 Minuten) zu einem reineren Produkt führt. Die höhere  $WO_3$ -Beladung der Lauge lässt die gelösten Begleitelemente wieder ausfallen.

Bei einer Laugungszeit von 90 Minuten und dem entsprechenden Extraktionsgrad von 88,3 %  $WO_3$  bzw. Kristallisationsgrad von 81,9 % ließen sich die geringsten Gehalte an Begleitelementen erzielen. Diese sind 235 ppm Co, 245 ppm Cu, 32 ppm Cr, 18 ppm Nb und 11 ppm Ta. Die Konzentrationen aller weiteren gemessenen Begleitelemente (Si, Al und Ti) liegen unter 10 ppm. Das gesamte  $WO_3$ -Ausbringen für dieses Produkt beträgt rund 72 %.

Eine weitere Erhöhung des  $WO_3$ -Extraktionsgrades (Erhöhung der  $WO_3$ -Beladung) durch entsprechende Maßnahmen würde die Laugenreinheit verbessern und somit zu einem qualitativ höherwertigen Produkt führen.

Zurzeit existieren jedoch noch keine Spezifikationen zu den Maximalgehalten an Verunreinigungen für sekundär erzeugtes Wolframoxid.

Durch Optimierung der sauren Bindemetalllaugung bestünde die Möglichkeit, die Gehalte an Verunreinigungen (vorzugsweise Co) weiter zu senken, wodurch sich ein  $\text{WO}_3$  mit einer geringeren Konzentration an Cobalt und Kupfer generieren ließe.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Lonzano Blanco, L.J., V.F. Meseguer Zapata, D. De Juan Garcia: Statistical analysis of laboratory results of Zn wastes leaching. *Hydrometallurgy* 54 (1999), Seite 41 - 48
- [2] Lassner, E., W.-D. Schubert: *Tungsten- Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Kluwer Academic / Plenum Publishers (1999), ISBN 0-306-45053-4
- [3] Rajmane, M.M., S.V. Mahamuni, M.A. Anuse: Selective Solvent Extraction of Tungsten (VI) with N-n-Octylaniline in Xylene. *Bulletin of the Chemists and Techologists of Macedonia*, Vol. 24 (2005), Seite 1 - 9
- [4] Lassner, E.: From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratungstate (APT). *International Journal of Refractory Metals & Hard Metals* (1995), Seite 35 - 44
- [5] Lassner, E., et al.: *Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds*. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume 27 (1996), WILEY-VCH, ISBN 3-527-20127-0
- [6] Gille, G., et al.: Die Refraktärmetalle Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän und Rhenium. In: *Chemische Technik: Prozesse und Produkte 6b* (2006), WILEY-VCH Verlag GmbH, ISBN 3-527-31578-0
- [7] Campus, J.M.: *Metal Powders- A Global Survey of Production, Applications and Markets 2001-2010* (2005). Elviesier Ltd., ISBN 1856174794
- [8] Angerer, T., Luidold S., Antrkowitsch H.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 2). *World of Metallurgy - Erzmetall* 64 (2011), Seite 62 - 70
- [9] Angerer, T., Luidold S., Antrkowitsch H.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 1). *World of Metallurgy - Erzmetall* 64 (2011), Seite 5 - 15
- [10] Pengge, N., C. Hongbin, Yi Z.: Selective extraction and deep removal of tungsten from sodium molybdate solution by primary amine N1923. *Separation and Purification Technology* 70 (2009), Seite 27 - 33
- [11] Pawlek, F.: *Metallhüttenkunde* (1982). Walter de Gruyter- Verlag, ISBN 3-11-007458-3
- [12] Gerhardt, N.I., et al.: Solvent extraction of molybdenum (VI), tungsten (VI), and rhenium (VII) by diisododecylamine from leach liquors. *Hydrometallurgy* 60 (2001), Seite 1 - 5

- [13] Zhao Y, J. Chen: Extraction of phosphorus, arsenic and/or silica from sodium tungstate and molybdate solutions with primary amine and tributyl phosphate as solvents. I - Synergistic extraction and separation of phosphorus, arsenic and/or silica from tungstate and molybdate solution. *Hydrometallurgy* 42 (1996), Seite 313 - 324
- [14] Zhao Y, J. Chen: Extraktion of phosphorus, arsenic and/or silica from sodium tungstate and molybdate solutions with primary amine and tributyl phosphate as solvents. II - Mechanism of extraction of phosphorus, arsenic and silica from tungstate and molybdate solutions. *Hydrometallurgy* 42 (1996), Seite 325 - 335
- [15] Vadasdi, K.: Effluent-Free Manufacture of Ammonium Paratungstate (APT) by Recycling the Byproducts. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 13 (1995), Seite 45 - 59
- [16] Lee, J.-C., et al.: Recycling of WC-Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* (2011), Seite 365 - 371
- [17] Hairunnisha, S., et al.: Studies in the preparation of pure ammonium para tungstate from tungsten alloy scrap. *Hydrometallurgy* 85 (2007), Seite 67 - 71
- [18] Lou, L., et al.: Recovery of tungsten and vanadium from tungsten alloy scrap. *Hydrometallurgy* 72 (2004), Seite 1 - 8
- [19] Peehs, M.: Uranium, Uranium Alloys, and Uranium Compounds. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume 27* (1996), WILEY-VCH, ISBN 3-527-20127-0
- [20] Frank, W.B., et al.: Aluminium. In: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A1* (1990), WILEY-VCH, ISBN 3-527-20101-7
- [21] Martins, J.I., et al.: Tungsten recovery from alkaline leach solutions as synthetic scheelite. *Hydrometallurgy* 85 (2007), Seite 110 - 115
- [22] US Patent 4.624,844
- [23] Choi, Y.-G., et al.: Preparation of aqueous sols of tungsten oxide dehydrate from sodium tungstate by an ion-exchange methods. *Sensors and Actuators B* 87 (2002), Seite 63 - 72
- [24] US Patent 5417945
- [25] Angerer, T., Luidold S., Antrkowitsch H., Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 3), *World of Metallurgy - Erzmetall* 64 (2011), Seite 342 - 350
- [26] Roine, A., et al.: HSC Chemistry v. 7.14, Outotec Research Oy (2011), Pori/Finnland

- [27] Pourbaix, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1974). NACE International ISBN 0-915567-98-9
- [28] Dorfner, K.: Ionenaustauscher. Walter de Gruyter- Verlag, 3. Ausgabe (1970), ISBN 311176723X
- [29] Talla, R.G., S.U. Geikwad, S.D. Pawar: Solvent extraction and separation of Mo(VI) and W (VI) from hydrochloric acid solutions using cyanex-923 as extractant. Indian Journal of Chemical Technology, Vol.17 (2010), Seite 436 - 440
- [30] Cheng, C.Y.: Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. Hydrometallurgy 56 (2000), Seite 369 - 386
- [31] Gerhardt, N.I., A.A. Palant, S.R Dungan: Extraction of tungsten (VI), molybdenum (VI) and rhenium (VII) by diisododecylamine. Hydrometallurgy 55 (2001), Seite 1 - 15
- [32] Morís, M.A., F.V. Díez, J. Coca: Solvent extraction of molybdenum and tungsten by Alamine 336 and DEHPA in a rotating disc contactor. Separation and Purification Technology 17 (1999), Seite 173 -179
- [33] Nekovár, P., D. Schrötterová: Extraction of V(V), Mo(VI), W(VI) polynuclear species by primene JMT. Chemical Engineering Journal 79 (2000), Seite 229 - 233
- [34] Zeng, L., et al.: Extraction of vanadium from the leach solution of stone coal using ion exchange resin. Hydrometallurgy 97 (2009), Seite 194 - 197
- [35] Kekesi, T., et al.: Anion exchange of chromium, molybdenum and tungsten species of various oxidation states, providing the basis for separation and purification in HCl solutions. Hydrometallurgy 77 (2005), Seite 81 - 88
- [36] Mendes, F.D., A.H. Martins: Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin. Minerals Engineering 18 (2005), Seite 945 - 954
- [37] Weizhuang, H., et al.: Production of Pure Ammonium Tungstate by One Step Removal of P, As, Si, Mo through Ion-Exchange. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 13 (1994), Seite 217 - 220
- [38] Antrekowitsch, J., D. Offenthaler: Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe. BHM 1 (2010), Seite 31 - 39
- [39] Zhao, Z., et al.: Recovery and purification of molybdenum from Ni-Mo ore by direct air oxidation in alkaline solution. Hydrometallurgy 103 (2010), Seite 68 - 73
- [40] Kawashima, T.: Recovering Copper and Copper Chemicals from Spent Alkaline Etchant. JOM 49 (1997), Seite 40



- [41] Kumbasar, R.A.: Selective extraction of nickel from ammoniacal solutions containing nickel and cobalt by emulsion liquid membrane using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) as extractant. *Minerals Engineering* 22 (2009), Seite 530 - 536
- [42] Bhaskara, P.V.R., K.C. Nathsarma: Extraction of nickel from ammoniacal solutions using LIX 87QN. *Hydrometallurgy* 42 (1996), Seite 83 - 91
- [43] Chen, Q., et al.: Synergistic extraction of zinc from ammoniacal ammonia sulfate solution by a mixture of a sterically hindered beta-diketone and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO). *Hydrometallurgy* 105 (2011), Seite 201 - 206
- [44] Sengupta, B., M.S. Bhakhar, R. Sengupta: Extraction of zinc and copper-zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84I. *Hydrometallurgy* 99 (2009), Seite 25 – 32

## 9 Abkürzungsverzeichnis

APT	Ammoniumparawolframat
ppm	Parts per million
Gew.-%	Gewichtsprozent
TOA	Trioctylamin
DIDA	Diisododecylamin
DOA	Dioctylamin
R.I.P.	Resin in Pulp
ADU	Diammoniumuranat
AUC	Ammoniumurankarbonat
TBO	Wolframblauoxid

# 10 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

## 10.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Zusammensetzung Wolframkonzentrate [2][4] .....	4
Tabelle 1.2: Aufschlussspezifikationen der unterschiedlichen Ausgangsstoffe [2] .....	8
Tabelle 1.3: Maximale zulässige Konzentrationen der Begleitelemente bei der APT-Kristallisation [2].....	9
Tabelle 1.4: Typische Wolframgehalte in Schrotten [2].....	10
Tabelle 3.1: Wirksamkeit der Fällung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [18].....	20
Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Laugen nach einmaligem Ionentausch [2].....	35
Tabelle 5.2: Reinigungseffekte der verschiedenen Harze.....	35
Tabelle 5.3: Gehalte der Verunreinigungen im APT nach zweifachem Ionentausch [2] ...	35
Tabelle 5.4: Maximale Konzentration der Begleitelemente für die APT-Kristallisation [4].	37
Tabelle 5.5: Verunreinigungsgehalte in der Wolframsäure der Laugung mit 100 Gew.-% Königswasser bei $T = 100\text{ °C}$ und $t = 60\text{ min}$ [16] .....	38
Tabelle 5.6: Begleitelemente im APT abhängig vom Eindampfgrad [16].....	39
Tabelle 6.1: Zusammensetzung der Hartmetallweichschrottmischung (Schleifschlämme) nach der Pyrolyse [25] .....	42
Tabelle 6.2: Parameter der Pyrolyse [25] .....	45
Tabelle 6.3: Parameter der sauren Bindemetalllaugung [25] .....	45
Tabelle 6.4: Zusammensetzung des pyrolysierten, sauer gelaugten Hartmetallweichschrottes mittels RFA [25].....	46
Tabelle 6.5: Optimale Parameter der Röstung [25].....	47
Tabelle 6.6: Spezifikation des vollständig oxidierten Schleifschlammgemisches nach RFA [25] .....	48
Tabelle 6.7: Fixe Parameter bei der Laugung der realen Schleifschlämme [25] .....	49
Tabelle 6.8: Veränderliche Parameter der $\text{WO}_3$ -Extraktion .....	50
Tabelle 6.9: Parameter der Laugungen mit 30 g und 80 g Feststoffeinsatz .....	52
Tabelle 6.10: Parameter der Versuche zum Einfluss der Filtertechnik.....	53
Tabelle 6.11: Parameter der Laugenherstellung (A-E).....	56
Tabelle 6.12: Parameter der selektiven Kristallisation .....	57
Tabelle 6.13: Messergebnisse der Eindampfversuche .....	59
Tabelle 6.14: Funktionen der Auswirkung der $\text{WO}_3$ -Beladung der Laugen .....	60
Tabelle 6.15: Funktionen des Eindampfverhaltens der Laugen .....	61

Tabelle 6.16: Konzentration der Verunreinigungen bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge E) .....	62
Tabelle 6.17: Absolute Massen an Co, Cu und Cr im Feststoff bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge E) .....	63
Tabelle 6.18: Konzentration der Verunreinigungen Laugung B .....	64
Tabelle 6.19: Absolute Massen an Co, Cu und Cr im Feststoff bei unterschiedlichem Kristallisationsgrad (Lauge B) .....	64
Tabelle 11.1: Vergleich der Extraktionsmittel TOA und DIDA für W, Mo, Re [12] .....	82
Tabelle 11.2: Qualitativer Vergleich der Beizenaufarbeitung mittels Fällung bzw. Solventextraktion [40] .....	98

## 10.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Fließbild der Wolframhydrometallurgie [6] .....	5
Abbildung 1.2: Stabilitätsbereiche der Verbindungen in Abhängigkeit des pH-Wertes [10] .....	13
Abbildung 3.1: Prozess zur Gewinnung von W und V aus einer alkalischen Lösung durch Fällung [18] .....	21
Abbildung 5.1: Hydrometallurgische Prozessroute für Wolfram [2] .....	24
Abbildung 5.2: Stabilität der Wolframionen bei verschiedenen pH-Werten .....	29
Abbildung 5.3: Fließbild der Solventextraktion (Natriumwolframat in Ammoniumwolframat) [2] .....	30
Abbildung 5.4: Flussbild des Ionenaustausch [2] .....	33
Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Ionenaustauschkapazität von der $WO_4^{2-}$ -Konzentration [2] .....	33
Abbildung 5.6: Effektivität der Reextraktion unterschiedlicher Ammoniumsalze [2] .....	34
Abbildung 5.7: REM-Bild der APT-Kristalle [2] .....	37
Abbildung 5.8: Verfahrensrouten der Herstellung von APT aus WC-Co-Hartmetallschlamm [16] .....	38
Abbildung 5.9: Fließbild Wolframherstellung mit Eindampfen [24] .....	40
Abbildung 5.10: Herstellungsmöglichkeiten ausgehend von APT [2] .....	41
Abbildung 6.1: Fließbild des neuen Recyclingprozess für Hartmetallschrotte [25] .....	43
Abbildung 6.2: Verwendeter Drehtrommelofen für den Pyrolyseschritt [25] .....	44
Abbildung 6.3: Drehrohrföhrer (Firma Nabertherm) [25] .....	47
Abbildung 6.4: Hartmetallweichschrott (nach Vorbehandlung, saurer Bindemetalllaugung und oxidierender Röstung) .....	48
Abbildung 6.5: Versuchsaufbau für die $WO_3$ -Extraktion .....	50

---

Abbildung 6.6: Versuchsaufbau der Filtration mit Papierfilter (links) und Keramikfilter (rechts) .....	51
Abbildung 6.7: Vergleich des $WO_3$ -Extraktionsgrad bei 30 g und 80 g Feststoffeinsatz ...	52
Abbildung 6.8: Vergleich der Extraktionsgrade von Papier und Keramikfilter .....	54
Abbildung 6.9: Kristallisationsaggregat (Binder Umlufttrockenschrank) mit 600 ml Schott-Duran Bechergläser .....	57
Abbildung 6.10: Kammerofen (Firma Carbolite).....	58
Abbildung 6.11: Auswirkungen der $WO_3$ -Beladung.....	59
Abbildung 6.12: Eindampfverhalten der Laugen .....	61
Abbildung 6.13: Konzentrationen der Begleitelemente im $WO_3$ (Lauge E) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad .....	63
Abbildung 6.14: Konzentrationen der Begleitelemente im $WO_3$ (Lauge B) in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad .....	64
Abbildung 11.1: Potenzial-pH-Gleichgewichtsdigramm für das System W- $H_2O$ [27] .....	78
Abbildung 11.2: Anlagerungsverbindung [11] .....	79
Abbildung 11.3: Chelatbildung [11].....	80
Abbildung 11.4: Strukturformel Diisododecylamin (DIDA) [31].....	82
Abbildung 11.5: Schematischer Ionenaustausch [11] .....	83
Abbildung 11.6: Prinzip des Kationentauschers für Natrium [15] .....	86
Abbildung 11.7: Fließbild Uran-Fällung [19].....	90
Abbildung 11.8: Molybdän-Extraktion aus Ni-Mo-Erzen [39].....	92
Abbildung 11.9: Fließbild der hydrometallurgischen Molybdän-erz-Aufarbeitung [11] .....	94
Abbildung 11.10: Rheniumherstellung mittels Ionentauscher aus Molybdänkonzentrat [11].....	95
Abbildung 11.11: Fließbild der ammoniakalischer Laugung von Kupferkonzentraten [11].....	96
Abbildung 11.12: Strukturformel $C_{17}H_{27}O_2N$ .....	97

# 11 Anhang

## 11.1 Anhang A Allgemeine Laugenreinigungstechniken

### 11.1.1 Fällung

Unter Fällung ist die Ausscheidung einer neu gebildeten festen Phase aus einer wässrigen Lösung, deren Bestandteile bereits in der Lösung vorhanden waren, zu verstehen. Wenn die Ausscheidung durch Temperaturveränderung oder Lösungsmittelentzug hervorgerufen wird, ist dies als Kristallisation bekannt. Falls die Ausscheidung durch Änderung der Wertigkeit des gelösten Ions oder Reagenzzugabe erzwungen wird, fällt diese unter den Begriff des chemischen Fällungsprozesses. Das zugegebene Reagenz geht mit dem Metallion eine unlösliche oder schwer lösliche Verbindung ein, die somit ausfällt. Die Geschwindigkeit des Fällungsvorgangs wird zum einen von der Keimbildung und zum anderen auch vom Kristallwachstum bestimmt. Zur Ausscheidung einer festen Phase ist eine übersättigte Lösung nötig, wobei die Keimbildungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur und Übersättigung zunimmt. Ebenfalls fließt auch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit in die Fällungskinetik ein. Einfluss darauf nehmen neben der Temperatur, dem Übersättigungsgrad und der Strömungsgeschwindigkeit auch der Teilcheneinbau in das Kristallgitter. Große Kristalle können aus wenig übersättigten Lösungen ausgeschieden werden, feine Pulver aus stark übersättigten. Um die Grundvoraussetzung einer Fällung, nämlich die Übersättigung zu erreichen, gibt es zwei Wege [11]:

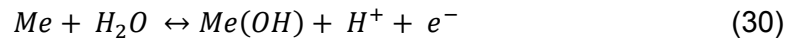
- Eindampfen der Lösung (Lösungsmittelentzug)
- Unterkühlen unter die Löslichkeitsgrenze

Man kann die Lösung verdampfen bis die Löslichkeitsgrenze erreicht wird, oder man kühlt die Lösung bis unter diese ab. Aufgrund der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser (zu großer Energieaufwand) wird in den meisten Fällen die zweite Möglichkeit bevorzugt [11].

Um eine zielführende Laugenreinigung durch Fällung durchführen zu können, ist die Kenntnis der Stabilitätsbereiche von Ionen und Verbindungen unumgänglich. Diese wird mit Gleichgewichtsschaubildern, genannt Pourbaix-Diagramme, bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des pH-Werts und dem Elektrodenpotenzial beschrieben.

Dem Diagramm liegt die Nernst-Gleichung in wässriger Lösung unter Standardbedingungen zugrunde ( $T = 298,15 \text{ K}$ ;  $p = 1 \text{ bar}$ ).

Ausgehend von einer Reaktion im wässrigen Medium nach folgender Gleichung [11]:



und der Definition des pH-Werts, zu sehen in Gleichung (31), bzw. der allgemeinen Nernst-Gleichung (siehe Gleichung 32) [11]:

$$pH = -\log[H^+] \quad [-] \quad (31)$$

$$E = E^\theta - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[a_{Ox}]}{[a_{Red}]} \quad [V] \quad (32)$$

$$K = \frac{[MeOH][H^+]}{[Me][H_2O]} \quad [-] \quad (33)$$

wobei gilt [11]:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K = -n \cdot F \cdot E \quad \left[ \frac{J}{mol} \right] \quad (34)$$

Ergibt sich schließlich für die Nernst-Gleichung der folgende Ausdruck [11]:

$$E = E^\theta - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \frac{[MeOH]}{[Me]} - \frac{0,0591}{n} \cdot pH \quad [V] \quad (35)$$

Bei diesen Gleichungen ist R die ideale Gaskonstante ( $R = 8,3143 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ), F die Faradaykonstante ( $F = 96487 \text{ C/mol}$ ) und n die Anzahl der übertragenen Elektronen [11].

$E^\theta$  beschreibt das Normalpotenzial.

Ein Beispiel eines Gleichgewichtsdiagramms für das Systems W-H<sub>2</sub>O ist in Abbildung 11.1 zu sehen [27].

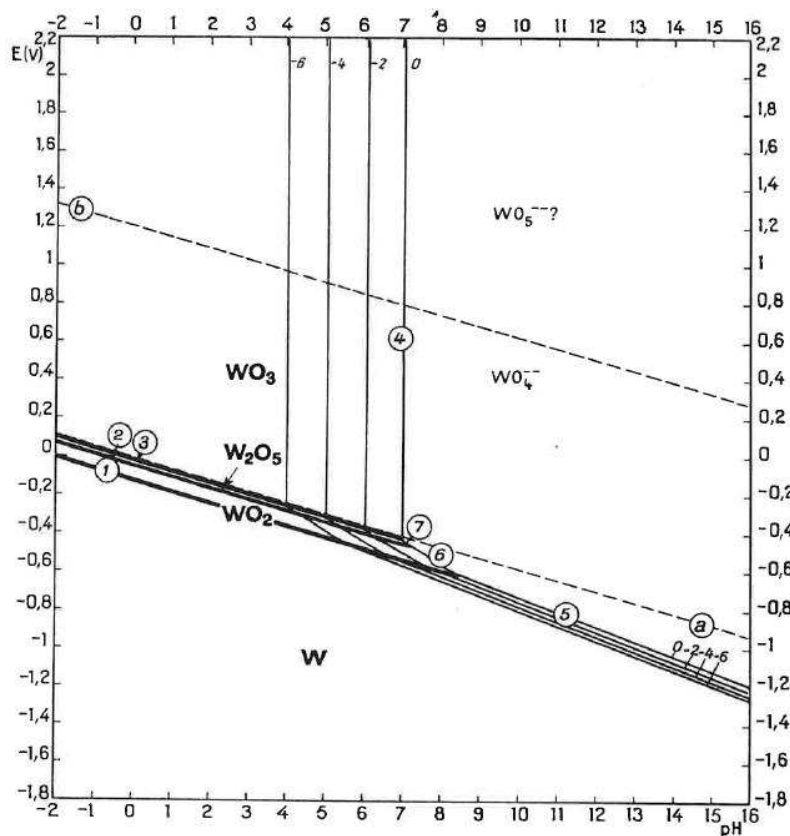


Abbildung 11.1: Potenzial-pH-Gleichgewichtsdigramm für das System W-H<sub>2</sub>O [27]

Aus dem Gleichgewichtsdigramm lassen sich die stabilen Phasen bei dem jeweiligen pH-Wert und Potenzial entnehmen. Im Falle der rein chemischen Laugung wird kein externes Potenzial angelegt.

### 11.1.2 Solventextraktion

Unter Solventextraktion ist die Extraktion eines gelösten Stoffes aus einer Lösung mittels selektivem Extraktionsmittel zu verstehen. Hierbei kommt es zum teilweisen oder vollständigen Herauslösen einer oder mehrerer Komponenten aus dem Stoffgemisch. Die Solventextraktion erfolgt bei niedrigen Temperaturen, dabei kommt es zu keiner Verdampfung des Gemisches. Im Gegensatz zur Rektifikation, wo Wärme dem Stoffgemisch zuzuführen ist, wird bei der Flüssig-flüssig-Extraktion ein organisches Extraktionsmittel zugegeben, welches sich nur bedingt bzw. überhaupt nicht mit dem Lösungsmittel (Raffinat) vermischt und eine hohe Selektivität gegenüber dem zu extrahierenden Stoff aufweist. Der Stoffübergang ist proportional zur Oberfläche der beiden Phasen, weshalb es sinnvoll ist durch Rühren die organische Phase in Tröpfchen zu zerteilen, wobei der Tröpfchendurchmesser nicht unbegrenzt verringert werden darf. Der Stoffübergang erfolgt innerhalb der laminaren Grenzschicht durch Diffusion, ansonsten innerhalb der Tröpfchen



und außerhalb in der umgebenden Flüssigkeit durch turbulente Strömungen (Konvektion). Diese Turbulenz entsteht durch Übertragen der Bewegung des Rührers auf das Tröpfchen. Wenn jedoch der Tröpfchendurchmesser unter 2 mm sinkt, kommt die turbulente Strömung innerhalb des Tröpfchens zum Stillstand, wodurch der Massenübertragungskoeffizient abnimmt [11].

Es ist wichtig, dass der Beladungskoeffizient groß ist, sodass möglichst viel des gelösten Stoffes vom Extraktionsmittel aufgenommen werden kann.

Aufgrund von Dichteunterschieden können Extraktionsmittel und Raffinat in Absetzbecken voneinander getrennt werden. Eine Emulsionsbildung mit dem Raffinat ist hierbei unerwünscht, da die Trennung und Rückgewinnung einfach verlaufen soll. In der Praxis finden aufgrund des geforderten Trenngrades mehrere hintereinandergeschaltete Misch- und Trennbehälter Anwendung, wobei diese jeweils eine theoretische Trennstufe darstellen [11].

Als Lösungsmittel des Extraktionsreagens findet hauptsächlich Kerosin Verwendung, ein Gemisch aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von 200-260 °C und einem Flammpunkt von 85 °C. Ein weiteres Lösungsmittel bildet Methylisobutylketon, auch als Hexon bekannt, mit einem Siedepunkt von 124 °C [12].

Die Bindung von Metallen an organische Extraktionsphasen kann auf verschiedene Wege stattfinden [11]:

- Anlagerungsverbindungen
- Chelatbindungen

Zu den Anlagerungsverbindungen zählt beispielweise die Bindung von  $\text{FeCl}_3$  an Äther, wie in Abbildung 11.2 gezeigt [11].

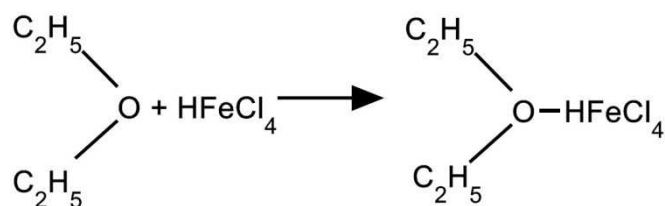


Abbildung 11.2: Anlagerungsverbindung [11]

Von einer Chelatbindung (siehe Abbildung 11.2) wird gesprochen, wenn sich zwei oder mehrere organische Verbindungen (Oxime) an ein Metallion unter Ringbildung hängen [11]. Darunter fallen die sogenannten „LIX“-Harze, wie zum Beispiel LIX-63, womit Wolfram zu extrahieren ist.

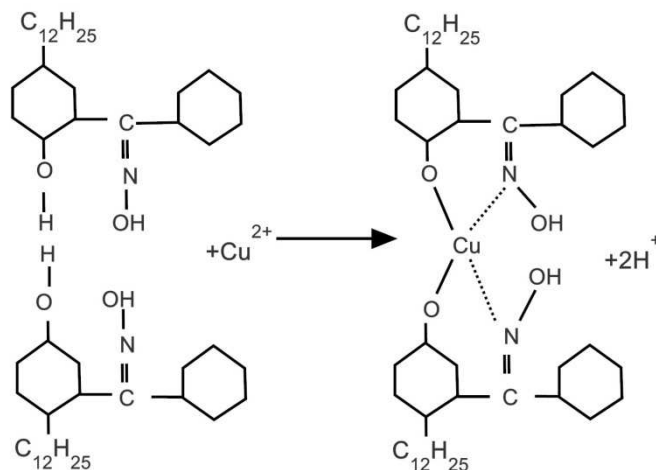


Abbildung 11.3: Chelatbildung [11]

Im Allgemeinen lässt sich die Wirksamkeit eines Extraktionsmittels, bei gegebener  $H^+$ -Konzentration in der wässrigen Lösung und konstanter Menge an Chelatbildner in der organischen Lösung, mit dem Verteilungskoeffizient in der folgenden Gleichung (36) beschreiben [11]:

$$D = \frac{[me]_{organische Phase}}{[me]_{wässrige Phase}} \quad [-] \quad (36)$$

Bei gleichzeitiger Extraktion von zwei verschiedenen Metallionen aus einer wässrigen Lösung ist der Trennfaktor  $\beta$  für die Selektivität maßgebend. Die Formel ist in der folgenden Gleichung (37) ersichtlich, wobei  $\beta$  für technische Anwendungen zielführenderweise größer 3 sein sollte [28].

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} \quad [-] \quad (37)$$

Zur Berechnung des Extraktionsvorganges und der Überprüfung der Selektivität ist der Verteilungskoeffizient  $D_{ex}$  (Gleichung 38) ausschlaggebend. Hierbei ist  $W_A$  bzw.  $W_E$  der Gehalt der wässrigen Phase am Anfang und am Ende der Extraktion und  $V_o$  bzw.  $V_w$  das Volumen der organischen und der wässrigen Lösung [11].

$$D_{ex} = \frac{(W_A - W_E) \cdot V_o}{W_E / V_w} \quad [-] \quad (38)$$

Die Solventextraktion hat sich gegenüber dem Ionentauscher aufgrund ihres kontinuierlichen Betriebs durchgesetzt. Bei der Kopplung mit einer Erzlaugung und einer

Reduktionselektrolyse lassen sich alle Flüssigkeiten im Kreis führen und es ist ein geschlossener, abfallfreier Betrieb möglich. Nachteilig wirken sich die Benötigung von geeigneten, organischen Extraktionsmitteln und deren begrenzte Aufnahmefähigkeit für das zu gewinnende Metall aus. Dies resultiert wiederum in großen Lösungsmengen, die im Kreislauf zu führen sind [11].

Für die Extraktion von W(VI) eignen sich:

- LIX-63 (wirkt sehr selektiv, aber Schwierigkeiten bei der Reextraktion) [29]
- Tributylphosphat (TBP) [3]
- Cyanex-301 (wird in Kerosin gelöst und mit TBP gemischt) und Cyanex-923 [29]
- Quaternäre Ammoniumchloride (z. B. Trioctylmethyl Ammoniumchlorid, TOMAC) [3][29]
- $\alpha$ -Benzoin aus HCl-Lösung [29]
- Diisododecylamin (DIDA) [3][12][31]
- Trioctylamine (TOA) (z. B. Alamine 308; Alamine 336) [3][32][31]
- Dioctylamine (DOA) [31]
- Primäre Amine (z. B. Primene JM-T) [3][33]
- Di-2-ethylhexylphosphorsäure (D2EHPA, DEHPA) [3][32][30]
- N-n-octylaniline in Xylen [3]
- Methylisobutylketon (MIBK) [3]

Amine sind weit verbreitete Extraktionsmittel bei Seltenen Erden (Y, Sc und Lanthanoide) und Refraktärmetallen (W, Mo und Cr).

Im Allgemeinen sinkt die Effektivität der Amine bei der Metallextraktion unter gleichen Bedingungen abhängig von ihrer Wertung [12]:

Quaternäre > ternäre > sekundäre > primäre Amine.

Durch die Probleme, die in Folge von quaternären Aminen beim Strippen des Metalls entstehen, konnten sich ternäre Amine in vielen Anwendungen durchsetzen. Ein Beispiel für ternäre Amine wäre Tri-n-octyl-Amin (TOA), welches auch als Extraktionsmittel für Ionenkomplexe bei Ionentauscher Einsatz findet. Kerosin mit Modifikator (Alkohol oder Ketone) wird als Verdünnungsmittel für TOA verwendet [12].

Besonders bei der Extraktion von Wolfram, Molybdän und Rhenium finden Lösungsmittel mit sekundären Aminen Anwendung. Ein Beispiel hierfür ist Diisododecylamin (DIDA), dessen Strukturformel in Abbildung 11.4 zu sehen ist. DIDA ist im Vergleich zu TOA ebenfalls sehr effektiv (Tabelle 11.1) [31].

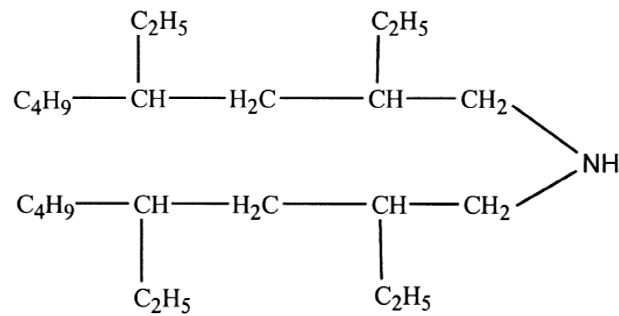


Abbildung 11.4: Strukturformel Diisododecylamin (DIDA) [31]

Tabelle 11.1: Vergleich der Extraktionsmittel TOA und DIDA für W, Mo, Re [12]

Metall	Extraktionskonstante (log K)	
	TOA	DIDA
W	2,60	3,68
Mo	1,50	1,80
Re	2,25	2,85

Ein wesentlicher Vorteil von DIDA ist die Verwendung als Extraktionsmittel ohne Modifikatorzusätze [31]. Dies ist besonders für die Extraktion von Refraktärmetallen, die in Lösung als komplexe Salze vorliegen, ein Vorteil [12].

### 11.1.3 Ionentauscher

Ionentauscher finden besonders dort Einsatz, wo sehr geringe Ionenkonzentrationen aus großen Flüssigkeitsvolumen entfernt werden sollen, wie zum Beispiel bei der Wasseraufbereitung. Sie bieten allgemein eine Alternative zur Solventextraktion. Es gibt Anwendungen bei denen Ionentauscher besondere Vorteile gegenüber anderen Verfahren bieten, wie z. B. bei der Entfernung von Cl<sup>-</sup>-Anionen, die zusammen mit SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen auftreten und durch SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Anionen ersetzt werden. Weiters lassen sich Quecksilber-Verbindungen aus Abwässern bis zu wenige µg/l entfernen. Generell sind Trennungsoperationen bei Konzentrationen zwischen 5 und 10<sup>-7</sup> mol/l bzw. Anreicherungen bis zu einem Verhältnis von 1:10<sup>6</sup> möglich [11].

Ionentauscher sind anorganische oder organische Stoffe, die bewegliche Ionen enthalten, welche die Fähigkeit besitzen, sich gegen andere Ionen gleicher Ladung zu tauschen. Der Austausch findet in einer Lösung, in welcher der Ionentauscher selbst unlöslich ist, statt.

Ionentauscher enthalten durch sogenannte Festionen, die im Atomgerüst verankert sind, einen Überschuss an positiven oder negativen Ionen. Die Elektronenneutralität fordert jedoch, dass der Tauscher eine äquivalente Menge an Ionen entgegengesetzter Ladung zur Kompensation enthält. Diese Gegenionen lassen sich somit gegen andere, gleichgeladene Ionen tauschen [28].

Ionentauscher sind in den meisten Fällen feste Harze. Es gibt jedoch Anwendungen, wo Ionentauscher in Lösung gebracht werden, um mit der metallhaltigen Lösung in Kontakt zu kommen, sogenannte flüssige Ionentauscher. Diese haben dieselbe Funktionsweise wie feste Ionentauscher werden aber zur Technik der Solventextraktion gezählt. Ein Beispiel eines flüssigen Ionentauschers wäre das bereits beschriebene Trioctylamin (TOA) [11].

Die ersten Ionentauscher, welche aus anorganischen Substanzen bestanden, wurden mittlerweile von organischen Harzen abgelöst. Harze ermöglichen auch das Tauschen von Anionen, was bei anorganischen Ionentauschern, welche meist  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - und  $\text{Ca}^+$ -Ionen tauschen, nicht der Fall ist. Die Austauschharze lassen sich als Kugeln mit 0,3-1,2 mm Durchmesser, seltener auch als Pulver herstellen. In Abbildung 11.5 ist schematisch der beschriebene Ionenaustausch dargestellt [11].

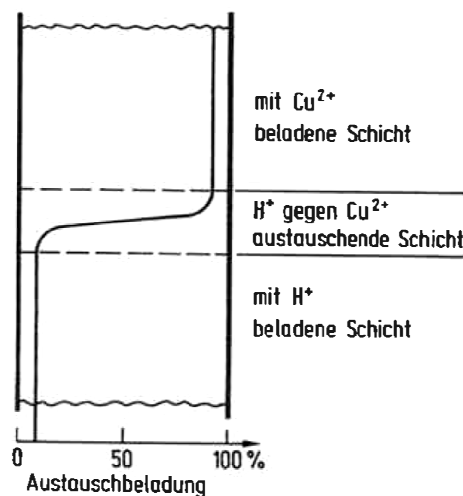


Abbildung 11.5: Schematischer Ionenaustausch [11]

Wenn zwei unterschiedliche Ionen A und B in der wässrigen Phase vertreten sind und beide in Kontakt mit dem Ionentauscher kommen, ist der Trennfaktor  $\alpha_{A/B}$  von Bedeutung. Er wird aus dem Quotienten der Verteilungskoeffizienten beider Ionen zwischen Ionentauscher und wässriger Lösung gebildet [11][28].

$$\alpha_{A/B} = \frac{\bar{C}_A}{C_A} \cdot \frac{C_B}{\bar{C}_B} \quad [-] \quad (39)$$

---

In der Gleichung (39) ist  $\bar{c}$  die Konzentration im Ionentauscher und  $c$  die Konzentration in der wässrigen Lösung [11].

Eine weitere Kennzahl ist der Selektivitätsfaktor, der besagt, dass Ionen höherer Wertigkeit favorisiert aufgenommen werden. Für einen gezielten Austausch von Ionen müssen spezifisch wirkende Gruppen im Gitter des Ionentauschers enthalten sein [11].

Die Betriebsbedingungen sind ausschlaggebend für die Durchbruchskapazität, welche naturgemäß geringer als die Vollkapazität ist. Sobald die Säule nahe der Durchbruchskapazität beladen ist, erfolgt die Rückextraktion im Gegenstrom (Eluierung). Die entstehende Metalllösung ist wesentlich konzentrierter als die Eingangslösung [11].

Besonders bei der Gewinnung von Seltenen Erden finden Ionentauscher verstärkt Einsatz. Bei der Behandlung werden zuerst alle dreiwertigen Metalle gebunden und anschließend mittels komplexbildenden Lösungen eluiert. Die Trennung der einzelnen Metalle der Seltenen Erden erfolgt durch Veränderung des pH-Wertes, wobei jede Komplexverbindung bei einem anderen pH-Wert stabil ist. Diese Technik bietet im Gegensatz zur zuvor praktizierten umständlichen bzw. zeitraubenden fraktionierten Kristallisation die Möglichkeit in einem Arbeitsschritt sehr reine Produkte herzustellen [11].

Folgende Metalle können durch Ionentauscher abgetrennt und bei Bedarf gewonnen werden:

- Vanadium [34]
- Rhenium [11]
- Wolfram [2][35]
- Silizium [37]
- Arsen [37]
- Chrom [35]
- Nickel [36]
- Molybdän [11][35][37]
- Cobalt [36]
- Phosphor [37]
- Uran [11]
- Natrium [2]

Die Lebensdauer eines Ionentauschers wird durch den mechanischen Abrieb der Harzkugeln bei der Gegenstromregeneration verkürzt. Weiters kann das Tauscherharz durch zu hohe Sauerstoff- oder Chemikalienkonzentration der Eluierflüssigkeit zersetzt werden. In der Praxis lässt sich mit rund 5000 Beladungszyklen rechnen [11].

Der Vorteil von Ionentauscher gegenüber der Solventextraktion liegt darin, dass nicht nur klare Lösungen, sondern auch Suspensionen mit unlöslicher Gangart zur Absorption gebracht werden können. Durch einfaches Absieben des Ionentauschers ist eine Filterung der Suspension und ein Auswaschen des Filterkuchens nicht notwendig. Dieses Verfahren

ist als „resin in pulp“ (R.I.P.) bekannt und findet besonders bei der Urangewinnung Anwendung [11].

#### **11.1.4 Elektrodialyse**

Durch die Elektrodialyse können Ionen in einem ungeladenen Lösungsmittel bzw. Verunreinigungen unter Einfluss eines elektrischen Potentials mittels semipermeabler Membran getrennt werden. Die Membran wirkt selektiv und lässt nur gewisse Anionen oder Kationen passieren. Negativ geladene Membranen halten negative Ionen zurück, Kationen können passieren. Diese Membranen werden als „kationenselektive Membranen“ bezeichnet.

Bei der konventionellen Herstellung von APT (Kapitel 1.1) über die primäre Route wird Wolfram mit NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gelaugt und zu einer Natriumwolframatlösung (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) umgesetzt. Diese Lösung kann von den Na<sup>+</sup>-Ionen mittels Elektrodialyse gereinigt werden. Hierfür wird sie in den anodischen Teil der Zelle eingebracht, die Na<sup>+</sup>-Ionen passieren im angelegten elektrischen Feld die Kationen-Tauscher-Membran und im kathodischen Teil entsteht regenerierte Natronlauge (siehe Abbildung 11.5). Die Na<sup>+</sup>-Konzentration nimmt im Laufe des Prozesses in der Natriumwolframat-Lösung ab, wobei sich Isopolywolframat (Para- und Metawolframat) bildet. Diese Formierung ist Folge der Änderung des pH-Wertes, da dieser sich vom alkalischen in den sauren Bereich verlagert. Mittels Elektrodialyse können Isopolywolframat-Lösungen bei pH-Werten von 1,7-1,8 und ca. 200 g/l Wolfram bzw. weniger als 10 g/l Natrium hergestellt werden. Somit lassen sich 90 % des Natriums entfernen. Die gebildete NaOH-Lösung wird im Erzlaugungs-Prozess wieder eingesetzt. Die Membran ist das Herzstück dieses Prozesses und soll eine möglichst lange Lebensdauer haben. Die Herausforderung ist die geforderte Beständigkeit der Membran über einen größeren Zeitraum in stark alkalischen Lösungen, die zum Beispiel von einer Perfluorosulfonic-Säuren-Membran (Nafion) erfüllt wird. Die verwendete Membran soll auch bei höheren Temperaturen beständig sein, da bei Temperaturerhöhung die Na<sup>+</sup>-Ionen-Mobilität steigt und der elektrische Widerstand der Zelle sinkt. Der Energiebedarf für eine 120-320 g/l NaOH-Lösung beträgt 3-4 kWh/kg NaOH [2][15].

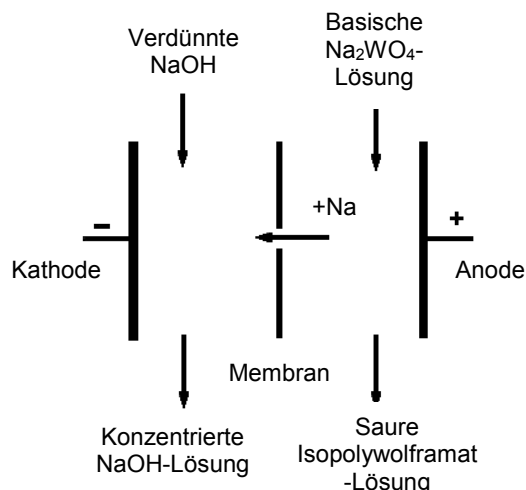


Abbildung 11.6: Prinzip des Kationentauschers für Natrium [15]

Der besondere Aspekt der Natrium-Elektrodialyse ist die Reinigung des Wolframs von  $\text{Na}^+$ -Ionen, aber auch die Regenerierung der Natronlauge. Dies ist im Sinne der Nachhaltigkeit und der Kreislaufführung von Hilfsstoffe ein großer Vorteil.

Durch die Elektrodialyse erfolgt weiters eine pH-Wert-Änderung ohne Zugabe von Reagenzien, was bei Herstellprozessen, bei denen Verfahren mit unterschiedlichem pH-Wert durchgeführt werden müssen, einen wichtiger Aspekt darstellt. So lässt sich der pH-Wert zwischen einem alkalischen und einem sauren Fällungsvorgang ohne Zugabe von weiteren Chemikalien ändern. Ein industrielles Beispiel ist die zweistufige Fällung von Silizium und Molybdän bei der hydrometallurgischen Wolframherstellung. Bei Bedarf können der Elektrodialyse weitere Reinigungsschritte (Ionentauscher bzw. Solventextraktion) folgen [15].

### 11.1.5 Selektive Kristallisation

Unter dem selektiven Eindampfen ist die partielle Entfernung des flüssigen Lösungsmittels durch Verflüchtigung zu verstehen. Hierbei werden die unterschiedlichen Löslichkeiten der Metalle in den leicht flüchtigen Lösungsmitteln ausgenutzt. Durch die Veränderung der Konzentration kristallisieren die gelösten Elemente, abhängig von ihren Löslichkeitsgrenzen, selektiv aus. Es lassen sich dabei sowohl die in der Lösung enthaltenen Extraktionsmittel (z. B.  $\text{NH}_3$ ), als auch das Lösungsmittel selbst (z. B. Wasser) verflüchtigen. Dieser temperaturgesteuerte Effekt ist von der Zusammensetzung der Lösung und dem Dampfdruck der Reagenzien abhängig. Selektives Eindampfen findet je nach Lösungsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen statt, wobei die Temperatur ausschlaggebend für die Geschwindigkeit der Einengung der Lösung ist und Einfluss auf die auskristallisierenden Verbindungen hat. Die Siedetemperatur kann durch Anlegen eines Vakuums erniedrigt werden, wobei jedoch auf etwaige Siedeverzüge zu achten ist.



Durch den Eindampfvorgang nimmt die Konzentration der gelösten Spezies zu und die des Lösungsmittels ab. Weiters kann sich auch der pH-Wert ändern. Folglich wird die Löslichkeitsgrenze überschritten und die Lauge übersättigt, wodurch sich Verbindungen in Form von Kristallen aus der Lösung ausscheiden.

Maßgeblich für diesen Prozess ist das Löslichkeitsprodukt nach der Gleichung (40) [11]:



Für die Gleichgewichtskonstante gilt Gleichung (41):

$$K = \frac{[Me^+][A^-]}{[MeA]} \quad [-] \quad (41)$$

Da die Konzentration des Bodenkörpers konstant anzunehmen ist, kann sie in die obige Gleichung einbezogen werden, wodurch gilt [11]:

$$L = [Me^+][A^-] \quad [-] \quad (42)$$

Für mehrwertige Ionen lautet somit das Löslichkeitsprodukt [11]:

$$L_{A_mB_n} = [Me^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad [-] \quad (43)$$

In obiger Gleichung stellt  $A^-$  das Anion in der Lösung dar, mit dem das Metall eine Verbindung eingeht. Daraus ergibt sich die Löslichkeit  $\vartheta$  für unterschiedliche Verbindung (siehe Gleichung 44-47) [11]:

$$\text{Typ AB} \quad \vartheta = \sqrt{L_{AB}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (44)$$

$$\text{Typ AB}_2 \quad \vartheta = \sqrt[3]{\frac{L_{AB_2}}{4}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (45)$$

$$\text{Typ AB}_3 \quad \vartheta = \sqrt[4]{\frac{L_{AB_3}}{27}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (46)$$

$$\text{Typ A}_2\text{B}_3 \quad \vartheta = \sqrt[5]{\frac{L_{A_2B_3}}{4 \cdot 27}} \quad \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \quad (47)$$

Aus der Gleichgewichtskonstante L geht daher hervor, dass die Löslichkeit eines Metallsalzes durch Überschuss des Anions herabgesetzt werden kann [11].

Bei Kenntnis der Löslichkeitsgrenze lässt sich der genaue Eindampfgrad für eine gezielte Kristallisation berechnen. Die Wirtschaftlichkeit des partiellen Eindampfens hängt von der

Effektivität und der geforderten Reinheit der Kristalle ab, wobei bei wässrigen Lösungen die große Verdampfungsenthalpie des Wassers einen entscheidenden Einfluss nimmt.

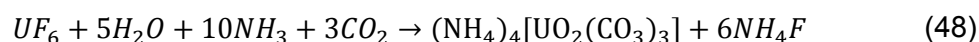
## 11.2 Anhang B Reinigung basischer Laugen

### 11.2.1 Fällung

#### Uran

Nach der Laugung des Uranerzes, den verschiedenen Reinigungs- und Anreicherungs-schritten durch Ionentauscher bzw. Solventextraktion folgt die Fällung. Es gibt verschiedene Prozesse Uran zu fällen, dabei hängt es von der Verbindung ab, in der Uran in der Lösung vorliegt. Beim ADU-Prozess wird  $\text{UO}_3$  aus der Lösung mittels  $\text{NH}_3$  als Diammoniumuranat (ADU) gefällt. Die Lösung enthält ca. 30 g/l  $\text{UO}_3$ . Die Fällung erfolgt bei pH 8 und falls zuvor eine saure Laugung durchgeführt wurde, muss die Lösung dementsprechend alkalisiert werden. Aufgrund der Auswirkung der Begleitelemente auf den Neutroneneinfangquerschnitt und die Spaltwirkung des Urans sind Elemente mit großem Neutroneneinfangquerschnitt, wie Gd, B, Eu, Cd und Li, zu entfernen. Falls die Konzentrationen dieser Elemente zu hoch sind, muss die Lösung mittels Solventextraktion durch Diamylphosphat oder Dibutylphosphat erneut extrahiert und in eine Ammoniumsulfat-Lösung reextrahiert werden. Im Anschluss fällt aus der Lösung durch die Behandlung mit  $\text{NH}_3$  Diammoniumuranat  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  aus. Es ist auch möglich, ADU aus einer Urannitrat-Lösung  $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2)$  zu fällen. Die Zusammensetzung des ADU entspricht nicht der chemischen Formel. Das molare Verhältnis zwischen  $\text{NH}_3$ :U liegt zwischen 0,3 und 0,45 und kann durch die Prozessparameter beeinflusst werden (Temperatur, Fällungsdauer, Anfangskonzentrationen, Badbewegung). Dies hat auch Auswirkungen auf die Korngröße und Korngrößenverteilung. Durch Zusatz von Harnstoff  $(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$  als Fällungsmittel oder Kontakt der Lösung mit einer Mischung aus  $\text{NH}_3$  und Luft lässt sich eine große Korngröße durch Agglomeration erreichen. Mittels Filtration kann der gefällte Feststoff von der Lösung abgetrennt werden. Der ADU-Prozess war die erste Technologie, die industriell Anwendung fand und ist auch heute noch weit verbreitet. Durch Eindampfen und Kalzination entsteht als letzter Schritt Uranoxid [11][19].

Eine weitere Technologie stellt der AUC-Prozess dar. Hierbei erfolgt die Fällung von Uran als Ammoniumurankarbonat  $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  (AUC) aus fluorhaltigen Lösungen nach Gleichung (48). Das Fluor kann nachfolgend durch Auswaschen des Feststoffes komplett entfernt werden. Eine Temperaturerhöhung über 60 °C ist zu vermeiden, da darüber die Stabilität von Ammoniumurankarbonat nicht mehr gegeben ist [19].



Es besteht die Möglichkeit ADU ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ) und AUC ( $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ) (siehe Gleichung 49) auch aus Urannitrat-Lösungen zu fällen [19]. Das Fließbild ist in Abbildung 11.7 zu sehen.

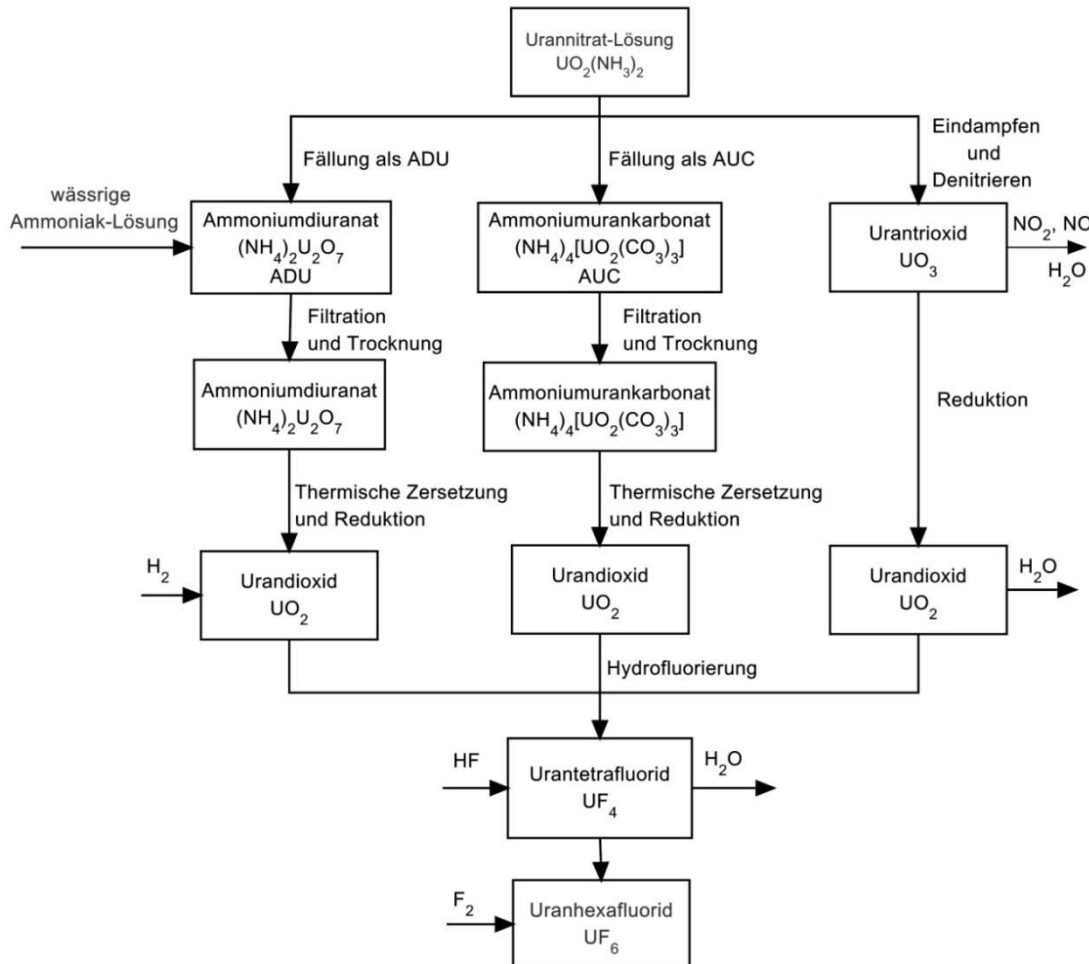
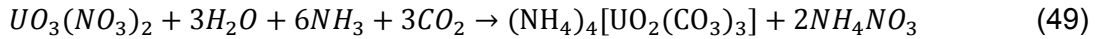
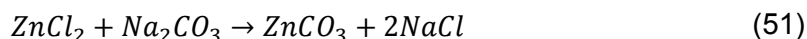
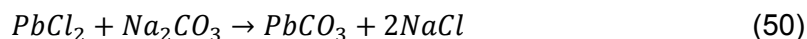


Abbildung 11.7: Fließbild Uran-Fällung [19]

## Zink

Bei der Zinkherstellung über den Wälzprozess sind Fluor- und Chlorverbindungen im Produkt enthalten, die bei der Zinkelektrolyse störend wirken. Diese Schadstoffe müssen auf hydrometallurgischem Weg abgetrennt werden. Eine Möglichkeit stellt die Doppellaugung des Oxids nach dem Wälzprozess dar. In der ersten Laugungsstufe werden das Rohoxid mit dem Filtrat der zweiten Stufe bei pH 9 und eine Temperatur von 60 bis 80 °C gelöst. Die enthaltenen Alkalien und Halogene gehen zu 90 % in Lösung. Blei und Zink fallen durch die Sodazugabe ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) als unlösliche Karbonate aus (siehe Gleichung 50 und 51). Nach dem Filtrieren wird der Feststoff (Chlorgehalt von 0,5 Gew.-%) in die zweite Stufe eingesetzt. Die

Laugung der ersten Stufe enthält alle gelösten Verunreinigungen, wie z. B. Na, K, Cl, F und SO<sub>4</sub>, welche durch Kristallisation als Salze gewonnen oder samt Laugung entsorgt werden können. In der zweiten Stufe der Laugung wird der Feststoff der ersten Stufe mit Frischwasser bei einer Temperatur von 60 °C gelaugt. Das Filtrat geht in die erste Stufe zurück und der Feststoff wird anschließend in einem Trocknungsprozess bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 13 % getrocknet [38].



### Nickel-Molybdän

Die Laugung des Ni-Mo-Mischerzes erfolgt mit einer 2,5-molaren NaOH-Lösung unter direkter Lufteindüsung innerhalb von 10 Stunden bei einer Temperatur von 80 °C. Durch die Behandlung gehen mehr als 98 % des Molybdäns in Lösung. Mittels direkter Lufteindüsung lässt sich eine turbulente Vermischung hervorrufen, sodass sich die adhärierende Grenzschicht minimiert und die Laugung beschleunigt. Bei einem pH-Wert von 8,5 wird durch eine Schwefelsäurezugabe Silizium als H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> gefällt. Weitere verunreinigende Elemente, wie Wolfram, Vanadium, Arsen und Phosphor sind mittels Zugabe von FeCl<sub>3</sub> entfernbar. Das Eisenchlorid wandelt sich in der Lösung zu Fe(OH)<sub>3</sub> um, das wiederum als Adsorbens für die Verunreinigungen wirkt. Wolfram und Vanadium gehen dabei zu 95 %, Arsen zu 99 % und Phosphor zu 57 % in den Bodensatz. Der pH-Wert lässt sich während der Behandlung mit NaHCO<sub>3</sub> puffern, sodass er während des gesamten Fällungsvorgangs stabil bleibt [39].

Anschließend werden mit einem Ionentauscher (D314) im sauren Bereich (pH = 2,5) ca. 98 % des gelösten Molybdäns selektiv adsorbiert. Das Refraktärmetall löst sich durch Zugabe von 7 M Ammoniumhydroxid aus dem Harz und liegt nach der Kristallisation als Ammoniummolybdattetrahydrat vor. Um die Reinheit des Produktes zu erhöhen, erfolgt erneutes Lösen (mit NH<sub>3</sub>-Lösung) und Auskristallisieren. Die Abbildung 11.8 zeigt das Fließbild der gesamten Molybdän-Gewinnung aus Ni-Mo-Erzen [39].

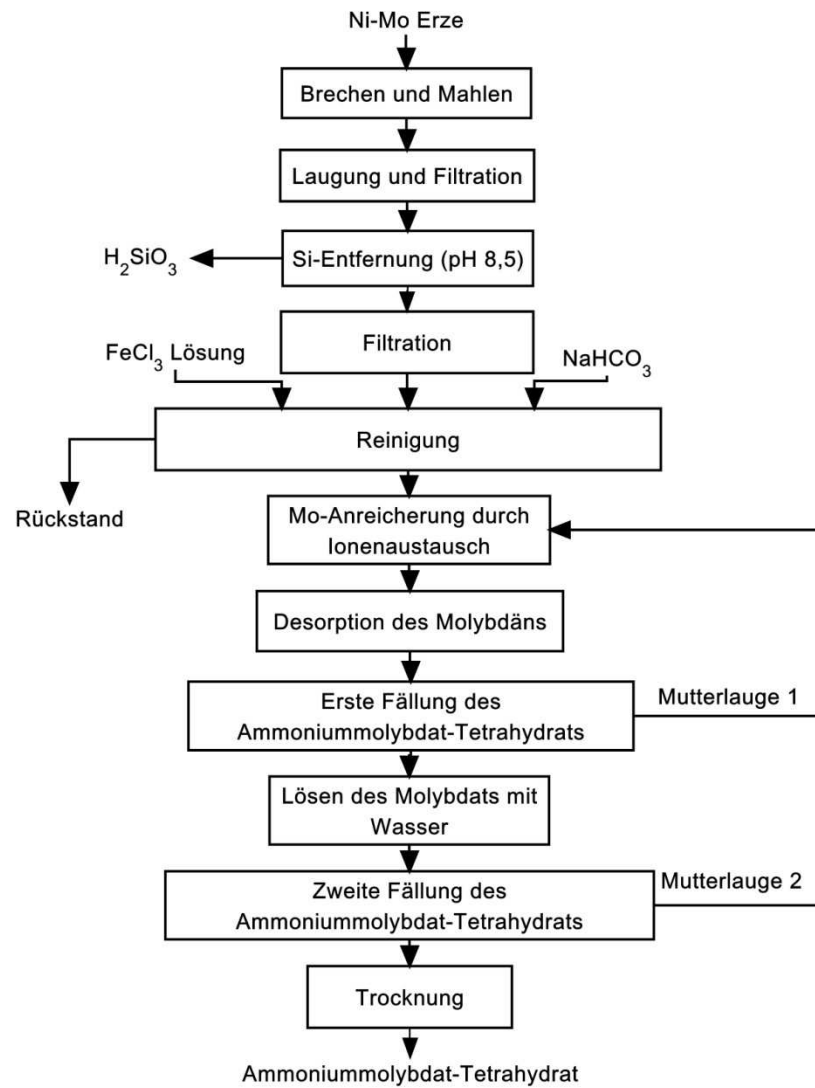


Abbildung 11.8: Molybdän-Extraktion aus Ni-Mo-Erzen [39]

---

## 11.3 Anhang C Reinigung ammoniakalischer laugen

### 11.3.1 Fällung

Die Reinigung von ammoniakalischen Laugen durch Fällung wird bei der Hydrometallurgie von Kupfer und Molybdän angewendet.

#### Kupfer

Kupferhaltige Schrotte, unabhängig von der Sorte, und oxidische Erze lassen sich mit basischer Ammoniumkarbonatlösung unter Zugabe von Luftsauerstoff und  $\text{NH}_3$  laugen. Der Aufschluss kann in Rieseltürmen, rotierenden Trommeln oder Rührwerksbottichen bei einer Temperatur von 50-60 °C erfolgen. Bei der Laugung gehen aber nicht nur Cu, sondern auch unerwünschte Begleitelemente, wie Zn, Sn und Pb in Lösung. Durch Zugabe von Cölestin ( $\text{SrSO}_4$ ) fallen Pb und Sn als Sulfate aus. Der dabei entstehende Schlamm kann in einer Bleihütte weiterverarbeitet werden. Die durch Fällung gereinigte Lauge lässt sich auf zwei Arten weiterverarbeiten. Die Lösung kann bei einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 60 bar mittels Wasserstoff im Autoklav behandelt werden. Das Wasserstoffgas reduziert die Cu-Ionen zu Kupferpulver.  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  entweichen und Zn fällt als basisches Zinkkarbonat aus, das in einer Zinkhütte wieder Einsatz findet. Nach der Abtrennung des Zinks kann die Restlauge mit den abdestillierten und wieder absorbierten Gasen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  erneut zur Laugung eingesetzt werden. Die Alternative zu diesem Verfahren wäre eine Entkupferung mittels Solventextraktion [11].

#### Molybdän

Geröstete Molybdänkonzentrate enthalten als Verunreinigungen Cu, Pb, Fe und Ca. Es gibt mehrere Verfahren zur Reinigung der Konzentrate. Eine Möglichkeit ist die Behandlung mit Basen. Das Konzentrat wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  gelaugt, um Cu-Verbindungen und  $\text{MoO}_3$  in Lösung zu bringen. Nach der Filtration erfolgt die Fällung des Kupfers aus der klaren Lösung durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ . Über die Kristallisation von Ammoniummolybdat und die Kalzination bei 600 °C ist reines  $\text{MoO}_3$  herstellbar [11].

In der Praxis werden verwitterte Flotationsabgänge einer Mine mit Schwefelsäure (Zugabe von  $\text{SO}_2$ ) gelaugt, um Molybdän als blaues Molybdänyl-Molybdat zu lösen, welches sich an Aktivkohle absorbieren lässt. Durch Absieben der Kohlestücke von der Trübe und Begasung mit  $\text{NH}_3$  und Luft entsteht lösliches Ammoniummolybdat. Unter Zusatz von  $\text{MgSO}_4$  in die

Lösung erfolgt die Fällung von Phosphaten und Arsenaten. Durch Eindampfen und Ansäuern lässt sich in weiteren Schritten letztendlich  $\text{MoO}_3$  gewinnen [11].

Die Reinigung des  $\text{MoO}_3$  kann auf pyrometallurgischem Weg (hoher Dampfdruck des Oxids) oder über eine hydrometallurgische Raffination erfolgen. Nasschemisch ist das Kalzinationsprodukt mit  $\text{NH}_3$  umsetzbar, Fe und  $\text{SiO}_2$  bleiben dabei ungelöst. Das enthaltene Cu geht in Lösung und wird mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gefällt und abfiltriert. Der Überschuss an  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  muss mit  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ebenfalls gefällt werden. Im Anschluss folgt der Eindampfschritt der reinen Lösung, wobei beim Abkühlen Paramolybdat  $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7]$  auskristallisiert. Durch die Kalzination wandelt sich das Paramolybdat zu  $\text{MoO}_3$  um. Als Alternative kann die Lösung nach dem Eindampfen auch angesäuert werden, wodurch Polymolybdat ausfällt, das sich ebenso zu  $\text{MoO}_3$  kalzinieren lässt. Die Abbildung 11.9 zeigt, ausgehend vom Röstprozess, den Herstellungsweg von Molybdän. Reines Molybdänmetall ist durch die klassische Wasserstoffreduktion herstellbar [11].

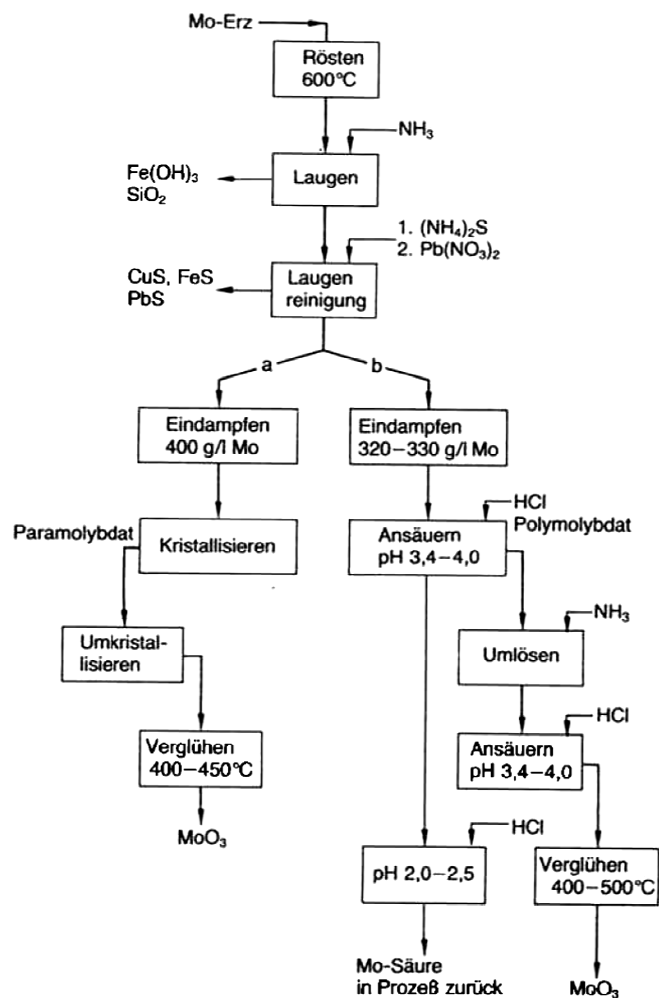


Abbildung 11.9: Fließbild der hydrometallurgischen Molybdänerz-Aufarbeitung [11]



### 11.3.2 Ionentauscher

Der Ionenaustausch findet besonders bei Mischerzen, wie zum Beispiel Rhenium/Molybdän-Erzen Anwendung. Im Idealfall erfolgt dabei eine Trennung der beiden Metalle.

#### Rhenium-Molybdän

Beim Rösten ( $T = 360\text{ °C}$ ,  $p = 1\text{ bar}$ ) des rheniumhaltigen Molybdänkonzentrats geht das flüchtige  $\text{Re}_2\text{O}_7$  bzw. geringe Anteile von  $\text{MoO}_3$  in den Flugstaub. Aufgrund von fehlenden Kondensationskeimen lassen sich die Oxide nicht abscheiden und müssen einer Nasswäsche unterzogen werden. Das Re ist teilweise im Washwasser gelöst oder im Schlamm enthalten. Durch Zugabe eines starken Oxidationsmittels, wie Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ), zum Schlamm und Washwasser wird Re in  $\text{ReO}_4^-$  übergeführt und mit Ammoniak als  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  gelöst. Bei dieser Behandlung fallen Fe und Al bei  $\text{pH} = 9$  aus und Mo geht als Molybdät in Lösung. Die Lauge wird anschließend vom Rückstand getrennt. Die Trennung von Molybdän und Rhenium kann durch Ionentauscher oder mittels Solventextraktion erfolgen. Hierfür werden beide Metalle vom Anionentauscher aufgenommen. Molybdän lässt sich anschließend mit  $\text{NaOH}$  auswaschen. Re wird mit Perchlorsäure reextrahiert und mit Ammoniak als  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  gefällt. Das Schema der Rheniumherstellung aus Molybdänsulfidkonzentraten ist in Abbildung 11.10 zu sehen [11].

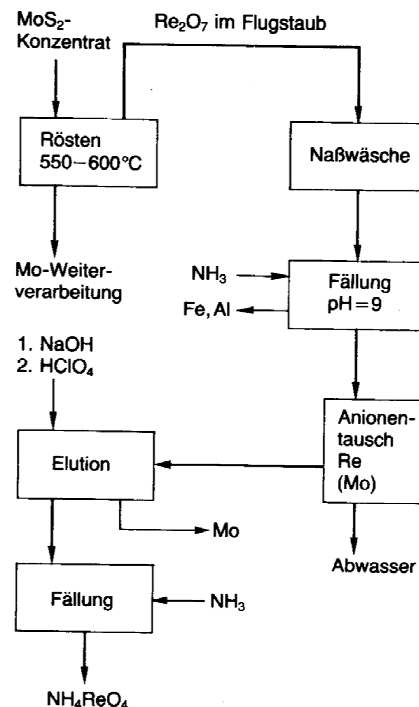


Abbildung 11.10: Rheniumherstellung mittels Ionentauscher aus Molybdänkonzentrat [11]

### 11.3.3 Solventextraktion

Die Solventextraktion erweist sich, ähnlich dem Ionenaustausch, als selektiver Reinigungsschritt, und wird bei ammoniakalischer Laugung von Kupfer und Rhenium angewandt.

#### Kupfer

Die Laugung von Kupferkieskonzentraten ( $\text{CuFeS}_2$ ) erfolgt bei Normaldruck mittels  $\text{NH}_3$ . Vor der Kupferelektrolyse kann die generierte Lauge durch eine Solventextraktion gereinigt und die Ammoniak- bzw. Ammoniumsulfatlösung rückgewonnen werden [11].

Abbildung 11.11 zeigt das Fließbild der hydrometallurgischen Kupferherstellung mit ammoniakalischen Lösungen.

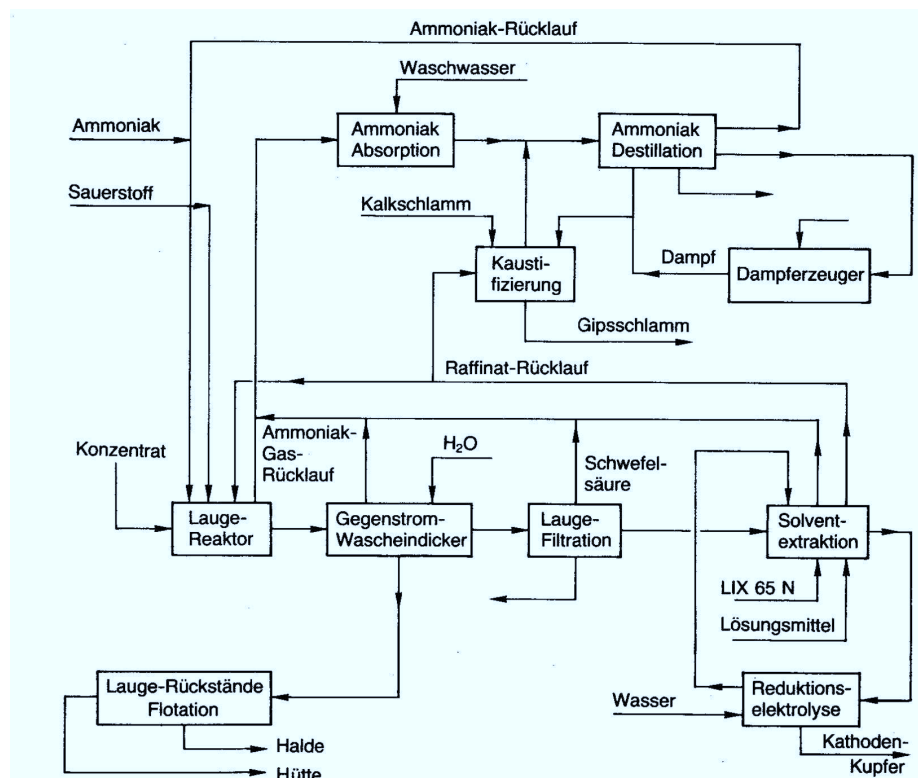
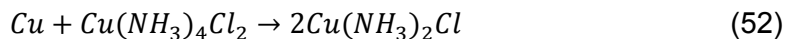


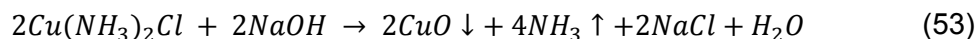
Abbildung 11.11: Fließbild der ammoniakalischen Laugung von Kupferkonzentraten [11]

Kupferhaltige Schrotte sind mittels Ammoniumcarbonatlösung laugbar. Die Lösung wird mit  $\text{SrSO}_4$  von Pb bzw. Sn durch Sulfatfällung und weiters durch Solventextraktion gereinigt. Der Elektrolyt strippt die beladene, organische Extraktionsphase und verarmt in der Gewinnungselektrolyse an Cu-Ionen bei der Abscheidung von metallischem Kupfer an der Kathode [11].

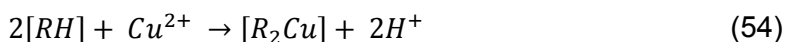
Die Rückgewinnung von Wertmetallen aus Leiterplatten erfolgt durch Beizen mit ammoniakalischen Laugen. Durch den gestiegenen Verbrauch in der Elektronikindustrie, steigt die Menge der zum Recycling anfallenden Reststoffe. Ammoniakalische Beizen ( $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ) können entweder durch Fällung oder Solventextraktion aufarbeitet werden. Gleichung (52) zeigt die Beizreaktion [40].



Bei der Fällungsreaktion wird  $\text{CuO}$  unter Zusatz von  $\text{NaOH}$  abgeschieden. Ammoniak fällt gasförmig an und  $\text{NaCl}$  bleibt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Lösung (siehe Gleichung 53). Das Kupferoxid hat eine Reinheit von 96,7 %. Die Gehalte an Verunreinigungen liegen bei ca. 160 ppm Cl, 100 ppm Pb, 60 ppm Fe und 10 ppm Sn [40].



Ein alternatives Verfahren der Beizenaufarbeitung stellt die Solventextraktion dar. In Gleichung (54) ist die Extraktionsreaktion zu sehen [40].



Als organisches Extraktionsmittel wird  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$  (2-hydroxy-5-nonylphenone-Oxim) verwendet. Die Strukturformel ist in Abbildung 11.12 zu sehen [40].

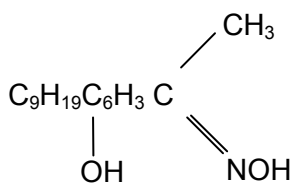
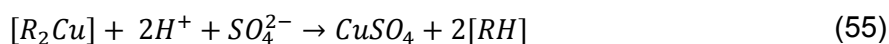


Abbildung 11.12: Strukturformel  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$

Die Gleichung (55) zeigt die Reextraktion der Kupfers aus der organischen in die wässrige Phase. Das Kupfersulfat hat eine Reinheit von 99,0 % mit maximalen Verunreinigungen von 6-50 ppm, Fe, 10-100 ppm Cl und 50-200 ppm  $\text{NH}_3$  [40].



In Tabelle 11.2 ist der Vergleich der beiden Prozesse (Fällung mit  $\text{NaOH}$  bzw. Solventextraktion) der Beizenaufarbeitung zu sehen.

Tabelle 11.2: Qualitativer Vergleich der Beizenaufarbeitung mittels Fällung bzw. Solventextraktion [40]

Parameter	Fällung mit NaOH	Solventextraktion
<b>Investitionskosten</b>	Niedrig	Höher (durch Prävention der Brandgefahr)
<b>Produktionskosten</b>	Höher durch Chemikalienverbrauch	Niedrig
<b>Umweltbelastung</b>	Abwässer mit Stickstoffverbindungen	Sehr wenige Abwässer
<b>Produktreinheit</b>	Hoch	Hoch

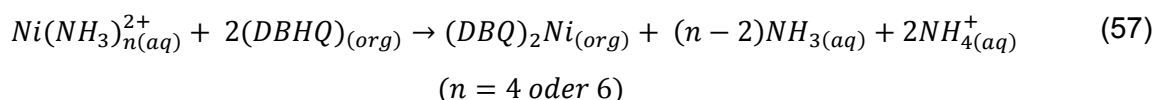
### Rhenium

Als Alternative zur Rheniumherstellung über den Ionentauscher kann die Trennung von Rhenium und Molybdän auch mittels Solventextraktion durchgeführt werden. Die Extraktion von Re und Mo erfolgt mittels tertiären Aminen. Durch Strippen mit Ammoniak lassen sich die Wertmetalle auf der organischen Phase trennen. Zur Abtrennung von  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  aus der Lauge findet die Adsorption an Aktivkohle Anwendung. Die Desorption erfolgt mit einer starken Lauge, aus der  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  durch Eindampfen auskristallisiert. Es besteht weiters auch die Möglichkeit, anstelle des leicht löslichen  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  schwer lösliches  $\text{KReO}_4$  auszufällen. Durch die Fällung ist der Eindampfschritt zu umgehen, wobei jedoch die Re-Verbindung schwerer von den Alkalisalzen trennbar ist [11].

Bei der Trennung von Rhenium und Molybdän aus Molybdänerzen erweisen sich bei der Solventextraktion auch die Lösungsmittel DIDA (Diisododecylamin) bzw. TOA (Tri-n-octylamin) als besonders selektiv. Mittels Solventextraktion können Rückstände der Röstung von sulfidischen Molybdänerzen auf Rhenium und Molybdän aufarbeiten werden. Eine mögliche Mischung des organischen Extraktionsmittel besteht aus 86 % DIDA + 14 % TOA in Kerosin (Siedetemperatur = 200-250 °C) ohne Modifikatoren. Das Strippen erfolgt in eine Ammoniumhydroxid-Lösung. Das Verhältnis von organischer zu wässriger Phase während des Strippens liegt zwischen 1:1 bis 1:2. Auf diesem Weg ist eine Metallextraktion von > 99 % für Mo und Re zu erreichen. Durch die Selektivität von DIDA lassen sich die extrahierten Verunreinigungen in der gestrippten, wässrigen Ammoniumlösung (Cu, Mg, Mn, Fe, Co und Al) auf 1-2 % senken [12].

## Nickel

Es besteht die Möglichkeit Nickel mittels Solventextraktion aus ammoniakalischen Ni/Co-Lösungen selektiv zu extrahieren. Ein dafür geeignetes Extraktionsmittel ist 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ). Die Mutterlösung enthält 6-7 mol/l Ammoniak und der pH-Wert ist mittels HCl auf 10 einzustellen. Durch die hohe Ammoniakkonzentration bildet sich ein Ammoniumnickel-Komplexion (siehe Gleichung 56). Die Cobalt-Coextraktion lässt sich durch Oxidation des Co(II) zu Co(III) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> minimieren. Die organische Phase der Solventextraktion besteht aus dem Lösungsmittel DBHQ verdünnt mit Kerosin, einem Benetzungsmittel (Span 80) und einem Modifikator (Tributylphosphat). Mit dieser Technologie lässt sich bereits nach 10 Minuten eine Extraktion von 97-99 % des Nickels erreichen (siehe Gleichung 57). Das Strippen erfolgt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (enthält 0,01 M EDTA) bei pH 5,25 [41].



Weiters lässt sich Nickel aus Ammoniumkarbonat-Lösungen mittels Solventextraktion selektiv gewinnen. Als Extraktionsmittels eignet sich LIX 87QN in Kerosin. Der optimale pH-Wert liegt bei 9,55-10. Die Ammoniumkarbonat-Konzentration hat nur wenig Einfluss auf die Nickelextraktion. Je höher die Nickelkonzentration in der Mutterlösung, desto größer fällt die Extraktionsrate aus. Aus einer Lösung mit 5,21 kg/m<sup>3</sup> Nickel und 60 kg/m<sup>3</sup> Ammoniumkarbonat kann bei einem pH-Wert von 8,85 und einem Verhältnis der wässrigen/organische Phasen von 2:3 in 2 Stufen eine komplette Nickelextraktion erreicht werden. Das Strippen erfolgt in zwei Gegenströmungsstufen in den Elektrolyten der Gewinnungselektrolyse bei einem Phasenverhältnis wässrig/organisch von 5:4. Rund 99 % des Nickels lassen sich in die wässrige Lösung stripfen. Ein typischer Elektrolyt enthält 57 kg/m<sup>3</sup> Ni und je 12 kg/m<sup>3</sup> Natriumsulfat und Borsäure [42].

## Zink

Die Extraktion von Zink aus Ammoniumsulfatlösungen kann durch mehrere organische Lösungsmittel erfolgen. Die zinkhaltige Ammoniumsulfatlösung entsteht durch ammoniakalische Laugung des oxidierten Zink-Erzes. Als geeignetes Extraktionsmittel erweist sich eine Mischung aus Betadiketon und Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und 1-(4'-dodecyl)-phenyl-3-t-butyl-1,3-octydion (HR) in sulfoniertem Kerosin. Bei optimalen

Parametern können 75 % Zn einstufig extrahiert werden (Molverhältnis TOPO:HR = 2, 15 g Zn/l wässrige Phase, 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 1 M  $\text{NH}_3$ , pH-Wert = 8,5 und Phasenverhältnis organisch:wässrig = 2:1). In einer Pilotanlage konnte dieser Wert durch eine zweistufige Extraktion, bei einem pH-Wert von 8, auf 85 % erhöht werden. Die Extraktionsrate sinkt bei Erhöhung des pH-Wertes bzw. der Ammoniumkarbonat-Konzentration. Es kommt zu keiner bedeutenswerten Coextraktion von Ammonium-Ionen. Das Strippen erfolgt in den armen Elektrolyten der Zinkelektrolyse. Bei Einsatz der gestriipten, reichen Lösung in die Elektrolyse ist Kathodenzink mit einer Reinheit > 99,9995 % gewinnbar [43].

Für die Extraktion von Zink (und Kupfer) aus ammoniakalischen Zink/Kupfer-Lösungen eignet sich LIX 84I als Extraktionsmittel. Der optimale pH-Wert beträgt 8,5. Der Trennfaktor  $\beta$  für Cu/Zn liegt zwischen 1,1-1,4 (3,5). Eine erhöhte Konzentration an Zn in der wässrigen Lösung führt zu einer erhöhten Aufnahme im organischen Lösungsmittel. Bei Anwesenheit von Kupferionen in der Lösung kommt es zu einer vermehrten Aufnahme von Zn im Extraktionsmittel, wobei jedoch mehr Kupferionen extrahiert werden [44].