

Montanuniversität Leoben - University of Leoben  
Department Metallurgie - Department of Metallurgy  
Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



# Entwicklung eines Recyclingprozesses zur simultanen Rückgewinnung von Wertmetallen aus Reststoffen der Blei- und Zinkindustrie

Dipl.-Ing. Alois Unger



**Christian Doppler Labor für Optimierung und  
Biomasseinsatz beim Recycling von Schwermetallen**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der montanistischen Wissenschaften  
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, März 2015

# Eidesstattliche Erklärung

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

---

Dipl.-Ing. Alois Unger

Leoben, März 2015

# ***Danksagung***

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 2012 bis 2015 am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie bzw. im Rahmen des Christian Doppler Labors für Optimierung und Biomasseeinsatz beim Recycling von Schwermetallen an der Montanuniversität Leoben angefertigt.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich beim Leiter des Christian Doppler Labors, Herrn Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch der stets ein offenes Ohr für Anliegen aller Art hatte und mir bei der Erstellung dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Mein weiterer Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut Antrekowitsch und dem gesamten Team der Nichteisenmetallurgie für die gute Zusammenarbeit und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Auch meinen Kollegen im CD-Labor Luigi Cattini, Dipl.-Ing. Christoph Pichler, Dipl.-Ing. Gernot Rösler, Dipl.-Ing. Stephan Steinacker, Dipl.-Ing. Stefan Wegscheider sowie den Herrn Dr. Stefan Steinlechner, Dr. Gerald Schneeberger, Dr. René Rumpold und Dr. Holger Schnideritsch sei ein großes Dankeschön für die gute Zusammenarbeit und die Teambereitschaft ausgesprochen.

Ein herzliches Dankeschön gilt meinen Eltern Waltraud und Alois Unger, die mir das Studium ermöglichten und immer großes Interesse für meine Arbeit zeigten.

Schließlich gilt ein besonderer Dank meiner Lebensgefährtin Denise Loder, für die Unterstützung, das aufgebrachte Verständnis und die große Geduld während des Entstehens dieser Arbeit.

## **Kurzfassung**

Die vorliegende Dissertation beinhaltet die Entwicklung eines Recyclingprozesses zur simultanen Rückgewinnung der Wertmetalle Blei, Zink und Silber aus Rückständen der primären Blei- und Zinkgewinnung. Die unterschiedlichen Herstellwege beider Massenmetalle zeigen sich in den anfallenden Reststoffen, womit es sich bei den pyrometallurgischen Blei- bzw. Blei-Zink-Rückständen um Schlacken und bei den Reststoffen der hydrometallurgischen Zinkproduktion um Laugungs- und Laugenreinigungsrückstände handelt. Neben der Verarbeitung gegenwärtig anfallender Reststoffe stellen vor allem deponierte Rückstände, wie die beispielsweise in dieser Arbeit aufgearbeitete Blei-Schachtofenschlacke mit 22,50 Gew.-% Zink, 9,30 Gew.-% Blei und 1000 ppm Silber eine primäre Ressourcen schonende Rohstoffquelle dar. Die Evaluierung bestehender hydro- und pyrometallurgischer Recyclingverfahren zeigt in Kombination mit der Charakterisierung der Reststoffe, dass eine ökologische Aufarbeitung nur im Zuge eines pyrometallurgischen Prozesses möglich ist. Als technische und ökonomische Voraussetzung müssen die rückgewonnenen Wertmetalle in verschiedenen Fraktionen als verkaufsfähige Zwischenprodukte anfallen.

Der in dieser Arbeit dargestellte „Blei-Bad-Recyclingprozess“ erfüllt diese Anforderungen, wobei auf einem Sammelmetallbad aus Blei die karbothermische Reduktion der im Reststoff enthaltenen Wertmetalle erfolgt. Das reduzierte Zink verflüchtigt unter den vorliegenden Bedingungen, wohingegen sich Blei und Silber im darunterliegenden Metallbad lösen.

Für die oxidischen Schlacken aus der Bleiproduktion bzw. der in dieser Arbeit detailliert behandelten Imperial-Smelting-Schlacke erfolgt eine direkte Verarbeitung ohne Vorbehandlung, aber auch ohne vorangehende Wertmetallanreicherung. Im Unterschied dazu zeichnet sich der hydrometallurgische Zinkrückstand durch eine Vielzahl an enthaltenen Mineralphasen aus, wodurch Versuche zur Anreicherung von Silber und Blei mittels Flotation durchgeführt wurden. Die mineralogische Vielfalt macht es jedoch auch notwendig eine thermische Vorbehandlung unter oxidierenden Bedingungen durchzuführen, um den enthaltenen Schwefel vor der karbothermischen Reduktion abzutrennen.

Zur Einstellung optimaler Prozessparameter im „Blei-Bad-Recyclingprozess“ ist für beide Reststoffe eine Prozesssimulation mit einer Validierung durch Labormaßstabsversuche enthalten. Anschließend sind Versuche im Technikumsmaßstab im Top Blown Rotary Converter („In-Bath“ Reaktor) als auch im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen („In-Bed“ Reaktor) dargestellt, um den für die Aufarbeitung geeignetsten Reaktortyp zu bestimmen. Dabei zeichnet sich der TBRC gegenüber dem DC-SAF durch eine bessere Trennung der Wertmetalle in den Produktfraktionen und durch eine selektivere Reduktion aus.

## ***Abstract***

In the present PhD thesis an innovative recycling process for the simultaneous recovery of valuable metals like lead, zinc and silver from residues, generated in the primary lead- and zinc-production, is developed. Due to the varying production processes of both base metals, the generated waste materials are quite different, whereby the lead- respectively the lead-zinc-residue is a slag, generated by pyrometallurgical processes and the zinc-residue is a mixture of leaching- and leach purification-remainders, generated by hydrometallurgical processes. The recycling of dumped residues, like the described lead-blast furnace slag with a concentration of 22.50 wt.-% zinc, 9.30 wt.-% lead and 1000 ppm silver is beside the recycling of currently generated residues, an option for the conservation of primary resources. The characterization of the waste materials in conjunction with the evaluation of already developed hydrometallurgical and pyrometallurgical recycling processes shows that an ecological processing can only be done by a pyrometallurgical process. As technical and economical requirements the valuable metals have to be recovered in different fractions, where each one represents a saleable intermediate product.

In course of the developed "lead-bath recycling process" the residue is charged on a lead bath and the containing valuable compounds of zinc, lead and silver are reduced by a carbothermal reduction. The products are a lead alloy in which silver and lead are collected, a dust with a high content of zinc oxide and an inert-slag with a low concentration of disturbing heavy metals. Depending on the process temperature the reduced zinc evaporates and leaves the process through the off-gas system. The zinc-vapor is post-combusted with air and the generated dust is collected in the bag house filter.

For the oxide slags of the primary lead production, respectively for the in detail studied Imperial-Smelting-slag, the reduction on the lead bath is directly done without pretreatment or previous enrichment of the valuable metals. The residue of the hydrometallurgical zinc production contains several mineralogical phases, so a previous enrichment of silver and lead by flotation is investigated. Furthermore these residues contain a lot of sulfur, which has to be removed by a thermal pretreatment step.

For the determination of the optimum parameters for the "lead-bath recycling process", a process simulation as well as laboratory scale trials are carried out for both residues. According to this a process evaluation for technical scale trials in a Top-Blown-Rotary-Converter ("In-Bath" reactor) and in a DC-Submerged-Arc-Furnace ("In-Bed" reactor) are studied. The results show that the TBRC is the more appropriate aggregate to separate the valuable metals in different product fractions and is also the better choice for the selective reduction.

## **Allgemeine Formelzeichen**

G	Freie Enthalpie
H	Enthalpie
T	Temperatur
Gew.-%	Gewichtsprozent
mol.-%	Molprozent
vol.-%	Volumsprozent
$\lambda$	Verbrennungsluftzahl
I	Stromstärke
U	Spannung
R	Widerstand
$a_x$	Aktivität
$x_x$	Molare Konzentration
$\gamma_x$	Aktivitätskoeffizient

### Klammerzeichen

{ }	Gasphase
[ ]	Schmelze
( )	Schlacke
< >	Feuerfest

## ***Akronyme***

BF	Schachtofen (Blast Furnace)
DC-SAF	Direct Current- Submerged Arc Furnace
DTA	Differenz Thermogravimetrie Analyse
EAF	Electric Arc Furnace
EAFD	Electric Arc Furnace Dust
EDX	Energy Disperse X-ray spectroscopy)
HOS	Hochofenschlacke (Hüttensand)
ISF	Imperial Smelting Furnace
REM	RasterElektronenMikroskop
RDA	RöntgenDiffraktometer Analyse
RT	RaumTemperatur
TGA	ThermoGravimetrische Analyse
TSL	Top Submerged Lance
TBRC	Top Blowing Rotary Converter
WOX	WälzOXid

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>PROZESSE ZUR AUFARBEITUNG ZINK- UND BLEIHALTIGER RESTSTOFFE</b> .....	<b>3</b>
2.1	Prozesse zur hydrometallurgischen Aufarbeitung der Reststoffe.....	3
2.1.1	Schwefelsaure Aufarbeitung .....	3
2.1.2	Aufarbeitung mit Ätznatron .....	4
2.1.3	Chlorbasierende Aufarbeitung.....	5
2.1.4	Ammoniakalische Aufarbeitung/EZINEX-Prozess.....	5
2.2	Prozesse zur pyrometallurgischen Aufarbeitung der Rückstände.....	8
2.2.1	Elektroreduktionsofen.....	9
2.2.2	Kaldo-Converter/Top-Blown-Rotary-Converter (TBRC) .....	13
2.2.3	Schlackenverblasen .....	15
2.2.4	Ausmelt-TSL (Top Submerged Lance) Technologie .....	17
2.2.5	Wälzprozess .....	17
<b>3</b>	<b>ENTSTEHUNG UND CHARAKTERISIERUNG DER AUFZUARBEITENDEN RESTSTOFFE</b> .....	<b>20</b>
3.1	Entstehung des primären hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	20
3.2	Charakterisierung des primären hydrometallurgischen Zinkrückstands.....	22
3.2.1	Chemische Elementanalyse .....	23
3.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Analyse .....	24
3.2.3	Röntgendiffraktometrische Analyse.....	25
3.2.4	Erhitzungsmikroskopische Analyse .....	26
3.3	Entstehung des primären pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands .....	28
3.4	Charakterisierung des primären pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands .....	30
3.4.1	Chemische Elementanalyse .....	30
3.4.2	Rasterelektronenmikroskopische Analyse .....	31
3.4.3	Röntgendiffraktometrische Analyse.....	33
3.4.4	Erhitzungsmikroskopische Analyse .....	33
3.5	Festlegung des Recyclingprozesses .....	34
<b>4</b>	<b>AUFBEREITUNG UND VORBEHANDLUNG DES HYDROMETALLURGISCHEN ZINKRÜCKSTANDS</b> .....	<b>38</b>
4.1	Mineralogische Charakterisierung des hydrometallurgischen Zinkrückstands.....	38
4.1.1	Bestimmung der Kornklassen und des Wertmetallinhalts .....	38
4.1.2	Mineralogische Phasenbestimmung .....	40
4.2	Anreicherung der Wertmetalle durch physikalische Trennung .....	42
4.2.1	Flotationsversuche im Labormaßstab .....	45
4.2.2	Schlussfolgerung zu den Flotationsversuchen .....	50



4.3	Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	50
4.3.1	Praktische und thermodynamische Betrachtung zum Rösten von Jarosit .....	50
4.3.2	Praktische Durchführung der Röstung im Technikumsmaßstab .....	53
4.3.3	Massenbilanz zur Röstung des hydrometallurgischen Zinkrückstands im TBRC.....	56
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse zur Röstung des hydrometallurgischen Zinkrückstandes im TBRC.....	57
<b>5</b>	<b>DER „BLEI-BAD-RECYCLINGPROZESS“ .....</b>	<b>58</b>
5.1	Prozessablauf des Reduktionsschritts .....	59
5.2	Gleichgewichtsbetrachtungen des Reduktionsschritts .....	61
5.2.1	Gleichgewichtsbetrachtungen zum gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	61
5.2.2	Gleichgewichtsbetrachtung zum pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	64
5.3	Simulation der Reduktion mittels ternärer Phasendiagramme .....	66
5.3.1	Verlauf des Schlackenschmelzpunkts für den gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	67
5.3.2	Verlauf des Schlackenschmelzpunkts für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	68
5.4	Einstellung der Prozessparameter durch Validierung der thermodynamischen Berechnungsergebnisse.....	69
5.4.1	Schlussfolgerungen für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	69
5.4.2	Schlussfolgerungen für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	70
<b>6</b>	<b>AUFBAU UND FUNKTIONSWEISE DER ZU EVALUIERENDEN REAKTORTYPEN .....</b>	<b>72</b>
6.1	Der „In-Bath“ Reaktor TBRC .....	72
6.2	Der „In-Bed“ Reaktor DC-SAF.....	74
<b>7</b>	<b>REDUKTIONSVERSUCHE IM TBRC UND SAF .....</b>	<b>76</b>
7.1	TBRC- und SAF-Versuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	76
7.1.1	Ergebnisse des TBRC-Versuchs.....	76
7.1.2	Ergebnisse der SAF-Versuche .....	83
7.2	TBRC- und SAF-Versuche mit dem Blei-Zink-Rückstand .....	88
7.2.1	Ergebnisse des TBRC-Versuchs.....	88
7.2.2	Ergebnisse der SAF-Versuche.....	92
7.3	Massenbilanz zum „Blei-Bad-Recyclingprozess“ in den evaluierten Reaktortypen .....	94
7.3.1	Massenbilanz der TBRC- und SAF-Versuche mit dem vorbehandelten Zinkrückstand .....	96
7.3.2	Massenbilanz der TBRC- und SAF-Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	99
7.4	Diskussion der Versuchsergebnisse .....	101

---

<b>8</b>	<b>OPTIMIERUNGSMÄßNAHMEN ZUR STEIGERUNG DES WERTMETALLAUSBRINGENS .....</b>	<b>104</b>
8.1	Das Optimierungspotential der Schlackenmetallurgie.....	104
8.1.1	Physikalisch-chemische Grundlagen der Löslichkeit von Bleioxid in oxidischen Schlacken.....	104
8.1.2	Physikalisch-chemische Grundlagen der Löslichkeit von Zinkoxid in oxidischen Schlacken.....	106
8.1.3	Einflussfaktoren auf die Viskosität oxidischer Schlacken .....	107
8.1.4	Zusammenfassung zur schlackenmetallurgischen Optimierung .....	108
8.2	Schlackenmetallurgisch optimierte Reduktionsversuche mit der IS-Schlacke .....	110
8.3	Reduktionsversuche am DC-SAF mit einer Blei-Schachtofenschlacke.....	114
8.4	Diskussion der Versuchsergebnisse .....	117
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>118</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>122</b>
<b>11</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....</b>	<b>127</b>
<b>12</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>132</b>
<b>13</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>I</b>
13.1	Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	I
13.2	Ergebnisse der Reduktionsversuche im Labormaßstab.....	III
13.3	Ergebnisse der Reduktionsversuche im Technikumsmaßstabsversuche .....	V
13.4	Ergebnisse zu den Schlackenoptimierungsversuchen.....	VII

# 1 Einleitung

Die aktuelle Rohstoffabhängigkeit der industrialisierten Länder Europas führt zu einem derzeit stattfindenden Bewusstseinswandel mit der Bestrebung Unabhängigkeit gegenüber den Primärrohstofflieferanten zu erreichen. Diese Zielsetzung ist jedoch nur im Zuge des Recyclings, was die Wiederverwertung von Abfällen und Schrotten als auch die Aufarbeitung von deponierten Produktionsrückständen umfasst, zu realisieren. Die sogenannten „Hüttenhalden“ stellen dabei geographisch identifizierte, leicht zugängliche Lagerstätten für strategische Rohstoffe dar, deren Rückgewinnung jedoch nur durch innovativ und flexibel arbeitende Recyclingprozesse realisierbar ist. Ein derartiger Prozess muss neben der Ressourcenschonung und der verringerten Rohstoffabhängigkeit auch den ökologischen Aspekt der umweltschonenden Verarbeitung erfüllen. In Hinblick auf eine technische und ökonomische Verarbeitung, muss eine simultane Rückgewinnung möglichst vieler Wertkomponenten in vorzugsweise unterschiedlichen Fraktionen, welche wirtschaftlich absetzbar sind, erfolgen. [1; 2]

Die vorliegende Arbeit zielt auf die Entwicklung eines nachhaltigen Recyclingprozesses zur Aufarbeitung von Reststoffen der primären Zink- und Bleigewinnung ab. Das Portfolio der zu verarbeitenden Reststoffe soll sowohl aktuell anfallende als auch bereits deponierte Rückstände umfassen, um ein breites Spektrum an Einsatzstoffen abzudecken. Bedingt durch die verschiedenen Herstellwege beider Massenmetalle erscheint die Charakteristik der anfallenden Reststoffe auf den ersten Blick als sehr unterschiedlich. Bei genauerer Betrachtung der Prozesse zeigt sich jedoch, dass aufgrund der eng verwachsenen Rohstoffe dieselben strategischen Rohstoffe wie Blei, Zink und Silber in die Produktionsprozesse eingebracht und teilweise in aufkonzentrierter Form über die Reststoffe wieder ausgeschleust werden. Somit bietet sich ein gemeinsamer Recyclingprozess zur simultanen Rückgewinnung von Blei, Zink und Silber für beide Reststoffe an.

Mit Hinblick auf die primäre Bleiproduktion welche vollständig über den pyrometallurgischen Verfahrensweg erfolgt und 45 % des Bleibedarfs deckt, bilden die dabei anfallenden bzw. deponierten Schlacken den zu recycelnden Rückstand. Aus der Blei-Zink-Statistik geht hervor, dass 2013 weltweit 4,8 Mio. Tonnen Blei über die primäre Produktionsroute erzeugt wurden [3]. Dabei entsteht bei der Produktion von 1 Tonne Blei bis zu 1 Tonne Schlacke [4–6]. Die Aufteilung auf die verschiedenen Prozesskonzepte ist durch das Tortendiagramm in Abbildung 1-1 dargestellt.

Die Schlacken aller Prozesse (exklusive des Imperial-Smelting-Prozesses) zeichnen sich durch hohe Zinkkonzentrationen mit bis zu 20 Gew.-% sowie durch Restkonzentrationen an Blei mit bis zu 5 Gew.-% und Silber aus. [4; 7; 8]

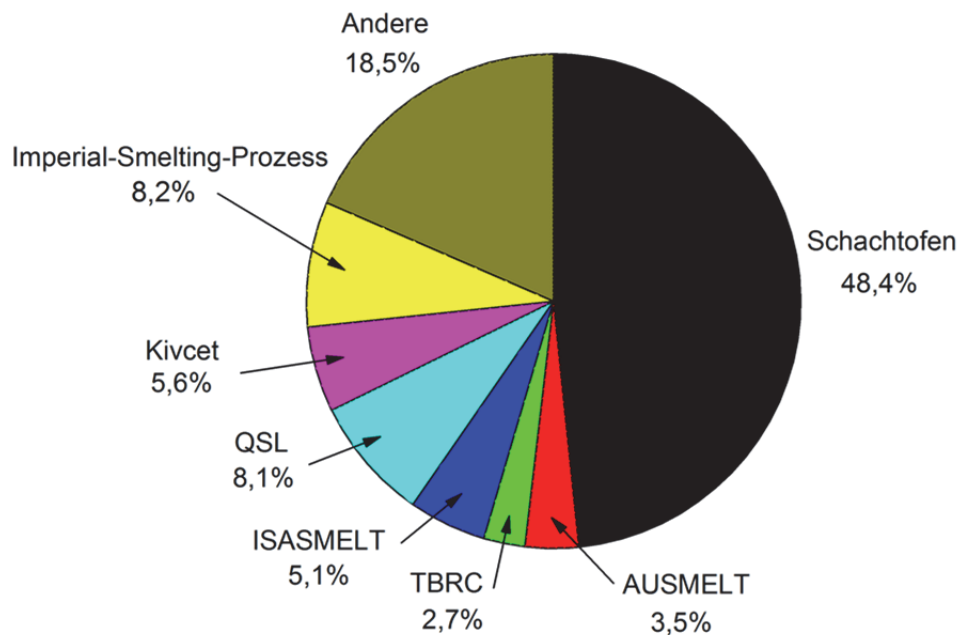


Abbildung 1-1: Produktionsaggregate der primären Bleiproduktion [9]

Der enthaltene Imperial-Smelting-Prozess mit einer Produktionskapazität für Blei von 8,2 % stellt das Bindeglied zwischen der Produktion von Blei und Zink dar. Dieser Prozess ist das einzige aktive Verfahren, welches metallisches Zink auf dem pyrometallurgischen Weg erzeugt. Die verbleibenden 95 % der Zinkproduktion erfolgen über den hydrometallurgischen Weg, wobei die Weltjahresproduktion 2013 bei 13,0 Mio. Tonnen lag [3]. Die hydrometallurgischen Zinkrückstände zeichnen sich im Vergleich zu den pyrometallurgischen Bleirückständen durch eine geringere Zinkkonzentration mit bis zu 10 Gew.-% und höheren Blei- (bis 10 Gew.-%) und Silberkonzentrationen aus. Im Zuge der hydrometallurgischen Zinkgewinnung fallen zwischen 0,5 und 1,0 Tonne Rückstand pro Tonne erzeugtem Zink an. Die nachfolgend dargestellte Prozessentwicklung erfolgt ausgehend von einer Imperial-Smelting-Schlacke und einem Rückstand aus der hydrometallurgischen Zinkproduktion. Wie zuvor schon erwähnt, spiegelt die IS-Schlacke jenen Reststoff aus der Reihe der bleihaltigen Schlacken mit dem geringsten Wertmetallinhalt wieder. Aus diesem Grund ist am Ende dieser Arbeit die schlackenmetallurgische Prozessoptimierung durch die Aufarbeitung einer Blei-Schachtofenschlacke, welche sich durch einen ungleich höheren Wertmetallinhalt auszeichnet, dargestellt. Im ersten Schritt der Entwicklung ist unter den zuvor genannten Voraussetzungen die Entscheidung zu treffen, ob die Aufarbeitung der Reststoffe im Zuge eines hydrometallurgischen oder eines pyrometallurgischen Prozesses erfolgen soll. Hierzu stellt die nachfolgende Evaluierung bereits entwickelter Verfahrenskonzepte zur Aufarbeitung solcher bzw. ähnlicher Reststoffe in Verbindung mit einer fundierten Charakterisierung die Entscheidungsbasis dar.

## 2 Prozesse zur Aufarbeitung zink- und bleihaltiger Reststoffe

Dieses Kapitel enthält industriell umgesetzte Aufarbeitungsprozesse für zink- und bleihaltige Rückstände mit dem Ziel diese und weitere enthaltene Wertmetalle rückzugewinnen. Das Prozessportfolio enthält hydrometallurgische, pyrometallurgische und kombinierte Verfahren. Es wird auf den Prozessablauf der einzelnen Verfahren überblicksmäßig eingegangen und die Vor- und Nachteile aus metallurgischer Sicht beleuchtet.

Die Evaluierung bereits bestehender Aufbereitungsverfahren bildet gemeinsam mit der Charakterisierung der Reststoffe die Entscheidungsgrundlage für die Entwicklung eines hydrometallurgischen oder pyrometallurgischen Recyclingprozesses.

### 2.1 Prozesse zur hydrometallurgischen Aufarbeitung der Reststoffe

Die im Anschluss dargestellten hydrometallurgischen Aufbereitungsverfahren wurden in erster Linie entwickelt, um Zink aus hochzinkhaltigen Rückständen der Feuerverzinkung rückzugewinnen. Durch Weiterentwicklungen und Adaptierungen der Prozesse vergrößerte sich das Reststoffportfolio zu Stäuben der Elektrostahlerzeugung (mit 20 Gew.-% Zink) bis hin zu Rückständen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung. Als Laugungsmedium finden sowohl saure Lösungen mit Schwefelsäure und Salzsäure als auch alkalische Lösungen mit Ammoniumchlorid Verwendung. [10]

Die Einteilung der anschließend beschriebenen Aufarbeitungsprozesse erfolgt in Abhängigkeit der eingesetzten Lösungsmittel.

#### 2.1.1 Schwefelsaure Aufarbeitung

Die eingesetzten Reststoffe reichen von Verzinkungsrückständen, die einen sehr hohen metallischen Zinkgehalt aufweisen, über verzinkte Stahlbleche, bis hin zu zinkoxidhaltigen Reststoffen, EAF-Stäuben und Rückständen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung mit niedrigen Konzentrationen. Für Reststoffe mit einem sehr hohen metallischen oder oxidischen Zinkgehalt entspricht der Aufarbeitungsprozess der Neutrallaugungsstufe der primären hydrometallurgischen Zinkproduktion. Die Laugungsreaktionen von metallischem bzw. oxidischem Zink sind in Gleichung 2-1 und Gleichung 2-2 dargestellt.

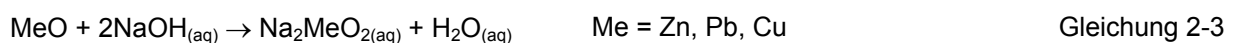


Die schwefelsaure Aufarbeitung führt bei Reststoffen mit niedriger Zinkkonzentration und Verunreinigungen wie Eisen, Halogenen, Mangan, Cadmium, Kalziumoxid, usw. zu Problemen. Diese machen sich durch einen erhöhten Säureverbrauch bemerkbar, wie es beispielsweise bei der Bildung von Gips aufgrund des enthaltenen Kalziumoxids der Fall ist, als auch durch die Notwendigkeit einer anschließenden umfangreichen Laugenreinigung, welche das Mitauflösen der unerwünschten Begleitelemente wie Eisen, Cadmium, Kupfer, Nickel oder Mangan mit sich bringt. Die Laugenreinigung kann mittels Fällung, Zementation, Solvent- Extraktion (Zincex®-Prozess) oder Ionentauscher bzw. in Kombination durchgeführt werden. Problematisch bei diesen Prozessen ist, dass neben der selektiven Abtrennung der verkaufsfähigen Reinigungsfraktionen, welche Kupfer, Blei und Silber enthalten, auch feste Rückstände anfallen, die einen zu deponierenden Reststoff darstellen. Zu diesen Reststoffen gehört beispielsweise der Eisenfällungsrückstand, welcher entweder als Jarosit, Goethit oder Hämatit aus der Lösung gefällt und ausgeschleust wird. Diese Probleme treten bei der Aufarbeitung all jener Reststoffe auf, welche eine hohe Konzentration der zuvor genannten Verunreinigungen enthalten wie z.B. EAF-Staub, Laugungsrückstände aber auch bei Stäuben und Schlacken der Zink-, Kupfer- und Blei-Gewinnung. Um die Reststoffe ohne anschließende Laugenreinigung mittels eines schwefelsauren Laugungsprozesses aufzuarbeiten, ist zuvor eine pyrometallurgische Vorbehandlung zur selektiven Wertmetallanreicherung durchzuführen. [10–14]

## 2.1.2 Aufarbeitung mit Ätznatron

Dieser Prozess wurde in den 1960er Jahren zur Verarbeitung oxidischer Zinkerze entwickelt. Mit der Zeit vergrößerte sich das Spektrum der Einsatzstoffe über EAF-Stäube bis hin zu Hochofenstäuben und anderen oxidischen Reststoffen.

Die dem ursprünglichen Prozess zugrundeliegenden Arbeitsschritte sind Laugen mit NaOH, gefolgt von einer Laugenreinigung durch Zementation mit Zinkstaub und der elektrolytischen Metallgewinnung. Gleichung 2-3 zeigt die allgemeine Laugungsreaktion für die enthaltenen Metalloxide (hauptsächlich Zink- und Bleioxid) mit Ätznatron. Die im Anschluss dargestellte Gleichung 2-4 beschreibt die Summenreaktion der elektrolytischen Zinkgewinnung. Aufgrund der Sauerstoffbildung an der Anode kommt es zur Regeneration des Elektrolyten. [10]

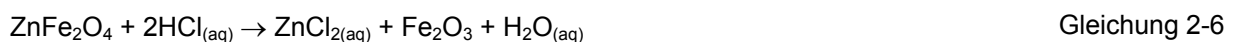


Als Erweiterung gilt der in den 1990er Jahren entwickelte Cebedeau Prozess für die direkte Verarbeitung von Elektrostahlwerksstäuben mit einer durchschnittlichen Zinkkonzentration von 20 Gew.-%. Die Laugung erfolgt mit einer 6-12 M NaOH-Lösung bei 95 °C für 1-2 h. Nachfolgend findet eine Laugenreinigung und anstelle der Elektrolyse ein Ausfällen von

Zinkpulver statt. Das Zinkausbringen der Pilotanlage betrug 80 % und das Bleiausbringen 90 %. Die industrielle Umsetzung erfolgte im Jahr 1986, jedoch war diese nur für kurze Zeit in Betrieb. [10]

### 2.1.3 Chlorbasierende Aufarbeitung

Bei der auf Chlor basierenden hydrometallurgischen Aufarbeitung ist neben dem Laugen mit Salzsäure auch das Einleiten von Chlorgas, um das enthaltene Zink in Lösung zu bringen, möglich. Die nachfolgende Gleichung 2-5 beschreibt die Reaktion von Zinkoxid mit Salzsäure, wobei wasserlösliches Zinkchlorid und Wasser entstehen. Im Unterschied zur schwefelsauren Aufarbeitung ist die Spaltung des Zinkferrits und das weitestgehende Auflösen von Zink, ohne das unerwünschte Mitauflösen von Eisen, möglich. Gleichung 2-6 zeigt die Reaktion der selektiven Auflösung unter der Bildung von Hämatit. Die im eingesetzten Reststoff enthaltenen Wertmetalle wie Blei, Kupfer oder Silber gehen ebenso als Chloride in Lösung und werden in der nachfolgenden Laugenreinigung rückgewonnen. [10]

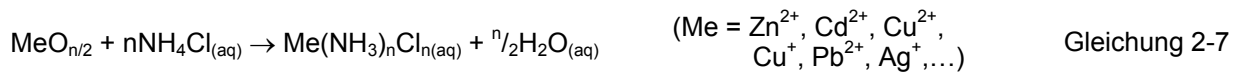


Das Reststoffportfolio reicht von EAF-Stäuben über Stäube der Blei- und Kupfergewinnung bis hin zu Rückständen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung wie Jarosit. Nach der Laugung und der Abtrennung des Laugungsrückstandes folgt die Laugenreinigung. Diese kann wiederum mittels Solvent Extraktion (Zinclor®) oder Zementation und Kristallisation erfolgen, welche im anschließenden Unterkapitel der ammoniakalischen Aufarbeitung/EZINEX-Prozess genauer behandelt sind. [10; 15]

### 2.1.4 Ammoniakalische Aufarbeitung/EZINEX-Prozess

Dieser Prozess ist von Engitec Impiant für die Aufarbeitung von EAF-Stäuben, mit dem Ziel hochreines Zink rückzugewinnen, entwickelt worden. Aufgrund technischer Weiterentwicklungen und einer Erweiterung des Grundkonzepts ist es auch möglich zinkoxidhaltige Reststoffe mit geringeren Konzentrationen zu verarbeiten. Abbildung 2-1 zeigt das Fließschema des EZINEX-Prozess mit der Erweiterung durch das INDUTEC-Verfahren. Den hydrometallurgischen Kern des EZINEX-Prozess stellt die Laugung des zinkhaltigen Reststoffs dar. Diese erfolgt unter neutralem pH-Wert mittels Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), bei einer Laugungsdauer von 1 h und Laugungstemperaturen zwischen 70 °C und 80 °C zur Verbesserung der Löslichkeit von Zink-Ammoniumchlorid. Im Zuge der Laugung gehen annähernd alle Schwermetalle in Lösung, nur das enthaltene Eisenoxid als auch der

Zinkferrit und die Silikate verbleiben aufgrund des neutralen pH-Wertes im Laugungsrückstand. Gleichung 2-7 zeigt die allgemeine Laugungsreaktion der im Reststoff enthaltenen Oxide mit Ammoniumchlorid. [10; 14; 16; 17]



Der unlösliche Eisenrückstand kann erneut in die Elektrostahlroute eingesetzt werden, um das Eisen rückzugewinnen und um andererseits den enthaltenen Zinkferrit zu zerstören, wodurch es zur erneuten Zinkanreicherung im Staub kommt.

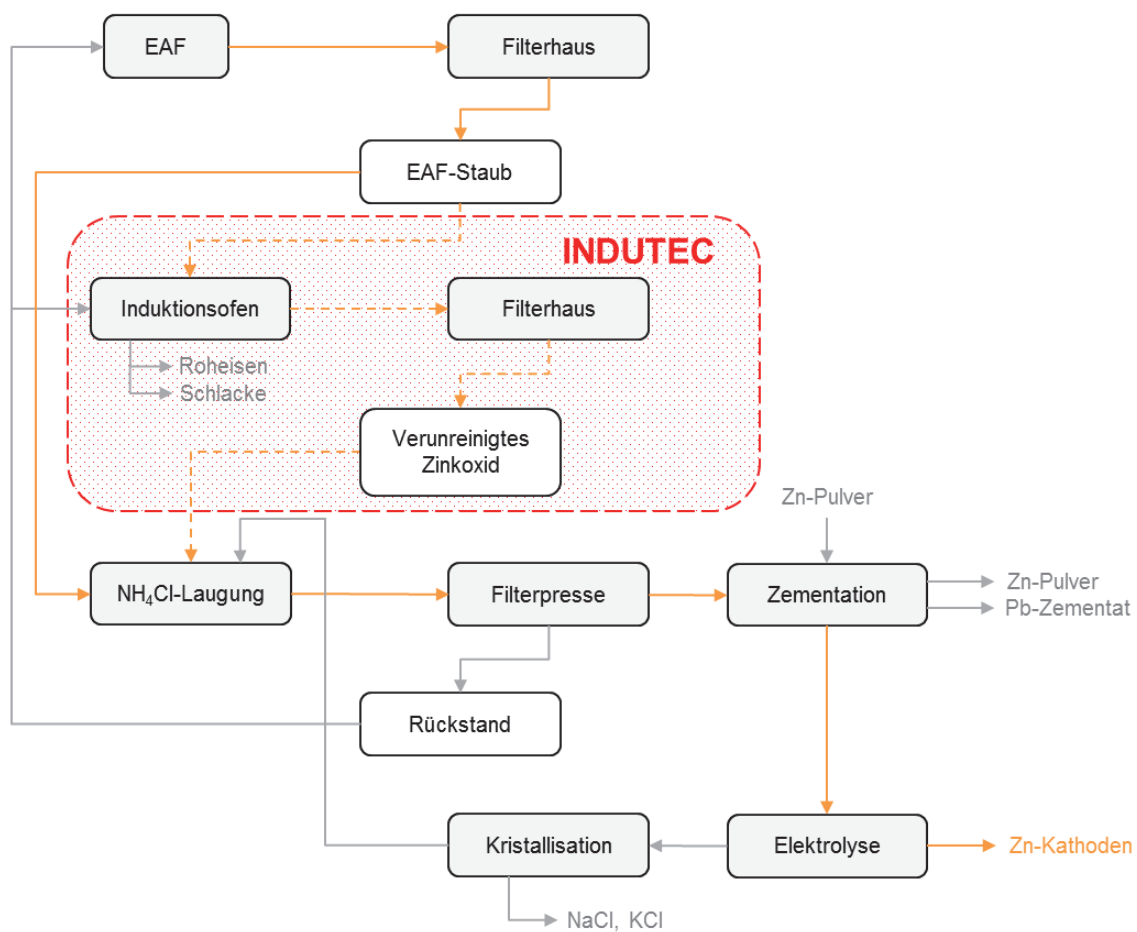
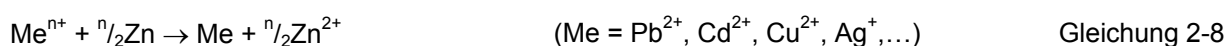


Abbildung 2-1: Der EZINEX-Prozess mit und ohne INDUTEC-Verfahren [17]

Eine von Engitec in den EZINEX-Prozess implementierte Alternativlösung, um die Rückführung in die Elektrostahlroute zu vermeiden, ist eine der Laugung vorgeschaltete pyrometallurgische Zinkanreicherung. Das sogenannte INDUTEC-Verfahren arbeitet mit einem Induktionsofen, der neben dem zinkoxidreichen Staub auch Roheisen erzeugt [17]. Im Anschluss an die Laugung folgt die Laugenreinigung durch Zementation der edleren Elemente mittels Zinkpulver, wie in Gleichung 2-8 dargestellt.





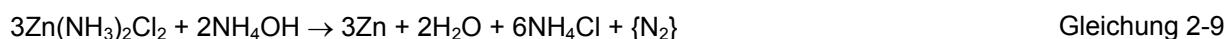
Um den geforderten Reinheitsvorgaben des Elektrolyten gerecht zu werden, bedient man sich eines mehrstufigen Reinigungsprozesses, wodurch Zementationsfraktionen mit hohen Gehalten an Silber, Blei und Kupfer anfallen.

Bei der nachfolgenden Elektrolyse kommt es zur Abscheidung von metallischem Zink an Titankathoden. Die Chlorid-Elektrolyse zeichnet sich im Vergleich zur Sulfat-Elektrolyse durch eine verringerte Badspannung, bedingt durch die bessere Leitfähigkeit der Chlorionen, aus. Tabelle 2-1 beinhaltet die Reaktionsgleichungen mit den zugehörigen Standardelektrodenpotentialen der Einzel- und Summenreaktionen sowie die tatsächlichen Badspannungen beider Elektrolysezellen.

Tabelle 2-1: Elektrodenpotentiale der Einzel- und Summenreaktionen der Elektrolysezellen

Kathodenreaktion:	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	$E^\circ = -0,76 \text{ V}$
Anodenreaktion ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\{\text{O}_2\} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = -1,23 \text{ V}$
Summe der Elektrodenpotentiale in Schwefelsäure		$\Sigma E = -1,99 \text{ V}$
Badspannung in der Elektrolysezelle mit Verlusten		3,3-3,5 V
Anodenreaktion (HCl):	$2\text{Cl}^- \rightarrow \{\text{Cl}_2\} + 2\text{e}^-$	$E^\circ = -1,36 \text{ V}$
Summe der Elektrodenpotentiale in Chlorklösung		$\Sigma E = -2,12 \text{ V}$
Badspannung in der Elektrolysezelle mit Verlusten		$\approx 2,9 \text{ V}$

An beiden Anoden kommt es zur Entwicklung von Gasen. Bei der Sulfat-Elektrolyse bildet sich unproblematischer Sauerstoff, wohingegen es bei der Chlorid-Elektrolyse zur Bildung von gesundheitsschädlichem Chlorgas kommt. Um die Bildung bzw. die Freisetzung von Chlorgas zu umgehen, erfolgte die Umsetzung zweier Konzepte. Eine Möglichkeit besteht darin, in Wasser gelösten Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) einzuleiten, wodurch es zur Bildung von Stickstoff kommt, wie in Gleichung 2-9 dargestellt.



Des Weiteren führt diese Optimierung zur Regeneration des Elektrolyten und beeinflusst die Badspannung der Elektrolysezelle nicht negativ. [10; 18; 17]

Das zweite Konzept, um die Problematik der Chlorgasbildung in den Griff zu bekommen, ist die Verwendung eines ionentauschenden Diaphragmas vor der Anode. Dabei ist die Anode mit Schwefelsäure umgeben und es kommt anstelle der Chlorgasbildung zur Bildung von Sauerstoff. Bei diesem Konzept entfällt jedoch der zuvor genannte Vorteil der geringeren Badspannung.

Als letzter Prozessschritt erfolgt nach der Elektrolyse die Kristallisation der mitaufgelösten Alkalien wie Natrium und Kalium durch Eindampfen des Elektrolyten. Das auskristallisierte Natriumchlorid und Kaliumchlorid wird abgetrennt und der gereinigte Elektrolyt geht zurück in die Laugungsstufe.

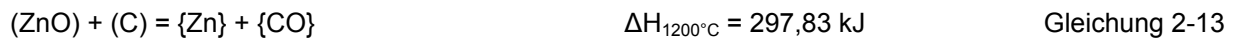
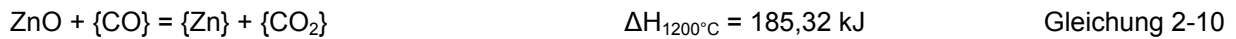
## 2.2 Prozesse zur pyrometallurgischen Aufarbeitung der Rückstände

Die in den nachfolgenden Unterkapiteln beschriebenen pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozesse sind in der Nichteisenmetallurgie weit verbreitet, da die Zusammensetzungen der Reststoffe sehr ähnlich sind. Somit sind diese Verfahren neben der Aufarbeitung von Schlacken aus der Blei- und Zink-Industrie auch vermehrt bei der Reststoffaufarbeitung in der Kupferindustrie anzufinden. Zu den etabliertesten Prozessen der pyrometallurgischen Reststoffaufarbeitung gehören die nachfolgenden fünf Aggregatstypen, wobei die Rückgewinnung der enthaltenen Wertkomponenten Zink und Blei zumeist simultan erfolgt. [4–7; 19–22]

- Elektroreduktionsofen (Rückgewinnung von Zink/-oxid und Blei/-oxid)
- Kaldo-Converter/Top-Blown-Rotary-Converter (Rückgewinnung von Blei mit der Möglichkeit eines nachgeschalteten Schlackenverblasens zur Rückgewinnung von Zinkoxid)
- Schlackenverblasen (Rückgewinnung von Zinkoxid und Blei/-oxid)
- Ausmelt TSL Technologie (Rückgewinnung von Zinkoxid und Bleioxid)
- Wälzprozess (Rückgewinnung von Zinkoxid und Bleioxid)

Die Rückgewinnung von Blei kann prozessbedingt entweder als Metall in der Flüssigphase oder als Oxid in der Staubphase erfolgen. Im ersten Schritt kommt es jeweils zur karbothermischen Reduktion des im Reststoff enthaltenen Bleioxids. Das reduzierte Blei reichert sich abhängig von der Prozesstemperatur und der Konzentration als Flüssigphase am Boden des Aggregats an oder verflüchtigt und folgt dem Abgasstrom. Im Fall der Bleiverflüchtigung besteht die Möglichkeit der Rückgewinnung in metallischer Form durch Kondensation, zumeist findet jedoch eine Oxidation des Bleis statt und das Bleioxid wird zusammen mit den anderen anfallenden Prozessstäuben im Filterhaus aufgefangen. [4–6; 19; 20]

Die Zinkrückgewinnung erfolgt bei allen pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozessen durch selektive Verflüchtigung des aus dem Reststoff reduzierten Metalls. Die karbothermische Reduktion von Zinkoxid findet mit Hilfe von Kohlenmonoxid statt und kann wie beim Wälzprozess im festen Zustand (Gleichung 2-10) oder wie bei den anderen angeführten Prozessen im flüssigen Zustand (Gleichung 2-11) ablaufen. Die Produkte beider Reaktionen sind jeweils Kohlendioxid und dampfförmiges Zink. Gleichung 2-12 zeigt die Regeneration von Kohlendioxid mittels Kohlenstoff durch die Boudouard-Reaktion. Gleichung 2-13 beschreibt die Summenreaktion der karbothermischen Reduktion von Zinkoxid aus einer flüssigen Schlacke und die dafür benötigte Energie. [4; 6; 20]



Die Rückgewinnung von Zink aus der Gasphase wäre beispielsweise durch Kondensation oder wie beim Imperial-Smelting-Prozess durch lösen in einer Metallphase (vorzugsweise in flüssigem Blei) möglich. Zumeist erfolgt jedoch die Oxidation von dampfförmigen Zink durch das Einblasen von Falschluff (Gleichung 2-14) oder durch die Reduktion von Kohlendioxid (Gleichung 2-15) aus dem Abgas. Das in fester-Form aus der Gasphase ausgeflockte Zinkoxid wird anschließend im Filterhaus aufgefangen.



Beide Oxidationsreaktionen sind exotherm und liefern ausreichend Energie um den notwendigen Bedarf für die Reduktion zu decken. In der industriellen Umsetzung sind der Wälzprozess und zum Teil auch das Schlackenverblasen in der Lage diesen Effekt in einem bestimmten Maße zu nutzen.

Nachfolgend wird auf die Eigenschaften und Fahrweisen der Aggregatstypen zur pyrometallurgischen Aufarbeitung zink- und bleihaltiger Reststoffe eingegangen. Neben diesen allgemeinen Betrachtungen sind auch bereits bestehende und schon teilweise im industriellen Maßstab umgesetzte Prozesskonzepte für die Aufarbeitung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands als auch des hydrometallurgischen Zinkrückstandes angeführt.

### 2.2.1 Elektroreduktionsöfen

Elektroreduktionsöfen zeichnen sich durch ihr gutes Absetzverhalten, die Erzeugung einer Schlacke mit hoher Dichte und ein geringes Abgasvolumen aus. Mit Fokus auf die Bleimetallurgie erfolgt in diesen Aggregaten die Verarbeitung hochzinkhaltiger Schlacken. Die Prozessführung erlaubt sowohl eine kontinuierliche als auch eine diskontinuierliche Fahrweise, wobei die Rückgewinnung von Zink und Blei in metallischer als auch in oxidischer Form im Staub erfolgen kann. Beide Verfahrenskonzepte sind temperaturgesteuert und werden im industriellen Maßstab in Wechselstrom-Elektroreduktionsöfen realisiert. In der nachfolgenden Abbildung 2-2 ist auf der rechten Seite ein Wechselstrom-Elektroreduktionsofen in runder und auf der linken Seite in eckiger Ausführung dargestellt. [5; 19; 20; 23; 24]

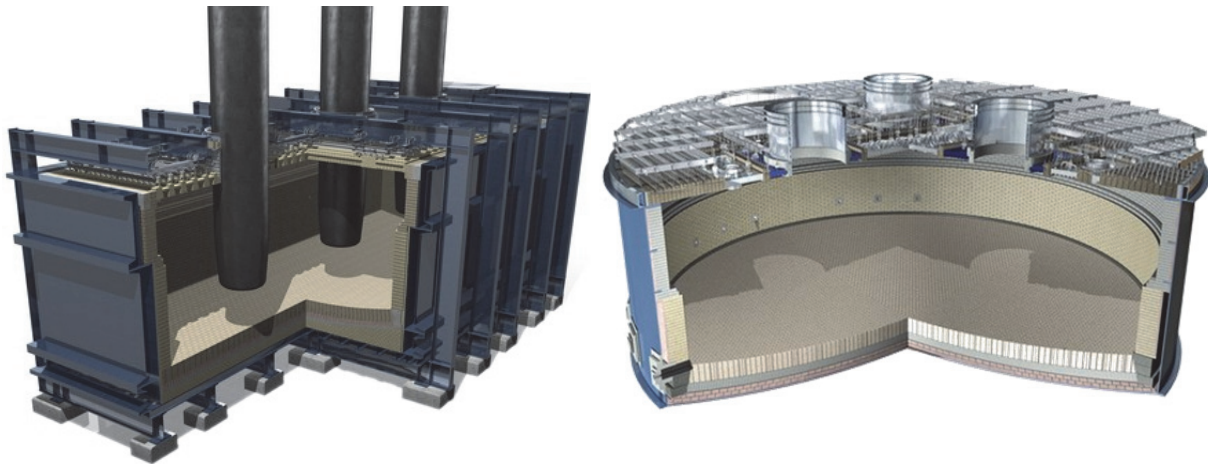


Abbildung 2-2: Rechts: Wechselstrom-Elektroreduktionsofen in runder Ausführung [24]

Links: Wechselstrom-Elektroreduktionsofen in eckiger Ausführung [24]

Den ersten Prozessschritt stellt die Reduktion des in der Schlacke enthaltenen Zink- und Bleioxids durch die Aufgabe von Reduktionsmittel (zumeist Koksgruss) auf das flüssige Schlackebad dar. Im Zuge des ersten Verfahrenskonzepts, bei einer Prozesstemperatur  $> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kommt es zum Verdampfen der reduzierten Wertmetalle. Das niedrige Abgasvolumen des Elektroreduktionsofens führt zu einer hohen Konzentration an Zink und Blei in der Gasphase, wodurch sich neben der Oxidation zu Zink- und Bleioxid auch eine Rückgewinnung der Metallphasen durch Kondensation anbietet.

Das zweite Verfahrenskonzept, dessen Prozesstemperatur  $< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt, zielt auf eine selektive Trennung von Blei und Zink ab. Dabei verdampft das reduzierte Zink, wohingegen das reduzierte Blei in der Schlacke zu Metalltröpfchen koaguliert und sich als Flüssigphase am Boden des Aggregats absetzt. Das in der Gasphase enthaltene Zink kann wiederum kondensiert oder noch direkt in der Ofenatmosphäre oxidiert und im Filterhaus akkumuliert werden. Tabelle 2-2 enthält Daten sowie typische Analysen zur elektrothermischen Schlackenbehandlung mit dem Ziel metallisches Zink rückzugewinnen. [7; 19–21; 25; 26]

Tabelle 2-2: Typische Daten und Analysen für die elektrothermische Verarbeitung einer Blei-Schachtofenschlacke [19; 21; 26]

	Kapazität [t/Charge]	Zn [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]
Einsatzmaterial	22,0	18,5	3,5	21,5	20,8	14,3
Behandelte Schlacke	17,0	6,0	0,4	28,3	27,4	18,3
Prime Western Zinc	3,1	98,7	1,1	0,02	-	-

Als Beispiel für eine großtechnische Umsetzung der Oxidation von verflüchtigtem Zink ist die Elektroherdseite des KIVCET-Verfahrens zu nennen [27].

Nachfolgend ist ein Prozesskonzept zur Aufarbeitung von Reststoffen aus der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, im Speziellen einer Mischung aus Jarosit und dem Rückstand der heiß-sauren Laugung angeführt.

### **Aufarbeitung einer Reststoffmischung aus Jarosit und dem Rückstand aus der heiß-sauren Laugung in einem Gleichstrom-Elektroreduktionsofen [28]**

Dieses Aufarbeitungskonzept basiert auf einem Prozess, welcher in zwei Phasen abläuft und als Ziel die simultane Rückgewinnung von Zink, Blei und Silber aus einer Mischung von Jarosit und Pb-Ag-Rückstand verfolgt. Bei dem verwendeten Aggregat handelt es sich um einen Gleichstrom-Elektroreduktionsofen.

Die erste Prozessphase stellt eine Kalzination der Reststoffpellets zur weitestgehenden Entschwefelung dar, um die Bildung einer Steinphase und den damit verbundenen Verlust der Edelmetalle zu vermeiden. Die zweite Prozessphase, das Schmelzen der Charge, zielt zusammen mit der karbothermischen Reduktion der Wertmetalle auf die Erzeugung marktfähiger Zwischenprodukte ab.

Tabelle 2-3 enthält eine exemplarische Massenbilanz zu einem Reduktionversuch im Temperaturbereich zwischen Schlackenschmelzpunkt und 1300 °C. Die angegebenen Mengen an Zuschlagsstoffe beziehen sich auf die eingesetzte Reststoffmischung. Das Mischungsverhältnis der beiden Reststoffe Jarosit/Pb-Ag-Rückstand beträgt 4/1 und die Chargenmenge betrug 450 kg.

Tabelle 2-3: Massenbilanz eines Reduktionsversuchs bei einer Versuchstemperatur < 1300 °C [28]

	Material	Einheit	Behandlung Temp. T <sub>m</sub> = 1300 °C
Reduktionsmittel	Koks	kg/t <sub>RS</sub>	59
Flussmittel	Kalk	kg/t <sub>RS</sub>	131
	Quarz		
Produkte	Schlacke	kg/t <sub>RS</sub>	530
	Flugstaub	kg/t <sub>RS</sub>	189
Chargenmenge	Einsatz-Mix.	kg/h	83

Tabelle 2-4 beinhaltet die Elementanalysen der Einsatzmischung sowie der Endschlacke und des gesammelten Flugstaubs.

Tabelle 2-4: Elementverteilung in der Einsatzmischung und in den Produkten [28]

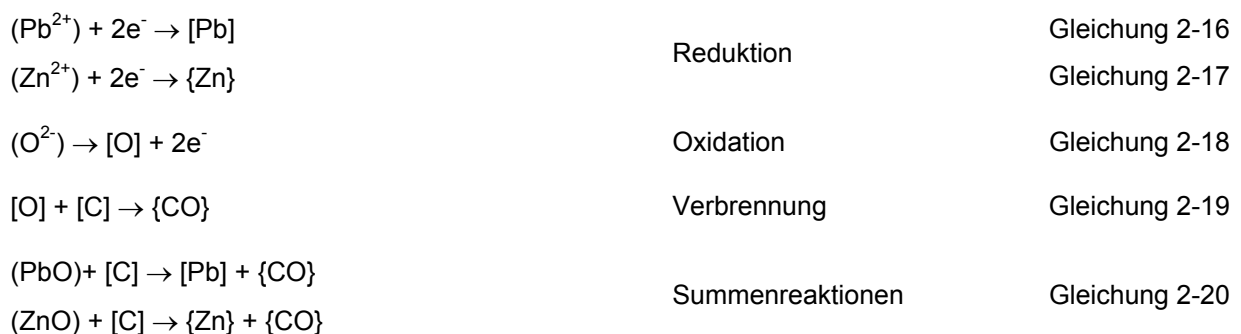
	Zn [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]	Ag [ppm]
Einsatz-Mix	4,0	8,0	17,5	11,3	6,6	170
Endschlacke	2,8	0,7	35,0	24,5	14,0	26
Flugstaub	19,0	22,0	5,0	1,3	1,4	630

Neben dem Restgehalt an Blei in der Endschlacke mit 0,7 Gew.-% erreicht die Reduktion ein Bleiausbringen von 95 %. Die Zinkkonzentration in der Endschlacke ist mit 2,8 Gew.-% vergleichbar mit den Endkonzentrationen anderer pyrometallurgischer Aufarbeitungsprozesse wie dem Schlackenverblasen oder dem Wälzprozess.

### **Gleichstromreduktion einer KIVCET-Schlacke [29–31]**

In Hinblick auf eine Tiefenreduktion von Blei und Zink aus Schlacken werden auch die Effekte der Gleichstromreduktion („Schmelzflusselektrolyse“), welche bei der Verarbeitung von Schlacken in einem Gleichstromreduktionsofen auftreten, erforscht. Nachfolgend sind Ergebnisse zur Gleichstromreduktion von Blei und Zink aus einer KIVCET-Schlacke dargestellt.

Das Konzept der verbesserten Rückgewinnung durch Gleichstrom basiert auf der Ionentheorie von Schlacken. Diese besagt, dass eine Schlacke aus elektrisch leitfähigen Molekülen und Atomen besteht und somit einen schmelzflüssigen Elektrolyten darstellt. Die Reduktion von Bleioxid und Zinkoxid aus der Schlacke mittels Kohlenstoff läuft dabei wie in Gleichung 2-16 bis Gleichung 2-19 beschrieben ab. Gleichung 2-20 stellt die Summenreaktion in der bekannteren Molekulartheorie dar.



Auf Basis des Faraday'schen Gesetzes wird durch das Anlegen eines elektrischen Stroms die karbothermische Reduktion der Wertmetalle an der Kathode vorangetrieben und somit ein höheres Ausbringen in kürzerer Zeit erzielt [29; 30].

Die rechte Darstellung in Abbildung 2-3 zeigt den Versuchsaufbau zur Behandlung von 250 g KIVCET-Schlacke auf einem 150 g Kupferbad bei einer Temperatur von 1250 °C.

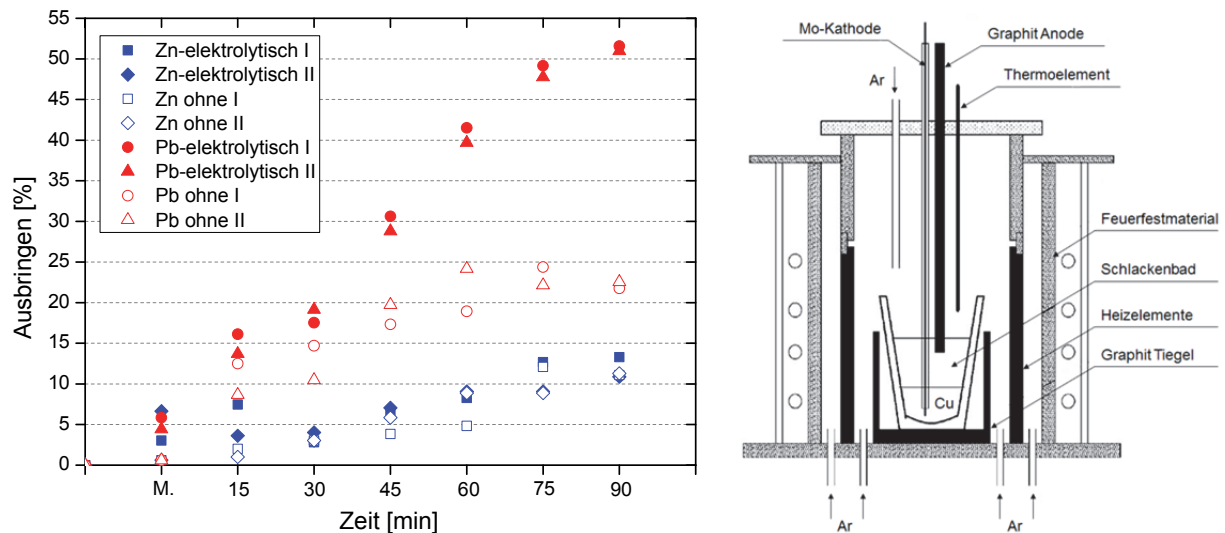


Abbildung 2-3: Rechts: Versuchsaufbau zur Schlackenreduktion auf einem Metallbad, ausgeführt als Gleichstrom-Elektroreduktionsofen [29–31]

Links: Blei- und Zink-Ausbringen mit und ohne elektrolytische Wirkung des Gleichstrom-Elektroreduktionsofens [29; 30]

Das Kupfer stellt zum einen die Kathode der Elektrolysezelle dar und dient zum anderen als Sammelmetall für das reduzierte Blei. Ein in die Schlacke eintauchender Graphitstab bildet die Anode. Bei den Reduktionsversuchen ist zwischen den Elektroden eine konstante Spannung von 5 V und eine sich selbst regelnde Stromstärke angelegt. Die Stromstärke nimmt mit fortschreitender Versuchszeit ab. Daraus folgt, dass der Widerstand der Schlacke über die Versuchszeit zunimmt und es zur Reduktion der in der Schlacke kovalent gebundenen Ionen kommt. Das auf der linken Seite in Abbildung 2-3 dargestellte Diagramm zeigt das Ausbringen der Wertkomponenten Blei und Zink für Versuche mit angelegter Spannung (elektrolytisch I und II) und ohne angelegter Spannung (ohne I und II). [29; 30]

Beim Vergleich der Bleiausbringen, ist eine deutliche Steigerung durch das Anlegen einer Spannung zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist für das Zinkausbringen kein signifikanter Unterschied und somit auch keine elektrolytische Zinkreduktion aus der Schlacke festzustellen.

## 2.2.2 Kaldo-Converter/Top-Blown-Rotary-Converter (TBRC)

Der ursprünglich in den 1960er Jahren für die Stahlproduktion konzipierte Kaldo-Converter konnte sich beim Verblasen von Roheisen nicht durchsetzen, fand jedoch, bedingt durch seine Eigenschaften, unter dem Namen TBRC (Top-Blown-Rotary-Converter) Einzug in die Nichteisenmetallurgie. Dort findet der diskontinuierlich arbeitende, drehende Converter seinen Einsatzbereich in der Verarbeitung von Schlacken und Stäuben der Primär- und Sekundärproduktion von NE-Metallen bis hin zum Recycling von Elektronikschrott. Auf eine ausführliche Aggregatsbeschreibung wird an dieser Stelle verzichtet, da anschließend in

Kapitel 6.1 im Detail auf den Aufbau sowie die prozesstechnischen Eigenschaften und Möglichkeiten eingegangen wird. Es sei nur festzuhalten, dass sich dieses Aggregat aufgrund seiner flexiblen Arbeitsweise bedingt durch die variierbare Reaktoratmosphäre als auch durch die Rotation des Konverters und den somit gleichmäßiger und rascher ablaufenden Reaktionen auszeichnet. Diese Eigenschaften ermöglichen die Verarbeitung eines breitgefächerten Portfolios an Einsatzstoffen. Die linke Darstellung in Abbildung 2-4 zeigt einen offenen, vertikal stehender Kaldo-Converter mit Dreh- und Kipp-Antrieb von Outotec®. Die rechte Darstellung zeigt die Konstruktionszeichnung eines TBRC mit Schnittdarstellung in Arbeitsstellung. [5; 19; 20]

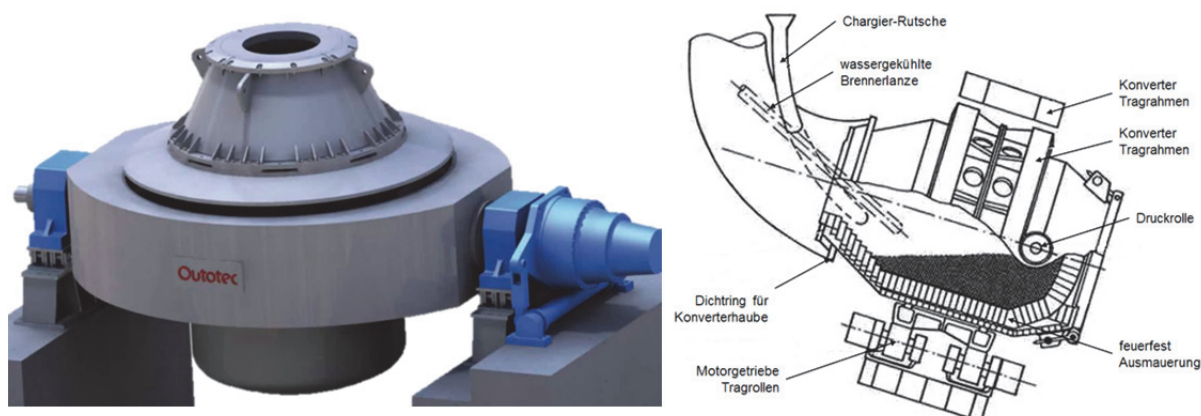


Abbildung 2-4: Rechts: TBRC in Arbeitsstellung mit Schnitt [20]

Links: Outotec® Kaldo-Converter für Blei und Kupfer [32]

Nachfolgend ist das zweistufige Aufarbeitungskonzept einer Schlacke aus der primären pyrometallurgischen Bleiproduktion in einem TBRC beschrieben.

In der ersten Prozessstufe erfolgt das Ausreduzieren und Absetzen des Bleis unter leicht reduzierenden Bedingungen. Die Produkte daraus sind Werkblei und eine mit Zink angereicherte Schlacke. Tabelle 2-5 enthält Analysedaten des Einsatzmaterials, des Werkbleis und der an Blei verarmten Schlacke.

Tabelle 2-5: Daten zur ersten Prozessstufe beim Verarbeiten einer Bleischlacke im TBRC [5; 21]

	Zn [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]
Einsatzmaterial	16	35	15	16	14
Behandelte Schlacke	22	1	22	23	20
Werkblei	-	97	-	-	-

In der zweiten Prozessstufe erfolgt das Abtrennen von Zink aus der angereicherten Schlacke mittels Reduktion, selektiver Verflüchtigung, Oxidation und der Akkumulation des Zinkoxides im Filterhaus. Das Einbringen des Reduktionsmittels erfolgt entweder durch Chargieren von stückigem Material auf das Schlackenbad oder durch direktes Einblasen von Feinkoks über Lanzen. [5; 21; 33]



### 2.2.3 Schlackenverblasen

Das Schlackenverblasen ist das am häufigsten angewandte Verfahren zur Weiterverarbeitung von Schlacken aus der Blei- und Blei-Zinkproduktion. Die Produkte sind flüssiges Blei (bei ausreichend hoher Bleikonzentration im Einsatzmaterial), ein Flugstaub mit hoher Zinkoxid- und Bleioxid-Konzentration und eine stabilisierte Schlacke. Die Aufgabe der Einsatzschlacke erfolgt bei den Standardverfahren in flüssiger Form, wobei auch modifizierte Varianten, bei denen der Flüssigeinsatz vollständig oder teilweise durch erstarre Deponieschlacke ersetzt ist, zu finden sind. Die Konzentration in den eingesetzten Deponieschlacken kann dabei bis zu 5 Gew.-% Zink und 1 Gew.-% Blei betragen [34–36]. Bei den Standardverfahren erfolgt eine chargenweise Verarbeitung, wobei die Größe einer Charge um die 50 t bis 100 t und die Behandlungsdauer bis zu 2,5 Stunden beträgt.

Das typische Aggregat zum Schlackenverblasen ist ein rechteckiger Herdofen, dessen Prozesstemperatur bei 1200 °C liegt, um ein hohes Zinkausbringen zu garantieren. Für die Reduktion von Zinkoxid aus der Schlacke werden Kohlepartikel vermisch mit Luft (bzw. mit Sauerstoff angereicherter Luft) über wassergekühlte Düsen in das Schlackenbad geblasen [36; 37]. Dabei bilden sich Gasblasen, welche durch das Bad aufsteigen und, wie in Abbildung 2-5 dargestellt, sowohl mit der umgebenden Schlacke als auch mit den enthaltenen Kohlepartikeln wechselwirken.

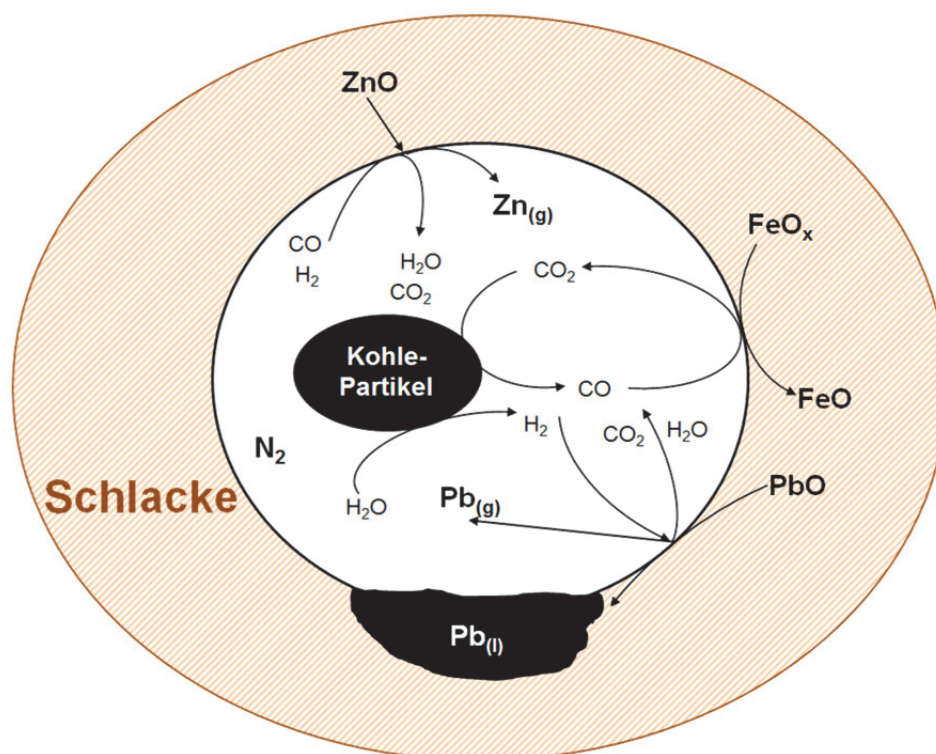


Abbildung 2-5: Reaktionen, die beim Schlackenverblasen auftreten [7; 22]

Zunächst reagiert der durch das Kohlepartikel eingebrachte Kohlenstoff mit dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit der eingeblasenen Luft zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff wie in Gleichung 2-21 und Gleichung 2-22 dargestellt.



Dies führt zur Bildung einer stark reduzierenden Atmosphäre in der Gasblase. Es kommt zur Reaktion zwischen den reduzierenden Gasen und den Oxiden in der umgebenden Schlacke. Das aus der Schlacke reduzierte Zink reichert sich aufgrund der vorliegenden Prozesstemperatur dampfförmig in der Gasblase an. Weiters kommt es zur Reduktion von Bleioxid und zur partiellen Reduktion von Eisenoxid. Das reduzierte Blei reichert sich, abhängig von der Konzentration im Einsatzmaterial, in der Gasphase, aber auch als flüssiges Blei am Boden des Verblaseofens an. Aufgrund der Dichtentrennung kommt es in Abhängigkeit der Tröpfchengröße zu einem Konzentrationsgefälle von Blei über die Badhöhe. Nach einer Absetzzeit von 20-30 min sind nur noch Bleitropfchen in der Größenordnung 2 µm in den oberen Schlackenschichten vorhanden. Die weiteren Reduktionsprodukte wie Wasserdampf und Kohlendioxid reagieren wiederum mit dem Kohlenstoff des Kohlepartikels zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wodurch die Reduktionskraft in der Gasblase konstant hoch bleibt. Beim Erreichen des Badspiegels zerplatzt die teilgesättigte Gasblase und es kommt aufgrund des in der Ofenatmosphäre enthaltenem Sauerstoffs und Kohlendioxids zur exothermen Oxidation von dampfförmigen Zink und Blei. Die dabei gebildeten Oxide verlassen zusammen mit dem Abgas das Ofenaggregat und werden anschließend im Filterhaus aufgefangen. Das Zinkausbringen beträgt über 85 %. Tabelle 2-6 beinhaltet typische Analyse- und Prozessdaten zum Schlackenverblasen. [7; 19; 21; 22; 34; 35; 38]

Tabelle 2-6: Typische Daten und chemische Analysen zum Schlackenverblasen von Blei-Schachtofenschlacke [7; 21; 22; 34]

	Kapazität [t/Tag]	Cu [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]
Einsatzmaterial	655	0,8	0,1-2,6	10,7-18,3	25,6-30,5	1,9-15,2	21,0-31,7
Behandelte Schlacke	600	0,4	0,01-0,03	2,6-0,8	26,4-34,2	5,3-17,7	30,0-38,3
Staub	119	0,1	12,5-13,9	58,6-66,0	0,2	-	0,3
Cu-Stein	16	22,6	0,2	0,7	41,8	-	-

## 2.2.4 Ausmelt-TSL (Top Submerged Lance) Technologie

Die Ausmelt-TSL-Technologie von Outotec® ist ein pyrometallurgisches Verfahren, welches in die primäre hydrometallurgische Zinkgewinnung eingegliedert werden kann. Die Aufgaben des Aggregats sind die im hydrometallurgischen Rückstand enthaltenen Wertmetalle wie Blei, Zink, Silber, Indium und Germanium im Flugstaub anzureichern und eine dichte, deponierbare Schlacke zu erzeugen. Das Flussschema auf der linken Seite von Abbildung 2-6 zeigt die primäre hydrometallurgische Zinkgewinnung mit integriertem Ausmelt-TSL-Recyclingkonzept. Die rechte Seite von Abbildung 2-6 zeigt den Ausmelt-TSL-Reaktor von Outotec® mit Beschreibung der wichtigsten Komponenten. [39–41]

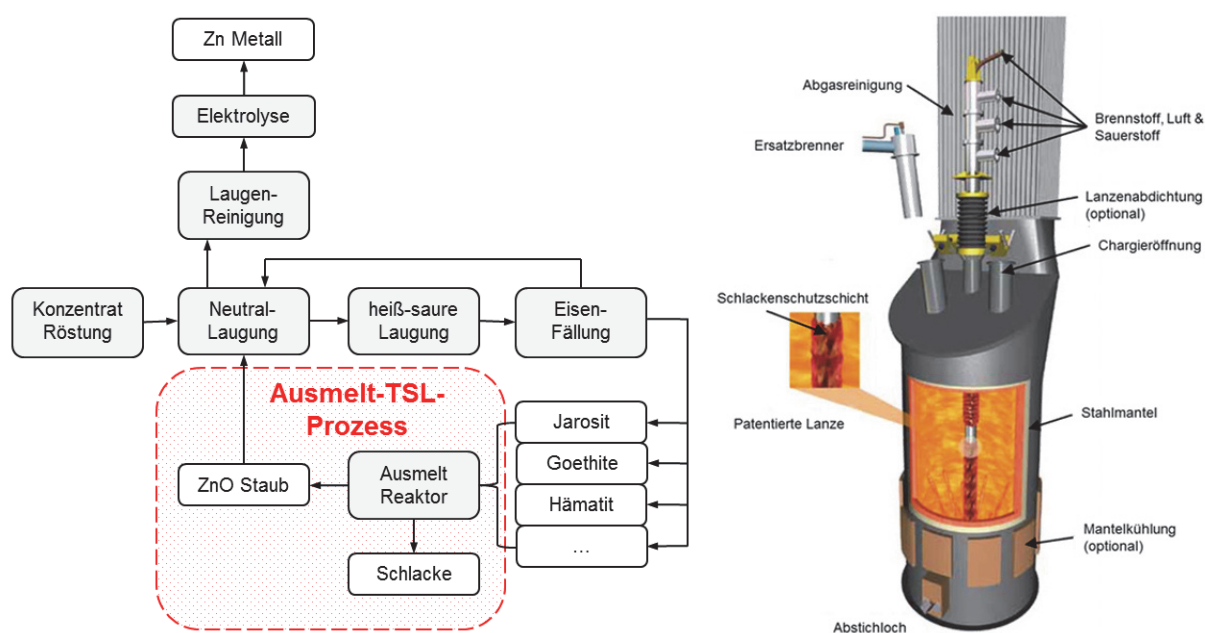


Abbildung 2-6: Rechts: Ausmelt-TSL-Technologie zum Aufarbeiten von Reststoffen [39; 40]

Links: Flussschema der hydrometallurgischen Zinkgewinnung mit integriertem Ausmelt-TSL-Konzept von Outotec® [40]

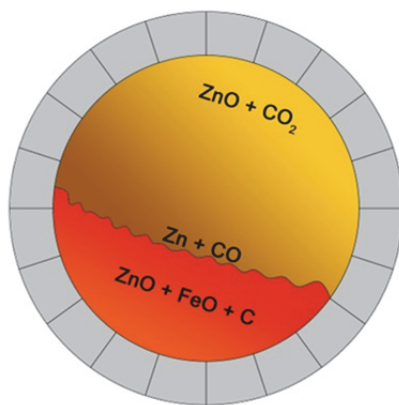
Mit dem integrierten TSL-Ausmelt-Recyclingkonzept ist eine Steigerung des Zinkausbringens von 95 % auf 99 % realisierbar. Dabei beläuft sich die Zinkkonzentration in der Endschlacke auf 3 Gew.-%. [19; 40; 41]

Die großen Vorteile dieser Technologie beruhen auf der flexiblen Einsetzbarkeit, welche von Primärrohstoffen über Sekundärrohstoffe bis hin zu Reststoffen der Zink-, Blei- und Kupfer-Industrie reichen. Des Weiteren ermöglicht der hohe Materialdurchsatz die Verarbeitung von Einsatzmaterialien mit niedrigen Wertstoffkonzentrationen.

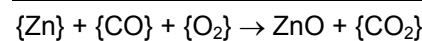
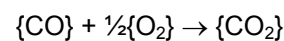
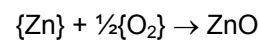
## 2.2.5 Wälzprozess

Der Wälzprozess ist der weltweit meist verbreitetste Prozess zur Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe. Das Herzstück dieses Recyclingkonzeptes ist ein kontinuierlich betriebenes bis

zu 95 m langes Drehrohr. Die aufzugebene Reststoffmischung (Mikropellets) besteht aus Reststoff, Schlackenbildner und Reduktionsmittel (vorwiegend Petrolkoks, aber auch Koksgrus) und muss für einen ökonomischen Betrieb eine Mindestkonzentration an Zink von 18 Gew.-% aufweisen. Bedingt durch die leichte Neigung des Rohres entlang der Längsachse erfolgt ein eigenständiger Materialtransport nach unten. Das heiße Abgas strömt im Gegenstrom nach oben. Infolge der Enthalpieübertragung kommt es zur Erwärmung des Einsatzmaterials und zur Abkühlung des Abgases. In der nachfolgenden Abbildung 2-7 ist der Querschnitt eines Wälzrohres mit Schüttung sowie die Reduktion und die anschließende Oxidation von Zink angedeutet. Rechts neben der schematischen Darstellung sind die wichtigsten Reaktionen in der Schüttung und in der darüber liegenden Atmosphäre angeführt. [22; 42]



#### Reduktion in der Atmosphäre (Oxidation)



#### Reaktionen in der Schüttung (Reduktion)

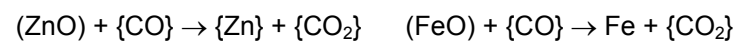


Abbildung 2-7: Querschnitt durch ein Wälzrohr und die darin ablaufenden Reaktionen [22]

Zu den Vorgängen in einem 50 m langen Wälzrohr gehört zunächst das Trocknen der Aufgabemischung, welches innerhalb der ersten 10 m im Rohr stattfindet. Gleichzeitig erfolgt an der Rohröffnung der Austrag von mit Wälzoxid beladenem Abgas, deren Trennung in der nachfolgenden Absetzkammer und den Filtern erfolgt. Im Temperaturbereich von 150 °C bis 900 °C erfolgt die Erwärmung der Schüttung. Ab 900 °C kommt es zum Karbonat- und Sulfat-Zerfall, aber auch zum Zersetzen und Verdampfen der Halogenverbindungen. Weiters startet in diesem Bereich (ca. 10-20 m) die Reduktion und das Verdampfen von ca. 20 % des in der Schüttung enthaltenen Zinks. Daneben kommt es zur Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen wobei bis zu 13 % weiter zu metallischem Eisen reduziert werden. Beim Übergang von dampfförmigem Zink aus der stark reduzierenden Schüttung in die oxidierende Ofenatmosphäre erfolgt die Oxidation zu Zinkoxid. Das staubförmige Zinkoxid und andere flüchtige Bestandteile wie Cadmium, Blei, Halogene, usw. reichern sich als Feststofffracht im Abgas an und bilden das Wälzoxid. Die Hauptreduktion von Zink aus dem Reststoff findet in der zweiten Hälfte des Aggregates statt. Dabei erreicht die Temperatur der Schüttung jene des Gases und übertrifft diese im weiteren Verlauf. Die Schütttemperatur steigt auf 1200 °C wobei die Eisenreduktion ebenfalls ihren Höhepunkt erreicht. Bei ca. 18 m

vor Drehrohrende beginnt die Temperatur aufgrund der kühlenden Wirkung des Lufteintrages abzufallen. Der Sauerstoffgehalt in der Ofenatmosphäre steigt an und es kommt zur Rückoxidation des Eisens und zur Formierung der Wälzschlacke. Am offenen Ende des Wälzrohres erfolgt der Abwurf der Schlacke. In der nachfolgenden Tabelle 2-7 sind typische Prozessdaten bei saurer und basischer Schlackenfahrweise und die chemischen Analysen der Produkte dargestellt. [22; 42; 43]

Tabelle 2-7: Typische Daten und Analysen zum Wälzprozess und seine Produkte [22; 43]

	Zn [%]	Pb [%]	Cd [%]	F [%]	C [%]	FeO [%]	Fe(met.) [%]	Basizität
Wälzschlacke	0,2-2,0	0,5-2	<0,01	0,1-0,2	3-8	30-50	80-90	
basisch								1,5-4,0
sauer								0,2-0,5
Wälzoxid	55-58	7-10	0,1-0,2	0,4-0,7	0,5-1	3-5	-	
gewaschenes Wälzoxid	60-68	9-11	0,1-0,3	0,08-0,15	1-1,5	4-7	-	

Der Wälzprozess ermöglicht zwar die Abtrennung der Schwermetalle wie Blei, Cadmium und Zink vom Reststoff. Deren Anreicherung findet jedoch zu 100 % im Wälzoxid statt.

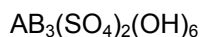
Die Anwendung von Wälzoxid als Sekundärrohstoff der primären hydrometallurgischen Zinkproduktion ist aufgrund dieser und anderer Störelemente, wie beispielsweise Halogenen, beschränkt. Die Abtrennung eines Teils der Halogene erfolgt derzeit durch eine Sodawaschung bzw. durch selektive Verflüchtigung im Röster der Zinkproduktion. Das zusätzlich über das Wälzoxid eingebrachte Blei wird von den Zinkproduzenten nicht honoriert, obwohl es im Zuge der Laugung zu einer selektiven Abtrennung eines verkaufsfähigen Zwischenprodukts kommt. [22; 42]

## 3 Entstehung und Charakterisierung der aufzuarbeitenden Reststoffe

Den ersten Schritt für die Entwicklung eines Recyclingprozesses zur Rückgewinnung von Wertmetallen aus metallurgischen Reststoffen stellt eine fundierte Prozessanalyse zur Entstehungsgeschichte des Rückstands als auch eine anschließende metallurgische Charakterisierung dar. Die nachfolgenden Unterkapitel zeigen, dass der Entstehungsprozess der zu evaluierenden Reststoffe aus metallurgischer Sicht zwar unterschiedlicher nicht sein könnte, jedoch finden sich aufgrund der engen Vergesellschaftung der Blei- und Zinkerze in beiden Reststoffen dieselben Wertmetalle wieder. Die Aufgabe der Charakterisierung ist durch unterschiedliche Analysemethoden herauszufinden wie die Wertmetalle im Reststoff vorliegen, um in weitere Folge mögliche Rückgewinnungsprozesse zu bewerten.

### 3.1 Entstehung des primären hydrometallurgischen Zinkrückstands

Das in Abbildung 3-1 dargestellte Fließschema zeigt den klassischen Weg der hydrometallurgischen Zinkgewinnung mittels Neutrallaugung, heiß-saurer Laugung, Laugenreinigung, Elektrolyse und die dabei anfallenden Reststoffe bzw. Nebenprodukte. Die enthaltene Jarositfällung stellt die weltweit verbreitetste Methode zur Eisenabtrennung aus der Lauge dar und bildet auch den größten Anteil des hydrometallurgischen Zinkrückstands dar. Bei einer Produktion von 1.000 kg Handelszink fallen um die 1.000 kg feuchter Jarosit mit einem durchschnittlichen Wassergehalt um die 50 Gew.-% an. In Gleichung 3-1 ist die allgemeine Strukturformel von Jarosit dargestellt. Bei der industriellen Eisenfällung erfolgt aus Kostengründen die gezielte Bildung von Ammonium- oder Natrium-Jarosit durch das Einleiten von Ammoniak oder Natriumcarbonat. [6; 19; 20; 44]

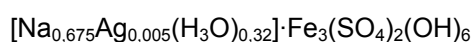


Gleichung 3-1

A...  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Rb^+$ ,  $\frac{1}{2} Hg^{2+}$  oder  $\frac{1}{2} Pb^{2+}$

B...  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  oder  $Al^{3+}$

Trotz der Selektivität der Jarositfällung ist ein geringer Verlust der Wertmetalle Blei, Zink aber auch Silber durch Einbau in die Mineralstruktur unvermeidbar. Gleichung 3-2 zeigt die charakteristische Molverteilung eines Natrium-Jarosit [45].



Gleichung 3-2



Maß, reagiert jedoch in der Gegenwart von Chlor-Ionen zu unlöslichem Silberchlorid, sodass bis zu 5 Gew.-% des enthaltenen Silbers als Chlorid im Laugungsrückstand vorkommen [46; 47]. Das unlösliche Blei und Silber bildet den sogenannten Blei-Silberrückstand, welcher nach der heiß-sauren Laugung ausgeschleust wird. Bei hohen Konzentrationen von Blei und Silber im eingesetzten Konzentrat ist eine Rückgewinnung durch Flotation möglich. Zumeist erfolgt jedoch das gemeinsame Deponieren mit den anderen Rückständen.

Das im Reststoff enthaltene Zink ist zu einem geringen Teil bedingt durch anhaftenden Elektrolyt. Die weitaus größere Quelle für den Zinkeintrag stellt jedoch das Röstgut, welches zur Neutralisation während der Jarositfällung hinzugegeben wird, dar. Daraus ergibt sich, dass das Zink hauptsächlich als Zinkferrit und Zinksulfat vorliegt.

Den Großteil der weltweit auf Deponie liegenden Rückstände bilden jene, die im rot markierten Bereich von Abbildung 3-1 anfallen. Dazu gehören der Jarosit-, der Blei- Silber-Rückstand, der Neutrallaugungs-Rückstand und bei Anlagen mit Direktlaugung auch der daraus resultierende Rückstand. [4; 6; 19; 20; 44; 47–49]

## **3.2 Charakterisierung des primären hydrometallurgischen Zinkrückstands**

Nachfolgend sind jene Charakterisierungsmethoden dargestellt, welche in weiterer Folge als Entscheidungsgrundlage für den metallurgischen Aufarbeitungsprozess dienen.

Bei dem aufzuarbeitenden Reststoff handelt es sich wie zuvor genannt um eine Mischung aus Rückständen der klassischen hydrometallurgischen Zinkgewinnung sowie dem Rückstand der Direktlaugung von Zinkblende.

Die in Abbildung 3-2 links dargestellte Aufnahme zeigt den Anlieferungszustand des hydrometallurgischen Zinkrückstand. Die ermittelte Feuchtigkeit des gesamten verarbeiteten Rückstands (300 kg) beläuft sich auf 43,5 Gew.-%. Die rechte Aufnahme in Abbildung 3-2 zeigt den getrockneten und gebrochene Rückstand.





Abbildung 3-2: Rechts: Getrockneter hydrometallurgischer Zinkrückstand  
 Links: Anlieferungszustand des hydrometallurgischen Zinkrückstands

### 3.2.1 Chemische Elementanalyse

Die chemische Elementanalyse ist der erste Schritt der Charakterisierung und gibt Auskunft über die Konzentration der Komponenten, die von Interesse sind.

In der nachfolgende Tabelle 3-1 ist die nasschemische Analyse des getrockneten hydrometallurgischen Zinkrückstandes zusammengefasst. Alle enthaltenen nasschemischen Analysen sind mittels ICP-Massenspektroskopie-Analyse durchgeführt. Sowohl der vorangehende nasschemische Aufschluss als auch die Analyse selbst wurden durch das akkreditierte Analyselabor „**amco** united samplers and assayers GmbH“ in Duisburg durchgeführt.

Tabelle 3-1: Chemische Elementanalyse des hydrometallurgischen Zinkrückstandes

Element	Messwert [Gew.-%]	Methode	Element	Messwert [Gew.-%]	Methode
Pb	5,30	DIN EN ISO 11885	MnO	0,30	DIN EN ISO 11885
Zn	7,40	DIN EN ISO 11885	MgO	0,60	DIN EN ISO 11885
Ag	0,02	DIN EN ISO 11885	Fe 2+	0,41	AM_EG.26 (Tit.)
Cu	0,87	DIN EN ISO 11885	Fe 3+	20,40	Berechnung als Diff.
SiO <sub>2</sub>	7,70	DIN EN ISO 11885	Sulfid	6,50	i.A. DIN 38407-D27
CaO	2,10	DIN EN ISO 11885	SO <sub>4</sub>	12,90	AM_NL.17.05 (S01)
Na	1,20	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,30	DIN EN ISO 11885
K	0,30	DIN EN ISO 11885	Cd	0,10	DIN EN ISO 11885
Ti	<0,02	DIN EN ISO 11885	In	<0,02	DIN EN ISO 11885
Ba	0,01	DIN EN ISO 11885	Ga	0,01	DIN EN ISO 11885
Sr	0,04	DIN EN ISO 11885	Ge	<0,01	DIN EN ISO 11885

Neben den Wertkomponenten Blei, Zink und Silber ist ein große Menge an dreiwertigem Eisen enthalten, welches in Kombination mit Natrium, Kalium,  $H_3O$ -Ionen und Sulfat-Schwefel den Eisenfällungsrückstand (Jarosti) darstellt. Der weiters analysierte, elementar vorliegende Schwefel hat seinen Ursprung im Direktlaugungsprozess. Die enthaltenen Oxidbestandteile wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Kalziumoxid usw. sind unlösliche Gangartbestandteile des Erzkonzentrats.

### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Die in Abbildung 3-3 dargestellte REM-Aufnahme zeigt ein Agglomerat des hydrometallurgischen Zinkrückstands. Die daneben und darunter angeordneten kleinen Abbildungen zeigen die elementspezifischen Konzentrationsverteilungen, welche mittels des energiedispersiven Röntgenstrahlendetektors des Rasterelektronenmikroskops aufgenommen wurden. Diese liefern eine qualitative Aussage zur Elementverteilung und lassen in weiterer Folge den Rückschluss auf die Mineralstruktur zu.

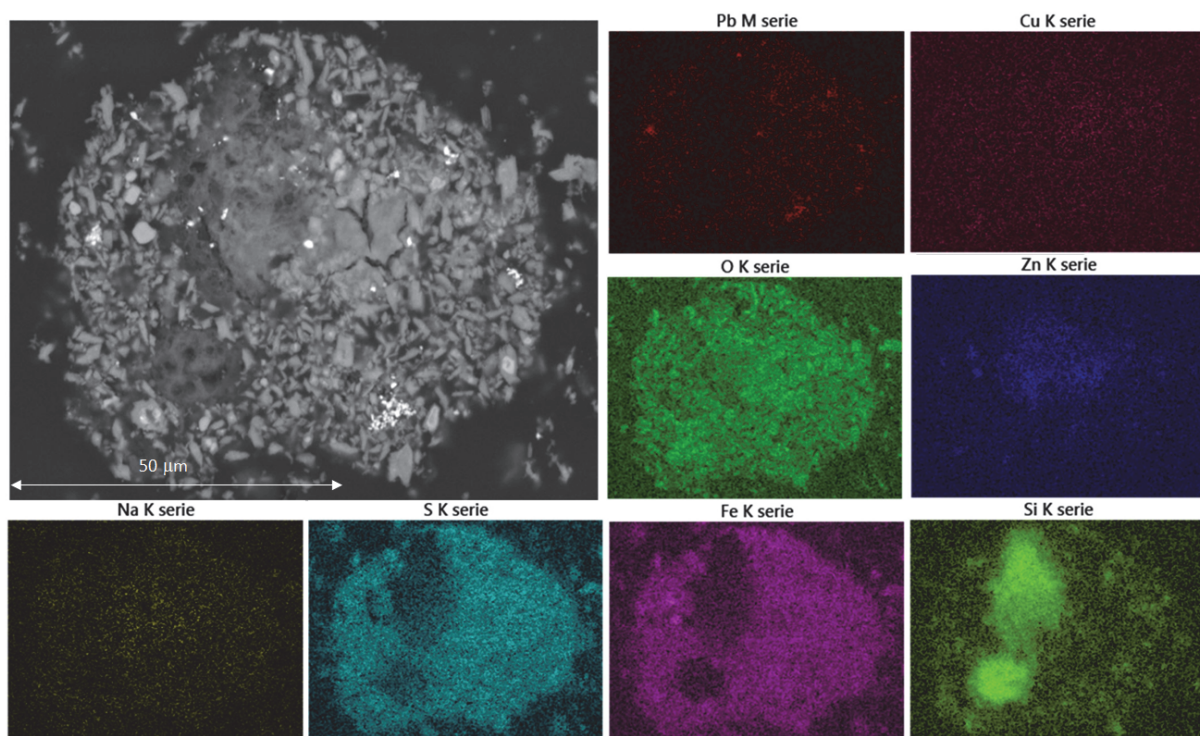


Abbildung 3-3: REM/EDX-Analyse des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Zum Aufbau dieses Agglomerates ist festzuhalten, dass ein Siliziumoxid-Korn das Zentrum darstellt, um welches sich der Eisenfällungsrückstand angelagert hat. Weiters sind Bleianhäufungen als helle Flecken in der REM-Aufnahme zu erkennen. Dieser starke Kontrast entsteht aufgrund der hohen Ordnungszahl von Blei, wodurch die Intensität der rückgestrahlten Röntgenstrahlen höher ist als bei den anderen enthaltenen Elementen. Mit Fokus auf das Zink-Mapping sind ebenso angereicherte Bereiche bzw. Körner im Zentrum

der Aufnahme zu identifizieren. Diese überlagern sich mit Eisen, Sauerstoff und auch Schwefel.

### 3.2.3 Röntgendiffraktometrische Analyse

Das Ziel der röntgendiffraktometrischen Analyse ist es durch Beugungsphänomene der Röntgenstrahlen Rückschlüsse auf die Gitterabstände und somit auf die in der Probe enthaltenen Phasen zu erhalten. Das Ergebnis dieser Charakterisierungsmethode ist eine qualitative Aussage über die identifizierten Mineralphasen. Die Analyse wurde vom Materials Center Leoben durchgeführt. Nachfolgend ist in Abbildung 3-4 das Beugungsbild des Reststoffes dargestellt.

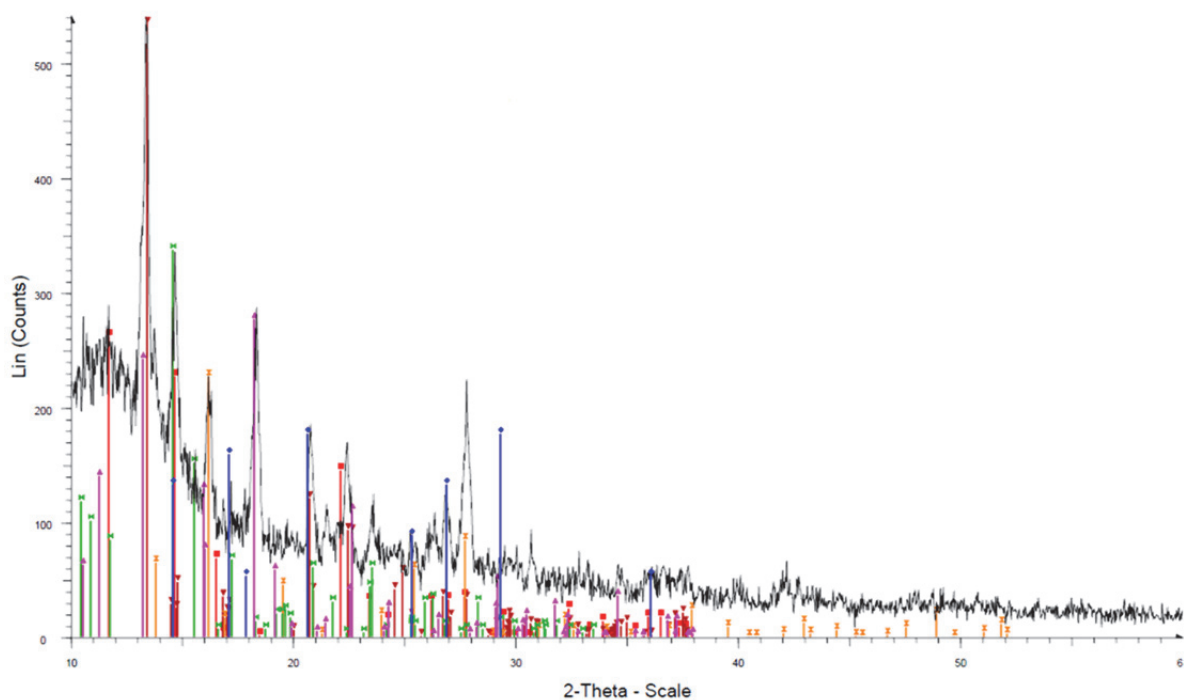


Abbildung 3-4: Beugungsbild zur Phasenbestimmung des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Das Beugungsbild zeigt eine große Vielfalt an Phasen, wobei gleichfärbig gekennzeichnete Beugungswinkel dieselben Phasen darstellen. Eindeutig bestimmt sind Phasen wie Natriumsulfat (grün), Natriumsulfid (rosarot) und Eisenphasen (orange). Deren Überlagerung bei  $14,8^\circ$ ;  $17,0^\circ$  und  $28,0^\circ$  lassen auf den enthaltenen Natriumjarosit schließen. Auch Bleisulfat (dunkelrot) mit seinen charakteristischen XRD-Peaks bei  $20,8^\circ$  und  $26,7^\circ$  ist zu identifizieren. Weiters ist Aluminiumoxid (blau), Siliziumoxid (rot) und auch Gips bei  $11,5^\circ$ ;  $20,8^\circ$  und  $23,5^\circ$  festzustellen. [50]

### 3.2.4 Erhitzungsmikroskopische Analyse

Das Erhitzungsmikroskop ermöglicht die Messung charakteristischer Temperaturen unter verschiedensten Atmosphären, als auch die Bestimmung von Benetzungswinkeln von Schlacken oder Metallen auf unterschiedlichen Substraten. Der Rückschluss auf das Schmelzverhalten von Reststoffen ermöglicht in weiterer Konsequenz die erste Evaluierung möglicher Prozesstemperaturen für einen pyrometallurgischen Aufarbeitungsprozess.

Das linke obere Bild in Abbildung 3-5 zeigt das Erhitzungsmikroskop, am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie. Die drei Hauptbestandteile, von links nach rechts in einer Flucht angeordnet, sind die Lichtquelle, der Ofen und die Kamera. Die Messung der charakteristischen Temperaturen erfolgt optisch, indem bei einer Aufheizrate von 10 °C/min das Schattenbild der im Ofenraum befindlichen zylindrischen Probe alle 10 s aufgenommen wird. Das Schattenbild der Ausgangsprobe ist rechts neben der Messanordnung dargestellt. Die vier, in Abbildung 3-5 unten angeordneten Aufnahmen zeigen von links nach rechts, in ansteigender Reihenfolge, die charakteristischen Temperaturen des hydrometallurgischen Zinkrückstands.

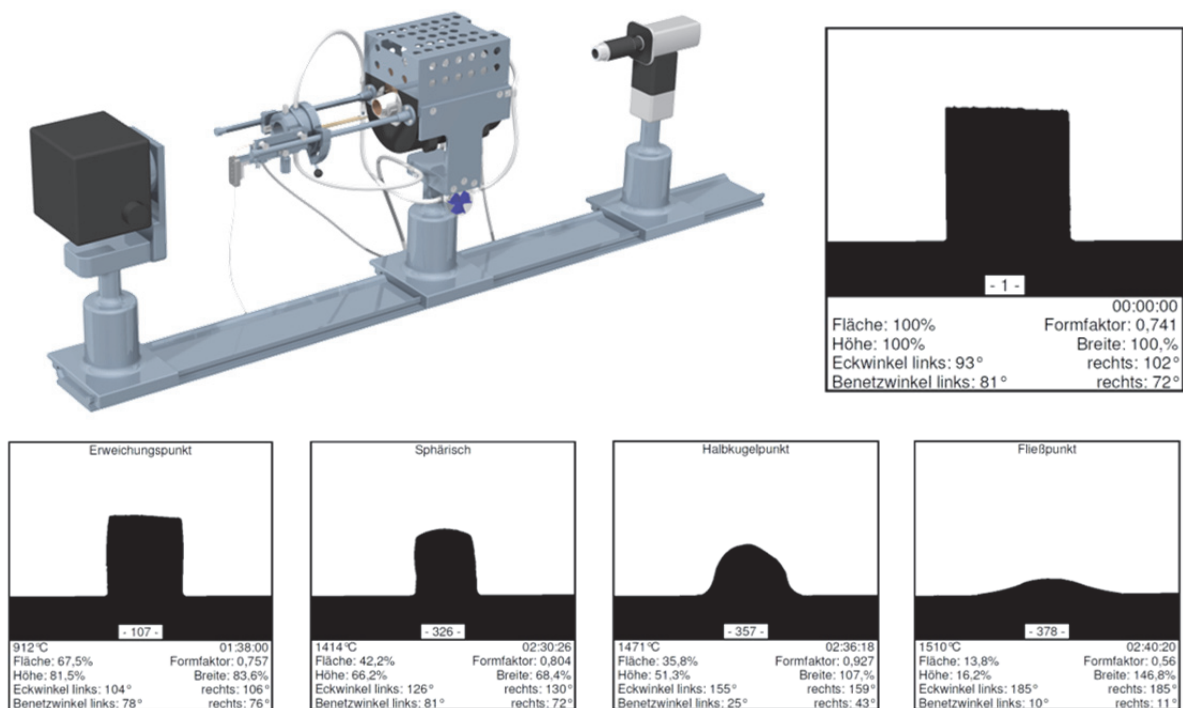


Abbildung 3-5: Erhitzungsmikroskop mit Schattenbild bei RT und darunter die vier charakteristischen Temperaturen des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Neben der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen ist im Zuge der Erhitzungsmikroskopie auch eine Aussage über die Probenausdehnung in Abhängigkeit der Temperatur möglich. Das in Abbildung 3-6 enthaltene Diagramm zeigt die Ausdehnung des hydrometallurgischen Zinkrückstands über die Temperatur.

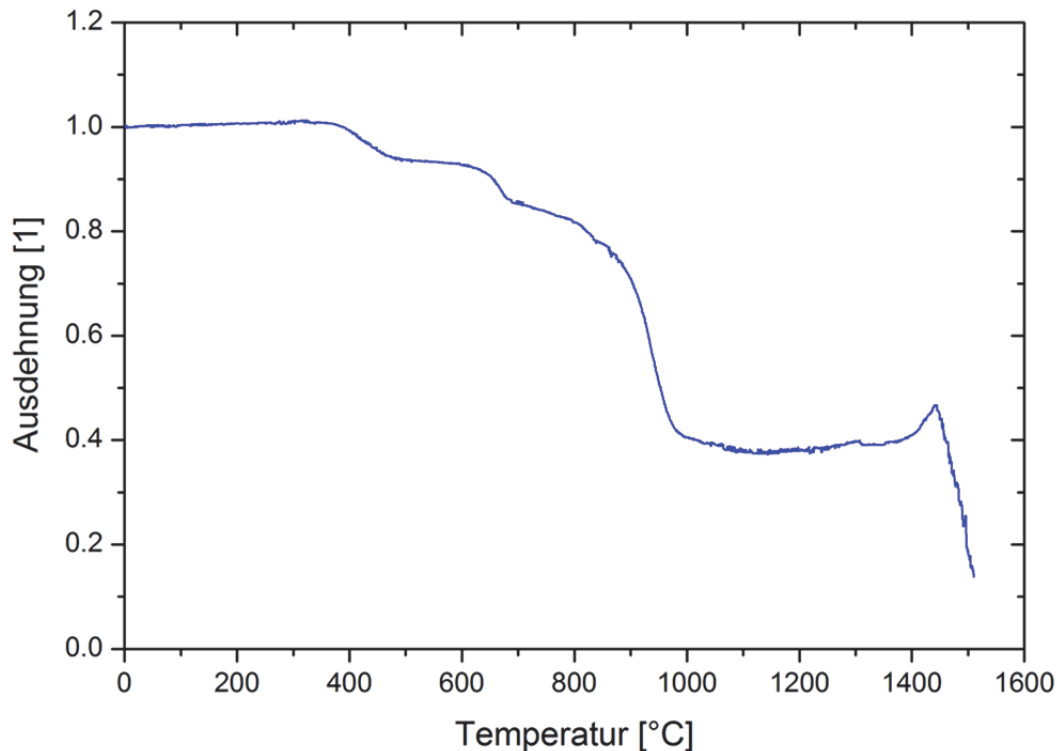


Abbildung 3-6: Ausdehnung des hydrometallurgischen Zinkrückstands über die Temperatur

Die Probenausdehnung ist ein Proportionalitätsfaktor, der sich für eine bestimmte Temperatur aus der Querschnittsfläche des Schattenbildes bei der jeweiligen Temperatur und der Querschnittsfläche des Ausgangsschattenbildes bei Raumtemperatur errechnet.

Die beiden ersten Kontraktionen welche bei 400 °C und 650 °C ablaufen sind für alle Jarosit-Typen signifikant und beschreiben die Abspaltungen der OH-Gruppe und des Sulfat-Schwefels. Anschließend beginnt die Erweichung, wobei der Erweichungspunkt mit 912 °C bestimmt wurde und in Abbildung 3-5 als erstes Bild dargestellt ist. Im Zuge der Erweichung erfolgt eine starke Kontraktion bis auf 40 % der Ausgangsprobenfläche. Danach kommt es erst ab dem Halbkugelpunkt (1471 °C) zum vollkommenen Niederschmelzen des verbleibenden Probenkörpers.

Der Kurvenverlauf zeichnet sich durch ein inhomogenes Schmelzverhalten des Reststoffs aus. Der Grund dafür ist in der Vielfalt der im Reststoff enthaltenen mineralogischen Phasen zu sehen. Dies führt dazu, dass einzelne Mineralphasen abschmelzen, jedoch Komponenten wie Siliziumoxid, Kalziumoxid, Aluminiumoxid, usw. ein stabiles Gerüst im Probenkörper bilden, welches sich erst bei höheren Temperaturen auflöst.

### 3.3 Entstehung des primären pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands

Bei diesem Reststoff handelt es sich um eine Schlacke aus dem Blei-Zink-Schachtofen, welcher auch als Imperial-Smelting-Ofen zur pyrometallurgischen Blei-Zinkgewinnung bekannt ist. Nachfolgend sind die Prozessdaten und der Prozessablauf mit speziellem Fokus auf die Schlackenbildung dargestellt.

Das Aggregat wurde in den 1950er Jahren von der IMPERIAL-SMELTING CORP. eingeführt, um komplexe Rohstoffe (wie Blei-Zink-Mischerze) zu verhütten. Abbildung 3-7 zeigt das Kernstück des Prozesses, den Reduktionsschacht und Teile der Peripherie.

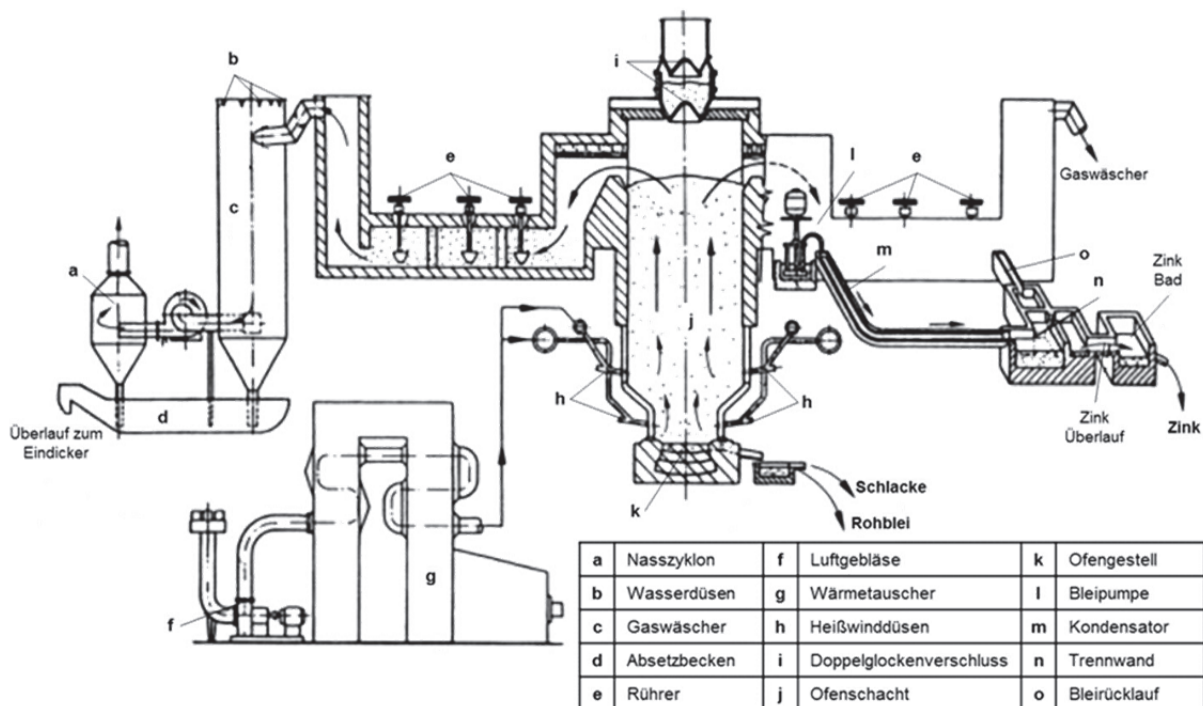


Abbildung 3-7: Blei-Zink-Schachtofen (Imperial-Smelting-Prozess) [19]

Im Schacht findet die Reduktion der im selbstgängigen Sinter enthaltenen Zinkoxide und Bleioxide mittels Kohlenstoff statt. Das zum Metall reduzierte Zink ist bei den vorherrschenden Temperaturen gasförmig und wird zusammen mit dem Gichtgas bei einer Gichttemperatur zwischen 850 °C und 1050 °C ausgetragen. Um diese Temperaturen im Bereich der Gicht zu halten und das Kondensieren des Zinks im oberen Bereich des Schachtes zu verhindern, ist ein Heißchargieren der Sintermischung unumgänglich. Weiters darf das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis im Gichtgas bei einer Gichttemperatur von 1000 °C nicht unter 33,33/1 fallen, da es sonst zur Rückoxidation von Zink durch Kohlendioxid kommt. Das Kondensieren von Zink erfolgt in einem Bleisprühnebel, wobei das flüssige Blei das Zink löst und sich erwärmt. Der umgekehrte Vorgang, das Ausseigern und Abtrennen, erfolgt in der anschließenden Kühlstrecke, wobei das auf dem Blei schwimmende Zink durch einen

Überlauf abgetrennt wird. Das verarmte Blei wird im Kreislauf zum Sprühkondensator rückgeführt.

Die Reduktion des im Sinter enthaltenen Bleioxids findet noch vor der Reduktion des Zinkoxids statt. Aufgrund seines weitaus höheren Verdampfungspunkts verbleibt das Blei im Schacht und sammelt sich bei einer Prozesstemperatur von 1250 °C bis 1300 °C zusammen mit der Schlacke im Gestell. Zum Erreichen solcher Temperaturen im Gestell ist ein Betrieb mit Heißwind (900 °C bis 1000 °C) notwendig. Das gewonnene Rohblei und die Schlacke werden gemeinsam am Fuß des IS-Ofens abgestochen und aufgrund des Dichteunterschieds voneinander getrennt. In der nachfolgenden Tabelle 3-2 sind typische Konzentrationen der wichtigsten Komponenten im Einsatzstoff und den Produkten eines Blei-Zink-Schachtofens angeführt.

Tabelle 3-2: Typische Konzentration der wichtigsten Komponenten im Einsatzstoff und den Produkten des Blei-Zink-Schachtofens [19; 21]

	Zn [%]	Pb [%]	Cu [%]	S [%]	FeO [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	CaO [%]
Sinter	40-45	19-20	0-2	0,6-1	10-15	2-4	3-7
Zink	>98	1,2	<0,01	-	-	-	-
Rohblei	<0,5	>92	<7	-	-	-	-
Schlacke	6-9	0-2,5	0-0,6	0-3,6	37-45	15-19	13-21

Der typische Blei-Zink-Schachtofen produziert die beiden Metalle in einem Verhältnis von Zn/Pb = 2/1. Ein Ofen mit einem Schachtquerschnitt von z.B. 17,2 m<sup>2</sup> erreicht somit eine Jahresproduktion von 80.000 t Zink und 40.000 t Blei. Um diese Verteilung aufrecht zu erhalten, muss das Pb/Zn-Verhältnis im Sinter zwischen 0,45 und 0,60 liegen. Der Bedarf an Koks, der einerseits der Reduktion und andererseits der Stützung der Möllersäule dient, ist über den Zinkgehalt des Aufgabesinters festgelegt. Das einzuhaltende Verhältnis C/Zn liegt zwischen 0,70 und 0,75, um die Reduktion des im Sinter enthaltenen Eisenoxids bis zum metallischen Eisen zu vermeiden. Wie aus Tabelle 3-2 ersichtlich kommt es dadurch zu einem Zinkverlust in der Schlacke, wodurch das Zinkausbringen zwischen 90 % und 95 % liegt. Neben dem Zinkverlust ergibt sich auch ein Bleiverlust in der Schlacke. Die erzeugte Schlackenmenge ist mit der erzeugten Zinkmenge in Verbindung zu bringen. Dabei gilt für einen Schachtofen mit der oben genannten Dimension, dass die erzeugte Schlackenmenge dem 0,65 bis 1,00-fachen der produzierten Zinkmenge entspricht. Wodurch es zu einer jährlichen Schlackenproduktion von 52.000-80.000 t kommt. [19; 51]

### 3.4 Charakterisierung des primären pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands

Abbildung 3-8 zeigt den Anlieferungszustand des granulierten und deponierten pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands (Imperial-Smelting-Schlacke). Optisch zeichnet sich die Schlacke über die gesamte Probenmenge durch ihre grau-schwarze Färbung aus.

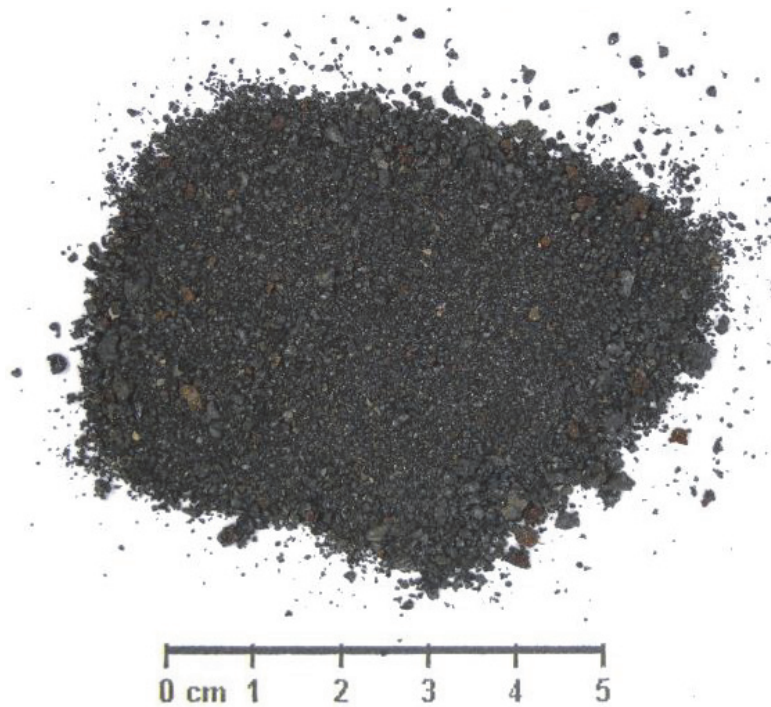


Abbildung 3-8: Granulierter und deponierter pyrometallurgischer Blei-Zink-Rückstand

#### 3.4.1 Chemische Elementanalyse

Tabelle 3-3 enthält die ICP-Analyse der IS-Schachtofenschlacke. Im Vergleich mit den Konzentrationen an Blei und Zink aus der Literatur, liegt der Wertmetallinhalt dieser Schlacke im oberen Bereich.

Tabelle 3-3: Chemische Elementanalyse des Blei-Zink-Rückstands

Element	Messwert [Gew.-%]	Methode	Element	Messwert [Gew.-%]	Methode
Pb	2,36	DIN EN ISO 11885	MnO	1,29	DIN EN ISO 11885
Zn	8,05	DIN EN ISO 11885	MgO	2,07	DIN EN ISO 11885
Ag	0,003	DIN EN ISO 11885	Fe <sup>2+</sup>	26,90	AM_EG.26 (Titration)
Cu	0,57	DIN EN ISO 11885	Fe <sup>3+</sup>	0,90	Berechnet als Diff.
SiO <sub>2</sub>	21,80	DIN EN ISO 11885	C	0,13	DIN EN ISO 15350
CaO	14,00	DIN EN ISO 11885	S	2,31	DIN EN ISO 15350
Na	0,38	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,99	DIN EN ISO 11885



Die Konzentrationen der Hauptschlackenkomponenten weichen stark von den in der Literatur angeführten Werten ab. Beispielsweise ist die FeO-Konzentration in der analysierten Schlacke mit 34,59 Gew.-% geringer, wohingegen die SiO<sub>2</sub>-Konzentration gegenläufig höher ist. Auch der Kalziumoxidgehalt ist mit 14,00 Gew.-% eher im unteren Bereich der üblichen Schlackenzusammensetzungen.

### 3.4.2 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Abbildung 3-9 zeigt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Detailansicht eines granulierten Schlackepartikels. Neben der in schwarz-weiß dargestellten Überblicksaufnahme sind elementspezifische EDX-Aufnahmen angeführt.

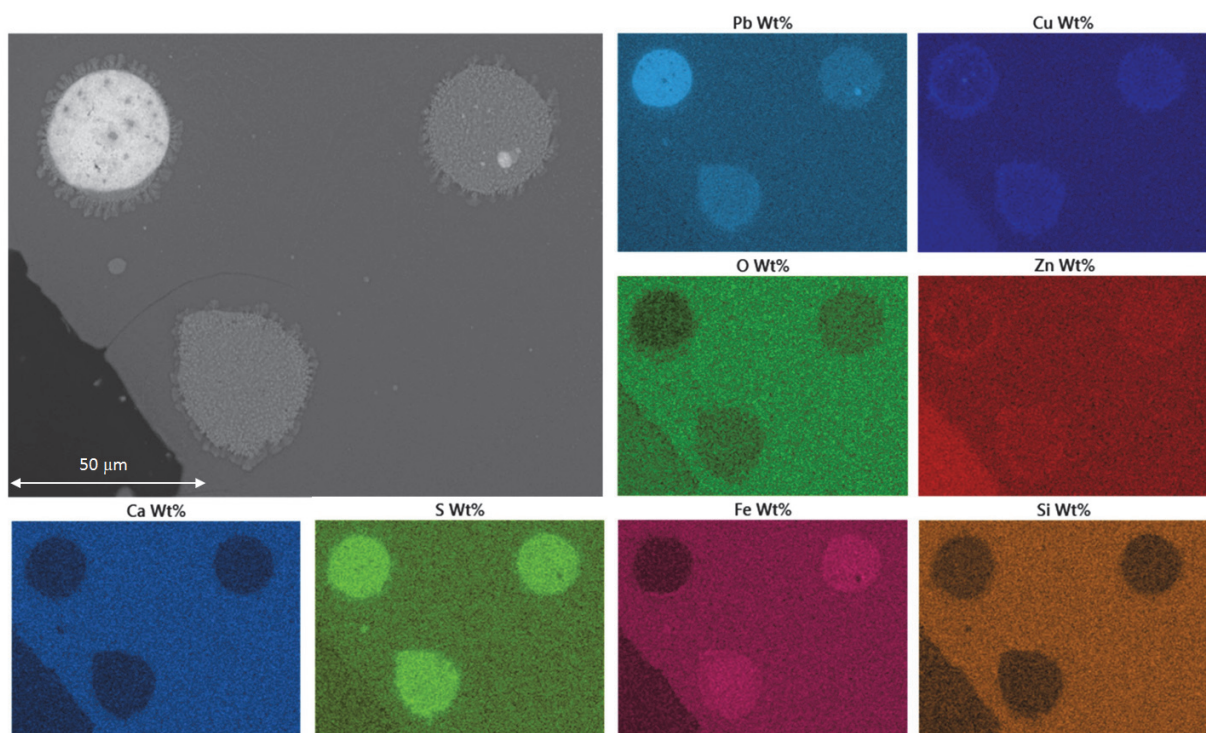


Abbildung 3-9: REM/EDX-Analyse des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands

Abbildung 3-9 zeigt drei runde Partikel (Tröpfchen) eingebettet in eine homogenen Schlackenmatrix.

Die Schlackenmatrix zeichnet sich durch eine disperse Verteilung der Elemente aus. Der Grund, dass es zu keiner Ausbildung von verschiedenen Mineralphasen gekommen ist, ist auf die rasche Erstarrung beim Granulieren zurückzuführen. Dies führt zu einer glasartigen Erstarrung der homogenen Schmelze. Die EDX-Analyse zeigt, dass in der Schlackenmatrix enthaltenen Wertkomponenten wie Zink und Blei gleichmäßig verteilt sind.

Die dargestellten runden Partikel zeichnen sich durch Konzentrationsanhäufungen der Elemente Blei, Zink, Kupfer, Eisen und auch Schwefel aus. Bedingt durch die sich überlagernden Spektren von Blei und Schwefel ist eine Differenzierung, vor allem bei hohen

Bleikonzentrationen, schwer möglich. Beispielsweise zeigt die EDX-Analyse des in der Überblicksdarstellung heller erscheinenden Partikels sowohl Blei als auch Schwefel an, obwohl es sich um ein metallisches Bleitropfchen handelt, welches von einer Hülle aus Zink und Kupfer umgeben ist. Dieses Metalltröpfchen konnte nicht aus der Schlacke koagulieren und ist somit darin eingeschlossen. Die beiden grauen Partikel enthalten sowohl Blei als auch Schwefel sowie Eisen und eine größere Menge an Kupfer und Zink. Der Ursprung dieser Partikel ist auf nicht vollständig umgesetztes Einsatzmaterial zurückzuführen.

Diese Partikel sind in verschiedensten Größen und Formen in der gesamte Probe zu finden. Die homogene Schlackenmatrix stellt jedoch den Hauptanteil in den granulierten Schlackenkörnern dar. Abbildung 3-10 zeigt eine Überblicksaufnahme verschiedenster Schlackenkörner, wobei immer wieder eingeschlossene Partikel zu erkennen sind.

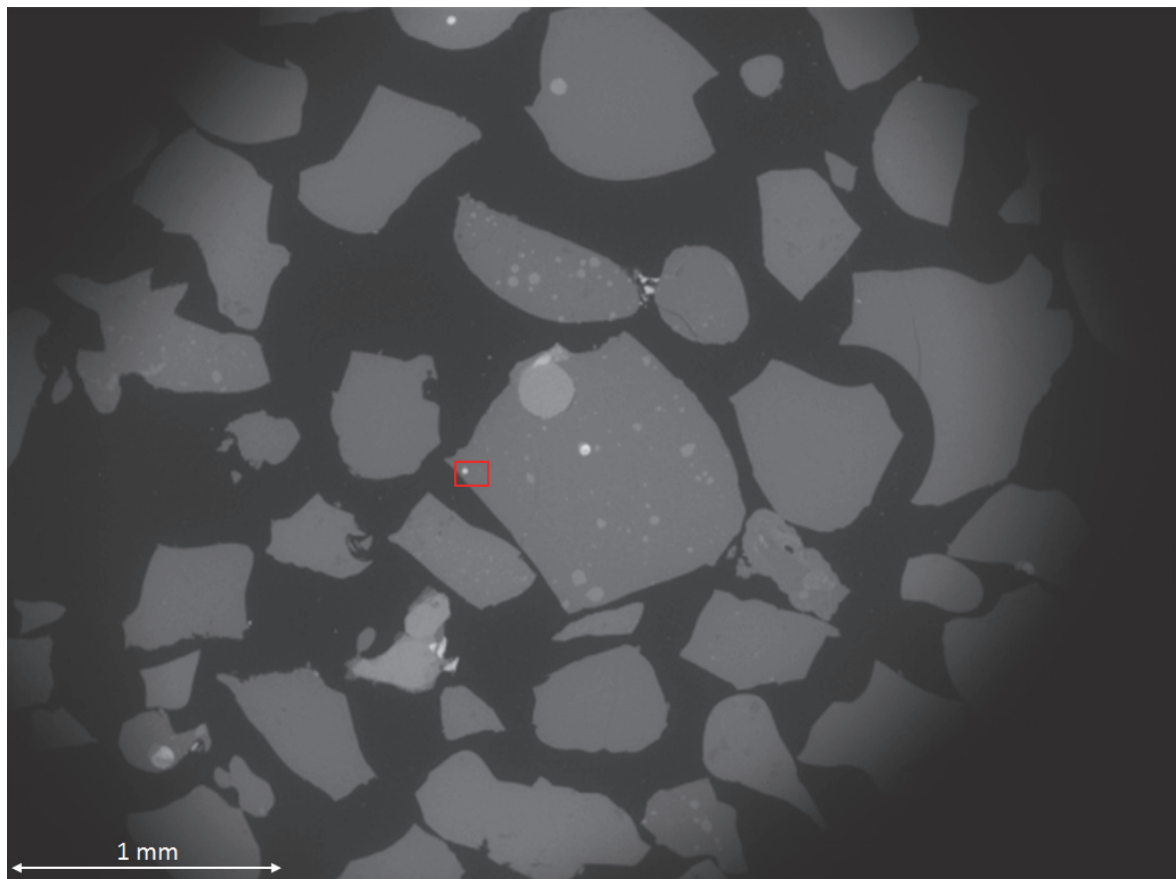


Abbildung 3-10: Überblicksaufnahme des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands mit dem Rasterelektronenmikroskop

Das in Rot eingezeichnete Quadrat zeigt jenen Ausschnitt, der in Abbildung 3-9 mittels EDX-Analyse aufgenommen wurde.

### 3.4.3 Röntgendiffraktometrische Analyse

Wie bei der rasterelektronenmikroskopischen Analyse festgestellt, kommt es aufgrund der raschen Erstarrung zu keiner Phasenausbildung. Anstelle dessen bildet sich eine amorphe, glasartige Struktur, welche im Zuge der Diffraktometrieanalyse keine definierte Beugung erzielt. Abbildung 3-11 zeigt das Beugungsbild des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands.

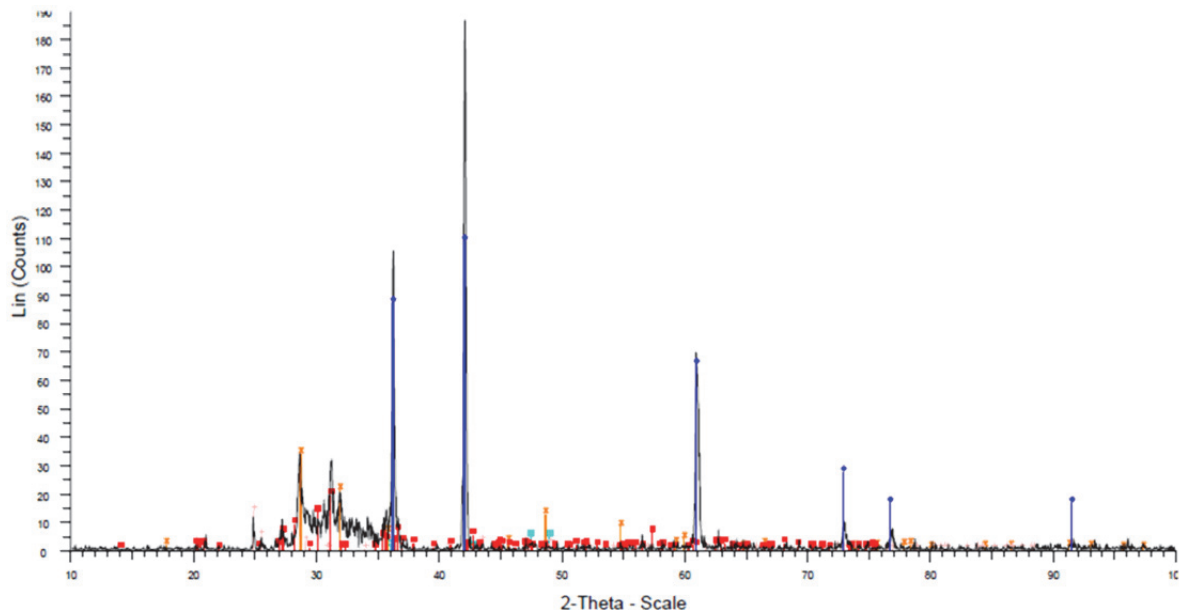


Abbildung 3-11: Beugungsbild zur Phasenbestimmung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands

Neben der amorphen Struktur, welche keinen definierten Gitterabstand aufweist, sind auch sehr deutliche Ausschläge zu erkennen.

Beispielsweise handelt es sich bei den orange dargestellten Beugungsphänomenen bei  $28,6^\circ$ ,  $31,8^\circ$  und  $48,6^\circ$  um Bleioxid. Die weiters dargestellten blauen Ausschläge bei  $36,3^\circ$ ,  $42,1^\circ$  und  $61,0^\circ$  sind Eisenoxid und die unzähligen in rot dargestellten Beugungen weisen auf Silikat-Phasen hin.

### 3.4.4 Erhitzungsmikroskopische Analyse

Im Zuge der erhitzungsmikroskopischen Analyse zeigt der pyrometallurgische Blei-Zink-Rückstand ein sehr homogenes Schmelzverhalten, wie in der Ausdehnungskurve in Abbildung 3-12 gezeigt. Der Grund dafür ist auf den Entstehungsprozess und der damit verbundenen homogenen Struktur der Schlacke zurückzuführen. Unter der Ausdehnungskurve sind von links nach rechts mit ansteigender Temperatur, startend bei RT, die Schattenbilder der charakteristischen Temperaturen dargestellt.

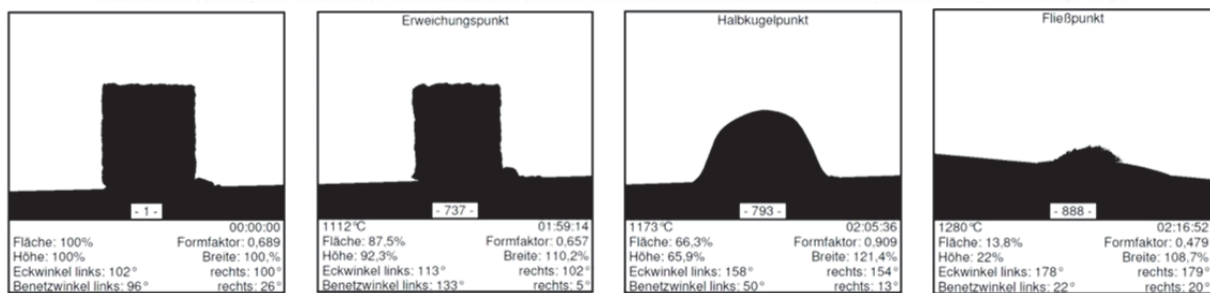
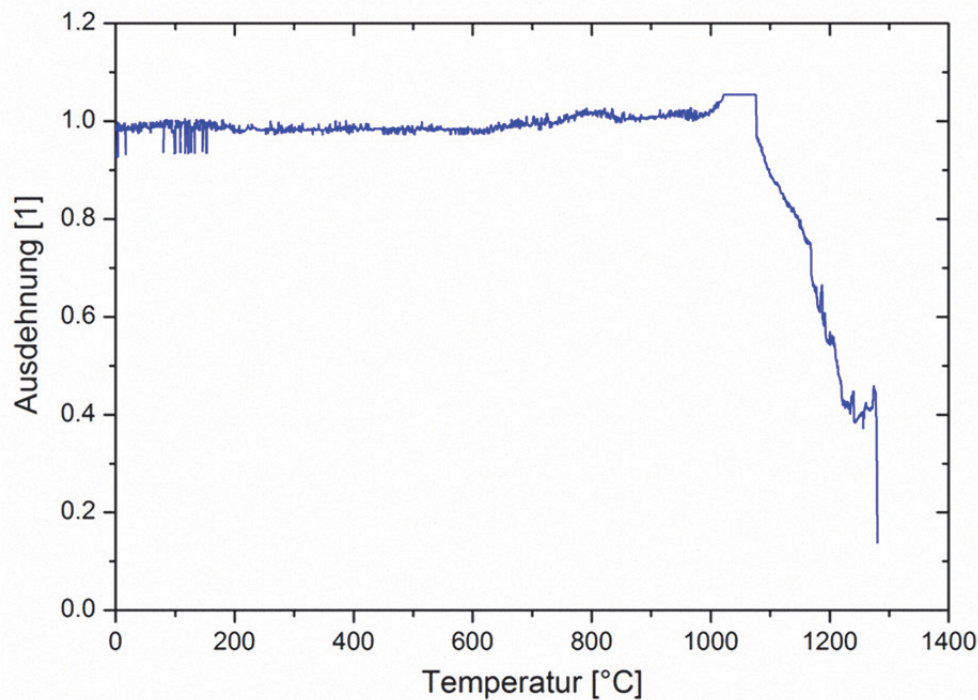


Abbildung 3-12: Schmelzverhalten des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands mit den charakteristischen Temperaturen

Der Erweichungsbeginn bei 1112 °C entspricht bei einem homogen schmelzenden Reststoff der Solidustemperatur. Durch weiteres Steigern der Temperatur um 60 °C erreicht die Probe den Halbkugelpunkt und durch die rasch abnehmende Viskosität folgt bei einer Temperatur von 1280 °C der Fließpunkt, welcher der Liquidustemperatur entspricht.

### 3.5 Festlegung des Recyclingprozesses

Rückblickend auf die in Kapitel 2 beschriebenen Aufarbeitungsverfahren und die zuvor angeführte Charakterisierung der beiden Reststoffe, sind nachfolgend jene Probleme die ein hydrometallurgisches Aufarbeitungskonzept mit sich bringt dargestellt. Anschließend finden sich für jeden der beiden Reststoffe die notwendigen bzw. möglichen Vorbehandlungsschritte, um einen zentralen Recyclingprozesses umzusetzen. Die sich daraus ergebenden Konzepte werden zu einem gemeinsamen Ablaufschema zusammengeführt und sind in Abbildung 3-13 dargestellt.

Zu den hydrometallurgischen Recyclingprozessen ist zusammenfassend festzuhalten, dass deren Anwendung auf metallische und oxidische zinkhaltige Reststoffe mit hoher Reinheit und Konzentration beschränkt ist. Komplexe Reststoffe welche neben den oxidischen auch ferritische und silikatische Zinkphasen sowie niedrige Zinkkonzentration (< 20 Gew.-%) aufweisen, führen bei allen hydrometallurgischen Aufarbeitungsprozessen zu Problemen. Dies macht sich durch ein schlechtes Zinkausbringen in der Laugungsstufe bemerkbar, da nur das metallisch und oxidisch vorliegende Zink in Lösung geht. Durch eine Verschärfung der Laugungsbedingungen ist es zwar möglich die verbleibenden Zinkverbindungen aufzuschließen und das Zink in Lösung zu bringen, die Selektivität der Laugung geht jedoch verloren. Dies führt unweigerlich zum Mitauflösen von beispielsweise Eisen, welches erst durch eine aufwändige Laugenreinigung als umweltschädlicher Fällungsrückstand wieder aus dem Prozess ausgeschleust werden kann.

Im industriellen Maßstab stellt der EZINEX-Prozess das einzige hydrometallurgische Verfahren dar, welches in der Lage ist, Stäube aus der Elektrostahlproduktion aufzuarbeiten ohne einen umweltschädlichen Rückstand zu erzeugen. Im Zuge der reinen hydrometallurgischen Aufarbeitung ist das Wertmetallausbringen jedoch beschränkt, wodurch eine Prozessoptimierung unumgänglich ist, um auch komplexe Reststoffe mit geringen Zinkkonzentrationen zu verarbeiten. Dabei ist der Laugungsstufe ein pyrometallurgischer Anreicherungsschritt vorgeschaltet, welcher durch Reduktion, selektive Verflüchtigung und Oxidation die Zinkphasen zerstört und so eine hochzinkoxidhaltige Staubfraktion als Einsatzmaterial erzeugt. [13; 17; 22]

Derzeit gibt es keinen rein hydrometallurgischen Prozess, weder im Industrie- noch im Pilotmaßstab, der in der Lage ist komplex aufgebaute Reststoffe mit niedrigen Wertmetallkonzentration, wie den hydrometallurgischen Zinkrückstand und den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, durch eine simultane Rückgewinnung von Blei, Zink und Silber ökologisch und ökonomisch aufzuarbeiten.

Daraus resultiert, dass zur Aufarbeitung beider Reststoffe ein pyrometallurgisches Recyclingkonzept, mit einer karbothermischen Reduktion als Kernprozess anzustreben ist. Die dabei rückgewonnenen Wertmetalle müssen aus technischer Sicht in möglichst unterschiedlichen Prozessfraktionen anfallen. Der große Vorteil pyrometallurgischer Prozesse liegt im höheren Materialdurchsatz als auch in der Erzeugung einer stabilen und kompakten Schlacke, welche unter bestimmten Umständen eine Verwendung als Baumaterial findet.

Die Ergebnisse der Charakterisierung zeigen, dass die Konzentrationen der Wertmetalle in beiden Reststoffen niedrig sind und sich somit, wie in Tabelle 3-4 dargestellt, ein geringer Wertinhalte für Zink, Blei und Silber bzw. Gesamtwertinhalt bezogen auf 1 t Reststoff ergibt.

Tabelle 3-4: Wertmetallinhalt der beiden Reststoffe [52; 53]

Reststoff	Zink [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Blei [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Silber [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Summe [€/t <sub>Reststoff</sub> ]
Preise	1.824 x 75 %	1.553 x 95 %	448.232	
hydrometallurgischer Zinkrückstand	101,22	78,22	89,65	269,08
pyrometallurgischer Blei- Zink-Rückstand	110,11	34,83	13,45	158,38

Für den hydrometallurgischen Zinkrückstand zeigt sich, dass der Gesamtwertinhalt des Reststoffs gleichmäßig auf alle drei Wertmetalle verteilt ist. Beim pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand ist die Konzentration an Zink der treibende Faktor. Im Zuge einer Anreicherung der Wertmetalle durch physikalische Trennung wäre es möglich den Wertmetallinhalt noch vor dem Reduktionsschritt zu steigern.

Aus der Charakterisierung des hydrometallurgischen Zinkrückstands geht hervor, dass dieser aus unterschiedlichen Mineralphasen besteht und sich somit für die im nachfolgenden Kapitel enthaltene mineralogische Charakterisierung und in weiterer Folge für Laborversuche zur Wertmetallanreicherung anbietet. Weiters zeigt sich, dass bedingt durch den hohen Schwefelgehalt eine thermische Vorbehandlung zur Abtrennung notwendig ist, um einen Wertmetallverlust im nachfolgenden karbothermischen Reduktionsschritt zu vermeiden.

Die Charakterisierung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands zeigt, dass sich aufgrund der Granulation und der damit verbundenen amorphen Erstarrung der Schlackenschmelze keine mineralogischen Phasen ausbilden konnten und somit nahezu alle Wertmetalle homogen über den Reststoff verteilt sind. Aus diesem Grund entfällt die mineralogische Charakterisierung des Rückstands und auch all jene Anreicherungsverfahren welche auf der Trennung verschiedener Phasen basieren, wie beispielsweise Flotation, Magnetscheidung, Leitfähigkeit, optisches Sortieren, usw. Die REM-Analyse zeigt, dass in manchen Schlackenkörnern kleine wertmetallangereicherte Tröpfchen vorhanden sind. Jedoch ist erst ab einer Bleikonzentration von über 10 Gew.-% die Verteilung der Tröpfchen in der granulierten Schlacke so inhomogen, dass eine Anreicherung durch Dichtentrennung, wie beispielsweise auf einem Setzherd, möglich ist [7]. Aus diesem Grund entfällt für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand eine Anreicherung der Wertmetalle durch physikalische Trennung. Weiters geht aus der Entstehung, sowie aus den bekannten Aufarbeitungsverfahren und der Charakterisierung des Rückstands hervor, dass für die Rückgewinnung von Zink, Blei und Silber keine zusätzliche Vorbehandlung notwendig ist und der Reststoff direkt in den karbothermischen Reduktionsschritt eingesetzt werden kann.

Das in Abbildung 3-13 dargestellte Ablaufschema zeigt die Recyclingkonzepte der beiden Reststoffe, mit der karbothermischen Reduktion, dem sogenannten „Blei-Bad-Recyclingprozess“, als zentraler Schritt.

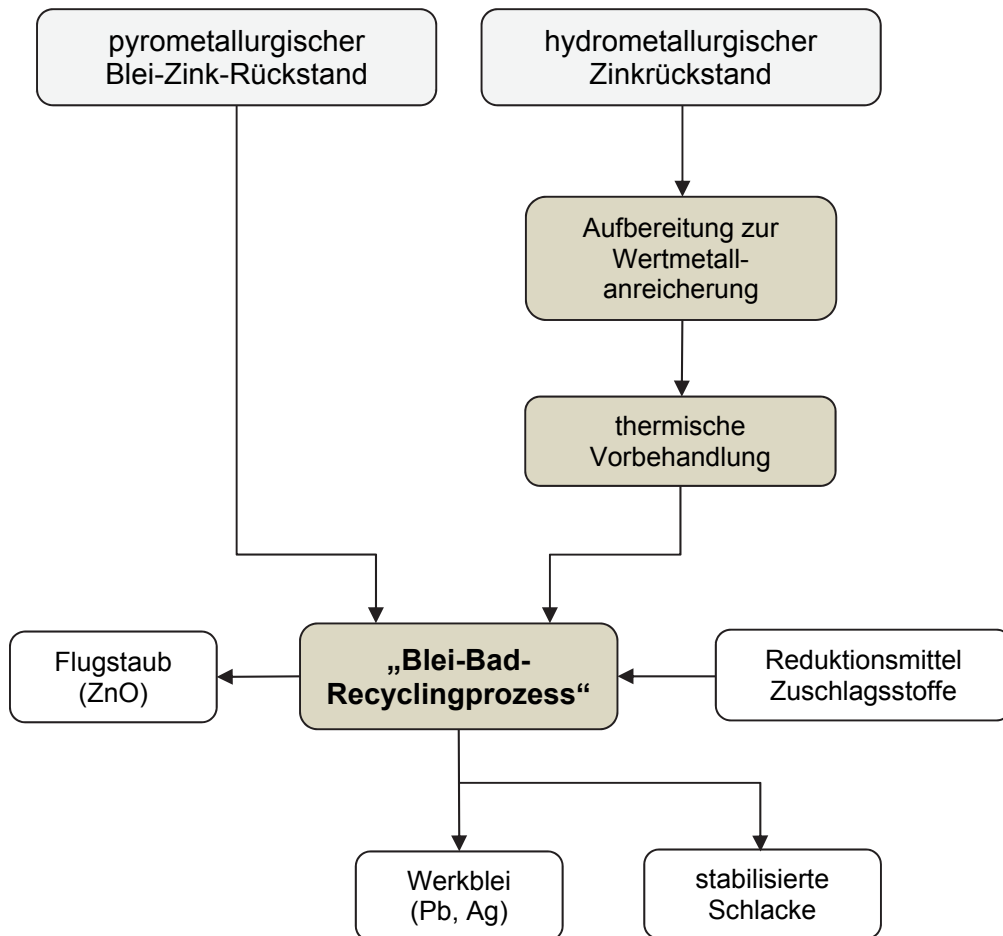


Abbildung 3-13: Ablaufschema zur Aufarbeitung beider Reststoffe im „Blei-Bad-Recyclingprozess“

Der „Blei-Bad-Recyclingprozess“ als auch die verschiedenen Prozessstufen für den hydrometallurgischen Zinkrückstand sind in den nachfolgenden Kapiteln im Detail dargestellt. Vorweggenommen ist zu sagen, dass es sich bei dem „Blei-Bad-Recyclingprozess“ um einen Metallbadprozess handelt, bei welchem Blei als Sammelphase für die Wertkomponenten Silber und Blei dient und als sogenanntes Werkblei aus dem Prozess ausgeschleust wird. Das durch die karbothermische Reduktion gewonnene Zink verflüchtigt bei den vorliegenden Prozesstemperaturen und wird durch eine anschließende Oxidationsreaktion als Zinkoxid über den Flugstaub ausgetragen und im Filterhaus aufgefangen. Der Filterstaub kann als Zwischenprodukt in den Zinkkreislauf eingebracht werden. Die Rückgewinnung von Silber aus dem Werkblei erfolgt im Zuge der Feuerraffination von Blei, wobei die Silberkonzentration auch bei dem Verkauf des Werkbleis monetär vergütet würde.

## **4 Aufbereitung und Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands**

Dieses Kapitel beinhaltet die möglichen bzw. notwendigen Vorbehandlungsschritte für den hydrometallurgischen Zinkrückstand bevor die Rückgewinnung der Wertmetalle durch den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ erfolgen kann.

Den ersten Prozessschritt stellt dabei die mineralogische Aufbereitung zur Anreicherung der Wertmetalle durch selektive Trennung der unterschiedlichen Mineralphasen dar. Als Kriterien werden physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Dichte, Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit, Härte, Farbe oder wie bei der Flotation die Benetzbarkeit herangezogen. Eine fundierte mineralogische Charakterisierung des Einsatzmaterials bildet die Entscheidungsgrundlage für die Auswahl des Trennverfahrens. [54–57]

Die beiden nachfolgenden Unterkapitel beinhalten die mineralogische Charakterisierung sowie eine Recherche zu bereits bestehenden Anreicherungsverfahren und die durchgeführten Anreicherungsversuche mit dem Ziel der selektiven Anreicherung von Blei und Silber. Die Bestimmung der Mineralphasen als auch Teile der Aufbereitungsversuche erfolgten in Zusammenarbeit mit dem Ingenieurbüro Dr. Hans Kolb. Weiters wurden Versuche mit dem Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredelung an der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Das Ziel der Laborversuche war es, ein Wertmetallausbringen  $> 80\%$  bei einer Konzentrationsanreicherung (Anreicherungsfaktor) von  $> 5$  zu erreichen.

Den zweiten notwendigen Prozessschritt bevor die karbothermischen Reduktion der Wertmetalle im „Blei-Bad-Recyclingprozess“ erfolgt, stellt die thermische Vorbehandlung zur Schwefelabtrennung dar. Dieses Unterkapitel beinhaltet die theoretische Betrachtung zur Schwefelabtrennung als auch die praktische Durchführung der Röstung im TBRC und die sich daraus ergebende Massenbilanz.

### **4.1 Mineralogische Charakterisierung des hydrometallurgischen Zinkrückstands**

Die mineralogische Charakterisierung des Reststoffs teilt sich auf die Bestimmung der Korngrößenverteilung und auf die mineralogische Phasenbestimmung auf.

#### **4.1.1 Bestimmung der Kornklassen und des Wertmetallinhalts**

Das in Abbildung 4-1 enthaltene Diagramm zeigt die Siebkurve des Rückstands der hydrometallurgischen Zinkgewinnung. Dabei ist der Siebdurchgang in Gewichtsprozent über



die Korngröße bzw. Maschenweite aufgetragen. Die darüber liegende Tabelle enthält die detaillierte Verteilung über die Kornklassen. Die Klassierung des Korngrößenbereichs > 25 µm erfolgt durch Nasssiebung und die Trennung bei 10 µm durch Fallgeschwindigkeitsklassierung.

Korngröße [µm]	Durchgang [Gew.-%]	Korngröße [µm]	Durchgang [Gew.-%]
< 10	15,9	45-63	92,5
10-25	80,3	63-125	93,2
25-45	92,4	≥ 125	100,0

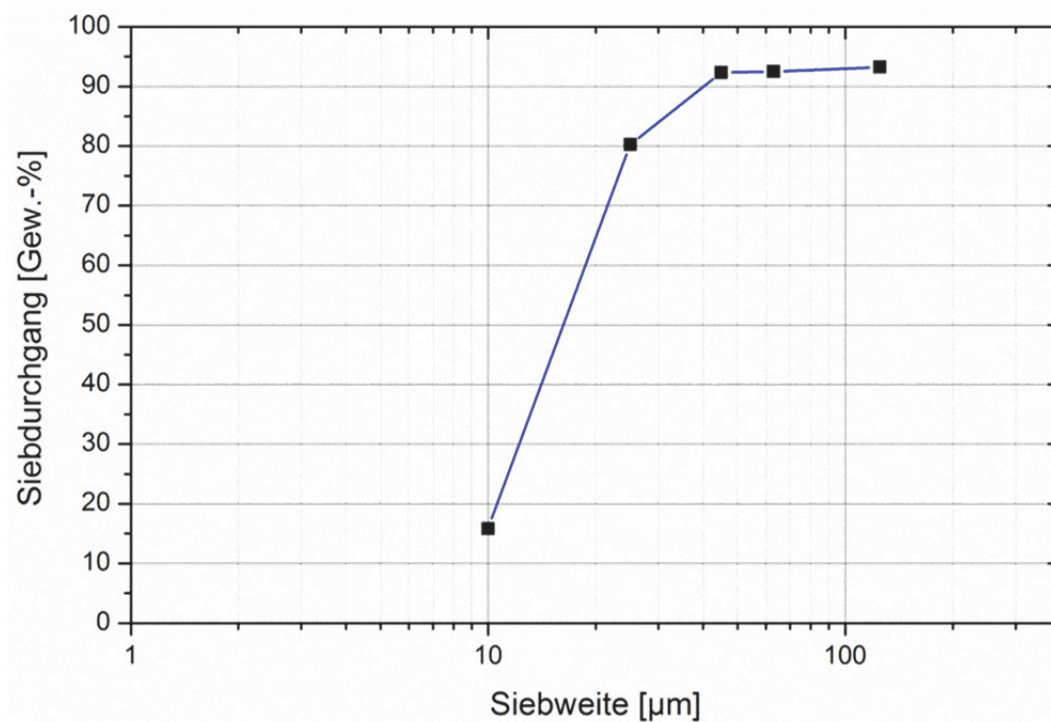


Abbildung 4-1: Siebanalyse des hydrometallurgischen Zinkrückstands [58]

Tabelle 4-1 beinhaltet die Konzentrationen der Wertkomponenten Blei und Silber in den Kornklassen der Nasssiebung sowie die sich aus der Massenbilanz ergebende Verteilung der beiden Komponenten.

Tabelle 4-1: Menge, Konzentration und die sich ergebende Verteilung der Wertkomponenten in den Kornklassen [58]

Korngröße [µm]	Mengen [Gew.-%]	Konzentration		Verteilung	
		Pb [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Pb [%]	Ag [%]
Ausgang	100,0	7,04	0,03	100,0	100,0
< 25	80,3	7,48	0,037	85,3	84,0
25-45	12,1	7,24	0,040	12,4	13,7
45-63	0,1	6,64	0,054	0,1	0,2
63-125	0,8	4,86	0,019	0,5	0,4
≥ 125	6,8	1,73	0,009	1,7	1,7

Die chemische Analyse der Kornfraktion  $\geq 125 \mu\text{m}$  zeigt eine vergleichsweise geringe Konzentration der Wertkomponenten. Gemeinsam mit der Quantität dieser Fraktion ergibt sich ein Wertinhalt für Blei und Silber von 1,7 %. Der größte Wertinhalt für Blei und Silber (über 95 %) ist in der Kornfraktion  $< 45 \mu\text{m}$  enthalten. Bedingt durch die Quantität dieser Kornfraktion mit 92,4 Gew.-%, weisen die Konzentrationen der Wertkomponenten jedoch nur eine sehr geringe Anreicherung verglichen mit dem eingesetzten Reststoff auf.

#### **4.1.2 Mineralogische Phasenbestimmung**

Die Bestimmung der Mineralphasen erfolgt durch Kombination unterschiedlicher Methoden wie beispielsweise der in Kapitel 3.2 dargestellten Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgendiffraktometrie. Als wichtigstes Instrument der mineralogischen Charakterisierung gilt jedoch die lichtmikroskopische Analyse und dabei im Speziellen die Stereomikroskopie [55; 57]. Im Zuge dieser Untersuchung erfolgt die Phasenbestimmung durch das Kombinieren mineralspezifischer Eigenschaften wie Farbe, Form (Kristallstruktur), Dichte und Magnetismus. Bedingt durch die begrenzte Auflösung des Stereomikroskops reicht diese qualitative Bestandsaufnahme nur für die Kornklasse  $> 63 \mu\text{m}$ . Den Korngrößenbereich darunter deckt die REM/EDX-Analyse bzw. die RDA ab.

Die drei in Abbildung 4-2 enthaltenen Aufnahmen mit dem Stereomikroskop zeigen zwei Kristallphasen, welche den Hauptanteil der Kornfraktion  $\geq 125 \mu\text{m}$  ausmachen. Die hellbraune, korallenartige Anhäufung stellt mengenmäßig den größten Anteil dar. Dabei handelt es sich um Jarositkristalle, welche in den unterschiedlichsten Größen und Strukturen in allen Kornklassen des Reststoffs vertreten sind. Daneben sind immer wieder langgestreckte, glasartige Kristalle enthalten, wie in der rechten unteren Vergrößerung von Abbildung 4-2 zu erkennen. Bei diesen monoklin wachsenden Stängelkristallen handelt es sich um Gips, welcher während der Laugung aus dem in der Röstblende enthaltenen Kalk und der Schwefelsäure entsteht.

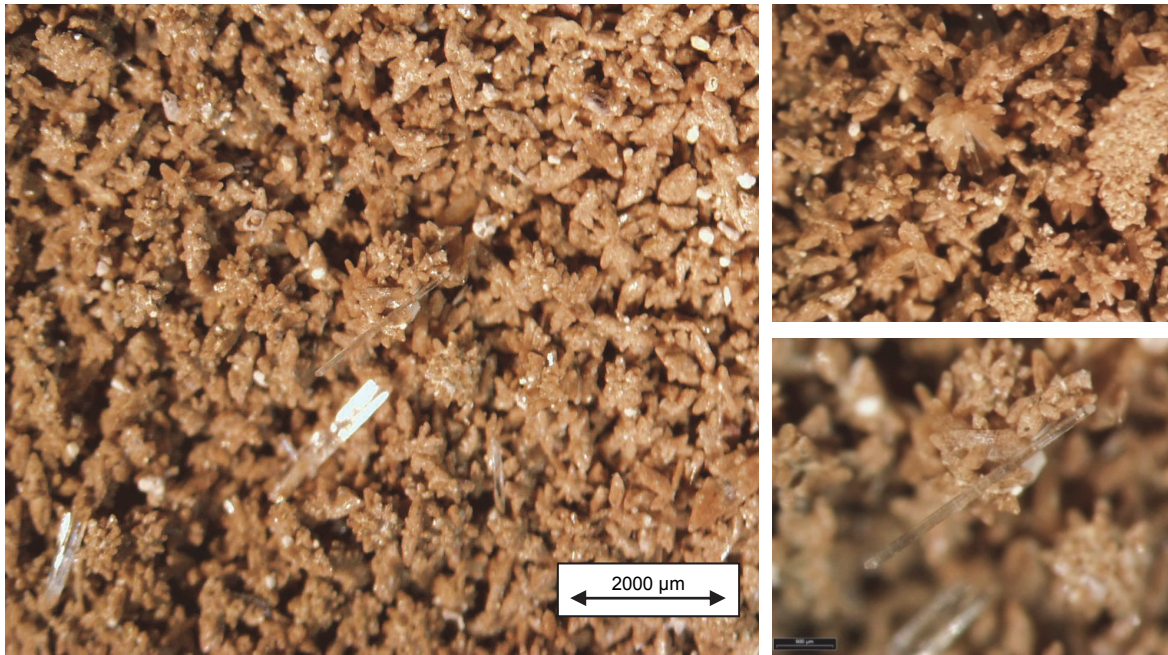


Abbildung 4-2: Auflichtaufnahmen der Kornfraktion  $\geq 125 \mu\text{m}$  mit dem Stereomikroskop [58]

Wie erwähnt, sind auch in der Kornfraktion  $63\text{-}125 \mu\text{m}$  immer wieder Jarositkristalle zu finden. In der linken Aufnahme von Abbildung 4-3 sind diese in blau hervorgehoben. Neben dem Jarosit sind in dieser Kornfraktion weitere Mineralphasen wie die weißen Quarzkristalle oder der in der rechten Aufnahme in grün hervorgehobene Pyrit eindeutig zu identifizieren.

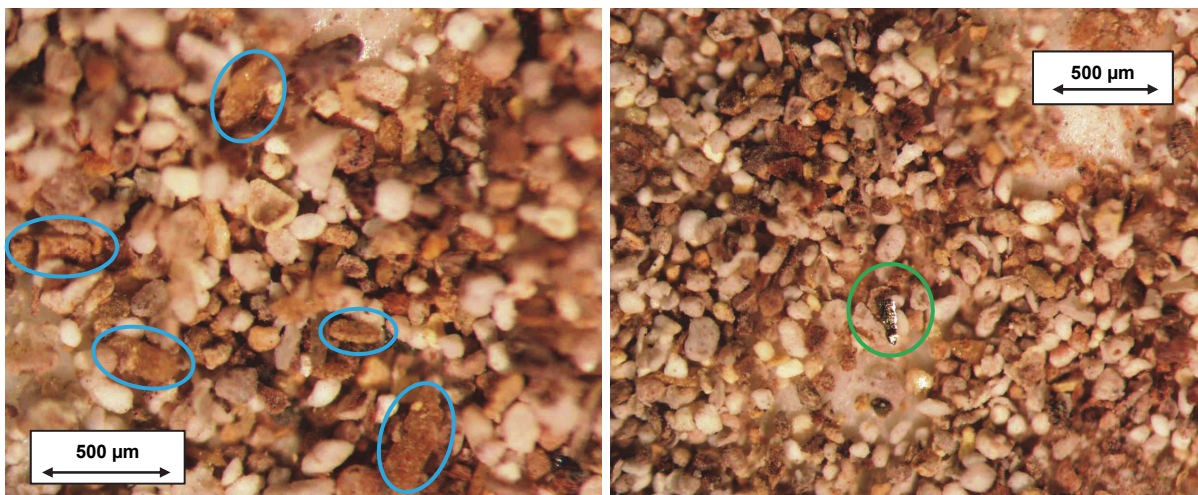


Abbildung 4-3: Rechts: Pyrit-Phase in der Kornfraktion  $63\text{-}125 \mu\text{m}$  [58]

Links: Unvollständig ausgebildeter Jarosit mit Quarz [58]

Neben der Phasenbestimmung durch Farbe und Kristallstruktur erfolgt auch eine Trennung der magnetischen Komponenten. Die Quantität der erfassten magnetischen Phasen in der Kornfraktion  $> 63 \mu\text{m}$  beläuft sich auf 10 Gew.-%. Abbildung 4-4 enthält zwei Aufnahmen der magnetischen Komponenten, wobei die rechte Aufnahme eine Durchlichtaufnahme mit parallel ausgerichteten Kristallen zeigt. Diese Ausrichtung ist induziert durch den Restmagnetismus der zuvor angeregten Körner.

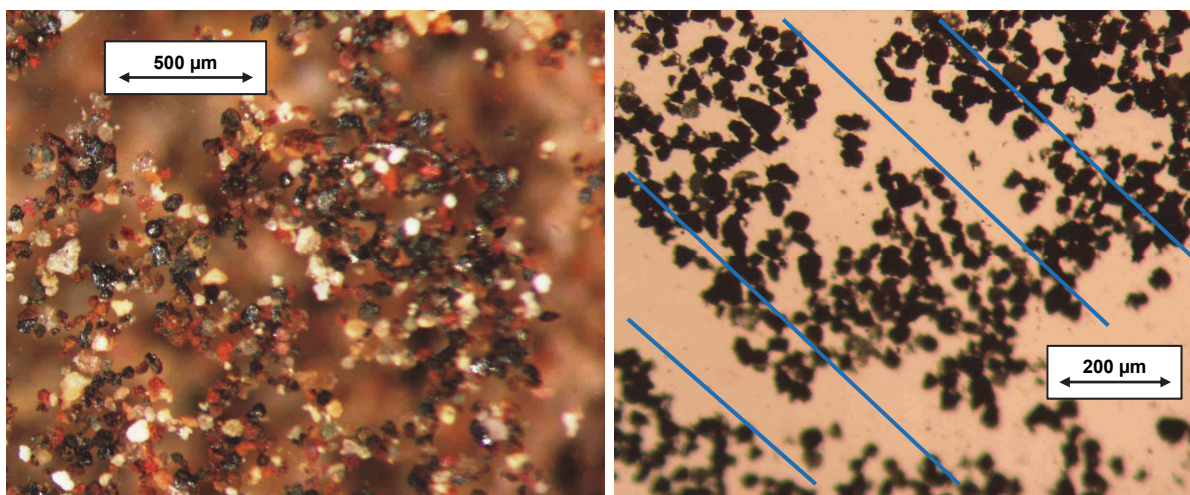


Abbildung 4-4: Rechts: Durchlichtaufnahme der parallel ausgerichteten magnetischen Fraktion [58]  
Links: Auflichtaufnahme der magnetischen Fraktion [58]

Die linke Aufnahme in Abbildung 4-4 zeigt die magnetischen Komponenten des hydrometallurgischen Rückstands im Auflicht des Stereomikroskops. Die mineralogische Untersuchung veranschaulicht, dass es sich bei den magnetischen Phasen um eisenhaltige Mineralien handelt, wie beispielsweise die schwarzen, rund geformten Magnetit-Kristalle ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und die roten Hämatit-Kristalle ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Aus dem Zusammenwirken der mineralogischen Charakterisierungsmethoden ergibt sich die in Tabelle 4-2 dargestellte Liste an identifizierten Mineralphasen.

Tabelle 4-2: Mineralphasen des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Phasen	Phasen	Phasen
$\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$	MgO	PbS
$\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{PbSO}_4$
$\text{K}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$	$\text{SiO}_2$	ZnS
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CuS	$\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{CuSO}_4$	$\text{ZnSO}_4$
$\text{FeS}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ag / $\text{Ag}_2\text{S}$ / AgCl
MnO	S	

Die in der rechten Spalte zuletzt angeführten Silberphasen konnten nicht eindeutig bestimmt werden und entstammen der Literatur [46; 47].

## 4.2 Anreicherung der Wertmetalle durch physikalische Trennung

Aus der mineralogischen Charakterisierung des hydrometallurgischen Zinkrückstands ergibt sich, dass die Flotation mit dem Prinzip der Benetzbarkeit das einzig anwendbare Trennverfahren darstellt. Dies ist einerseits bedingt durch die mineralogische Vielfalt der

Wertkomponenten und andererseits verlieren alle anderen Trennverfahren aufgrund der niedrigen Korngröße des Reststoffs ihre Selektivität [54; 58; 59].

Nachfolgend sind die gängigsten Flotationmethoden zur Anreicherung von Blei und Silber aus Rückständen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung dargestellt. Das Ziel ist es Prozessbedingungen, Abläufe als auch Flotationszusätze zu einem Anreicherungskonzept für die Laborversuche zusammenzufassen.

Abbildung 4-5 zeigt ein typisches Flotationsschema zur Anreicherung von Blei und Silber aus Rückständen der heiß-sauren Laugungsstufe.

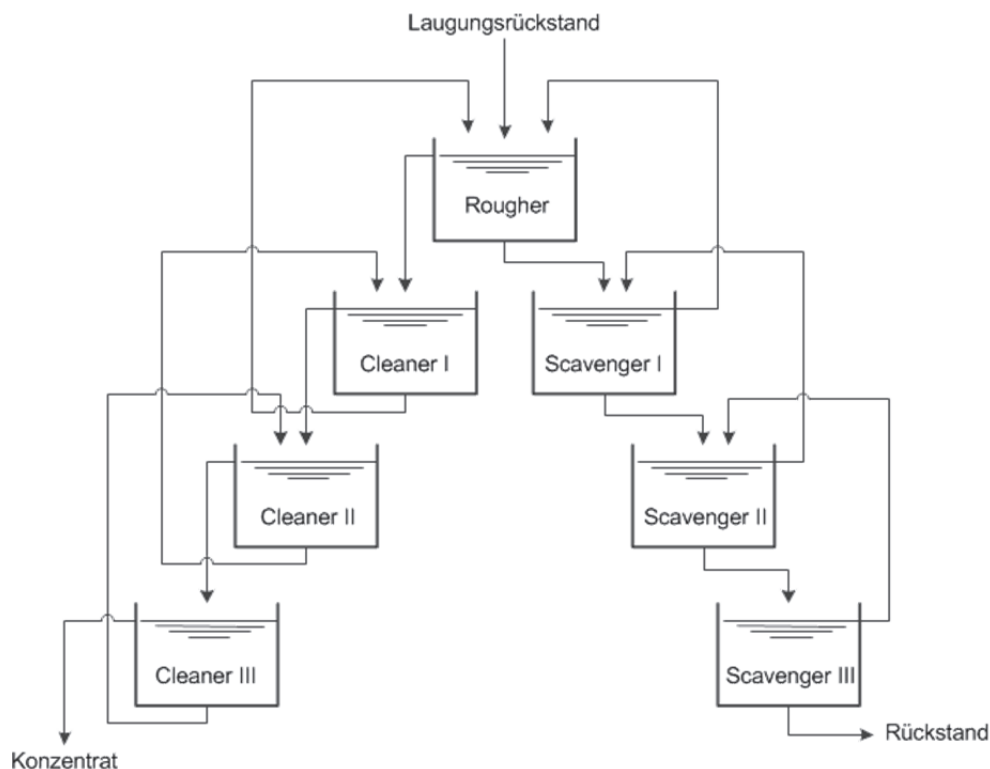


Abbildung 4-5: Typische Flotationsschema zur Wertmetallanreicherung aus Rückständen der heiß-sauren Laugung [47]

Die erste Flotationsstufe „Rougher“ hat die Aufgabe die im Laugungsrückstand enthaltenen Wertmetalle durch Zugabe von Flotationszusätzen, wie Sammler, Drücker, Schäumer oder Konditionierer und durch pH-Wert-Einstellung mit einem hohen Ausbringen in das Schaumprodukt überzuführen. Das Schaumprodukt des „Roughers“ gelangt in die nachfolgenden „Cleanerstufen“, wo durch erneute Zugabe von Flotationschemikalien eine weitere Anreicherung der Wertkomponenten, jedoch bei sinkender Selektivität (bezogen auf die Wertkomponenten), in den Schaumprodukten möglich ist. Durch ständiges Rückführen der nicht flотиerten Rückstände bleibt der Wertmetallverlust in den „Cleanerstufen“ minimal. Bei schlechter Trennung der Wertkomponenten im „Rougher“ geht der erzeugte Flotationsrückstand in die „Scavengerstufen“, um den Wertmetallinhalt im endgültigen Rückstand noch zu verringern. [47; 57]

Mit Hinblick auf das Flotationskonzept stellte eine Waschung des Rückstandes den ersten möglichen Prozessschritt dar. Dabei werden die löslichen Bestandteile abgetrennt, um die Wirkung der Flotationschemikalien nicht zu beeinträchtigen. Anschließend ist aufgrund der vielfältigen Mineralogie der Wertkomponenten ein Sulfidierung (Maskierung) durchzuführen. Gleichung 4-1 und Gleichung 4-2 zeigen die Sulfidierung von Bleisulfat und Silberchlorid mit Natriumsulfat. [60–63]



Nach der Sulfidierung erfolgt die Einstellung des Feststoffgehaltes, welcher zwischen 150 g/l und 400 g/l liegen kann [57; 60; 62–64]. Gleichzeitig findet die Einstellung des pH-Werts statt. Zur Aktivierung der bereits enthaltenen Sulfid-Phasen wie PbS oder Ag<sub>2</sub>S ist es möglich 50-100 g/t Kupfersulfat hinzuzugeben. Der letzte Schritt vor der ersten „Rougherflotation“ ist die Konditionierung durch Sammler und Schäumer für ca. 5 min. Die Aufgabe des Schäumers besteht darin einen stabilen Schaum zu bilden, welcher die hydrophoben Partikel bindet und ohne zu zerfallen aus der Flotationszelle abgezogen werden kann. Die Auswahl bzw. Kombination der passenden Sammler stellt die größte Herausforderung dar. Für die Flotation von Blei und Silber aus hydrometallurgischen Zinkrückständen stellen phosphorbasierende Verbindungen als auch Xanthate, wie beispielsweise Kaliummethylxanthat (KEX) oder Kaliumamylxanthat (KAX), die am weitest verbreitetsten Sammler dar [56; 57]. Die „Rougherflotation“ der Labormaßstabsversuche erfolgte bis entweder kein Schaum mehr entstand, kein Feststoff mehr in den Schaum übergang oder der zeitliche Horizont 5-15 min überschritten war. Im Anschluss daran erfolgte eine erneute Konditionierung durch Sammler und Schäumer bzw. eine Oberflächenaktivierung durch Kupfersulfat, gefolgt von einer weiteren „Rougherflotation“. Diese Abfolge der Konditionierung und Flotation ist so oft zu wiederholen bis sich entweder kein Feststoff mehr im Schaumprodukt ansammelt oder andere Phasen in das Schaumprodukt übergehen (Farbänderung des Schaumprodukts). Anschließend ist die Quantität als auch der Wertmetallinhalt der separat aufgefangenen Schaumprodukte festzustellen.

In Hinblick auf die Silberrückgewinnung ist auf einen in der Literatur erwähnten Zusammenhang zwischen der Silberkonzentration im Einsatzstoff und dem Ausbringen im Schaumprodukt zu verweisen. So ist bei niedrigen Konzentrationen das Ausbringen eingeschränkt bzw. bei einer Silberkonzentration unter 100 ppm keine selektive Anreicherung durch Flotation möglich. [47]

## 4.2.1 Flotationsversuche im Labormaßstab

Im Zuge der Flotationsversuche erfolgte zunächst die Bestimmung der löslichen Bestandteile in Leobner Leitungswasser, welches einen pH-Wert von 7,7 und eine Wasserhärte von 5,8 °dH aufweist. Tabelle 4-3 enthält die Massenbilanz zur Bestimmung der löslichen Bestandteile sowie den Feststoffanteil im Rückstand und eine Langzeit pH-Messung der Lösung, bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 10/1.

Tabelle 4-3: Langzeit pH-Messung und Bestimmung der löslichen Bestandteile

Zeit [h]	Einwaage		Rückstand		Lösung	
	Material [g]	Wasser [g]	Material [g]	Material [%]	pH-Wert [1]	gelöst [%]
68	500,00	5.000,00	420,52	84,10	2,83	15,90

Die chemische Elementanalyse des Waschwassers, dargestellt in Tabelle 4-4, zeigt, dass kein Silber und nur geringe Menge an Blei in Lösung gehen. Anders beim Zink, wo die Konzentration in der Waschlösung 1.750 mg/l beträgt. Aufgerechnet auf den Feststoff entspricht das einem Konzentrationsverlust von 1,75 Gew.-% Zink.

Tabelle 4-4: Chemische Elementanalyse des Waschwassers

Element	Messwert [mg/l]	Methode
Pb	0,74	DIN EN ISO 11885
Zn	1.750	DIN EN ISO 11885
Ag	<0,02	DIN EN ISO 11885
Cu	0,87	DIN EN ISO 11885
Si	7,70	DIN EN ISO 11885

Die starke Absenkung des pH-Werts im Zusammenhang mit der Menge an gelöstem Zink lässt auf anhaftenden Elektrolyten schließen.

Nachfolgend sind die ersten Flotationsversuche angeführt, welche mit der in Abbildung 4-6 dargestellten Laborflotationsmaschine des Herstellers **metso** durchgeführt wurden. Die verwendete Flotationszelle weist ein Fassungsvermögen von 2,5 l auf. Die Luftzufuhr erfolgt durch einen selbstansaugenden Rotor und ist über die Rotordrehzahl als auch über ein Kugelventil gesteuert.

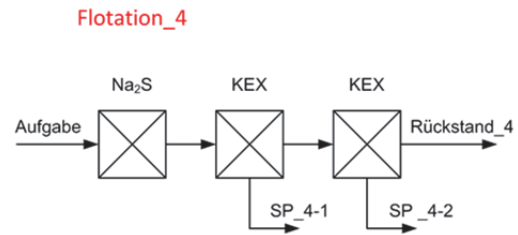


Abbildung 4-6: Flotationsmaschine des Herstellers metso mit 2,5 l Zelle sowie das Ablaufschema des Flotationsversuchs\_4 und ein Schaumprodukt

Die rechte obere Darstellung in Abbildung 4-6 zeigt den schematischen Ablauf des Flotationsversuchs\_4 und darunter angeordnet ist die Fotografie eines Schaumprodukts zu sehen.

Das Ziel dieser ersten Flotationsversuche war zunächst nur das enthaltene Blei in das Schaumprodukt überzuführen, ohne auf das Verhalten von Silber zu achten.

Tabelle 4-5 enthält die Daten zu den vier ausgewerteten Flotationsversuchen, beginnend bei Flotation\_3. Für jeden Flotationsversuch ist die Feststoffkonzentration als auch die Menge der verwendeten Reagenzien zur Konditionierung angeführt. Der Reststoffeinsatz erfolgte ohne Vorbehandlung (Anlieferungszustand), das Material wurde mit Leitungswasser auf 2,5 l (Zellvolumen) dispergiert. Im Zuge dessen stellte sich bei allen vier Versuchen ein pH-Wert in der Dispersion zwischen 2,5 und 2,8 ein. Anschließend erfolgte für alle Versuche die Sulfidierung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  über einen Zeitraum von 10 min. Als Sammler wurde für die Flotationsversuche\_3, 4 und 6, Kaliummethylxanthat (KEX 96 %) und für den Flotationsversuch\_5 Aerofloat 211 (Dithiophosphat) von CYTEC verwendet. Kaliummethylxanthat weist bei diesen Versuchen eine selbstschäumende Wirkung auf, wodurch nur beim Flotationsversuch\_5 die Zugabe von 0,1 l/t Lensex HB7 zur Bildung und Stabilisierung der Schaumprodukte notwendig war. Im Zuge von Flotation\_3 erfolgte die Bildung eines Schaumprodukts (SP\_3-1), wohingegen bei den weiteren Versuchen jeweils zwei Schaumprodukte (SP\_X-1 und SP\_X-2) gebildet wurden.



Tabelle 4-5: Auflistung der Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationszusätze [58]

Feststoff-Konzentration [g/l]	Produkt	Reagenzien	Reagenzien	Produkt	Reagenzien	Reagenzien
			[g/t]			[g/t]
Flotation_3 400 g/l	SP_3-1	Na <sub>2</sub> S	575			
		CuSO <sub>4</sub>	36			
		KEX (96%)	73			
		-	-			
Flotation_4 340 g/l	SP_4-1	Na <sub>2</sub> S	1.192	SP_4-2	Na <sub>2</sub> S	-
		CuSO <sub>4</sub>	-		CuSO <sub>4</sub>	-
		KEX (96%)	189		KEX (96%)	95
		-	-		-	-
Flotation_5 250 g/l	SP_5-1	Na <sub>2</sub> S	1.646	SP_5-2	Na <sub>2</sub> S	823
		CuSO <sub>4</sub>	-		CuSO <sub>4</sub>	214
		Aerofloat 211	225		Aerofloat 211	225
		Lensex [l/t]	0,1		Lensex [l/t]	0,1
Flotation_6 300 g/l	SP_6-1	Na <sub>2</sub> S	1.281	SP_6-2	Na <sub>2</sub> S	641
		CuSO <sub>4</sub>	-		CuSO <sub>4</sub>	167
		KEX (96%)	253		KEX (96%)	102
		-	-		-	-

Tabelle 4-6 enthält die Bleikonzentrationen der Aufgaben, der Schaumprodukte und der Flotationsrückstände zu den Flotationsversuchen\_3 - 6. Weiters ist jeweils die quantitative Verteilung auf die Schaumprodukte und die Rückstände angeführt. Daraus ergibt sich die Pb-Verteilung bzw. das Ausbringen von Blei in den Schaumprodukten und im Rückstand.

Tabelle 4-6: Auswertung der vier Flotationsversuche [58]

	Aufgabe Pb [Gew.-%]	Schaumprodukt_X-1			Schaumprodukt_X-2		
		Masse	Pb-Gehalt	Pb-Verteilung	Masse	Pb-Gehalt	Pb-Verteilung
		[%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[Gew.-%]	[%]
Flotation_3	6,80	7,34	5,60	6,05	-	-	-
Flotation_4	5,48	1,61	1,35	1,35	0,93	5,10	0,86
Flotation_5	5,45	6,52	5,75	5,75	5,48	5,40	5,43
Flotation_6	5,36	1,70	1,01	1,01	3,60	5,40	3,62

	Flotationsrückstand		
	Masse	Pb-Gehalt	Pb-Verteilung
	[%]	[Gew.-%]	[%]
Flotation_3	92,66	6,90	93,95
Flotation_4	97,46	5,50	97,79
Flotation_5	87,99	5,50	88,82
Flotation_6	94,71	5,40	95,37

Die Ergebnisse zeigen, dass es bei allen vier Flotationsversuchen zu keiner Anreicherung von Blei in den Schaumprodukten gekommen ist.

Es stellte sich heraus, dass die Behandlungsdauer der Sulfidierung mit 10 min zu kurz ist, um eine vollständige Maskierung der Wertkomponenten zu erreichen. Angelehnt an die Flotationsversuche von J.K. Rastas und J. O. Leppinen erfolgte eine weitere Serie von zwei Flotationsversuchen mit einer Sulfidierungszeit von 03:00 h in Zusammenarbeit mit dem Institut für Aufbereitung und Veredelung an der Montanuniversität Leoben [60; 62]. Zusätzlich zur verlängerten Behandlungsdauer mit Na<sub>2</sub>S kommt es bei dieser Versuchsserie zu einer vorangehenden Neutralisierung des Laugungsrückstands mit Wasser. Weiters erfolgt beim ersten Flotationsversuch eine Abtrennung der Kornfraktion < 10 µm durch Fallgeschwindigkeitsklassierung (Entschlammung). Als Sammler wird für beide Versuche Kaliumamylxanthat (KAX) und als Schäumer Methylisobutylcarbinol (MIBC) verwendet. Die Versuchsdaten zum ersten Flotationsversuch mit dem entschlammten Material sind in Tabelle 4-7 enthalten.

Tabelle 4-7: Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationschemikalien sowie pH-Wert  
Messung für den Flotationsversuch J\_7 [65]

Produkt	Reagenzien	Reagenzien [g/t]	pH-Wert	Produkt	Reagenzien	Reagenzien [g/t]	pH-Wert
SPJ_7-1	Na <sub>2</sub> S	401	7,2	SPJ_7-2	Na <sub>2</sub> S	-	7,3
	KAX	55			KAX	-	
	MIBC	204			MIBC	-	
SPJ_7-3	Na <sub>2</sub> S	-	7,4	SPJ_7-4	Na <sub>2</sub> S	334	7,4
	KAX	55			KAX	55	
	MIBC	-			MIBC	-	

In der nachfolgenden Tabelle 4-8 ist die quantitative Verteilung des eingesetzten Reststoffs auf die verschiedenen Flotationsprodukte sowie die zugehörigen chemischen Elementanalysen mit den resultierenden Elementverteilungen dargestellt.

Tabelle 4-8: Ergebnisse des Flotationsversuchs J\_7 mit Entschlammung [65]

Produkt	Masse [%]	Gehalt [Gew.-%]				Verteilung [%]			
		Pb	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>	Pb	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>
Aufgabe analysiert		10,30	0,05	7,70	16,10				
Dispergiert / gelöst	4,97	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Entschlammung	11,78	0,04	0,00	0,03	0,20	0,04	0,00	0,03	0,14
Flotation/SPJ_7-1	4,55	8,50	0,71	9,30	13,20	3,27	54,04	4,15	3,68
Flotation/SPJ_7-2	1,85	13,90	0,17	13,10	22,60	2,17	5,25	2,37	2,55
Flotation/SPJ_7-3	3,88	14,90	0,06	13,80	24,00	4,89	3,89	5,25	5,69
Flotation/SPJ_7-4	1,29	15,10	0,04	13,50	25,30	1,65	0,87	1,71	2,00
Flotation/Rückstand	71,69	14,50	0,03	12,30	19,60	87,96	35,96	86,47	85,94
Summe	100,00	11,92	0,06	10,31	16,49	100,00	100,00	100,00	100,00

Es zeigt sich, dass die Abtrennung der Kornfraktion  $< 10 \mu\text{m}$  (Entschlammung) zu keinem nennenswerten Wertmetallverlust führt. Mit Fokus auf das Bleiausbringen ist wiederum keine Anreicherung in den Schaumprodukten festzustellen. Anders beim Silberausbringen, wobei alle vier Schaumprodukte eine Gesamtrückgewinnungsrate von 64,05 % aufweisen. Dabei erreicht das erste Schaumprodukt J\_7-1 einen Anreicherungsfaktor von 14,2. Im Mittel liegt die Silberanreicherung in den Schaumprodukten bei 6,6. Die erste Flotation weist noch ein selektives Verhalten hinsichtlich der Störelemente Eisen und Siliziumoxid auf, das bereits nachfolgende Schaumprodukt nicht mehr.

Tabelle 4-9 enthält die Versuchsdaten zum zweiten Flotationsversuch ohne vorangehende Abtrennung der Kornfraktion  $< 10 \mu\text{m}$ .

Tabelle 4-9: Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationszusätze sowie pH-Wert Messung für den Flotationsversuch J\_8 [65]

Produkt	Reagenzien	Reagenzien [g/t]	pH-Wert	Produkt	Reagenzien	Reagenzien [g/t]	pH-Wert
SPJ_8-1	Na <sub>2</sub> S	338	6,6	SPJ_8-2	Na <sub>2</sub> S	-	6,7
	KAX	166			KAX	-	
	MIBC	193			MIBC	-	
SPJ_8-3	Na <sub>2</sub> S	106	7,2				
	KAX	166					
	MIBC	-					

Tabelle 4-10 enthält die Ergebnisse des Flotationsversuchs J\_8.

Tabelle 4-10: Ergebnisse des Flotationsversuchs J\_8 ohne Entschlammung [65]

Produkt	Masse [%]	Gehalt [Gew.-%]				Verteilung [%]			
		Pb	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>	Pb	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>
Aufgabe analysiert		10,30	0,05	7,70	16,10				
Dispergiert / gelöst	5,12	0,03	0,00	0,02	0,68	0,01	0,00	0,01	0,15
Flotation/SPJ_8-1	6,34	9,43	0,55	9,50	10,40	4,56	42,68	5,97	2,83
Flotation/SPJ_8-2	12,79	15,5	0,07	12,50	27,30	15,12	10,96	15,85	14,96
Flotation/SPJ_8-3	11,18	13,90	0,05	11,00	25,10	11,86	6,84	12,20	12,03
Flotation/Rückstand	64,57	13,90	0,05	10,30	25,30	68,46	39,52	65,96	70,03
Summe	100,00	13,11	0,08	10,08	23,33	100,00	100,00	100,00	100,00

Das Bleiausbringen in den Schaumprodukten von Flotation\_8 zeigt auf den ersten Blick ein gesteigertes Ausbringen, jedoch sinkt proportional dazu die Selektivität auf die Störelemente Eisen und Siliziumoxid, wodurch im Endeffekt keine selektive Anreicherung von Blei gegeben ist. Auch die Silberanreicherung nimmt aufgrund der verringerten Selektivität auf einen Anreicherungsfaktor von 11,0 im ersten Schaumprodukt J\_8-1 ab im Mittel erfolgt nur eine 1,7-fach Anreicherung.

## 4.2.2 Schlussfolgerung zu den Flotationsversuchen

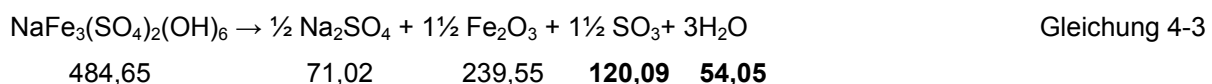
Das Ziel der Bleianreicherung durch selektive Flotation der zuvor sulfidierten Bleiphasen konnte mit den durchgeführten Laborversuchen nicht erreicht werden. Es zeigt sich, dass Blei als auch die Gangartbestandteile mit annähernd dem selben Verhältnis wie im Reststoff in die Schaumprodukte übergehen. Mit Fokus auf das Silberausbringen und dessen Anreicherung zeigen die Resultate der Flotationsversuche\_7 & 8 ein durchaus akzeptables Ergebnis und auch Potential zur Optimierung. Weiters ist festzustellen, dass eine vorangehende Abtrennung der Kornfraktion < 10 µm eine verbesserte Selektivität mit sich bringt. Für das weitere Vorgehen resultiert, dass kein an Wertmetallen angereichertes Material verarbeitet wird, sondern der getrocknete hydrometallurgische Zinkrückstand das Einsatzgut für die nachfolgende Vorbehandlung zur Schwefelabtrennung darstellt.

## 4.3 Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Die Aufgabe des Vorbehandlungsschritts ist es den hydrometallurgischen Zinkrückstand für die nachfolgende Reduktion im „Blei-Bad-Recyclingprozess“ vorzubereiten. Dabei ist der im Reststoff enthaltene Schwefel so gut wie möglich abzutrennen, um einerseits eine karbothermische Reduktion der Wertmetalle zu ermöglichen und andererseits den Verlust der Wertmetalle durch die Bildung einer Steinphase zu verhindern. Neben der Bildung eines Steins ergeben sich auch flüchtige Sulfid-Phasen wie Bleisulfid, welche die Qualität des zinkoxidhaltigen Filterstaubs herabsetzen. Der Schwefelgehalt des hydrometallurgischen Rückstands ist auf anhaftende Schwefelsäure, elementarem Schwefel aus der Direktlaugung sowie Sulfat-Schwefel aus dem Jarosit zurückzuführen. Das in der Metallurgie übliche Verfahren zum Schwefelabtrennen ist das oxidierende Rösten. Nachfolgend sind praktische als auch thermodynamische Betrachtungen zum Zerfall des Rückstands aus der hydrometallurgischen Zinkproduktion angeführt. Das Hauptaugenmerk gilt dabei dem Jarositzerfall, da dieser den Großteil des gebundenen Schwefels enthält.

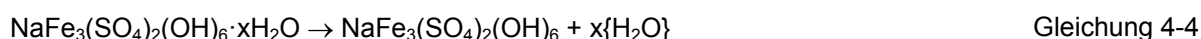
### 4.3.1 Praktische und thermodynamische Betrachtung zum Rösten von Jarosit

Gleichung 4-3 zeigt die Zerfallsreaktion von Natrium-Jarosit mit steigender Temperatur. Unter der Gleichung sind die Molmassen der einzelnen Komponenten angeführt.



Aus dem stöchiometrischen Jarosit entweichen im Zuge der thermischen Zersetzung die fettgedruckten gasförmigen Komponenten. Bezogen auf 1 Mol Jarosit sind das 174,14 g oder 35,93 Gew.-%. Die Abspaltung des Kristallwassers, der OH-Gruppe und des Sulfat-Schwefels erfolgen für alle Arten von Jarosit in drei markanten Schritten, welche einzeln in Gleichung 4-4 bis Gleichung 4-6 angeführt sind. Die erste Stufe des Zerfalls bei 230 °C stellt die endotherme Abspaltung des Kristallwassers, wie in Gleichung 4-4 angeführt, dar. Anschließend kommt es zum Zerfall der OH-Gruppe bei 420 °C, wobei wie in Gleichung 4-5 festgestellt, 3 Mol Wasserdampf entweichen und 1 Mol Hämatit entsteht. Der letzte charakteristische Masseverlust findet in einem Temperaturbereich zwischen 600 °C und 800 °C durch den endothermen Zerfall der Sulfat-Gruppe (Gleichung 4-6) statt. [66; 67]

### 1. Stufe (230 °C) Abspaltung des Kristallwassers



### 2. Stufe (420 °C) Abspaltung der OH-Gruppe



### 3. Stufe (600 bis 800 °C) Abspaltung der Sulfat-Gruppe



In der nachfolgenden Abbildung 4-7 ist die Thermogravimetrische- und Differenzthermoanalyse des getrockneten hydrometallurgischen Zinkrückstands dargestellt. Der grüne Kurvenverlauf zeigt den Masseverlust und der blaue Kurvenverlauf die Differenzthermoanalyse über die Zeit in Abhängigkeit der Temperatur.

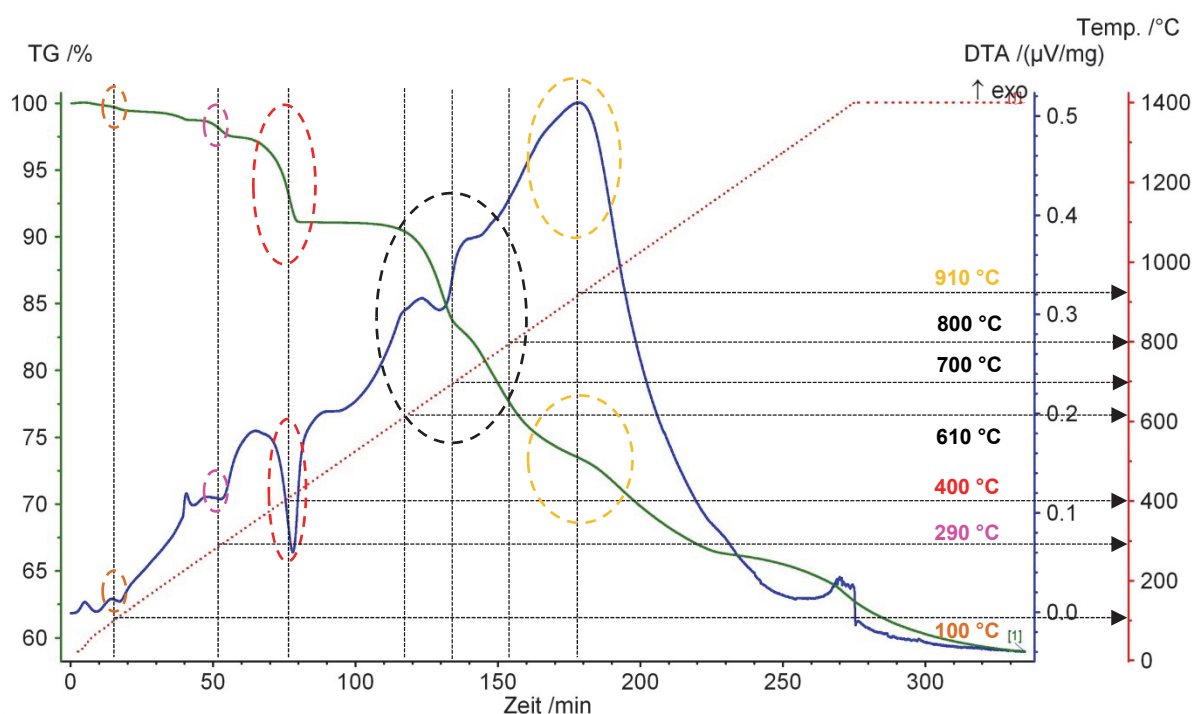


Abbildung 4-7: TG- und DT-Analyse unter Luft für den hydrometallurgischen Zinkrückstand

Nachfolgend sind die in Abbildung 4-7 markierten Masseverluste mit den Wärmetönungen bei den zugehörigen Temperaturen beschrieben.

100 °C: **Endotherme** Reaktion bedingt durch die Abtrennung der noch enthaltenen Feuchtigkeit.

290 °C: **Endothermer** Masseverlust von 1,3 Gew.-%. Abtrennung des Hydratwassers vom Gips.

400 °C: Stark **endotherme** Reaktion mit einem Masseverlust von 6,4 Gew.-%. Abspaltung der OH-Gruppe vom Jarosit.

610 °C, 700 °C und 800 °C: Drei Stufen der **endothermen** Sulfat-Abspaltung vom Jarosit, mit einem Gewichtsverlust von 14,8 Gew.-%.

910 °C: **Exotherme** Reaktion, bei welcher die Massenabnahme 9,6 Gew.-% beträgt.

In Summe beträgt der Gewichtsverlust über 40 Gew.-%, wobei es oberhalb von 1300 °C zum Abdampfen von 10 Gew.-% kommt. Der Hauptgrund dafür ist das Abtrennen der flüchtigen Verbindungen wie Bleioxid aufgrund des bereits hohen Dampfdrucks. Der Bereich zwischen 900 °C und 1200 °C stellt den möglichen Temperaturbereich für die Röstung dar.

Abbildung 4-8 zeigt den thermodynamischen Zerfall von Natrium-Jarosit in Abhängigkeit der Temperatur.

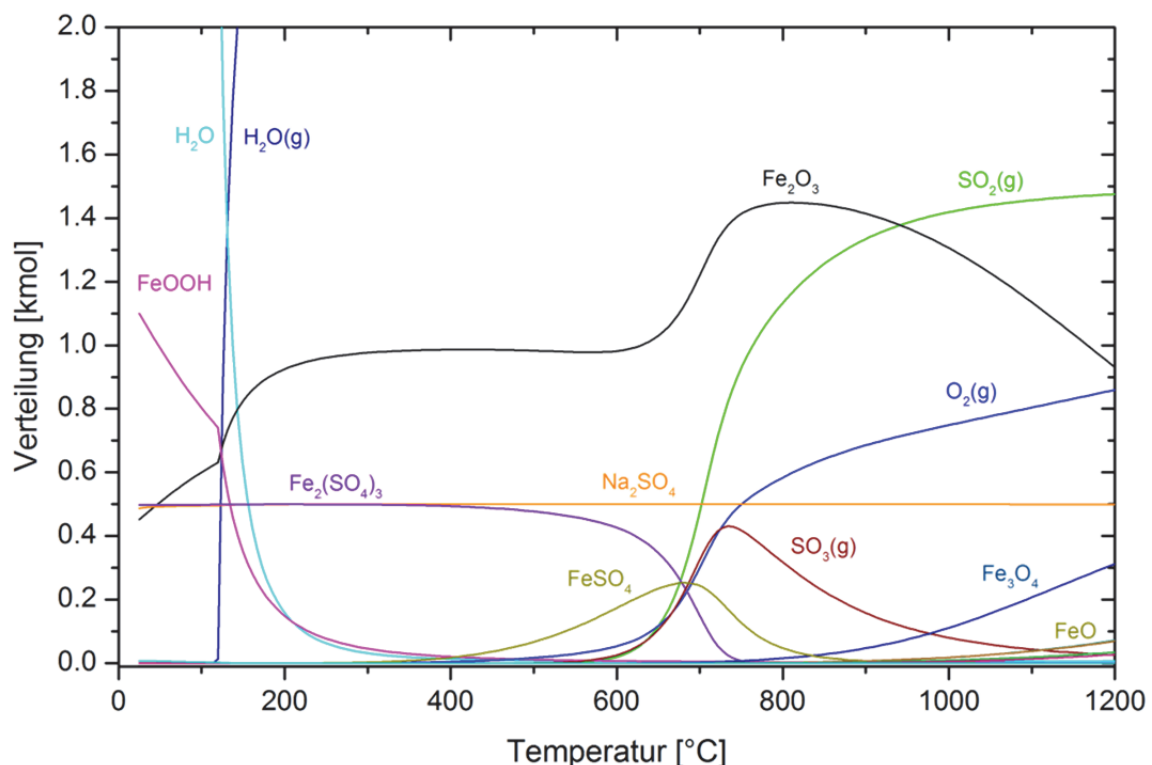


Abbildung 4-8: Phasengleichgewicht von Na-Jarosit in Abhängigkeit der Temperatur

Auch in der Gleichgewichtsdarstellung startet die Abspaltung von {SO<sub>2</sub>} und {SO<sub>3</sub>} erst bei 600 °C. Der vollständige Zerfall der Eisensulfat-Phasen unter der Bildung von Hämatit ist bei

einer Temperatur von 800 °C festzustellen. Weiters kommt es unter neutralen als auch oxidierenden Bedingungen zu keinem Zerfall von Natriumsulfat.

Im Zuge der Röstung soll die größtmögliche Menge an Schwefel abgetrennt sowie die enthaltenen Wertkomponenten in Oxide umgewandelt werden. Aus diesem Grund eignet sich für die Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands eine thermische Behandlung unter oxidierenden Bedingungen bei 900 °C. Die Einschränkung der Rösttemperatur nach oben ist zum einen bedingt durch die Verflüchtigung der Bleiphasen, zum anderen führt eine zu hohe Prozesstemperatur zum partiellen Aufschmelzen, wodurch das Material zusammensintert und es zu einer unvollständigen Röstung kommt.

### **4.3.2 Praktische Durchführung der Röstung im Technikumsmaßstab**

Die thermische Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands erfolgt im Top Blown Rotary Converter, aufgrund der aggregatsspezifischen Vorzüge, wie flexible Atmosphäreneinstellung und kontinuierliche Durchmischung der Charge, wodurch es zu einer raschen und gleichmäßig ablaufenden Röstung kommt.

Die thermische Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands erfolgt in zwei Versuchskampagnen, wobei im Zuge der ersten 70,04 kg und in der zweiten 99,37 kg an getrocknetem Reststoff verarbeitet werden. Da der Ablauf beider Versuchskampagnen identisch ist, bezieht sich die nachfolgende Versuchsbeschreibung sowie die Auswertung der Ergebnisse auf die erste Kampagne. Die erzielten Ergebnisse der zweiten Kampagne sind im Anhang in Tabelle 13-1 zusammengefasst.

Zum Versuchsablauf ist festzuhalten, dass die aggregatsspezifischen Einstellungen wie Rotationsgeschwindigkeit und Atmosphäre über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten wurden. Für eine gute Durchmischung des Einsatzmaterials ergibt sich eine Rotationsgeschwindigkeit des Konverters von 3 U/min. Zur Einstellung einer oxidierenden Atmosphäre im Reaktorraum erfolgte eine überstöchiometrische Verbrennung durch den Methan-Sauerstoff-Brenner bei einer Verbrennungsluftzahl ( $\lambda$ ) von 1,2. Der Fortschritt der Röstreaktion wird über die  $\{SO_2\}$ -Konzentration im Abgas bestimmt und somit die Prozessdauer festgelegt. Das in Abbildung 4-9 dargestellte Diagramm enthält die Konzentrationsverläufe von  $\{O_2\}$ ,  $\{CO\}$ ,  $\{CO_2\}$ ,  $\{CH_4\}$  und  $\{SO_2\}$  im Abgasstrom des TBRC über die Versuchszeit. Mit dem Start der Messung bei 00:00 [hh:mm] erfolgte das Chargieren des getrockneten hydrometallurgischen Zinkrückstands in den auf 900 °C vorgeheizten TBRC. Nach 5 min ist der Beginn der  $\{SO_2\}$ -Abspaltung zu erkennen. Die Prozesstemperatur ist nach 10 min erreicht und es erfolgte bis zu einer Versuchszeit von 25 min eine starke  $\{SO_2\}$ -Entwicklung. Nach 25 min ist ein konstantes Abfallen der  $\{SO_2\}$ -Konzentration im Röstgas festzustellen. Nach 55 min liegt der  $\{SO_2\}$ -Gehalt im Abgas unter 1 vol.-% und nach

weiteren 5 min Laufzeit endet die Behandlungszeit und das Entleeren des gerösteten Materials aus dem TBRC wurde eingeleitet.

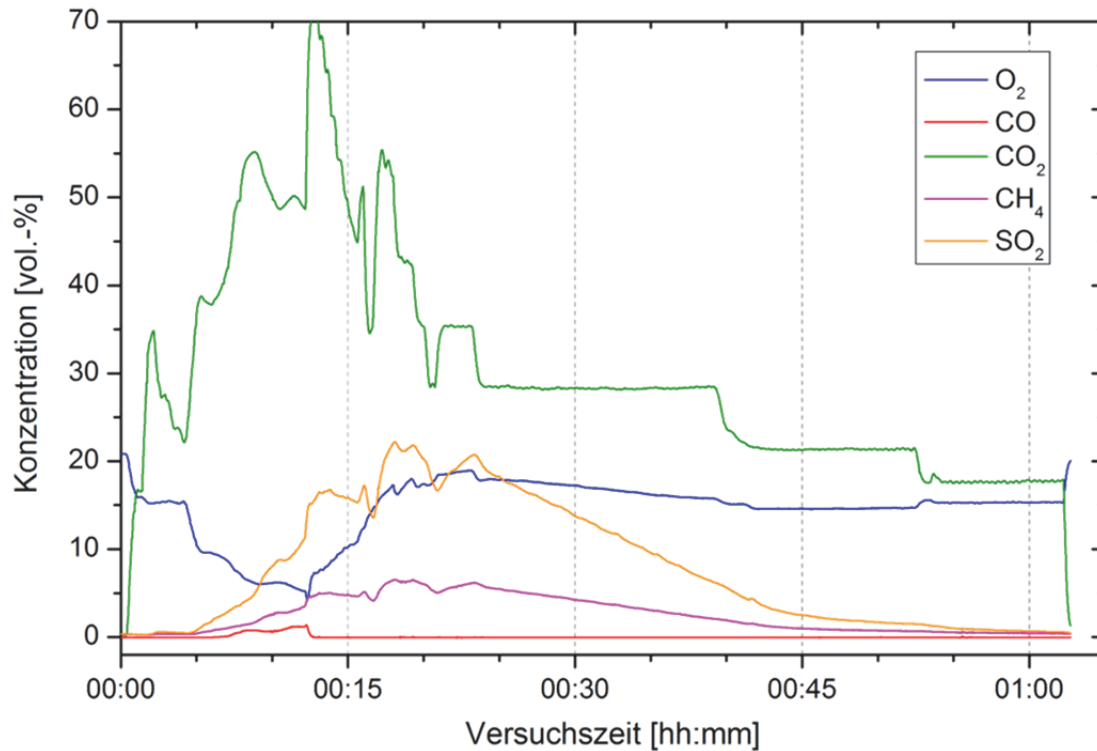


Abbildung 4-9: Abgaskonzentration beim Rösten des hydrometallurgischen Zinkrückstands im TBRC

Abbildung 4-10 zeigt das Entleeren des gerösteten Zinkrückstands.



Abbildung 4-10: Entleeren des TBRC nach der Röstung

Um den Fortschritt der thermischen Vorbehandlung zu verifizieren, erfolgte alle 15 min die Entnahme einer Probe, welche hinsichtlich Schwefel- Blei- und Zinkgehalt analysiert wurde.



Die in Abbildung 4-11 angeführte Fotoserie zeigt den Röstfortschritt anhand der Farbverläufe des zunächst gelben Einsatzmaterials über hellrot bis hin zu dunkelrot.

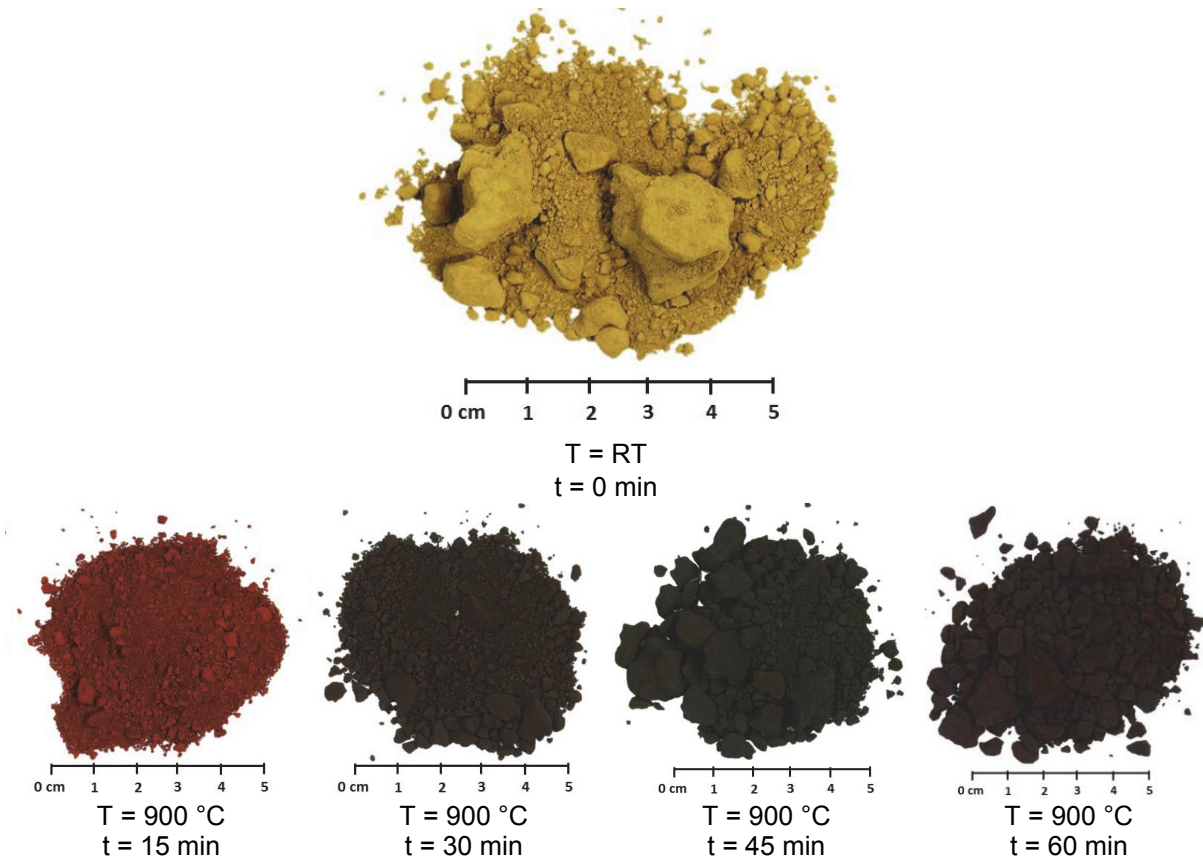


Abbildung 4-11: Farbverlauf des Zinkrückstands in Abhängigkeit der Behandlungszeit bei 900 °C

Die in Abbildung 4-12 enthaltenen Diagramme zeigen die Konzentrationsverläufe der Wertkomponenten Blei und Zink sowie von Schwefel über die Versuchszeit.

Mit Fokus auf den Verlauf der Schwefelkonzentration im Feststoff, ist festzuhalten, dass im Bereich zwischen 15 min und 30 min die Abtrennung am größten ist. In diesem Bereich erreicht die  $\{SO_2\}$ -Konzentration im Abgas ihr Maximum.

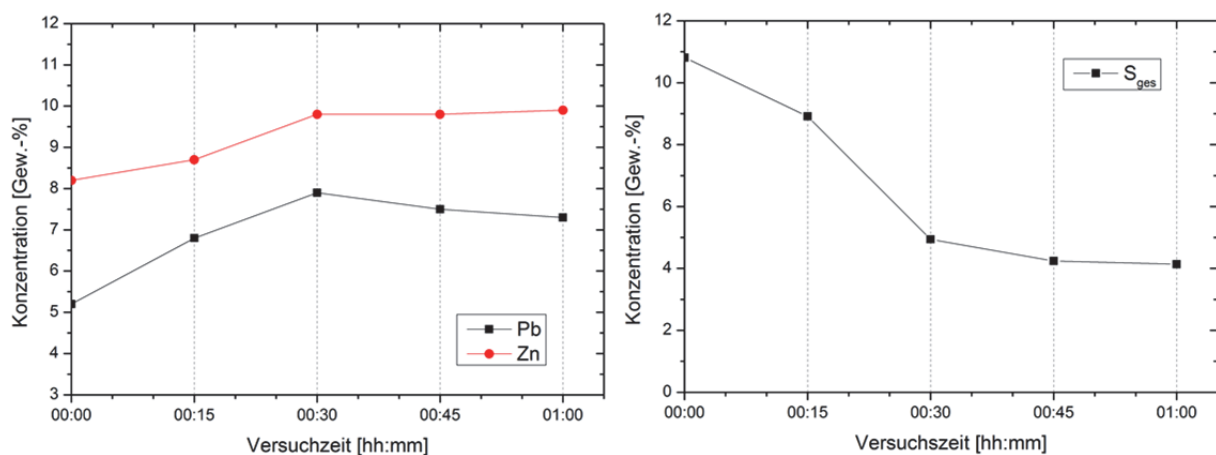


Abbildung 4-12: Rechts: Verlauf der Gesamtschwefelkonzentration über die Versuchszeit

Links: Verlauf der Zink- und Bleikonzentration über die Versuchszeit

Ab einer Versuchszeit von 45 min nimmt die Schwefelabtrennung sehr stark ab, wobei die Restschwefelkonzentration nach 60 min immer noch 4,10 Gew.-% beträgt. Dieser ist als Sulfat-Schwefel mit 12,40 Gew.-% an Natrium, Kalzium, Kalium und zu einem geringen Teil an Eisen gebunden. Die im linken Diagramm dargestellten Konzentrationsverläufe für Blei und Zink zeigen jeweils eine Anreicherung bedingt durch die Abtrennung der flüchtigen Bestandteile. Mit Fokus auf die Massenbilanz kommt es im Zuge der Röstung zu einer Verflüchtigung von 33,71 Gew.-%, wodurch eine theoretische Anreicherung der Komponenten um das 1,51-fache möglich ist. In der nachfolgende Tabelle 4-11 ist die Elementanalyse des gerösteten Zinkrückstands dargestellt.

Tabelle 4-11: Chemische Elementanalyse des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands

Element	Messwert [Gew.-%]	Methode	Element	Messwert [Gew.-%]	Methode
Pb	7,30	DIN EN ISO 11885	Fe	25,00	DIN EN ISO 11885
Zn	9,90	DIN EN ISO 11885	SO <sub>4</sub>	12,40	AM_NL.17.05 (S01)
Ag	0,025	DIN EN ISO 11885	Sulfid	<0,50	Als Differenz
SiO <sub>2</sub>	11,20	DIN EN ISO 11885			

### 4.3.3 Massenbilanz zur Röstung des hydrometallurgischen Zinkrückstands im TBRC

Die nachfolgende Tabelle 4-12 enthält die Massenbilanz und das daraus resultierende Ausbringen der ersten Röstkampagne mit dem getrockneten Zinkrückstand. Die Massenbilanz der zweiten Versuchskampagne ist in Tabelle 13-1 im Anhang enthalten.

Tabelle 4-12: Massenbilanz mit dem Ausbringen zur thermischen Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Element	Rückstand getrocknet		Rückstand geröstet		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Ausbringen [Gew.-%]
Massen		70.042,0		46.431,0	66,29
Ag	0,020	14,0	0,025	11,6	82,86
Zn	7,40	5.183,1	9,90	4.596,7	88,69
Pb	5,30	3.712,2	7,30	3.389,5	91,31
SiO <sub>2</sub>	7,70	5.393,2	11,20	5.200,3	96,42
Fe	20,81	14.575,7	25,00	11.607,8	79,64
SO <sub>4</sub>	12,90	9.035,4	12,40	5.757,4	63,72
Sulfid	6,50	4.552,7	0,00	0,0	0,00

In der nachfolgenden Abbildung 4-13 ist die in Tabelle 4-12 enthaltenen Massenbilanz durch ein Sankey-Diagramm dargestellt. Darin wird verdeutlicht, dass sich die abgetrennte Fraktion in flüchtige und staubförmige Bestandteile aufteilt. Die Staubmenge setzt sich aus flüchtigen

und kondensierten Verbindungen sowie feinen Partikeln („carry-over“), welche aufgrund der Turbulenz und der Gasströmung aus dem Reaktorraum ausgetragen werden, zusammen.

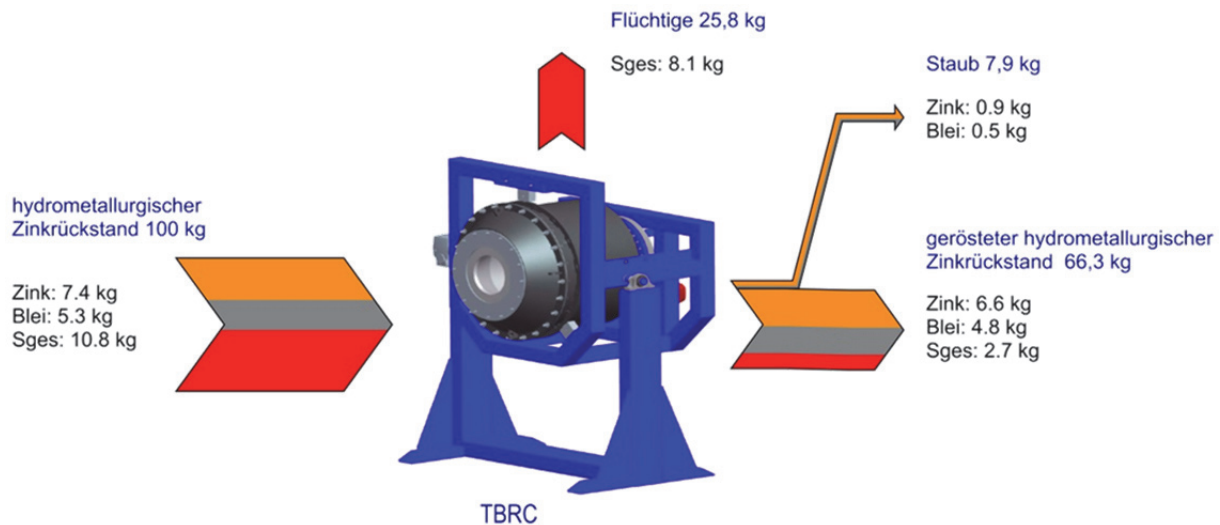


Abbildung 4-13: Sankey-Diagramm zur thermischen Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Beispielsweise ist die „carry-over“ von Eisen mit 20,36 % auf die geringe Partikelgröße des Eisenfällungsrückstands zurückzuführen. Die Abtrennung von 8,69 % Blei und 11,31 % Zink ist neben der prozessbedingten Verstaubung auch durch die Gegenwart flüchtiger Verbindungen wie  $PbS$ ,  $PbCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnS$  bzw. durch Bildung flüchtiger Bestandteile wie Zn beeinflusst. Dasselbe Verhalten ist auch bei der Abtrennung von Silber mit 17,14 Gew.-% festzustellen, wobei Silberchlorid die einzige im Reststoff vorhandene flüchtige Silberverbindung darstellt [46; 47].

#### 4.3.4 Diskussion der Ergebnisse zur Röstung des hydrometallurgischen Zinkrückstandes im TBRC

Die Ergebnisse zur thermischen Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands zeigen, dass 74,61 % des eingebrachten Gesamtschwefels abgetrennt werden. Der dabei im Röstgut verbleibende Schwefel liegt in diversen Sulfat-Verbindungen vor, welche unter den vorliegenden Prozessbedingungen stabil sind. Die Schwefeldioxidkonzentration im Abgas liegt im Durchschnitt über die gesamte Versuchszeit bei 7,86 vol.-% und maximal bei 22,19 vol.-%. Daraus resultiert, dass im Zuge einer industriellen Umsetzung eine Kontaktanlage zur Schwefelsäureproduktion mit zu berücksichtigen ist.

Weiters erfolgt durch das Rösten im TBRC ein partieller Austrag der Wertmetalle Blei, Zink und Silber in der Staubfraktion. Dieser Wertmetallverlust ist im beschränkten Maß bei industriellen Anlagen durch Staubrückführung zu kompensieren.

## 5 Der „Blei-Bad-Recyclingprozess“

Der „Blei-Bad-Recyclingprozess“ ist der pyrometallurgische Reduktionsschritt, durch welchen die simultane Rückgewinnung von Blei, Zink und Silber aus den beiden Reststoffen erfolgt. Wie aus der Namensgebung hervorgeht, handelt es sich um einen Metallbadprozess, wobei vorgelegtes Blei als Sammelmetall für die im Reststoff enthaltenen Wertkomponenten dient. In diesem Abschnitt sind zunächst die Vorzüge von Blei gegenüber anderen Sammelmetallen angeführt. Anschließend ist der Ablauf des „Blei-Bad-Recyclingprozesses“ allgemein dargestellt. Die weiteren Unterkapitel beschreiben die optimale Einstellung der Prozessparameter wie Temperatur und Reduktionsmittelbedarf für den karbothermischen Reduktionsschritt beider Reststoffe. Dies erfolgt zunächst auf theoretische Weise durch Gleichgewichtsbetrachtungen als auch ternäre Phasendiagramme. Basierend darauf wird eine Validierung dieser Ergebnisse durch Versuche im Labormaßstab in Hinblick auf die Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Phasengleichgewichte sind mit dem Programm HSC Chemistry 6.1 berechnet. Die weiteren enthaltenen ternären Phasendiagramme sind mit dem von Thermfact C.R.C.T und GTT Technologies entwickelten Thermodynamikprogramm FactSage 6.4 (Datenbanken: FactPS und FToxid) berechnet. Eine der auffälligsten Eigenschaften von Blei gegenüber den anderen Massenmetallen ist die hohe Dichte bzw. die hohe Dichtedifferenz zur Schlacke. Bei einer Dispersion aus Schlacke und Blei erfolgt daher ein Absetzen der Bleipartikel, was zu einer scharfen Trennung der beiden Phasen führt. Ein weiterer bedeutender Aspekt ist die gute Löslichkeit der rückzugewinnenden Wertmetalle und die Unlöslichkeit für Eisen. Damit unterscheidet sich Blei von anderen Massenmetallen mit guten Sammeleigenschaften wie beispielsweise Kupfer oder Zinn. Somit kommt es im Zuge der unerwünschten Eisenreduktionen zum Aufschwimmen des Eisens auf dem Bleibad und in weiterer Folge zu einer metallothermischen Oxidation durch die in der Schlacke enthaltenen Metalloxide. Geht das Eisen wie bei Kupfer in Lösung, wäre die metallothermische Oxidation nicht mehr möglich, da es zu einer stark erniedrigten Eisenaktivität kommen würde. Eine zusätzlich positive Eigenschaft ist der niedrige Schmelzpunkt und die damit verbundene sehr niedrige Viskosität von Blei bei den angestrebten Prozesstemperaturen. Dies ermöglicht eine gute Trennung von Blei und Schlacke auch bei ansteigender Schlackenviskosität. Ein negativer Effekt der mit der Verwendung von Blei einhergeht, ist das Abdampfen. In der nachfolgend Abbildung 5-1 sind die Dampfdruckkurven von Bleioxid, Bleisulfid und elementarem Blei sowie Zink dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass unter der Bezeichnung PbO die Verflüchtigung der Bleioxide wie PbO, PbO<sub>2</sub> und PbO·PbO<sub>2</sub> zusammengefasst sind.

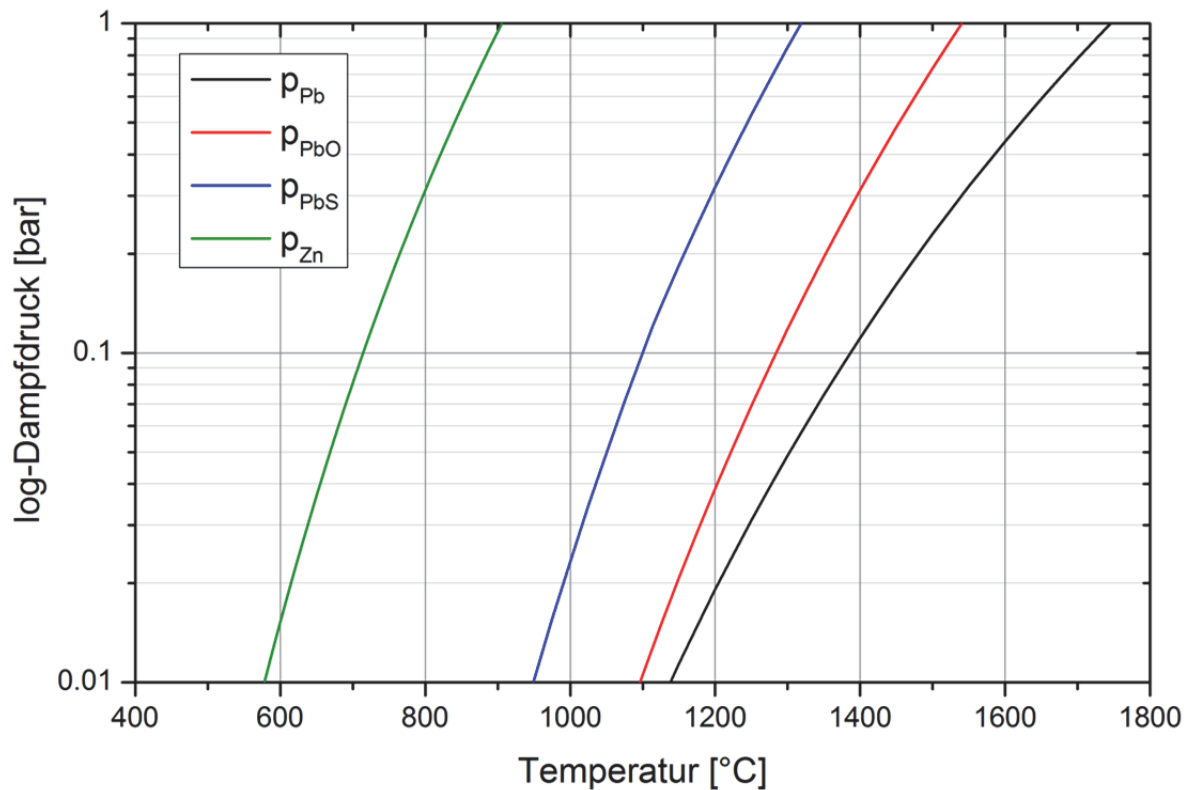


Abbildung 5-1: Dampfdruckkurven der wichtigsten Bleiverbindungen und von Zink

Die Dampfdruckkurven zeigen, dass es im geplanten Temperaturbereich (1000-1200 °C) einerseits zur selektiven Verflüchtigung von reduziertem Zink kommt und andererseits der Dampfdruck von metallischem Blei niedrig ist, sodass dieses flüssig bleibt. Die dazwischenliegenden Dampfdruckkurven für Bleioxid und Bleisulfid zeigen hingegen ein größeres Potential abzdampfen, wodurch deren Anwesenheit oder Entstehung für den Aufarbeitungsprozess unerwünscht und zu vermeiden ist.

## 5.1 Prozessablauf des Reduktionsschritts

Der anschließend beschriebene Prozessablauf liefert einen allgemeinen Überblick und ist für alle Entwicklungsstufen des Recyclingprozesses gültig. Die Details, welche sich bedingt durch die Variation der verarbeiteten Reststoffe, aber auch im Zuge der Reaktorevaluierung und des Upscalings ergeben, sind gesondert in den jeweiligen Kapiteln angeführt.

Abbildung 5-2 zeigen von links nach rechts den Prozessfortschritt mit den ablaufenden Reaktionen.

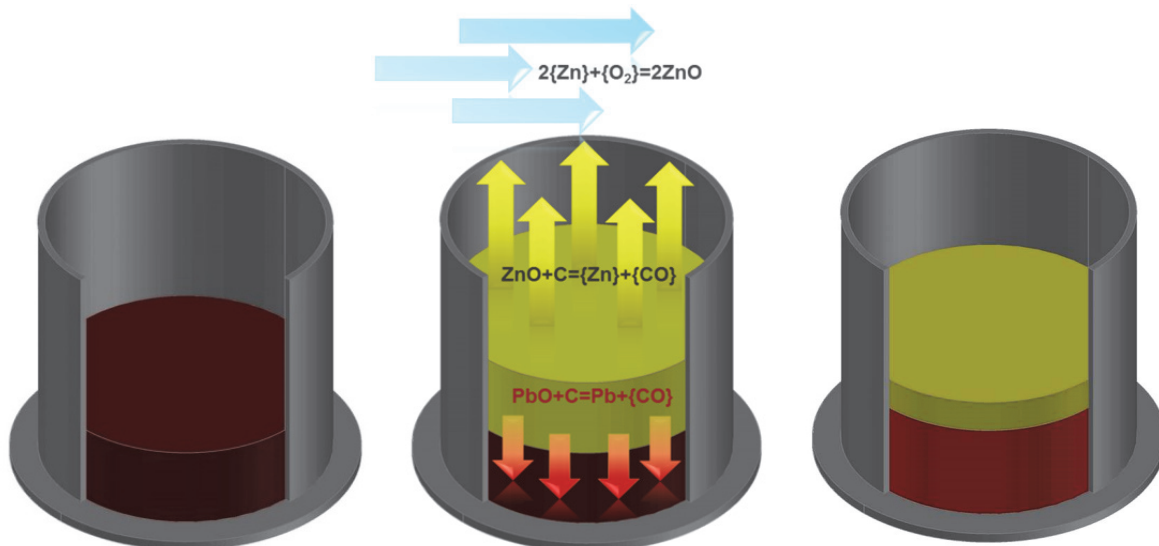


Abbildung 5-2: Ablauf des „Blei-Bad-Recyclingprozess“

Im ersten Prozessschritt erfolgt das Chargieren und Schmelzen sowie das weitere Aufheizen von Blei. Beim Erreichen der Prozesstemperatur, welche oberhalb des Schmelzpunkts des eingesetzten Reststoffs liegt, findet die Aufgabe der Reststoffmischung statt. Die Mischung setzt sich zusammen aus „vorbehandeltem“ Reststoff, Schlackenbildnern und Reduktionsmittel. Petrolkoks, welcher ein Nebenprodukt der Erdölraffination ist, stellt das hauptsächlich verwendete Reduktionsmittel dar. Die nachfolgende Tabelle 5-1 enthält die Elementanalyse des eingesetzten Petrolkoks.

Tabelle 5-1: Kurz- und Elementanalyse des verwendeten Petrolkoks

Kurzanalyse	Prüfnorm	roh [Gew.-%]	wasserfrei [Gew.-%]	wasseraschefrei [Gew.-%]
Wasser	DIN 51718	5,55		
Asche	DIN 51719	0,34	0,36	
C fix	DIN 51720	83,71	88,63	88,95
Flüchtige Bestandteile	DIN 51720	10,40	11,01	11,05

Elementanalyse	Prüfnorm	roh [Gew.-%]	wasserfrei [Gew.-%]	wasseraschefrei [Gew.-%]
Kohlenstoff	ÖNORM G 1072	82,43	87,27	87,59
Wasserstoff	ÖNORM G 1072	2,64	2,79	2,80
Stickstoff	ÖNORM G 1073	1,54	1,63	1,64
Gesamtschwefel	DIN 51724	4,928	5,218	5,237

Basierend auf dieser Analyse ergibt sich für den Petrolkoks ein aktiver Reduktionsmittelgehalt von 83,71 Gew.-%. Der Bedarf ist zumeist bestimmt über die Konzentration der zu reduzierenden Elemente, wodurch sich die eingesetzte Menge an Reduktionsmittel aus dem Reduktionsmittelbedarf, einem Stöchiometriefaktor und dem aktiven Reduktionsmittelgehalt zusammensetzt.

Im zweiten Prozessschritt findet nach der Aufgabe der Reststoffmischung und dem Aufschmelzen die simultane Rückgewinnung der Wertmetalle Blei, Zink und Silber in unterschiedlichen Fraktionen statt. Die Rückgewinnung von Zink erfolgt durch Reduktion, selektive Verflüchtigung und anschließender Oxidation zu Zinkoxid, wie im mittleren Bild von Abbildung 5-2 dargestellt. Das mit dem Abgasstrom aus dem Reaktor ausgetragene Zinkoxid wird im Filterhaus aufgefangen und stellt ein verkaufsfähiges Zwischenprodukt dar. Die reduzierten Wertmetalle Silber und Blei lösen sich im Bleibad und bilden das Werkblei. Dieses ist entweder als Zwischenprodukt an eine Bleihütte zu verkaufen oder im Zuge der pyrometallurgischen Raffination auf die enthaltenen Wertmetalle aufzuarbeiten. Als Rückstand verbleibt eine dichte, verglaste Schlacke.

## 5.2 Gleichgewichtsbetrachtungen des Reduktionsschritts

Die in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellten thermodynamischen Berechnungen der Mehrphasensysteme erfolgen durch Minimierung der Freien-Gibbs-Energie des Gesamtsystems. Eine Besonderheit dieser Berechnungen ist, dass alle Schlackenkomponenten, wie beispielsweise  $(\text{CaO})$ ,  $(\text{SiO}_2)$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , aber auch  $(\text{PbO})$  und  $(\text{ZnO})$ , mit einem in Klammer stehenden (l) für liquid versehen sind. Basierend auf diesem Zusatz erfolgt die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung mit den thermodynamischen Daten ( $c_p$ -Werten) der flüssigen Phasen und Komponenten, wodurch ein homogen schmelzender Reststoff simuliert wird. Ohne diesen Zusatz geht das Programm von den Reinkomponenten und deren Schmelzpunkten aus, womit die Bildung von Schlackenphasen wie beispielsweise  $(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$  erst bei viel höheren Temperaturen stattfindet. Diese Auslegung hat jedoch zur Folge, dass eine realistische Abbildung des Reduktionsprozesses erst ab dem Erreichen des Reststoffschmelzpunkts erfolgt.

### 5.2.1 Gleichgewichtsbetrachtungen zum gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands

Im ersten Schritt der Prozesssimulation erfolgt die Berechnung der Phasenzusammensetzung unter reduzierenden Bedingungen in Abhängigkeit der Temperatur. Die Ausgangsphasenzusammensetzung des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands ist in Tabelle 5-2 dargestellt. Der Reduktionsmittelbedarf errechnet sich unter der Annahme der vollständigen Reduktion von Zinkoxid und Bleioxid, multipliziert mit einem stöchiometrischen Faktor von zwei. Daraus ergibt sich die in Tabelle 5-2 angeführte Kohlenstoffmenge von 4,73 Gew.-%.

Tabelle 5-2: Phasenzusammensetzung des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands für die Gleichgewichtsberechnung des Reduktionsschritts

Phase	Messwert [Gew.-%]	Phase	Messwert [Gew.-%]	Phase	Messwert [Gew.-%]
PbO	7,86	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,37	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,01
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	36,50	FeSO <sub>4</sub>	4,17	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,59
Ag	0,03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	MgO	0,91
SiO <sub>2</sub>	11,20	CaSO <sub>4</sub>	7,69	C	4,73

Abbildung 5-3 zeigt die errechnete Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur. Um die Darstellung so übersichtlich wie möglich zu gestalten sind Phasen wie {SO<sub>2</sub>}, {SO<sub>3</sub>}, aber auch (MnO) und (MgO) nicht enthalten, da deren Entstehung entweder eindeutig ersichtlich ist, wie beispielsweise durch den Zerfall der Sulfat-Phasen oder ein inertes Verhalten vorliegt.

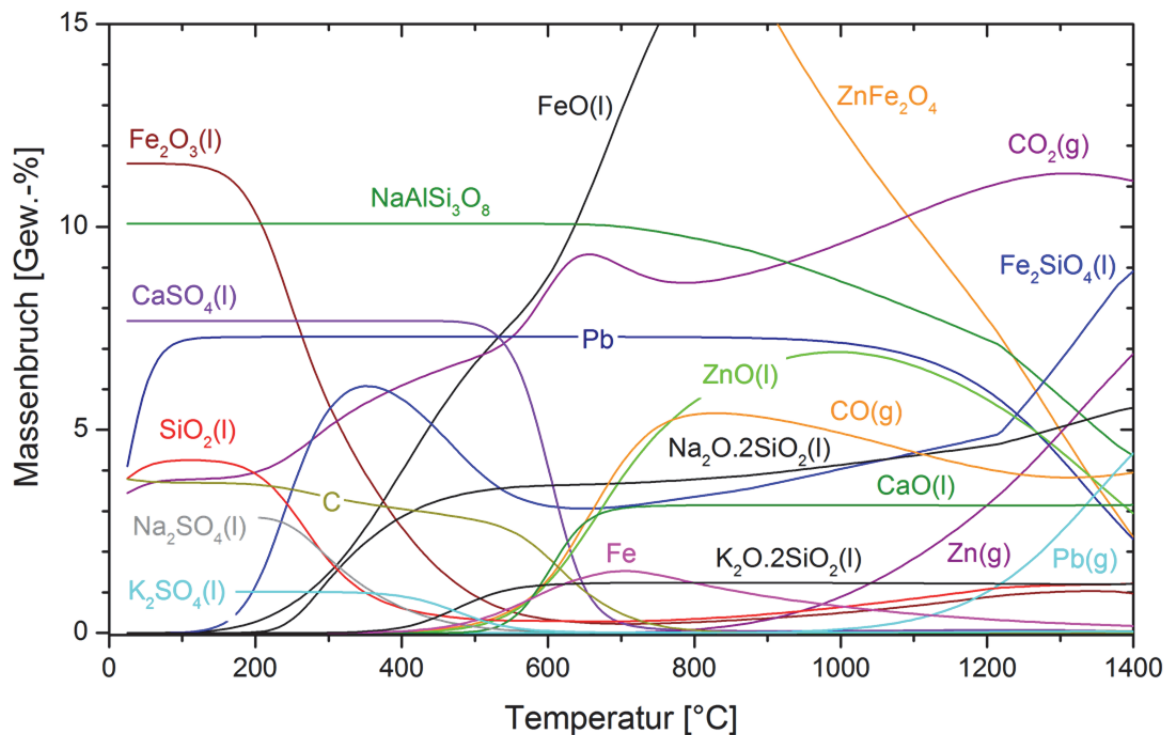


Abbildung 5-3: Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Temperatur für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Ein wichtiger Punkt für die Reduktion und in weiterer Folge für das Wertmetallausbringen ist der in Abbildung 5-3 ersichtliche Zerfall der Sulfat-Phasen. Deren vollständige Zersetzung ist unter den oxidierenden Bedingungen des Vorbehandlungsschritts nicht möglich. Erst eine karbothermisch unterstützte Reaktion bewirkt die Abspaltung dieser. Die nachfolgenden Gleichung 5-1 und Gleichung 5-2 zeigen jeweils die Freie-Reaktionsenthalpie am Beispiel des Gipszerfalls bei 1000 °C mit und ohne Kohlenstoffzugabe. [68; 69]





Daraus ergibt sich, dass die Abspaltung des Sulfat-Schwefels einen zusätzlichen Einfluss auf den Reduktionsmittelbedarf hat. Ein weiterer wichtiger Aspekt der zum Zerfall von Natrium- und Kalium-Sulfat beiträgt ist das Abbinden der entstehenden Alkalioxide als Natrium- und Kalium-Silikat in der Prozessschlacke.

Mit Fokus auf die Reduktion der Wertkomponenten Blei und Zink zeigt die Gleichgewichtsbetrachtung, unter der Prämisse eines schmelzflüssigen Reststoffs, dass die Bleirückgewinnung aufgrund der hohen Stabilität von Blei viel unproblematischer ist als jene von Zink. Für Zink ist in der Phasenzusammensetzung in Tabelle 5-2 der ungünstigste Fall angenommen, bei dem das gesamte Zinkoxid mit Eisenoxid als Zinkferrit abgebunden ist. Abbildung 5-3 zeigt bei einer Temperatur von 500 °C den beginnenden Zerfall des Zinkferrits. Ab einer Temperatur knapp unter 800 °C startet die karbothermische Reduktion von Zinkoxid und das Verdampfen des reduzierten Zinks. Neben der Zinkverflüchtigung zeigt die Gleichgewichtsbetrachtung den Beginn der Bleiverflüchtigung ab einer Temperatur von 1000 °C.

Die Selektivität der Zinkreduktion ist am stärksten durch die Reduktion von Eisenoxid zu metallischem Eisen beeinflusst. Das Phasendiagramm weist bei einer Temperatur von 700 °C ein Maximum der Eisenreduktion auf. Mit ansteigender Temperatur sinkt die Stabilität des Eisens und die Reduktion von Zinkoxid wird begünstigt (Richardson-Ellingham-Diagramm).

Basierend auf dem Ergebnis der Phasengleichgewichtsbetrachtung in Abhängigkeit der Temperatur ist in der nachfolgenden Abbildung 5-4 das thermodynamische Phasengleichgewicht in Abhängigkeit der Kohlenstoffzugabe bei einer konstant gewählten Prozesstemperatur von 1200 °C dargestellt. Die Reduktion von Zinkoxid zeigt, dass erst nach einer Zugabe von 3,9 kg Kohlenstoff auf 100 kg Reststoff, wenn die enthaltenen Sulfat-Phasen vollständig zerfallen sind, die Stabilitätskurve von Zinkoxid zu fallen beginnt und somit die selektive Verflüchtigung von Zink ansteigt. Neben dem karbothermischen Zerfall der Sulfat-Phasen stellt die Reduktion des dreiwertigen zum zweiwertigen Eisen eine weitere Verbrauchsquelle des Reduktionsmittels dar. Das reduzierte zweiwertige Eisen reagiert in weiterer Folge mit Siliziumoxid zu Fayalit und schränkt somit die Reduktion zu metallischem Eisen ein.

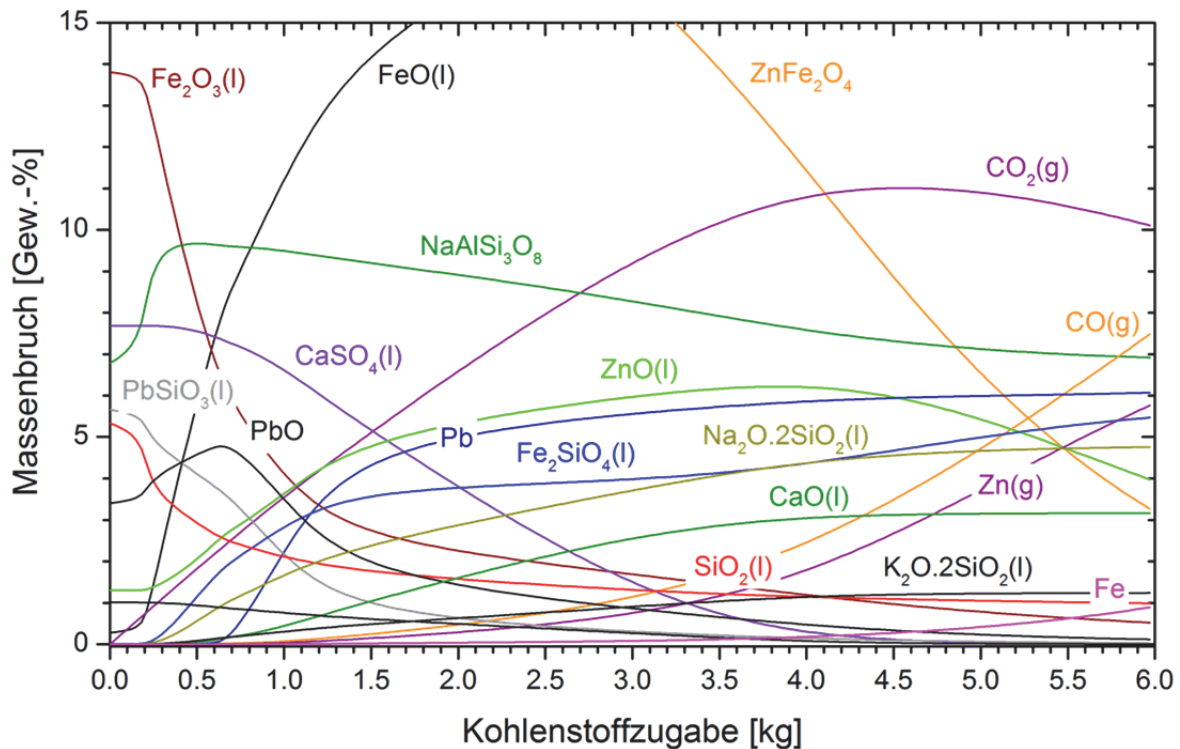


Abbildung 5-4: Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Kohlenstoffzugabe bei konstanten 1200 °C für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Neben der Bildung des Eisensilikats ist in Abbildung 5-4 die Entstehung der Natrium- und Kalium-Silikate, als auch der Zerfall des anfänglich theoretisch gebildeten Bleisilikats dargestellt. Der Zerfall des Bleisilikats bzw. das nicht Entstehen dieser Phase ist Grundvoraussetzung, um das Blei „vollständig“ aus dem Reststoff zu gewinnen.

## 5.2.2 Gleichgewichtsbetrachtung zum pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Tabelle 5-3 enthält die Phasenzusammensetzung für die Gleichgewichtsbetrachtungen der Schmelzreduktion des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands. Die gewählte Kohlenstoffmenge mit 4,19 Gew.-% errechnet sich wiederum basierend auf der vollständigen Reduktion der enthaltenen Wertmetalle, multipliziert mit einem Sicherheitsfaktor von zwei.

Tabelle 5-3: Phasenzusammensetzung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands für die Gleichgewichtsberechnung des Reduktionsschritts

Phase	Messwert [Gew.-%]	Phase	Messwert [Gew.-%]	Phase	Messwert [Gew.-%]
PbO	2,38	SiO <sub>2</sub>	4,41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,65
ZnO	11,85	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	56,27	MgO	1,98
Ag	0,003	FeO	0,00	MnO	1,28
CuO	0,78	CaO	15,17	C	4,19

Abbildung 5-5 zeigt das Phasengleichgewicht der IS-Schlacke unter reduzierenden Bedingungen, dargestellt in Abhängigkeit der Temperatur. Wie zuvor sind auch in diesen Berechnungen die Schlackenkomponenten von Beginn an als flüssig angenommen.

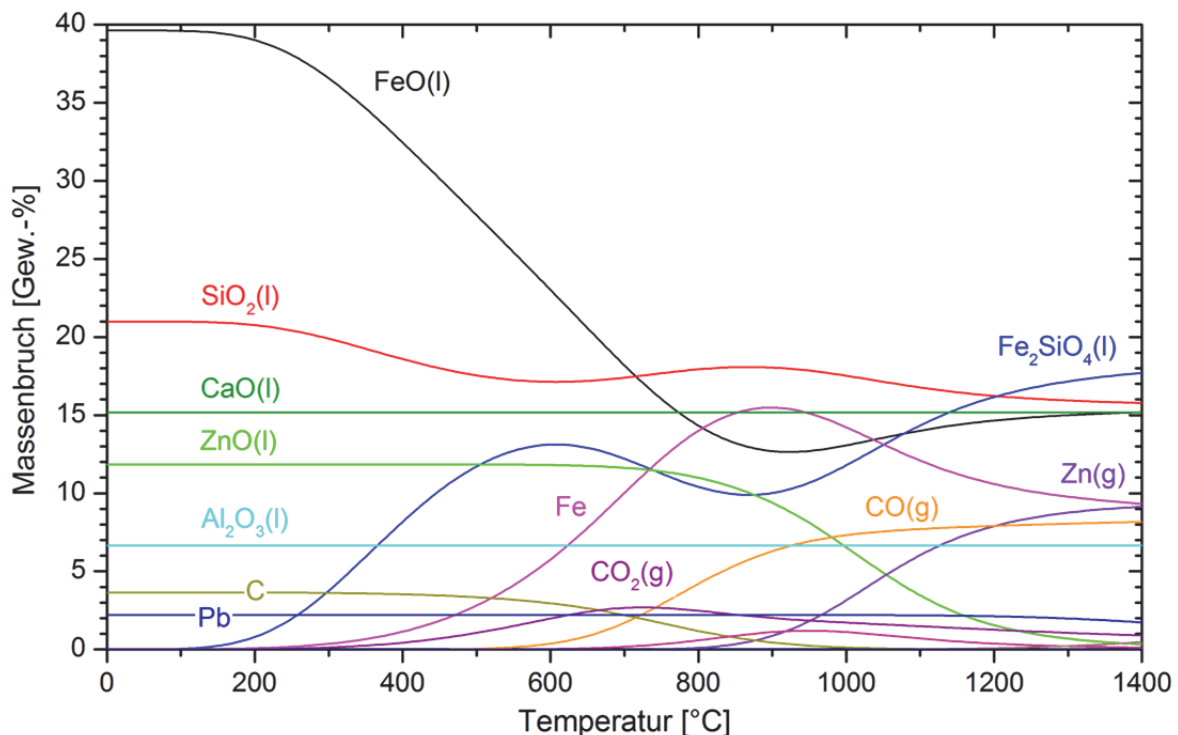


Abbildung 5-5: Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Temperatur für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Mit Fokus auf die Reduktion der Wertkomponenten ist ein ähnliches Verhalten wie beim Rückstand der hydrometallurgischen Zinkgewinnung zu erkennen. Einzig die Reduktion des Eisens ist in der Gleichgewichtsdarstellung problematisch hoch, bedingt durch den Zerfall des im Reststoff enthaltenen Eisensilikats (Fayalit) zu Eisenoxid und Siliziumoxid bei niedrigen Temperaturen. In der Realität kommt es aufgrund der Kinetik nicht zum Zerfall des Eisensilikats bei niedrigen Temperaturen und somit auch nicht zur Reduktion des Eisens in diesem Ausmaß.

Für die Berechnung des theoretischen Kohlenstoffbedarfs ist die Prozesstemperatur mit 1200 °C festgelegt. In Abbildung 5-6 findet sich eine Darstellung zur Phasenzusammensetzung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands in Abhängigkeit der Kohlenstoffzugabe.

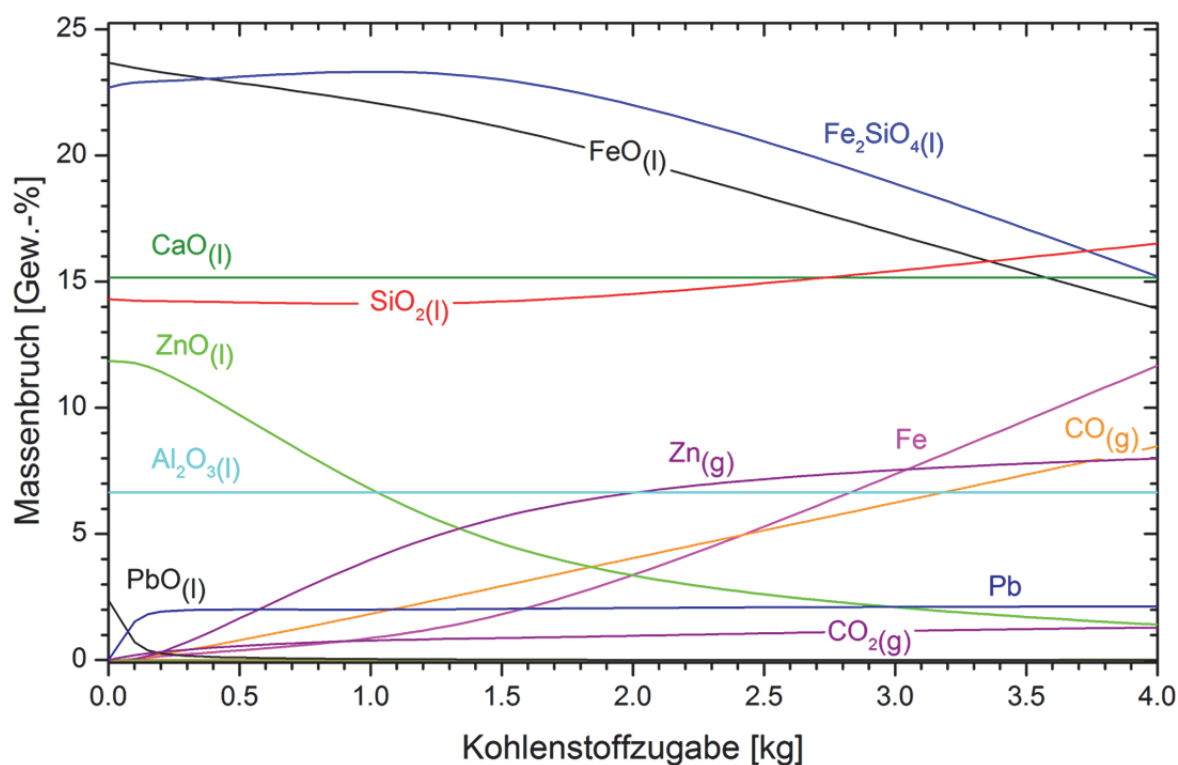


Abbildung 5-6: Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Kohlenstoffzugabe bei konstanten 1200 °C für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Im Unterschied zum vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand gibt es bei der Reduktion von Zink und Blei aus der IS-Schlacke keine zusätzlich ablaufenden karbothermischen Reaktionen, die den Reduktionsmittelbedarf beeinflussen.

### 5.3 Simulation der Reduktion mittels ternärer Phasendiagramme

Die Simulation des Reduktionsschritts mittels ternärer Phasendiagramme verfolgt das Ziel das Schmelzverhalten der beiden Reststoffe in Abhängigkeit der selektiven Reduktion der Wertkomponenten darzustellen.

In den berechneten Schlackensystemen sind neben den drei Hauptkomponenten noch bis zu drei weitere Schlackenkomponenten durch ihr konstantes Verhältnis zu den Hauptkomponenten berücksichtigt, wodurch die Genauigkeit der Simulation steigt. Bedingt durch die komplexe Zusammensetzung der Reststoffe, ist eine exakte Abbildung des realen Schlackensystems dennoch nicht möglich. Der Trend des Schlackenschmelzpunkts durch die Reduktion der Wertkomponenten lässt sich aber sehr gut darstellen und ermöglicht auch den Rückschluss auf die Wirkung verschiedener Schlackenkomponenten.

In den beiden nachfolgenden Unterkapiteln sind Dreistoffsysteme mit Projektionen der Liquidustemperaturen bei einem auf 1 bar normierten Umgebungsdruck dargestellt. Die

durchgehenden schwarzen Linien beschreiben den Schnittpunkt dreier Phasen und tragen die Bezeichnung eutektische Rinnen. Die gelben Punkte stellen die Schnittpunkte von vier Phasen dar, bezeichnet als eutektische Punkte und zeichnen sich durch den niedrigsten Schmelzpunkt der zusammentreffenden Phasen aus.

### 5.3.1 Verlauf des Schlackenschmelzpunkts für den gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand

In Abbildung 5-7 ist auf der linken Seite das ternäre Phasendiagramm mit der Ausgangszusammensetzung des vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstands und auf der rechten Seite das Phasendiagramm mit der Zusammensetzung der Endschlacke dargestellt. Die drei Hauptkomponenten des Ausgangsschlackendreiecks sind Siliziumoxid, Zinkoxid und Eisenoxid. Weiters berücksichtigt sind die Nebenkomponenten Kalziumoxid, Bleioxid und Natriumoxid durch ihr konstantes Verhältnis zu den Hauptkomponenten. Die Lage des Reststoffs ist im Schlackendreieck durch einen schwarzen Punkt mit roter Umrandung gekennzeichnet und zeigt eine Liquidustemperatur von 1080 °C.

Zum Vergleich ergibt die erziehungsmikroskopische Analyse des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands (angeführt in Abbildung 13-1 im Anhang) eine Erweichungstemperatur von 1060 °C mit einem sehr breiten Erweichungsintervall von 400 °C, bedingt durch die Vielfalt der im Reststoff vorliegenden Phasen.

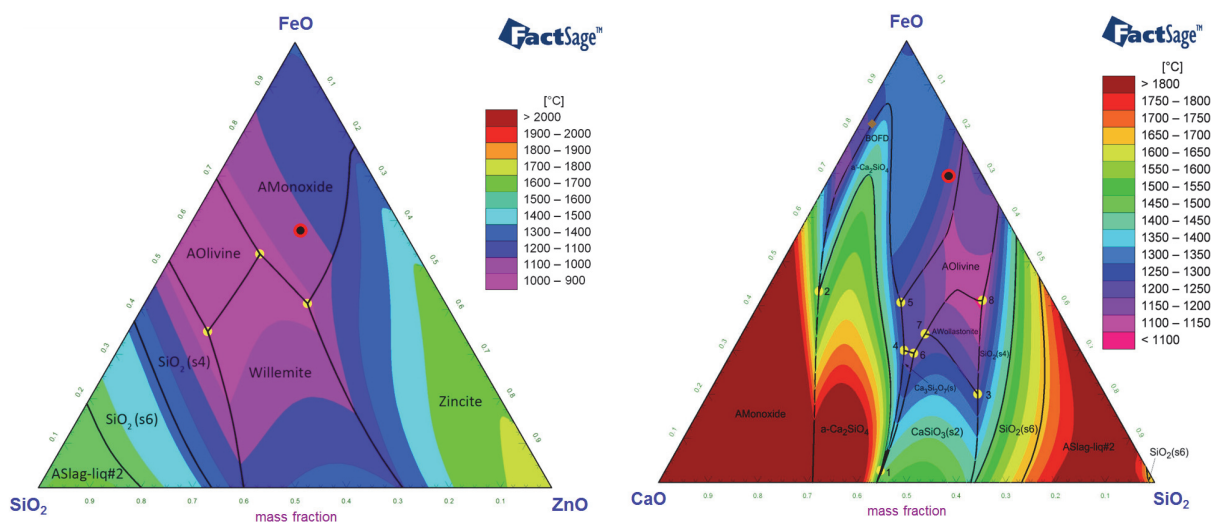


Abbildung 5-7: Rechts: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der Endschlacke  
Links: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung des vorbehandelten Zinkrückstands

Im Zuge der Reduktion von Zinkoxid und Bleioxid erfolgt die Substitution von Zinkoxid durch Kalziumoxid in der Darstellung und das zuvor in den Nebenkomponenten berücksichtigte Bleioxid fällt aus der Berechnung heraus. Daraus resultiert das auf der rechten Seite in Abbildung 5-7 dargestellte Schlackendreieck. Die Zusammensetzung der Endschlacke ist

durch einen schwarzen Punkt mit roter Umrandung gekennzeichnet und liegt an einer eutektischen Rinne bei einer Liquidustemperatur von 1230 °C.

### 5.3.2 Verlauf des Schlackenschmelzpunkts für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

In Abbildung 5-8 ist auf der linken Seite das ternäre Phasendiagramm mit der Zusammensetzung des eingesetzten Rückstands und auf der rechten Seite das Phasendiagramm mit der Endschlackenzusammensetzung dargestellt. Die drei Hauptkomponenten der IS-Schlacke sind Kalziumoxid, Zinkoxid und die Mineralphase Fayalit. Als Nebenkomponente ist Aluminiumoxid mit seinem konstanten Verhältnis zu den Hauptkomponenten berücksichtigt. Das berechnete ternäre Phasendiagramm ergibt für den mit einem Punkt markierten Rückstand eine Liquidustemperatur von 1320 °C.

Die erhaltungsmikroskopische Analyse des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands weist einen Fließpunkt bei 1280 °C auf. Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung rührt von der Homogenität der Schlacke her.

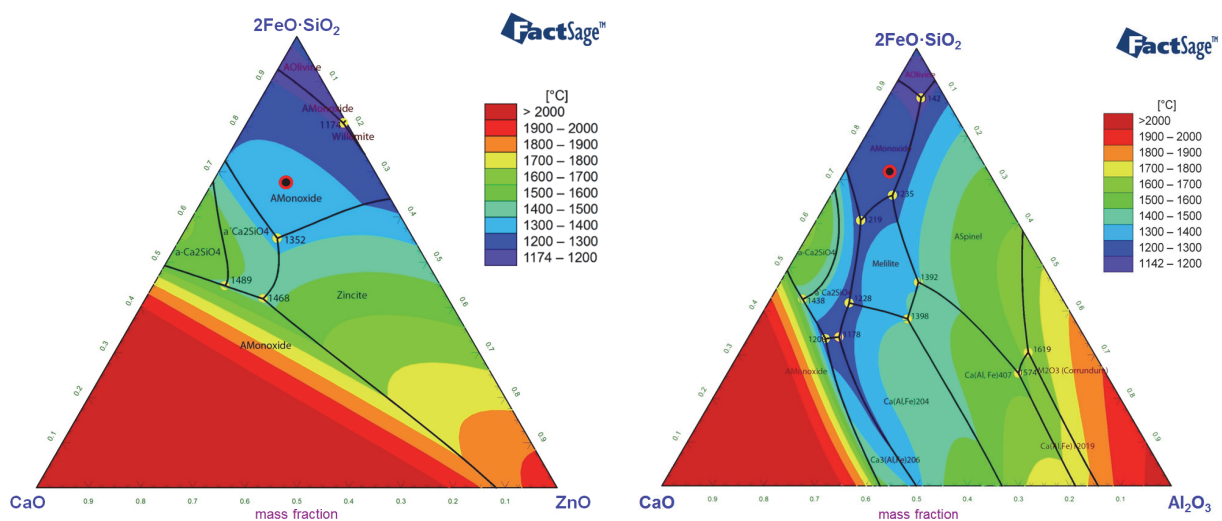


Abbildung 5-8: Rechts: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der Endschlacke  
Links: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der eingesetzten IS-Schlacke

Im Zuge der Reduktion von Zinkoxid nimmt die Konzentration in der Schlacke als auch der Einfluss auf den Schmelzpunkt stetig ab. Im ternären Phasendiagramm der Endschlacke, dargestellt auf der rechten Seite von Abbildung 5-8, ist das Zinkoxid durch Aluminiumoxid als Hauptkomponenten substituiert. Der rot eingekreiste Punkt zeigt die Zusammensetzung der Endschlacke, welche in der Nähe eines eutektischen Punkts bei einer Liquidustemperatur von 1250 °C liegt.

## **5.4 Einstellung der Prozessparameter durch Validierung der thermodynamischen Berechnungsergebnisse**

Die sich aus den thermodynamischen Prozesssimulationen ergebenden Parameter zur Rückgewinnung von Blei, Zink und Silber wurden im Zuge von Versuchen im Labormaßstab verifiziert. So können bei den anschließenden Versuchen im Technikumsmaßstab im TBRC und DC-SAF optimale Bedingung in Hinblick auf Prozesstemperatur und Schlackenzusammensetzung eingestellt werden. Nachfolgend sind die Rückschlüsse zu den Ergebnissen der Prozesssimulation mit den Ergebnissen der Laborversuche abgeglichen.

Die Versuche im Kleinmaßstab erfolgten in Stahlriegeln, welche in einem widerstandsbeheizten Ofen (Nabertherm KC1/15) auf Temperatur gebracht wurden. Die Reduktionszeit ist bei allen Versuchen mit 1 h konstant. Weiters erfolgte in einem periodischen Zeitabstand von 5 min das Durchmischen von Schlacke und Metallbad, um den Sammeleffekt von Blei optimal zu nutzen. Am Ende jedes Versuchs wurden Schlacke und Blei gemeinsam ausgegossen und auf die Gehalte der Wertkomponenten analysiert.

### **5.4.1 Schlussfolgerungen für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand**

Der stöchiometrische Kohlenstoffbedarf errechnet sich wie in der Gleichgewichtsbetrachtungen dargestellt aus der vollständigen Reduktion der Wertmetalle, dem Verbrauch durch die karbothermische Sulfat-Schwefelabtrennung und der Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigen Eisen. Die detaillierten Chargendaten zu den Laborversuchen sind im Anhang in Tabelle 13-2 enthalten.

In Hinblick auf die Prozesstemperatur der Laborversuche ergibt sich aus den Gleichgewichtsbetrachtungen ein zu untersuchendes Temperaturspektrum von 1000 °C bis 1300 °C. Die Limitierung des Temperaturbereichs erfolgt nach unten durch die Zinkreduktion und nach oben durch die Bleiverflüchtigung. Die Ergebnisse der Laborversuche setzten sich aus den Restkonzentrationen der Wertmetalle in der Prozessschlacke sowie aus der Massenbilanz, welche in Tabelle 13-3 und Tabelle 13-4 im Anhang angeführt sind, zusammen. Aus den Resultaten geht hervor, dass eine Prozesstemperatur von 1200 °C ausreichend ist, um eine flüssige Prozessschlacke und ein Ausbringen für Zink, Blei und Silber mit 92,9 %, 83,2 % und 100 % zu erreichen.

Weiters zeigt die Prozesssimulation in den ternären Phasendiagrammen, dass die Reduktion der Wertmetalle den Schlackenschmelzpunkt von zunächst 1080 °C auf 1230 °C anhebt. Dieses Verhalten bestätigte sich bei den Laborversuchen mit konstanter Prozesstemperatur durch eine zunehmende Schlackenviskosität. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, bietet

sich eine Zugabe von Siliziumoxid, an wodurch die Liquidustemperatur zu tieferen Werten verschoben wird. Das in Abbildung 5-9 dargestellte ternäre Phasendiagramm enthält die durch einen rot umrandeten Punkt markierte Zusammensetzung der Endschlacke. Im Zuge einer Zugabe von Siliziumoxid zwischen 2,9 Gew.-% und 17,1 Gew.-% ist es möglich den Schlackenschmelzpunkt entlang der weiß strichlierten Linie in den weiß eingezeichneten Bereich der Olivine-Phase zu verschieben. Dies bewirkt neben der Senkung des Schlackenschmelzpunkts auch das Abbinden des freien Eisenoxids in Fayalit.

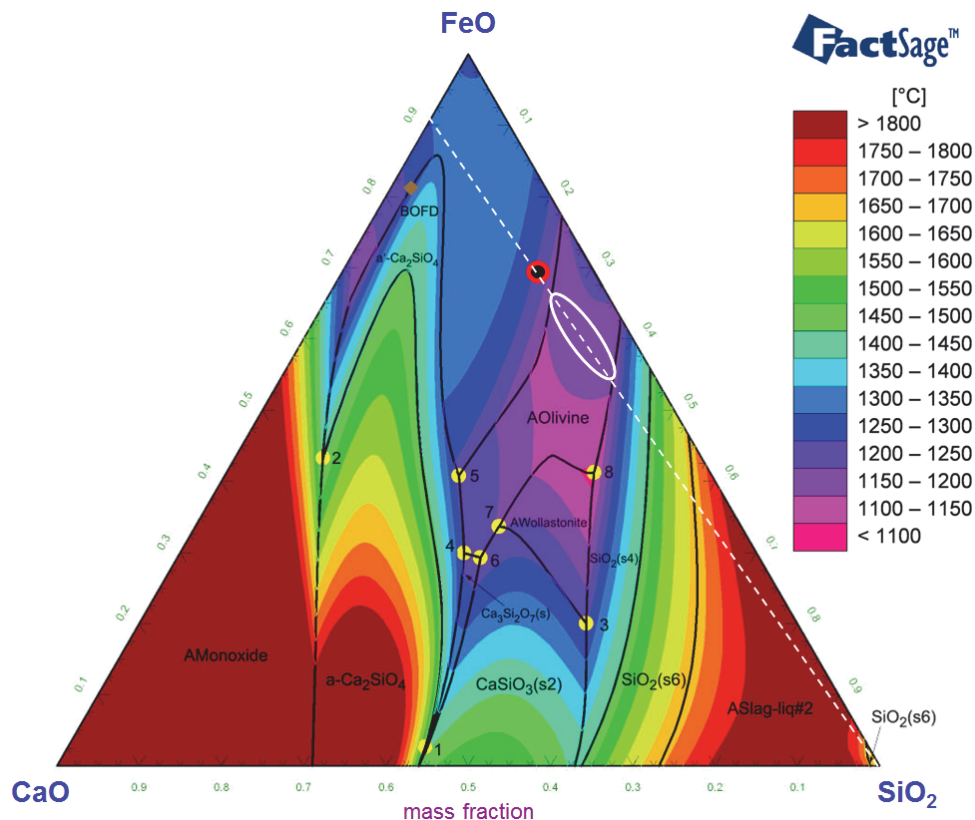


Abbildung 5-9: Schlackenoptimierung durch Zugabe von Siliziumoxid

Für die Versuche im Technikumsmaßstab mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand ergibt sich eine anzustrebende Prozesstemperatur von 1200 °C, da bei dieser Temperatur ein hohes Wertmetallausbringen und eine geringe Tendenz zur Bleiverflüchtigung vorliegen. Des Weiteren bietet sich die Zugabe von Siliziumoxid an, um eine Senkung des Schlackenschmelzpunkts zu erwirken.

## 5.4.2 Schlussfolgerungen für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Der stöchiometrische Kohlenstoffbedarf für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand errechnet sich aus der Reduktion der enthaltenen Wertmetallmenge, welche wie die



Gleichgewichtsbetrachtung ergibt, die einzige Bedarfsquelle für Reduktionsmittel darstellt. Die genauen Versuchsdaten sind Tabelle 13-5 im Anhang zu entnehmen.

Das untere Temperaturlimit der Laborversuche liegt bei 1100 °C und ergibt sich aus der ermittelten Erweichungstemperatur von 1110 °C. Aufgrund des geringen Schmelzintervalls und der niedrigen Viskosität der homogen schmelzenden Schlacke ist die obere Versuchstemperatur bei 1200 °C festgesetzt. Die Konzentration der Wertkomponenten in der Schlacke ist in Tabelle 13-6 und das Ausbringen in Tabelle 13-7 im Anhang enthalten. Die Resultate der Laborversuche zeigen, dass das kleine Temperaturintervall zwischen Liquidus- und Solidustemperatur beim gemeinsamen Ausgießen von Schlacke und Metall zu einem hohen Bleiverlust in der erstarrten Schlacke führen.

Als Resümee der Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand geht hervor, dass am Ende jeder Versuchscharge eine Absetzperiode einzuhalten ist, um den Verlust von Metall in der Schlacke zu vermeiden. Als Prozesstemperatur für die Versuche im Technikumsmaßstab bieten sich 1200 °C an, da eine höhere Temperatur eine zu hohe Bleiverflüchtigung mit sich bringt.

## 6 Aufbau und Funktionsweise der zu evaluierenden Reaktortypen

Ziel der Reaktorevaluierung ist es im Technikumsmaßstab eine Aussage darüber zu treffen, welcher Reaktortyp für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ am geeignetsten ist.

Als Vertreter der „In-Bath“ Reaktoren wird ein Top Blown Rotary Converter für die Versuchsdurchführung herangezogen. Dieser Aggregatstyp zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Flexible Regelung der Reaktoratmosphäre durch den Methan-Sauerstoff-Brenner
- Hohe Badbewegung durch schnelle Rotation des Konverters (gleichmäßig und schnell ablaufende Reaktionen)
- Niedrige Badbewegung durch langsame Rotation des Konverters (gute Phasentrennungen)
- Hohe Sauerstoffaktivität im Reaktorraum durch den Methan-Sauerstoff-Brenner, wodurch es zu einer verminderten Reduktionsmittelausnutzung kommt

Als Alternative zum TBRC sind auf Basis nachfolgender Gründe auch Versuche im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen, welcher zu den „In-Bed“ Reaktoren gehört, durchgeführt worden:

- Geringe Menge an, Prozessgas welches nahezu unverdünnt in die Abgasreinigung geht
- Geringe bis keine Sauerstoffaktivität im Reaktorraum, wodurch es zu einer hohen Reduktionsmittelausnutzung kommt
- Scharfe Trennung zwischen Metall und Schlacke

Nachfolgend sind der Aufbau und die Funktionsweise für beide Aggregatstypen erläutert.

### 6.1 Der „In-Bath“ Reaktor TBRC

Die nachfolgende Abbildung 6-1 zeigt den Top Blown Rotary Converter, welcher sich am Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben befindet. Dieses Aggregat zeichnet sich durch seine flexible Arbeitsweise, basierend auf der Einstellbarkeit der Reaktoratmosphäre und der Variation der Prozessfahrweise (Durchmischen oder Absetzen) aus.

Der TBRC birgt im Bereich der Reststoffaufarbeitung ein sehr großes Potential im Speziellen für Prozesse mit dem Ziel der simultanen Rückgewinnung von Wertmetallen durch ein Metallbad.

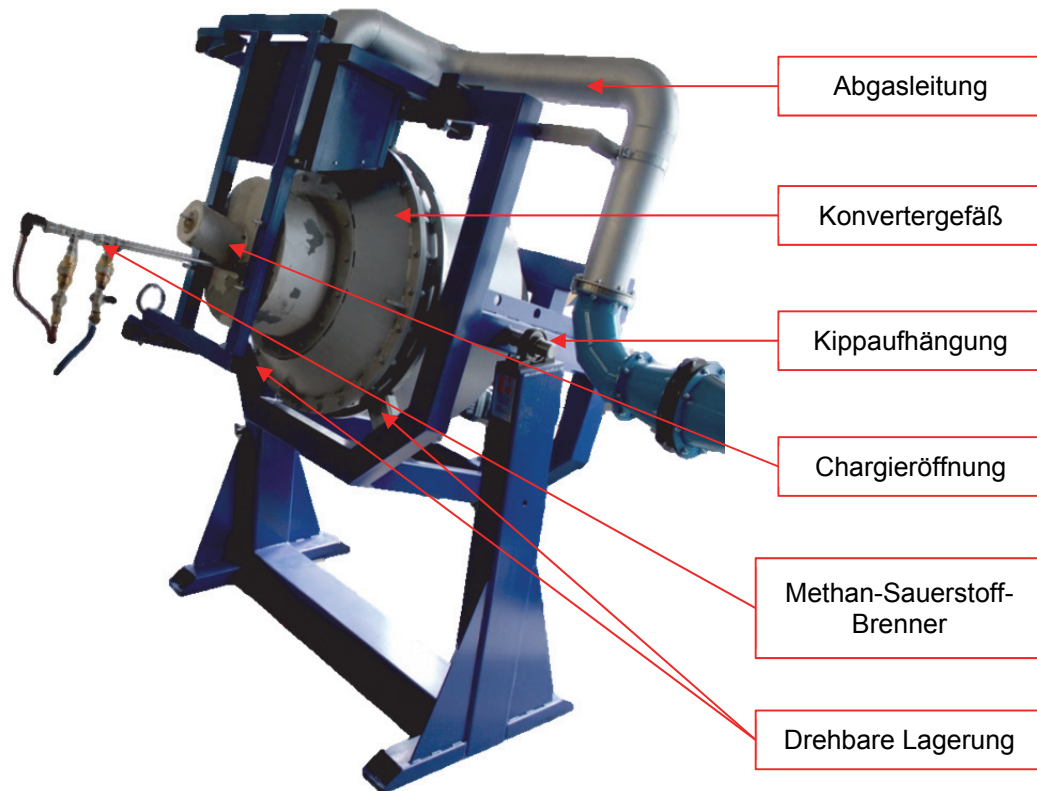


Abbildung 6-1: Top Blown Rotary Converter mit Beschreibung der Aggregatskomponenten

Zu den Hauptkomponenten des Aggregats gehören das Abgassystem mit der  $\{SO_2\}$ -Absorptionseinheit, die Deckelkonstruktion mit der Chargieröffnung und dem Methan-Sauerstoff-Brenner sowie das Herzstück der Anlage, das dreh- und kippbar gelagerte Ofengefäß. Durch die Kippfunktion lässt sich der Converter mit unterschiedlichen Neigungswinkeln betreiben, wodurch sich Prozessfahrweisen mit großer Reaktionsfläche oder mit geringer Reaktionsfläche realisieren lassen. Das Gesamtvolumen der Brennkammer beläuft sich auf 80 l. Die Drehgeschwindigkeit des Converters ist stufenlos von 0 U/min bis 3 U/min verstellbar. Hohe Drehgeschwindigkeiten des Converters ermöglichen eine intensive Durchmischung der Einsatzstoffe, wodurch schneller und gleichmäßiger ablaufende Reaktionen zu realisieren sind. Geringe bzw. keine Rotation des Converters führt zum gegenteiligen Effekt und unterstützt das Trennen der Phasen basierend auf deren Dichteunterschied.

Ein weiterer Aspekt, der den vielseitigen Einsatz des TBRC in der Metallurgie hervorhebt, ist die flexible Steuerung der Ofenatmosphäre durch den Methan-Sauerstoff-Brenner. Damit ist es möglich, sowohl oxidierende Bedingungen, für beispielsweise Röst-, Klinker- oder Konvertierungsprozesse, als auch reduzierende Bedingungen für Reduktionsprozesse im Ofengefäß einzustellen. Die maximale Brennerleistung liegt bei 75 kW bei einem Gesamtdurchfluss von 21 Nm<sup>3</sup>/h Gas.

## 6.2 Der „In-Bed“ Reaktor DC-SAF

Die in Abbildung 6-2 dargestellte Konstruktionszeichnung zeigt den mit Gleichstrom betriebenen Elektroreduktionsofen, wie er von der Firma Raily&Hill Metal Recovery Inc. in Leoben betrieben wird.

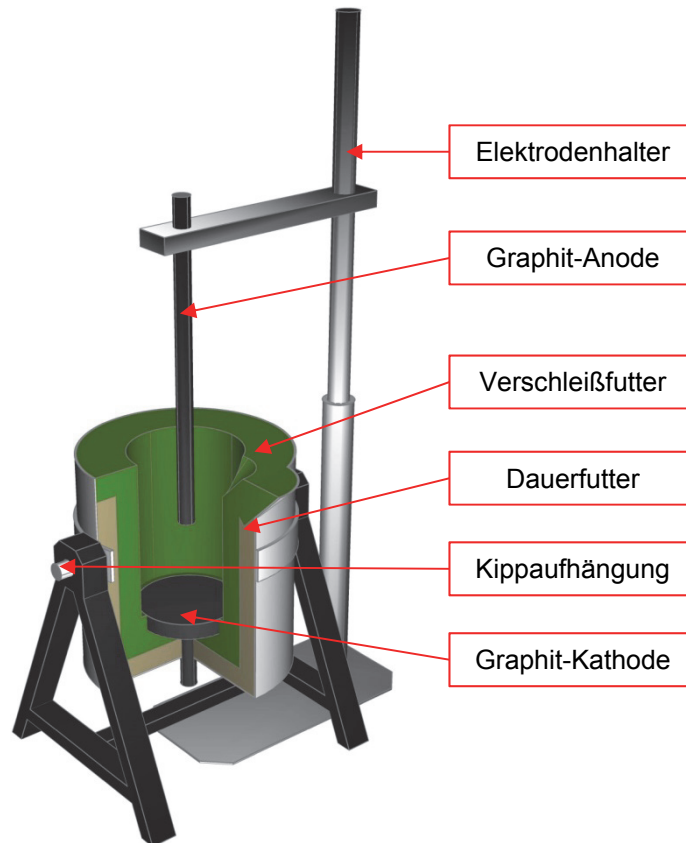


Abbildung 6-2: Konstruktionszeichnung des Gleichstrom-Elektroreduktionsofens

Das auf einer stehenden Tragkonstruktion mittels Lagerzapfen kippbar aufgehängte zylindrische Ofengefäß stellt das Hauptelement des Aggregats dar. Die Gefäß-Innenabmessung weist eine Höhe von 500 mm und einen Durchmesser von 340 mm auf, was einem Gesamtvolumen von 45,5 l entspricht.

Bei der Aggregatsausführung handelt es sich um einen Gleichstrom-Elektroreduktionsofen mit Transformator und Gleichrichter. Um die Leistung des Transformators in die flüssige Schlacke zur Prozessführung zu übertragen, besitzt das Gefäß eine runde Bodenelektrode (Durchmesser = 300 mm) und eine über einen schwenkbaren und höhenverstellbaren Arm befestigte Stabelektrode (Durchmesser = 50 mm), welche in das Schlackenbad eintaucht. Beide Elektroden bestehen aus Graphit, die Bodenelektrode ist kathodisch und die Stabelektrode anodisch geschaltet. Der Grund für diese Anschlussvariante ist auf die Ionentheorie der Schlacken und dem Prinzip der elektrolytischen Metallabscheidung an der Kathode zurückzuführen. Die detaillierte Prozessbeschreibung ist in Kapitel 2.2.1 Elektroreduktionsofen dargestellt.

Da die flüssige Schlacke die Komponente mit dem höchsten Widerstand im System ist, kommt es zur Wärmeentwicklung in diesem Bereich. Die Erwärmung impliziert einen weiteren Anstieg des Widerstandes, wodurch zusätzliche Energie für die Erwärmung bzw. für die Prozessführung bereitgestellt wird.

Die Stromquelle liefert hierfür eine Gleichspannung von bis zu 42 V. Die übertragbare Stromstärke ist zum einen über den Widerstand der Schlacke und zum anderen aufgrund des Elektrodendurchmessers, welche 4-6 A/cm<sup>2</sup> übertragen kann, limitiert. Weiters ist für die Leistungsübertragung zwischen Elektrode und Schlackenbad ein Richtwert von 150-200 W/cm<sup>2</sup>, bezogen auf die Kontaktfläche, heranzuziehen. [23; 70]

## 7 Reduktionsversuche im TBRC und SAF

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse als auch die reaktorspezifischen Abläufe des „Blei-Bad-Recyclingprozesses“ beider Reststoffe dargestellt. Neben dem Wertmetallausbringen ist die aggregatstypische Selektivität der Reduktion in Hinblick auf die Eisenreduktion sowie die Trennung der Wertmetalle in den Produktfraktionen ein Kriterium der Evaluierung. Als letzter Punkt sind die reststoff- und aggregatscharakteristischen Massenbilanzen mit Hinblick auf die Elementverteilung über die entstandenen Fraktionen angeführt.

### 7.1 TBRC- und SAF-Versuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Das nachfolgende Unterkapitel enthält die Ergebnisse von einem TBRC- und drei SAF-Reduktionsversuchen mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.

#### 7.1.1 Ergebnisse des TBRC-Versuchs

Zunächst sind die aggregatsspezifischen Einstellungen und anschließend der Prozessablauf zusammen mit den erzielten Ergebnissen dargestellt.

Die sich aus den Gleichgewichtsbetrachtungen und den Laborversuchen ergebende Prozesstemperatur liegt für den gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand bei 1200 °C. Die Verbrennungsluftzahl ( $\lambda$ ) des Methan-Sauerstoff-Brenners ist über die gesamte Versuchslaufzeit konstant mit 0,8 eingestellt. Somit stellt sich im Konverterraum eine reduzierende Atmosphäre ein, welche das Verdampfen flüchtiger Oxide wie Bleioxid verhindert.

Die Rotationsgeschwindigkeit als auch die Neigung des Konverters werden aufgrund des Prozesskonzepts während des Versuchs variiert. Das Ziel ist es, zwei Prozessphasen einzustellen, eine „Mischphase“ und eine „Absetzphase“. Die „Mischphase“ zeichnet sich durch eine große Kontaktfläche zwischen Metallbad und Schlacke aus, um intensiv ablaufende Reaktionen hervorzurufen. Die dabei reduzierten Wertmetalle wie Blei und Silber lösen sich in der Metallphase und das Zink verflüchtigt. Die „Absetzphase“ zeichnet sich durch eine minimale Kontaktfläche zwischen Metallbad und Schlacke aus und sorgt somit für eine scharfe Trennung der beiden Phasen aufgrund des hohen Dichteunterschieds.

Aus Tabelle 7-1 geht hervor, dass sich die eingesetzte Reststoffmischung aus dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand, vermischt mit Petrolkoks als Reduktionsmittel und Siliziumoxid zusammensetzt.

Tabelle 7-1: Daten zur Chargenmischung des TBRC-Versuchs mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

TBRC-Versuch Komponenten	JA-1 [g]	TBRC-Versuch Verhältnisse	JA-1
Reststoff geröstet	30.000		
SiO <sub>2</sub> (0,1-0,3 mm)	1.800	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	6,00
Petrolkoks	5.200	C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,2
Blei	100.000		

Die Menge an eingesetztem Petrolkoks ergibt sich aus dem Kohlenstoffbedarf multipliziert mit einem Sicherheitsfaktor von 2,2 und dem aktiven Kohlenstoffgehalt des verwendeten Reduktionsmittels ( $C_{\text{Petrolkoks}} = 83,71 \text{ Gew.-%}$ ). Der stöchiometrische Kohlenstoffbedarf errechnet sich, wie aus der Evaluierung der Prozessparameter hervorgeht, durch die Reduktion der Wertmetalle, der Sulfat-Abtrennung und der Eisenreduktion. Die Zugabe von 6,00 Gew.-% Siliziumoxid dient zur Senkung des Schlackenschmelzpunkts als auch zum Abbinden von Eisenoxid in der Schlacke.

Die nachfolgende Abbildung 7-1 enthält eine Serie an versuchsbegleitenden Fotografien zum „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand. Die linke Fotografie zeigt im Vordergrund den Konverterdeckel mit der auf minimaler Leistung laufenden Brennerflamme und im Hintergrund den aufgeheizten Reaktorraum.

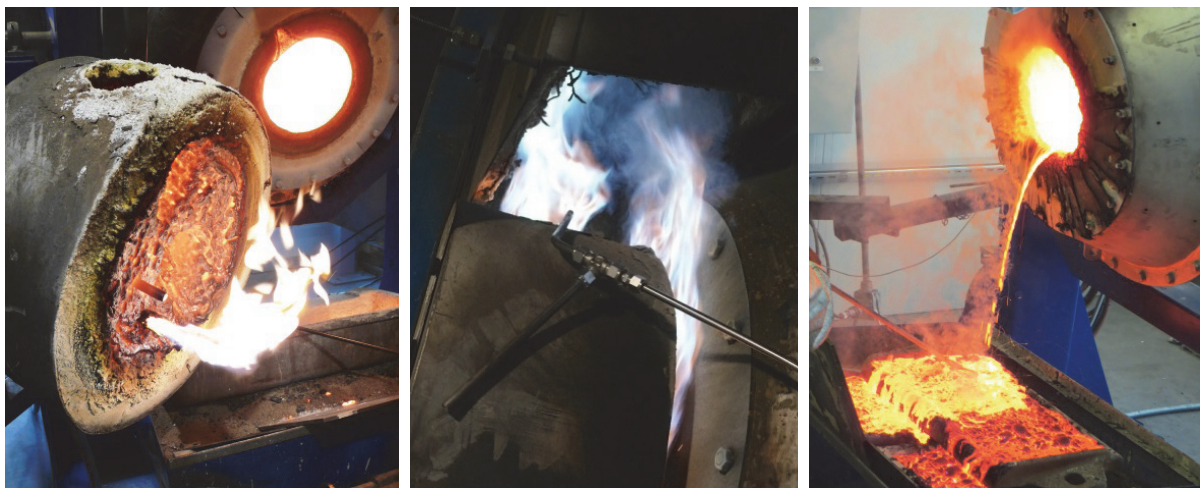


Abbildung 7-1: Versuchsbegleitende Fotoserie zum „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC

In dieser Position erfolgt das Chargieren der 100 kg Blei sowie der 37 kg Reststoffmischung in den überhitzten Reaktorraum. Mit dem Schließen des Deckels wird die Brennerleistung gesteigert, um die eingesetzte Charge auf Temperatur zu bringen, und die Verbrennungsluftzahl auf „reduzierend“ ( $\lambda = 0,8$ ) umzustellen.

In der nachfolgenden Abbildung 7-2 ist der Temperaturverlauf des Deckelthermoelements (schwarzer Kurvenverlauf) sowie die Messungen der Schlackenbadtemperatur (rote Ausschläge) über die Versuchszeit dargestellt.

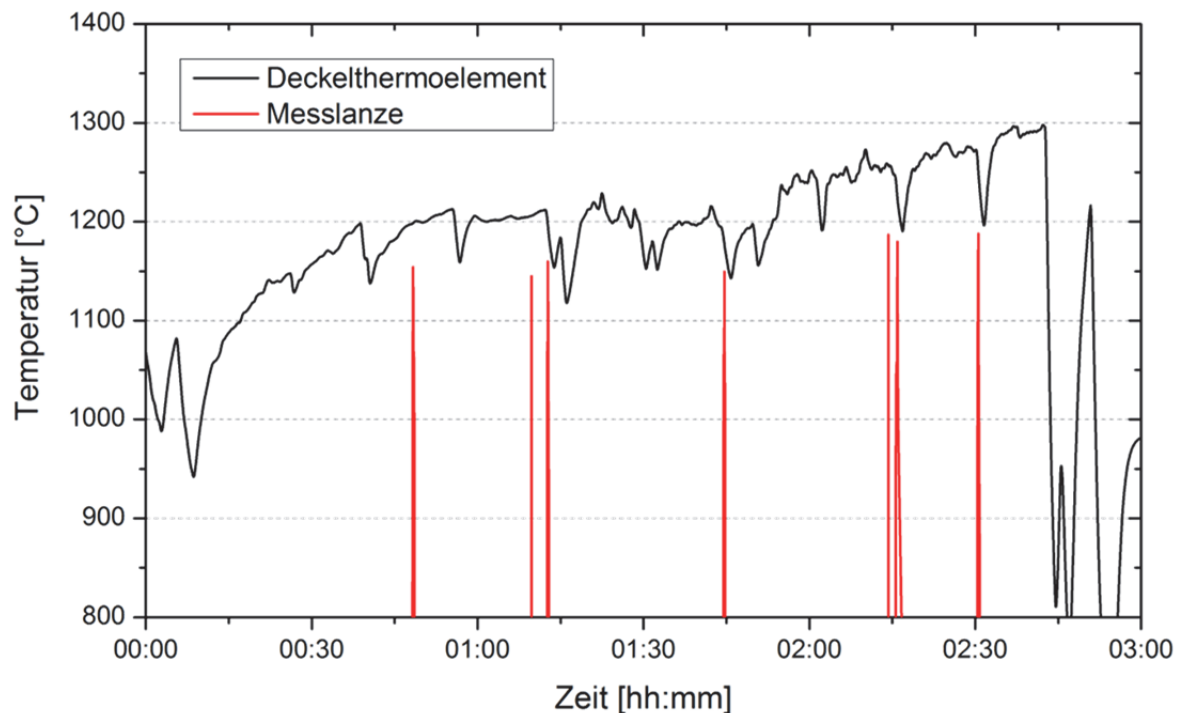


Abbildung 7-2: Temperaturaufzeichnung des Deckelthermoelements und Schlackenbadtemperaturmessung mittels Temperaturmesslanze

Die starken Ausschläge des Deckelthermolements zu Beginn der Temperaturaufzeichnung beschreiben das Chargierende. Es vergehen einige Minuten bis zum Aufschmelzen der eingesetzten Reststoffmischung und dem damit verbundenen Versuchsstart bei einer Laufzeit der Temperaturmessung von 00:30 h. Von außen zeichnet sich der Versuchsstart durch eine zunächst schwache, aber mit fortschreitender Reduktion immer stärker werdende Nachverbrennung von reduziertem und verflüchtigtem Zink durch Luftsauerstoff aus. Die mittlere Fotografie in Abbildung 7-1 zeigt die Verbrennung von Zink mit der typischen staubbeladenen, weiß-blauen Flamme am Übergang zwischen Konverterdeckel und Abgassystem. Neben der Nachverbrennung ist auf dieser Fotografie das Ansaugrohr der Abgasanalyse (ABB EL 3020), welches in den Abgasstrom des Konverters ragt, zu erkennen. Das in Abbildung 7-3 dargestellte Diagramm zeigt die Gaszusammensetzung der Konverteratmosphäre aufgetragen über die Versuchszeit.



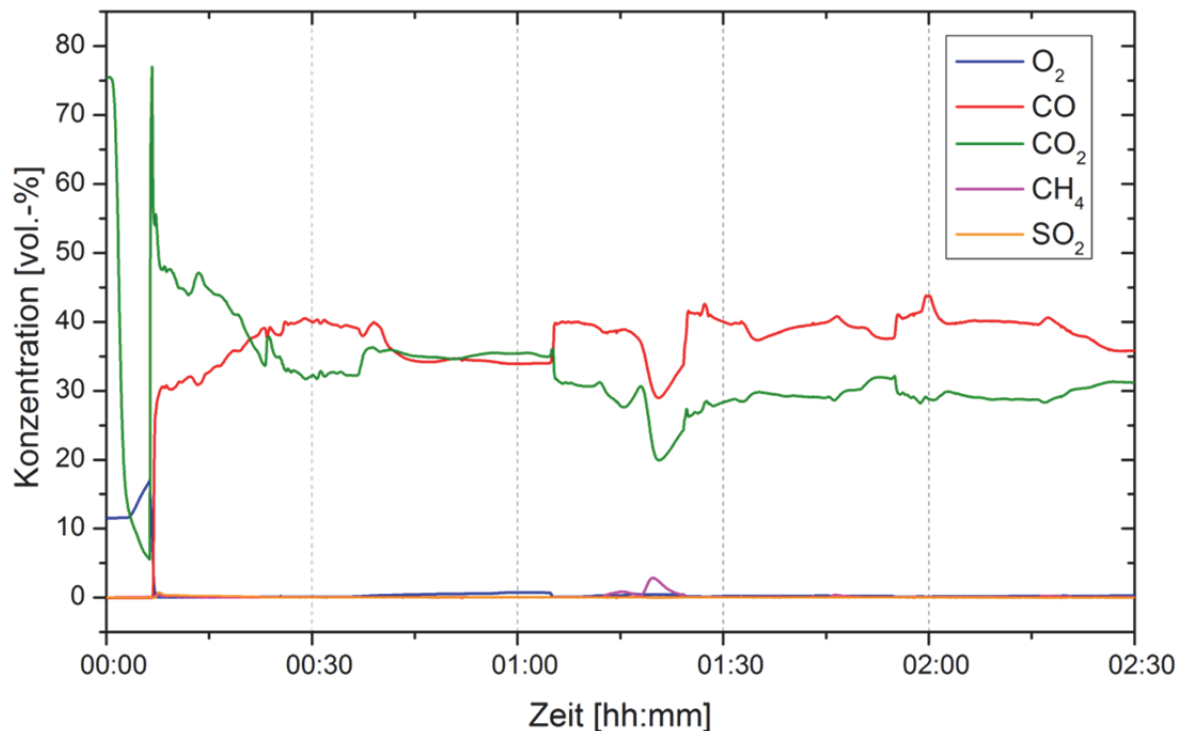


Abbildung 7-3: Gaszusammensetzung der Konverteratmosphäre aufgetragen über die Versuchszeit

Die Aufzeichnung der Konverteratmosphäre startet 10 min vor Chargierende, womit der Versuch nach 30 min Messdauer beginnt und zeitgleich mit dem Entfernen des Ansaugrohrs (zur Abgasmessung) nach 02:30 h endet. Durch die hohe Brennerleistung als auch die stark reduzierende Fahrweise ist keine konkrete Aussage über den Fortschritt der Reduktion zu treffen. Viel wichtiger ist, dass das eingestellte CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis hoch genug ist, um die Bildung sowie die Verflüchtigung von enthaltenem Bleioxid zu vermeiden.

Neben dem Einstellen der Konverteratmosphäre gilt es mit dem Methan-Sauerstoff-Brenner die Prozesstemperatur der Schlacke bei 1200 °C zu halten. Die Messungen der Schlackentemperatur erfolgt durch eine Temperaturmesslanze im zeitlichen Abstand von 30 min und endet 15 min vor dem Abguss (02:30 h der Temperaturmessung). Die Messergebnisse sind durch die roten Peaks in Abbildung 7-2 dargestellt und verdeutlichen, dass die Temperatur der Prozessschlacke konstant zwischen 1150 °C und 1200 °C liegt.

Die rechte Fotografie in Abbildung 7-1 zeigt das Versuchsende mit dem gemeinsamen Ausgießen von Schlacke und Werkblei.

In der nachfolgenden Tabelle 7-2 sind die Elementanalysen für Blei, Zink, Silber, Eisen und Siliziumoxid in den Schlackenproben und direkt darunter die dazugehörigen funkspektrometrischen Analysen der Metallproben über den zeitlichen Verlauf der Probennahmen zusammengefasst.

Tabelle 7-2: Elementanalyse der TBRC-Schlacken- und Metallproben in Abhängigkeit der Versuchszeit des vorbehandelten Zinkrückstands

Versuchszeit [hh:mm]	Pb	Zn	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe
	DIN EN ISO 11885/Funkenspektrometrie [Gew.-%]					[1]
Ausgang	7,30	9,90	0,025	25,00	11,20	0,45
	99,943	0,000	0,0007	0,000	-	-
00:15	10,90	9,00	0,000	28,20	12,40	0,44
	99,358	0,041	0,0091	0,000	-	-
00:30	4,10	7,20	0,000	30,40	24,40	0,80
	99,362	0,040	0,0098	0,000	-	-
00:45	3,54	6,20	0,000	30,60	22,90	0,75
	99,327	0,038	0,0110	0,000	-	-
01:00	3,92	5,20	0,000	30,80	25,20	0,82
	99,237	0,040	0,0110	0,000	-	-
01:15	2,80	4,55	0,000	31,30	26,10	0,83
	99,241	0,039	0,0110	0,000	-	-
01:45	2,60	2,70	0,000	35,04	19,70	0,56
	99,257	0,023	0,0120	0,000	-	-
02:00	3,80	2,60	0,000	34,0	23,25	0,68
	99,252	0,000	0,0120	0,000	-	-

Über den Konzentrationsverlauf von Blei in der Schlacke lässt sich der Prozessverlauf nachvollziehen. Durch die Eisen- und Siliziumoxidkonzentration kann das Verhalten der Schlacke als auch die Selektivität der Reduktion bestimmt werden.

Die ersten Minuten des Versuchs zeichnen sich durch eine starke Durchmischung zwischen Metallbad und Schlacke aufgrund eines flachen Anstellwinkels des Konverters (30° gegen die Horizontale) und maximaler Rotationsgeschwindigkeit (3 U/min) aus. Infolge der großen Chargenmenge erfolgt nach 00:08 h Versuchszeit eine Verringerung der Rotationsgeschwindigkeit auf 2 U/min bei konstant bleibendem Anstellwinkel. Der Effekt der intensiven Durchmischung zwischen Schlacke und Metall widerspiegelt sich durch die hohe Bleikonzentration mit 10,90 Gew.-% in der ersten Schlackenprobe (siehe linkes Diagramm in Abbildung 7-4). Nach einer Versuchslaufzeit von 01:00 h erfolgt das Anheben des Konverteranstellwinkels auf 45° und eine Drehzahlverringern auf 0,2 U/min.

Der Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke zeigt, dass es aufgrund der zu Beginn vorgenommenen Drehzahlverringern zu einem verfrühten Umschlag der „Mischphase“ zur „Absetzphase“ gekommen ist. Dadurch hat nur in den ersten 00:08 h ein intensives Durchmischen zwischen Schlacke und Metallbad stattgefunden.

Die Eisenkonzentration in der Prozessschlacke ist, wie aus Tabelle 7-2 ersichtlich, konstant ansteigend. Es kommt im Zuge des Reduktionsschritts zu keiner Reduktion von Eisen aus der Schlackenphase. Der Siliziumoxidgehalt und dementsprechend das Massenverhältnis zwischen Eisen- und Siliziumoxid weist große Schwankungen in den Schlackenproben auf.

Durch die zusätzliche Siliziumoxidzugabe resultiert ein theoretisches Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  von 0,69, welches jedoch erst in den letzten Minuten des Versuchs erreicht wird. Die Inhomogenität der Siliziumoxidkonzentration in der Schlacke deutet auf ein schlechtes Auflösen des zur Chargenmischung beigemengten Siliziumoxids hin.

Das rechte Diagramm in Abbildung 7-4 zeigt den Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit. Dieser Kurvenverlauf zeichnet sich durch eine konstant abnehmende Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit aus. Dies ist bedingt durch die zu geringe Turbulenz in der „Mischphase“. Mit höherer Turbulenz und damit verbundener größerer Kontaktfläche zwischen Schlacke und Atmosphäre sollte die Zinkkonzentration in dieser Prozessstufe stärker abnehmen.

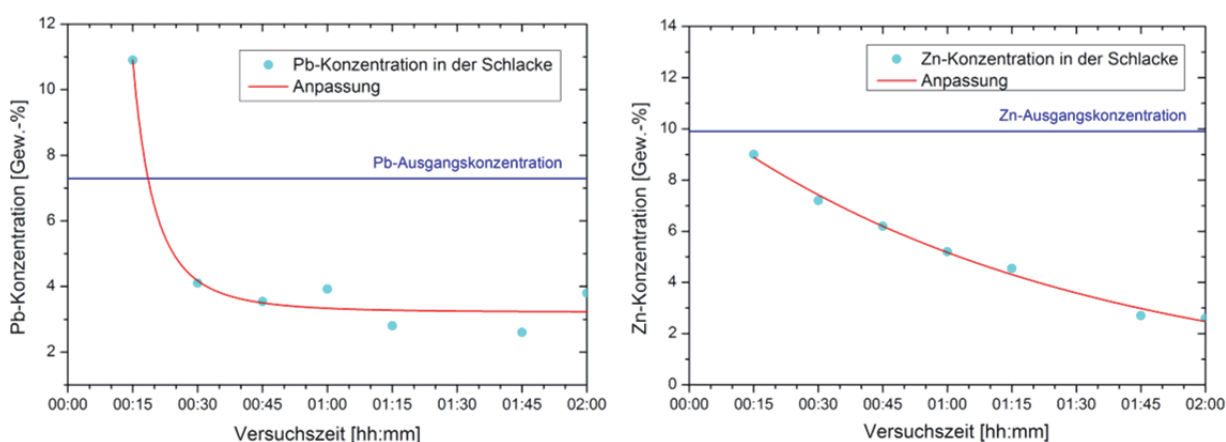


Abbildung 7-4: Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit  
Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit

Die weiters in Tabelle 7-2 enthaltenen funktenspektrometrischen Analysen der Metallproben weisen eine sinkende Bleikonzentration durch das Lösen von reduzierten Metallen wie beispielsweise Silber auf.

Die nachfolgende Abbildung 7-5 beinhaltet das Wertmetallausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand.

Die Silberanalyse der Schlacke zeigt, dass das gesamte Silber aus der Schlacke reduziert wurde und, wie die funktenspektrometrische Metallanalyse belegt, sich im darunterliegenden Metallbad angereichert hat. Das Bleiausbringen liegt bedingt durch die hohe Bleikonzentration in der letzten Schlackenprobe unter 70 %. Das zunächst konstant ansteigende Zinkausbringen flacht bis zum Ende des Versuchs ab und erreicht einen Wert von 80 %.

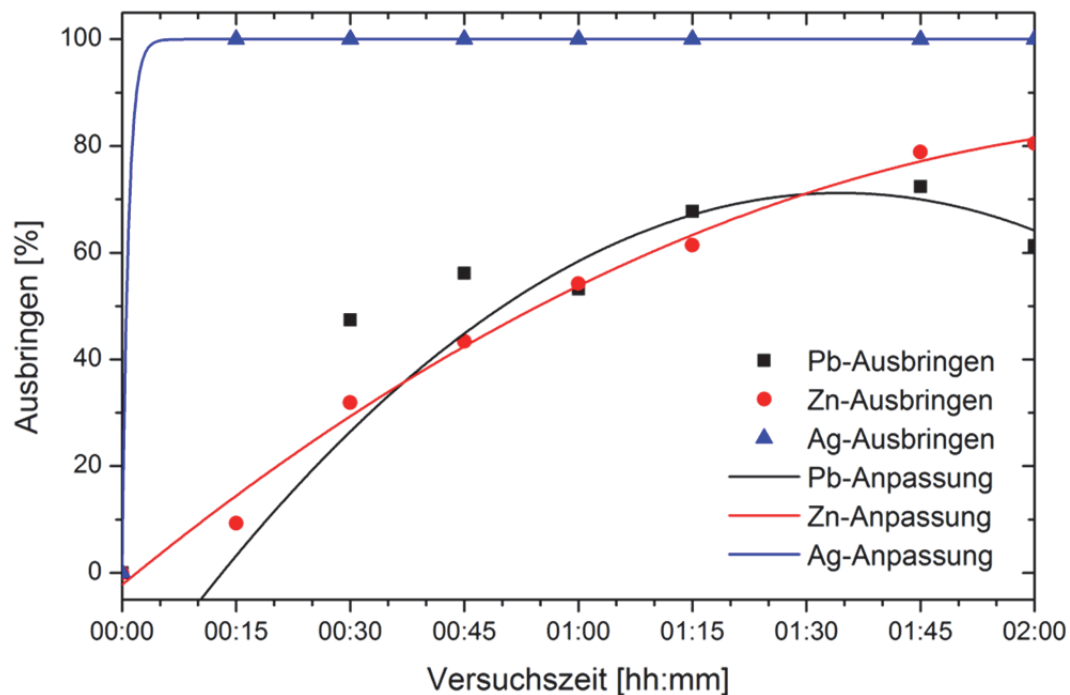


Abbildung 7-5: Ausbringen von Blei, Zink und Silber für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Neben der Analyse der Schlacken- und Metallproben wurde eine Staubprobe am Übergang zwischen Konverterdeckel und Abgasanlage entnommen. Die Extraktion einer Filterhausprobe ist bedingt durch die geringe Menge an erzeugtem Staub im Verhältnis zur Größe des Abgassystems nicht möglich. Abbildung 7-6 beinhaltet die Elementanalyse sowie eine Fotografie der leicht gräulichen gefärbten Flugstaubprobe.

Element	Messwert [Gew.-%]
Zn	69,20
Pb	7,00
S	0,60

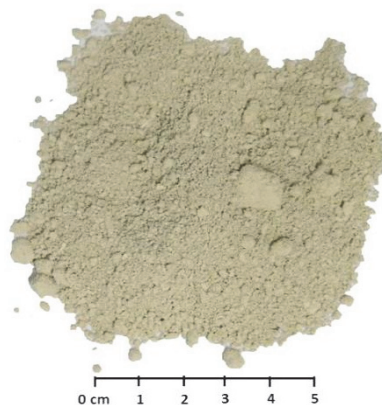


Abbildung 7-6: Staubprobe und deren Analyse des Reduktionversuchs im TBRC mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Der Staub weist mit einer Zinkkonzentration von 69,20 Gew.-% einen Zinkoxidgehalt von 86,13 Gew.-% auf. Weiters zeigt sich, dass es trotz reduzierender Bedingung in der Konverteratmosphäre zur Verflüchtigung von 7,00 Gew.-% Blei gekommen ist. Die praktisch nicht vorhandene Verunreinigung des Staubs durch mitgerissene Schlackenpartikel lässt sich auf die geringe Turbulenz während der „Mischphase“ zurückführen.

## 7.1.2 Ergebnisse der SAF-Versuche

Der Gleichstrom-Elektroreduktionsofen zeichnet sich aufgrund des guten Absetzverhaltens durch die fehlende Badbewegung und eine hohe Reduktionsmittelausnutzung aus. Die reduzierten Wertmetalle koagulieren dabei aus der Schlackenschmelze und sinken auf den Boden des Aggregats, wodurch sich im kontinuierlichen Betrieb ein Metallsumpf ausbildet. Im Unterschied zum TBRC entfällt somit der Bedarf zusätzliches Blei als Sammelmittel zu chargieren.

Da bei den SAF-Versuchen im Technikumsmaßstab kein kontinuierlicher Betrieb möglich ist, erfolgt bei zwei Versuchen die Vorlage von jeweils 40 kg Blei, um auch die Reduktion im kontinuierlichen Betrieb zu simulieren sowie mögliche Wechselwirkungen zwischen Metallbad und Schlacke zu evaluieren. Dabei wird das Blei zu Versuchsbeginn in das auf 400 °C vorgeheizte Aggregat eingebracht. Anschließend startet das kontinuierliche Chargieren der Reststoffmischung mit einer durchschnittlichen Chargiergeschwindigkeit von 10 kg/h. In der nachfolgende Tabelle 7-3 sind die Daten zu den Chargenmischungen der Reduktionsversuche mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand angeführt. Verglichen zum TBRC-Versuch, ist die eingesetzte Reststoffmenge deutlich geringer, um die Vorlaufzeit des Versuchs und somit die Menge als auch den Einfluss bereits ausreduzierter Schlacke so gering wie möglich zu halten.

Tabelle 7-3: Daten zu den Chargenmischungen der SAF-Versuche mit dem Zinkrückstand

SAF-Versuche Komponenten	JA-2 [g]	JA-4 & 5 [g]	SAF-Versuche Verhältnisse	JA-2	JA-4 & 5
Reststoff geröstet	16.088	13.000			
SiO <sub>2</sub> (0,1-0,3 mm)	965	-	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	6,00	-
Petrolkoks	2.800	1.580	C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,2	1,4
Blei	-	40.000			

Aus Tabelle 7-3 geht hervor, dass der Versuch JA-2 ohne und die Versuche JA-4 und JA-5 mit Bleivorlage durchgeführt wurden. Die Chargenmischung von Versuch JA-2 ist mit einer Kohlenstoffstöchiometrie von 2,2 und einer Siliziumoxidzugabe von 6,00 Gew.-% ident zum TBRC-Versuch. Bei der Chargenzusammensetzung der Versuche JA-4 und JA-5 ist im Unterschied zu Versuch JA-2 die Kohlenstoffstöchiometrie auf 1,4 reduziert und es wird auf die Zugabe von Siliziumoxid verzichtet, um einerseits die Reduktionskraft zu verringern, andererseits entfällt die Notwendigkeit einer Erniedrigung der Liquidustemperatur aufgrund der ohnehin höheren Prozesstemperatur.

Die im Anschluss dargestellte Versuchsbeschreibung mit detaillierter Auswertung bezieht sich auf den Versuch JA-2. Der Versuchsablauf ist jedoch auf die beiden anderen Reduktionsversuche umlegbar, deren Wertmetallanalysen und Wertmetallausbringen sind in Tabelle 13-8 und Tabelle 13-9 im Anhang angeführten. In der nachfolgenden Abbildung 7-7

ist ein Serie an versuchsbegleitenden Fotografien zu den Reduktionsversuchen am Gleichstrom-Elektroreduktionsofen angeführt. Die linke Fotografie zeigt das Chargieren der Reststoffmischung in das Ofengefäß. Dabei ist zu erkennen, dass zu Versuchsbeginn die Temperaturverteilung im Reaktorraum des DC-SAF sehr inhomogen ist. Im Bereich der eintauchenden Stabelektrode zeigt sich, dass die eingebrachte Energiedichte am höchsten und somit auch die Prozessschlacke am heißesten ist.

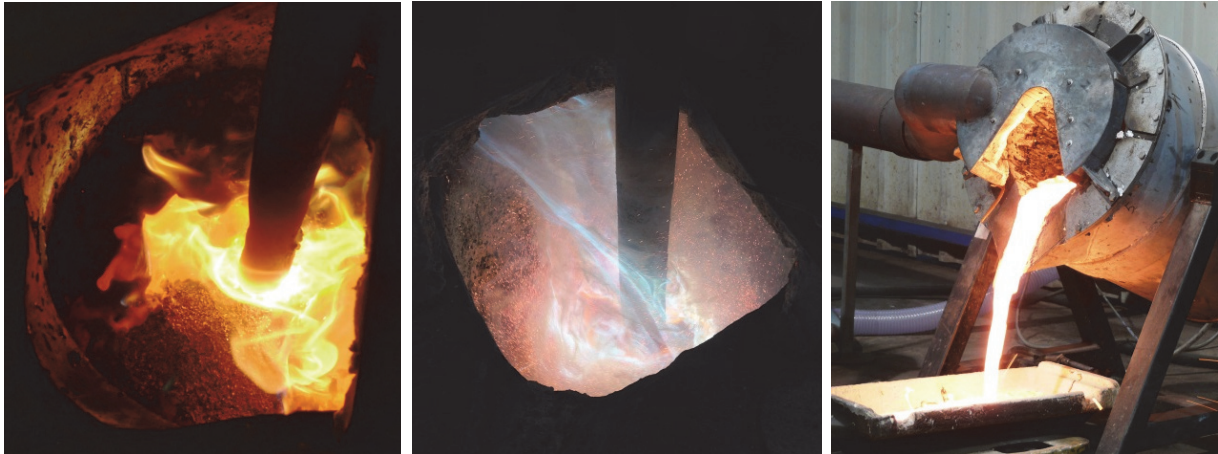


Abbildung 7-7: Versuchsbegleitende Fotoserie zum Reduktionsschritt im DC-SAF

Das in Abbildung 7-8 dargestellte Diagramm enthält die an der Ausgangsseite des Transformators aufgezeichneten Ströme und Spannungen, aufgetragen über die Versuchszeit. Die Versuchszeit aller drei Reduktionsversuche am Gleichstrom-Elektroreduktionsofen beträgt 02:00 h.

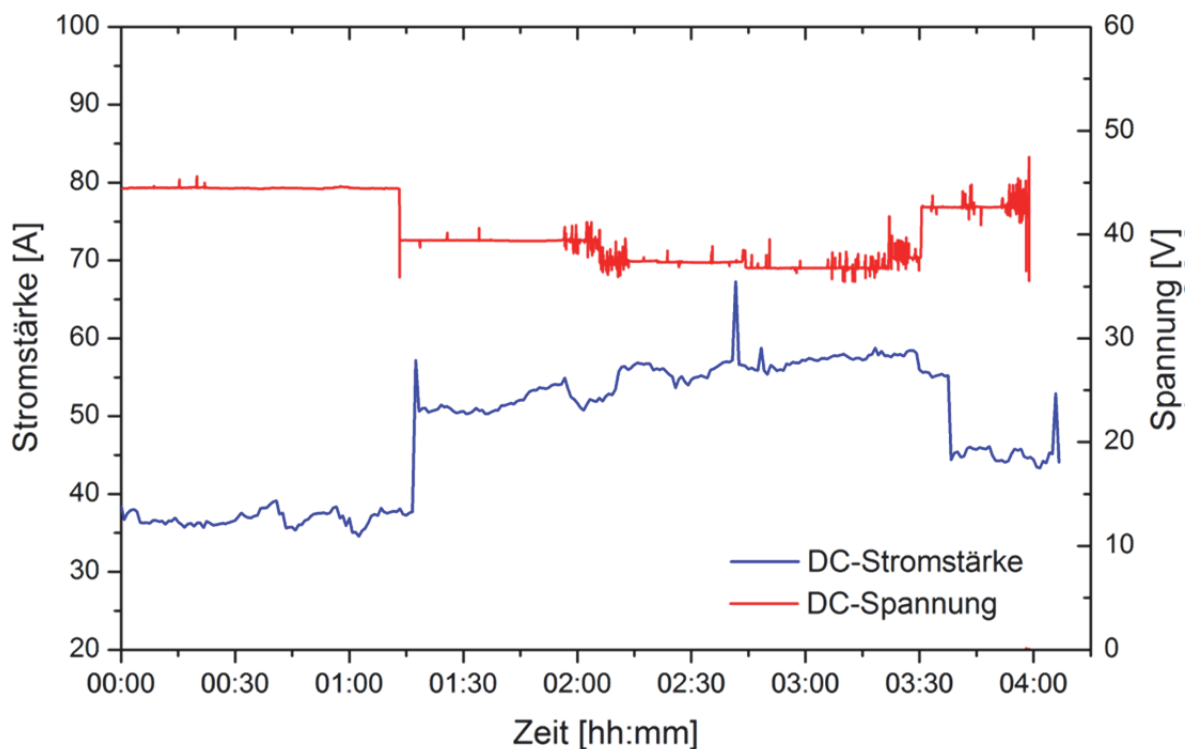


Abbildung 7-8: Strom- und Spannungsmessung über die Versuchszeit des SAF-Versuchs JA-2

Mit Fokus auf die Strom- und Spannungsaufzeichnung ist zu erkennen, dass bis zu 01:15 h die eingestellte Spannung höher ist und die daraus resultierende Stromstärke niedriger. Es gilt zwar, umso höher der fließende Strom, umso mehr elektrische Energie wird in Wärme umgewandelt, jedoch führt eine höhere Spannung in der Schmelzperiode zu einer verbesserten Durchschlagskraft des Stroms und somit zu einer stabileren Fahrweise. Erst in der zweiten Hälfte des Chargiervorgangs, in welcher bereits eine ausreichende Menge an flüssiger Schlacke vorhanden ist, erfolgt eine Verringerung des Spannungseintrags über die Transformatorsteuerung. Ab diesem Zeitpunkt wird der Stromfluss über die Eintauchtiefe der Elektrode geregelt. Nach 01:55 h der Spannungs- und Strommessung, startet die Versuchszeit und es erfolgt die erste Probenahme.

Die mittlere Fotografie in Abbildung 7-7 zeigt, wie das aus dem Reststoff reduzierte Zink mit dem Atmosphärensauerstoff zu Zinkoxid reagiert.

Nach 03:55 h der Strom- und Spannungsaufzeichnung findet die Entnahme der Endschlackenprobe statt und es folgt das Ausgießen der Prozessschlacke durch Kippen des Ofengefäßes, wie in der linken Fotografie von Abbildung 7-7 dargestellt.

In der nachfolgenden Tabelle 7-4 sind die Konzentrationen der Wertkomponenten Blei, Zink und Silber als auch der Schlackenkomponenten Eisen und Siliziumoxid über den zeitlichen Verlauf der Probennahme dargestellt. Weiters enthalten ist das errechnete Masseverhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ .

Tabelle 7-4: Elementanalyse der SAF-Schlackenproben in Abhängigkeit der Versuchszeit und Temperatur zum Versuch JA-2 mit dem vorbehandelten Zinkrückstand

Versuchszeit JA-2 [hh:mm]	Temp. [°C]	DIN EN ISO 11885					$\text{SiO}_2$ [Gew.-%]	$\text{SiO}_2/\text{Fe}$ [1]
		Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]			
Ausgang	RT	7,30	9,90	0,025	25,00	11,20	0,45	
00:01	1150	4,16	9,81	0,021	27,90	15,76	0,56	
00:15	1250	4,65	11,00	0,020	30,20	15,19	0,50	
00:30	1250	4,16	7,45	0,020	32,47	16,54	0,51	
01:00	1280	3,70	6,90	0,014	35,73	17,54	0,49	
01:30	1300	0,66	0,94	0,003	29,00	24,82	0,86	
02:00	1290	1,57	1,10	0,004	25,2	24,17	0,96	

Die Siliziumoxidkonzentration zeigt eine rasche homogene Verteilung in der Prozessschlacke, was auf eine Überhitzung der Schlackenschmelze im Bereich der Elektrode als auch auf die allgemein höhere Prozesstemperatur, verglichen mit dem TBRC-Versuch, zurückzuführen ist. Die Verläufe der Eisen- und Siliziumoxidkonzentration weisen bei fortgeschrittener Versuchszeit auf eine Reduktion von Eisen aus der Schlacke hin. Es zeigt sich, dass bis zu einer Versuchszeit von 01:00 h das  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ -Verhältnis im Mittel konstant bei 0,52 liegt und somit das Eisen zusammen mit dem Siliziumoxid in der Schlacke

abgebunden ist. Ab diesem Zeitpunkt wächst das Verhältnis jedoch rapide an und es kommt in der Endschlacke zu einer Reduktion von 28,57 % Eisen.

Mit Fokus auf die Verläufe der Blei- und Silberkonzentration über die Versuchszeit, dargestellt durch die beiden Diagramme in Abbildung 7-9, ist jeweils eine kontinuierliche Konzentrationsabnahme festzustellen.

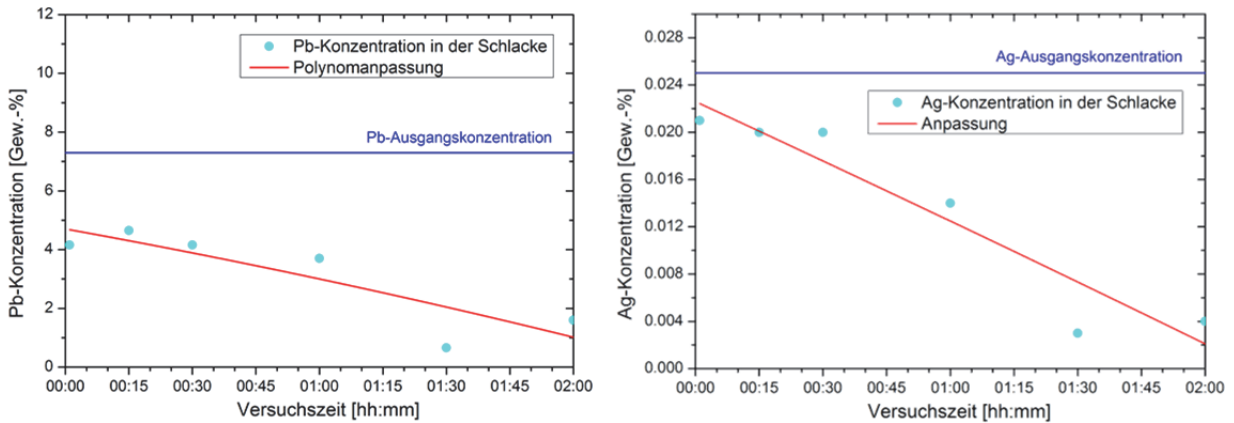


Abbildung 7-9: Rechts: Verlauf der Silberkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit  
Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit

Das in Abbildung 7-10 angeführte Diagramm zeigt das Ausbringen der Wertmetalle in Abhängigkeit der Versuchszeit.

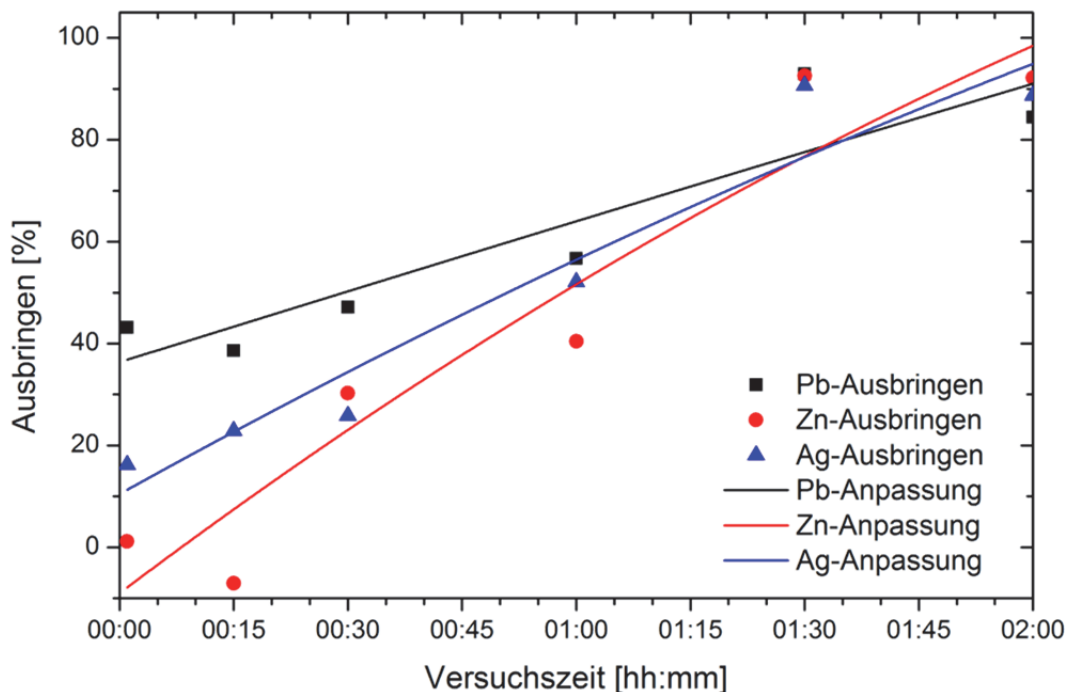


Abbildung 7-10: Ausbringen von Blei, Zink und Silber im DC-SAF für den Versuch JA-2 mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Das im Diagramm dargestellte Zinkausbringen erreicht am Ende des Versuchs einen Wert von 92,13 %, das Blei- und Silberausbringen Werte von 84,47 % und 88,70 %. Die



langwierige und unvollständige Silberrückgewinnung im SAF-Versuch ist auf die nicht vorhandene Durchmischung zwischen Prozessschlacke und Sammelmetall zurückzuführen. In der nachfolgende Tabelle 7-5 sind die Konzentration der Wertkomponenten sowie die Reduktionsgrade in den Endschlacken aller drei SAF-Versuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückständen enthalten.

Tabelle 7-5: Zusammenfassung der SAF-Versuchsanalysen mit errechneten Reduktionsgraden für die Versuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

	gerösteter Reststoff		Endschlacke			Reduktionsgrad		
	JA-2	JA-4 & 5	JA-2	JA-4	JA-5	JA-2	JA-4	JA-5
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[%]
Pb	7,30	9,60	1,57	0,80	0,23	84,47	94,16	98,23
Zn	9,90	4,00	1,10	0,13	0,04	92,13	97,72	99,26
Ag	0,025	0,040	0,004	0,000	0,000	88,70	100,00	100,00
Fe	25,00	36,00	25,20	24,10	29,30	28,57	53,06	39,99

Aus Tabelle 7-5 ist für die Versuche JA-4 und JA-5 festzustellen, dass die Wertmetallkonzentration in der Endschlacke sehr gering und somit ein hohes Ausbringen erzielt worden ist. Weiters weisen diese Versuche nur eine geringe Selektivität in Hinblick auf die Eisenreduktion auf, welche sich im Bereich zwischen 40 % und 50 % bewegt.

Abbildung 7-11 zeigt die beim SAF-Versuch JA-2 entnommene gräuliche Staubprobe sowie deren chemische Elementanalyse.

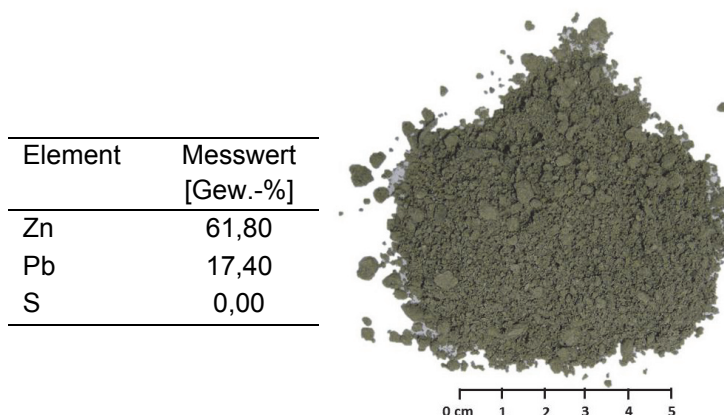


Abbildung 7-11: Staubprobe und Analyse zum SAF-Versuch JA-2 mit vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Der Staub weist mit einer Zinkkonzentration von 61,80 Gew.-% einen Zinkoxidgehalt von 76,92 Gew.-% auf. Weiters enthält der Staub 17,40 Gew.-% Blei, dessen Verflüchtigung von den hohen Temperaturen im Bereich der Elektrode herrührt.

## 7.2 TBRC- und SAF-Versuche mit dem Blei-Zink-Rückstand

Das nachfolgende Unterkapitel enthält die Ergebnisse von einem TBRC- und drei SAF-Reduktionsversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.

### 7.2.1 Ergebnisse des TBRC-Versuchs

Der Versuchsablauf als auch die Prozessbedingungen für den Reduktionsschritt im TBRC sind für die Schlacke aus dem Blei-Zink-Schachtofen identisch wie für den gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, wodurch das Hauptaugenmerk in diesem Unterkapitel auf den Versuchsergebnissen liegt.

Die nachfolgende Tabelle 7-6 enthält die Daten zu den Chargenmengen des TBRC-Versuchs.

Tabelle 7-6: Daten zur Chargenmischung des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

TBRC-Versuch Komponenten	Pb-1 [g]	TBRC-Versuch Verhältnisse	Pb-1
IS-Schlacke	49.400	C <sub>Stöchiometrie</sub>	3,0
Petrolkoks	3.060		
Blei	100.000		

Die Reststoffmischung besteht aus 49 kg IS-Schlacke und 3,06 kg Petrolkoks. Die dabei eingesetzte Kohlenstoffmenge entspricht dem 3-fachen stöchiometrischen Bedarf für die Reduktion der enthaltenen Wertkomponenten.

Das in Abbildung 7-12 dargestellte Diagramm zeigt den Temperaturverlauf des Deckelthermoelements (in schwarz) als auch die Messung der Schlackenbadtemperatur durch die Temperaturmesslanze (in rot), aufgetragen über die Versuchszeit. Die beiden Temperaturschläge des Deckelthermoelements bei einer Laufzeit von 00:30 h beschreiben das Chargieren der 52,46 kg Reststoffmischung auf die bereits eingebrachten 100 kg Blei. Der Versuchsstart findet bei einer Laufzeit von 00:45 h der Temperaturmessung statt. Die Behandlungsdauer beträgt 01:30 h, wobei das Versuchsende durch den starken Temperaturabfall der Deckeltemperatur nach 02:15 h gekennzeichnet ist.

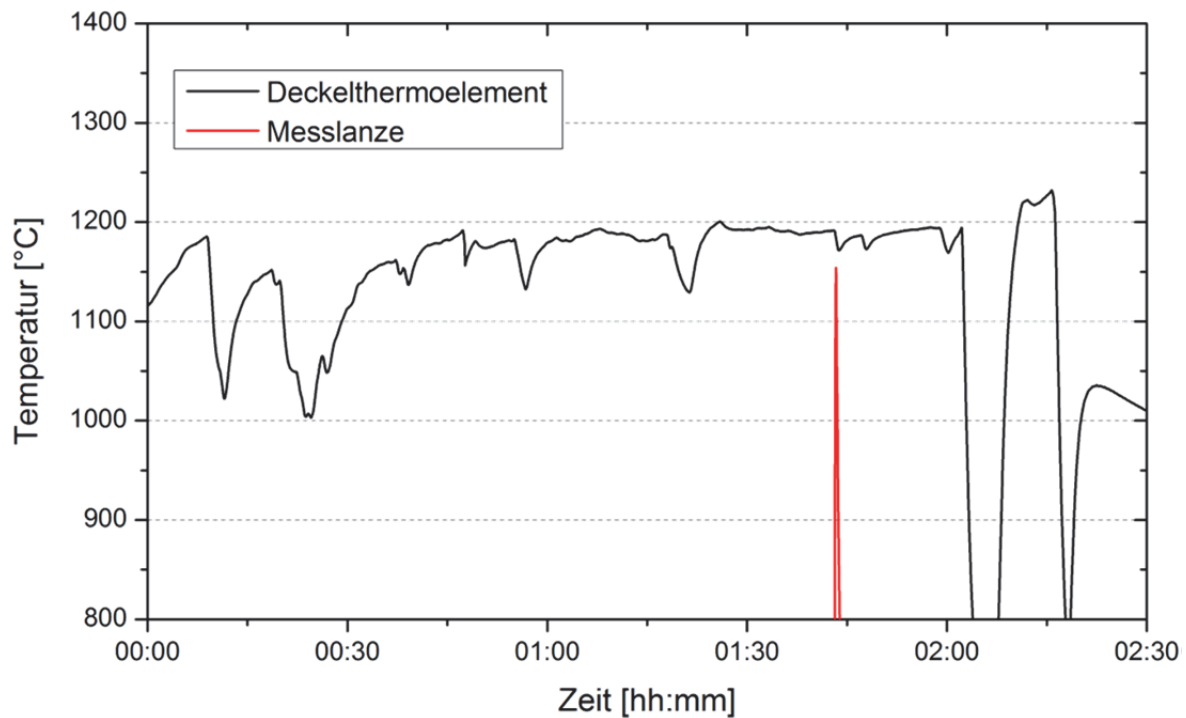


Abbildung 7-12: Temperaturaufzeichnung des Deckelthermoelements und Schlackenbadtemperaturmessung mittel Temperaturmesslanze

Im Zuge der Versuchsdurchführung erfolgte die Entnahme einer Schlacken- und Metallprobe sowie die Temperaturmessung des Schlackenbads mit der Messlanze.

In der nachfolgenden Tabelle 7-7 sind die Elementanalysen des eingesetzten Reststoffs, der Schlackenproben und der Sammelmetallproben über den zeitlichen Verlauf dargestellt.

Tabelle 7-7: Elementanalyse der TBRC-Schlackenproben und Metallproben in Abhängigkeit der Versuchszeit für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Versuchszeit [hh:mm]	Pb	Zn	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[1]
Ausgang	2,16	8,87	0,003	25,80	21,80	0,84
	99,943	0,000	0,0007	0,000	-	-
01:15	2,07	3,21	0,000	24,20	25,50	1,05
	99,869	0,000	0,0007	0,000	-	-
01:30	0,35	3,41	0,000	25,60	27,20	1,06
	99,757	0,000	0,0027	0,000	-	-

Durch den Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke ist ein Rückschluss auf die Prozessführung zulässig. Die zu Beginn eingestellte „Mischphase“ zeichnet sich durch eine Rotationsgeschwindigkeit des Konverters von 3 U/min, einem Anstellwinkel des Konverters von 30° gegen die Horizontale und einer Prozessdauer von 01:00 h aus. Die anschließende „Absetzperiode“ ist gekennzeichnet durch das Anheben des Konverters auf einen Anstellwinkel von 50° und eine Drehzahlverringern auf 0,2 U/min. Die Entnahme der

Schlacken- und Metallprobe erfolgt 15 min nach dem Umstellen der Prozessführung. Die im Zuge der Probennahme durchgeführte Messung der Schlackenbadtemperatur mit der Messlanze, dargestellt in Abbildung 7-12, weist eine Badtemperatur von 1150 °C auf. Die Bleikonzentration der entnommenen Schlacke beträgt 2,07 Gew.-%. Die 15 Minuten später gezogene Endschlackenprobe weist nur noch eine Bleikonzentration von 0,35 Gew.-% auf. Wie im linken Diagramm von Abbildung 7-13 dargestellt, zeichnet sich der mit rot angepasste Konzentrationsverlauf für Blei in der Prozessschlacke durch eine gute Phasentrennung aus.

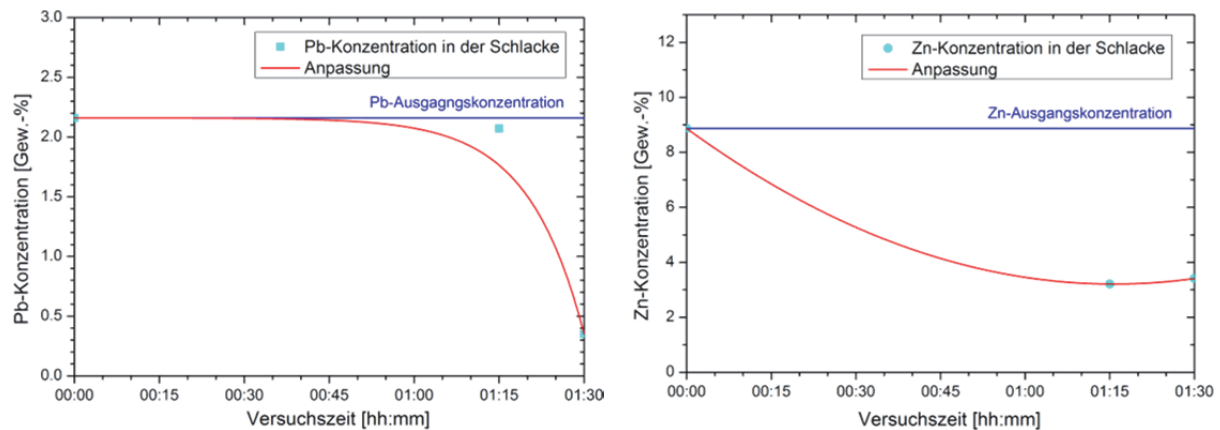


Abbildung 7-13: Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit  
Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit

Mit Fokus auf die Zinkkonzentration der beiden Schlackenproben mit 3,21 Gew.-% und 3,41 Gew.-% ist in diesem Prozessabschnitt keine Reduktion aus der Schlackenphase mehr festzustellen. Das lässt darauf schließen, dass das Reduktionsmittel zu diesem Zeitpunkt bereits vollständig umgesetzt ist. Das rechte Diagramm in Abbildung 7-13 zeigt den angepassten Konzentrationsverlauf von Zink in der Prozessschlacke.

Der konstante Verlauf der Eisenkonzentration in den Schlackenproben und das ansteigende  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ -Verhältnis in Tabelle 7-7 zeigen, dass es zur Reduktion von Eisen aus der Schlacke kommt. In der Endschlacke beträgt die Eisenreduktion 20,65 %. Die funktenspektrometrische Analysen der Metallproben weisen aufgrund der Unlöslichkeit von Eisen in Blei auf keine Anreicherung hin. Jedoch ist eine Anreicherung von Silber in den Metallproben festzustellen. Abbildung 7-14 zeigt das Ausbringen der Wertmetalle, errechnet über die Konzentrationen und die Prozessschlackenmenge. Bedingt durch die homogene Verteilung des Siliziumoxids im eingesetzten Reststoff lässt sich dessen Konzentration als Tracer, zusätzlich zur quantitativen Bestimmung des eingesetzten Reststoffs und der abgegossenen Endschlacke, heranziehen.

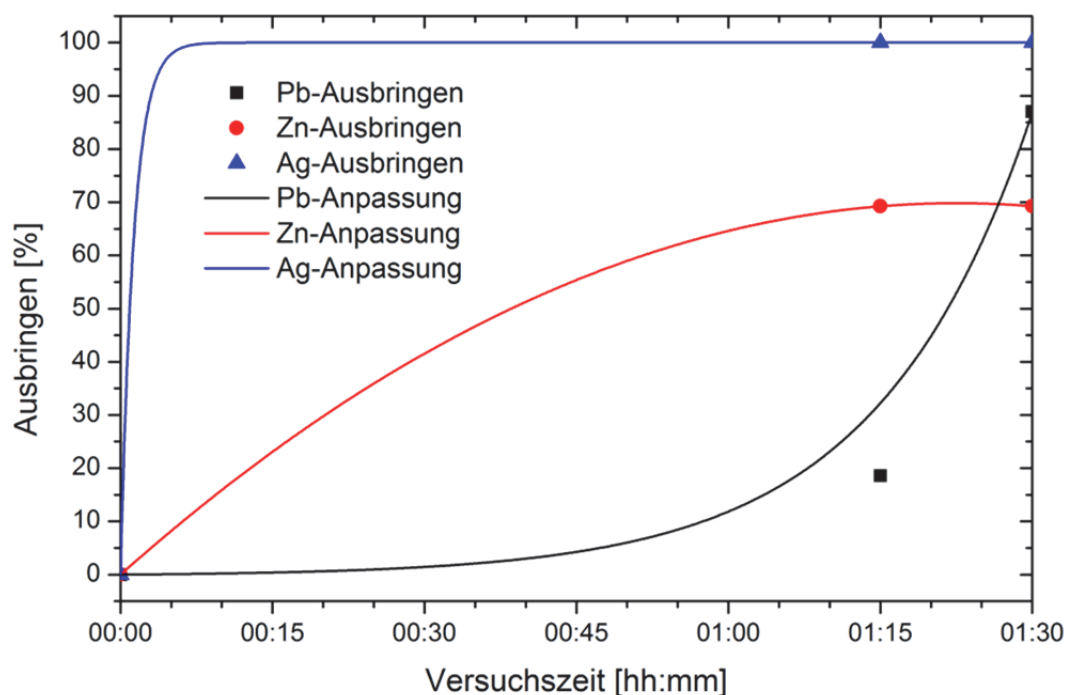


Abbildung 7-14: Ausbringen von Blei, Zink und Silber für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Das Ausbringen der Wertmetalle Blei und Silber weist in der Endschlacke 86,88 % und 100 % auf. Dieses Resultat ist zum einen auf die gute Durchmischung zwischen Metallbad und Schlackenbad zurückzuführen und zum anderen auf die gute Trennung aufgrund der hohen Dichtedifferenz. Das Zinkausbringen erreicht in der Endschlacke 70 %.

Tabelle 7-8 enthält die chemische Analyse der Flugstaubprobe für den TBRC-Versuch mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.

Tabelle 7-8: Analyse der Staubprobe zum TBRC-Versuch mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Element	Messwert [Gew.-%]
Zn	63,20
Pb	6,50
Al	0,80
Si	0,70

Der Staub weist mit einer Zinkkonzentration von 63,20 Gew.-% einen Zinkoxidgehalt von 78,67 Gew.-% auf. Neben der Verunreinigung durch Blei sind auch Schlackenkomponenten wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 3,02 Gew.-% und  $\text{SiO}_2$  mit 1,50 Gew.-%, welche durch die Rotation mitgerissen werden, in der Staubprobe enthalten.

## 7.2.2 Ergebnisse der SAF-Versuche

Dieses Unterkapitel enthält die Ergebnisse zum Reduktionsschritt im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen der IS-Schlacke. In Tabelle 7-9 sind die Chargendaten der drei Versuche angeführt. Neben den beiden Versuchen mit vorgelegtem Bleibad (Pb-3 & 4) wird der Versuch Pb-2 ohne Bleivorlage durchgeführt. Bei allen drei Versuchen erfolgt die Verarbeitung von jeweils 30 kg IS-Schlacke, wobei die Kohlenstoffzugabe bei den Versuchen Pb-3 und Pb-4 dem 4-fach und dem Versuch Pb-2 dem 2-fach stöchiometrischen Kohlenstoffbedarf entspricht. Die Behandlungsdauer aller drei SAF-Versuche beträgt 01:30 h.

Tabelle 7-9: Daten zu den Chargenmischungen der SAF-Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

SAF-Versuche Komponenten	Pb-2 [g]	Pb-3 & 4 [g]	SAF-Versuche Verhältnisse	Pb-2	Pb-3 & 4
IS-Schlacke	30.000	30.000	C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,0	4,0
Petrolkoks	1.240	2.140			
Blei	-	50.000			

Tabelle 7-10 enthält die Elementanalysen der Wertkomponenten Blei, Zink und Silber als auch von Eisen und Siliziumoxid in den Schlackenproben des SAF-Versuchs Pb-3. Weiters enthalten sind die funkenspektrometrischen Analysen des eingesetzten und des ausgegossenen Bleis. Die Wertmetallanalysen als auch das Wertmetallausbringen der Versuche Pb-2 und Pb-4 sind im Anhang in Tabelle 13-10 und Tabelle 13-11 angeführt.

Tabelle 7-10: Elementanalyse der SAF-Schlackenproben in Abhängigkeit der Versuchszeit des Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Versuchszeit Pb-3 [hh:mm]	Temp. [°C]	DIN EN ISO 11885/Funkenspektrometrie					SiO <sub>2</sub> /Fe [1]
		Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	
Ausgang	RT	1,94	7,65	0,003	27,80	16,47	0,59
		99,951	0,000	0,0009	0,000	-	-
00:01	1200	1,07	5,42	0,002	30,95	18,18	0,59
00:15	1150	0,75	5,17	-	28,35	16,58	0,58
00:30	1200	1,24	5,10	-	28,20	15,69	0,56
00:45	1200	1,09	3,95	-	26,90	19,33	0,72
01:00	1300	0,30	3,21	-	27,00	21,82	0,81
01:15	1200	0,77	3,74	-	27,10	21,04	0,78
01:30	1200	0,12	2,28	0,000	26,40	22,18	0,84
		99,866	0,000	0,0052	0,000	-	-

Der Verlauf der Eisenkonzentration ist über die Versuchszeit konstant, während das  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ -Verhältnis kontinuierlich ansteigt. Die sich daraus ergebende Eisenreduktion beträgt in der Endschlacke 28,14 %.

In den beiden nachfolgenden Diagrammen, dargestellt in Abbildung 7-15, sind die Konzentrationsverläufe von Zink und Blei in der Prozessschlacke über die Versuchszeit aufgetragen. Die konstant sinkende Konzentration der Wertmetalle zeigt sich bei allen drei IS-Schlackenversuchen bzw. bei allen SAF-Versuchen und ist charakteristisch für die Versuche im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen.

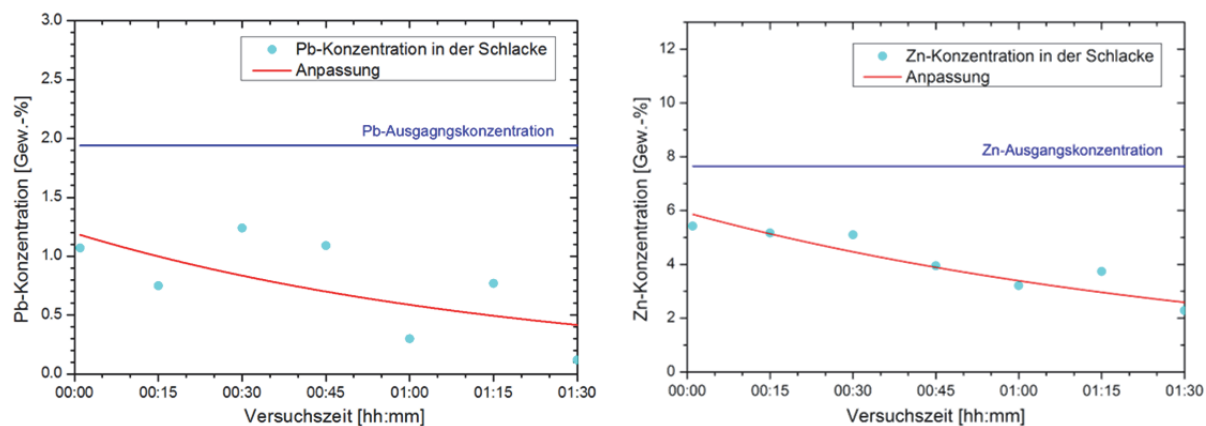


Abbildung 7-15: Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit  
Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit

Das in Abbildung 7-16 dargestellte Diagramm zeigt das Ausbringen und die Verläufe der Wertmetalle, errechnet über die Konzentrationen und die Prozessschlackenmenge.

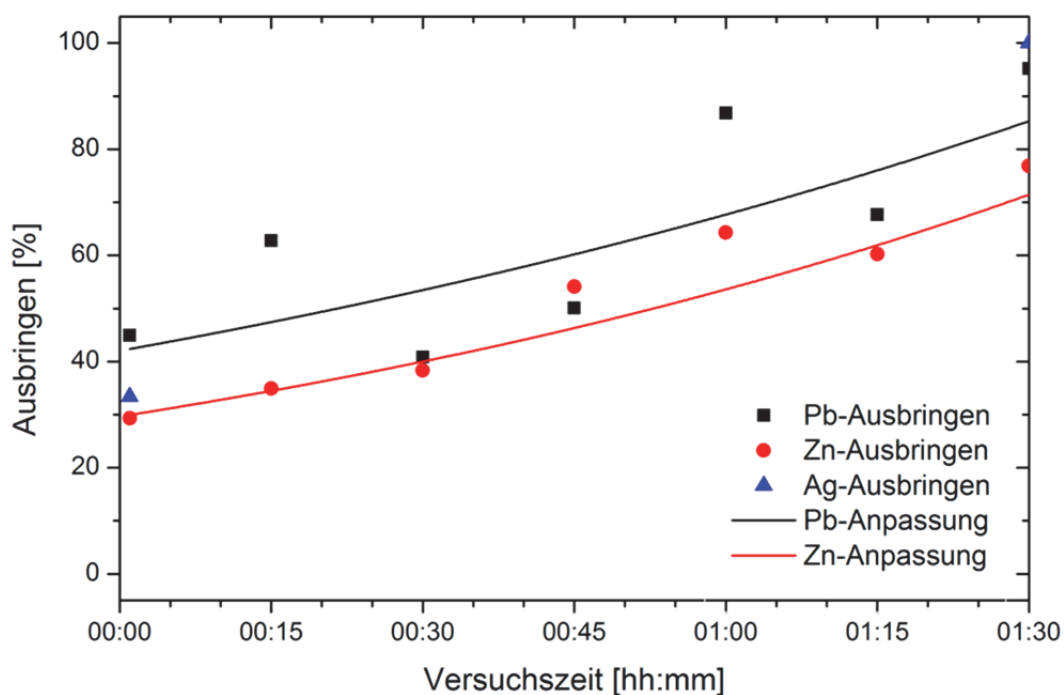


Abbildung 7-16: Ausbringen von Blei, Zink und Silber im DC-SAF für Versuch Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Das Blei- und Zinkausbringen erreicht am Ende des Versuchs 95,32 % und 77,54 %.

Tabelle 7-11 enthält die zusammengefassten Endergebnisse der SAF-Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand. Die Bleikonzentration in allen Endproben ist gleichmäßig niedrig, obwohl das Ausbringen große Schwankungen zeigt. Dies ist jedoch auf die geringe Bleikonzentration im eingesetzten Reststoff zurückzuführen, wodurch kleine Konzentrationsschwankungen in der Endschlacke eine große Auswirkung hinsichtlich des Metallausbringens bewirken. Mit Fokus auf die beiden Versuche Pb-3 & 4, welche mit vorgelegtem Bleibad durchgeführt wurden, zeigt sich jeweils ein hohes Ausbringen für Blei und Silber. Die Selektivität der Reduktion weist jedoch eine große Streuung auf.

Tabelle 7-11: Zusammenfassung der SAF-Versuchsanalysen mit errechneten Reduktionsgraden für die Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

	IS-Schlacke [Gew.-%]	Endschlacke			Reduktionsgrad		
		Pb-2 [Gew.-%]	Pb-3 [Gew.-%]	Pb-4 [Gew.-%]	Pb-2 [%]	Pb-3 [%]	Pb-4 [%]
Pb	1,89	0,53	0,12	0,37	76,75	95,32	86,37
Zn	8,16	2,32	2,28	1,50	80,77	77,54	85,14
Ag	0,003	0,001	0,000	0,000	75,00	100,00	100,00
Fe	27,80	24,3	26,40	23,41	34,44	28,14	40,89

Tabelle 7-12 enthält die Elementanalyse der Flugstaubprobe aus dem SAF-Versuche Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.

Tabelle 7-12: Analyse der Staubprobe des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Element	Messwert [Gew.-%]
Zn	59,60
Pb	17,70

Die entnommene Staubprobe des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand weist eine Zinkkonzentration von 59,60 Gew.-% und eine Bleikonzentration von 17,70 Gew.-% auf. Das entspricht einer theoretischen Zinkoxidkonzentration von 74,36 Gew.-% und einer Bleioxidkonzentration von 19,07 Gew.-%.

### 7.3 Massenbilanz zum „Blei-Bad-Recyclingprozess“ in den evaluierten Reaktortypen

Im nachfolgenden Unterkapitel sind die Massenbilanzen der durchgeführten Reduktionsversuche für beide Reststoffe in jeweils beiden Aggregatstypen dargestellt. Als Berechnungsbasis dienen die Mengen und Analysen der Einsatzstoffe, der Endschlacken,



der Flugstäube. Die Sammelmetallmengen können nicht quantitativ berücksichtigt werden, da bedingt durch die Dünnschmelzbarkeit des Bleis, große Mengen in den Reaktoren bzw. im Feuerfestmaterial zurückbleiben.

Die Tabellen zu den Massenbilanzen enthalten die Verteilung der Komponenten Blei, Zink, Silber sowie Eisen und Siliziumoxid über die Fraktionen Schlacke, Metall und Staub.

Die erste Spalte der Tabellen beinhaltet die chemische Analyse der Reststoffe, die Mengen an eingesetztem Reststoff (ohne Zuschläge und ohne Reduktionsmittel) und die sich daraus ergebende Verteilung auf die Komponenten.

Die im Anschluss zusammengefassten Spalten beziehen sich auf die anfallenden Produktfraktionen.

Die prozentuelle Aufteilung der Fraktionen ist berechnet auf die Gesamtmenge an Einsatzstoff, welcher aus Reststoff, Zuschläge und Reduktionsmittel besteht.

Der Anteil der Flüchtigen ist in den Tabellen nicht angeführt, da diese Fraktion hauptsächlich aus Kohlenstoff, bzw. reststoffbedingt, aus Sulfat-Schwefel besteht. Der nominelle Verteilungswert der Flüchtigen ergibt sich durch Aufsummieren auf 100 %. Im Anschluss an die tabellarisch dargestellten Massenbilanzen sind die zugehörigen Sankey-Diagramme angeführt.

### 7.3.1 Massenbilanz der TBRC- und SAF-Versuche mit dem vorbehandelten Zinkrückstand

Die nachfolgende Tabelle 7-13 beinhaltet die Massenbilanz zum TBRC-Versuch mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.

Tabelle 7-13: Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Element	Reststoff		Schlacke			Metall		Staub		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]
Menge		30.000,00		22.300,00	60,3	1.502,04	4,1		3.972,15	10,7
Pb	7,30	2.190,00	3,80	847,40	38,7	1.100,82	50,3	7,00	241,78	11,0
Zn	9,90	2.970,00	2,60	579,80	19,5	0,00	0,0	69,20	2.390,20	80,5
Ag	0,025	7,50	0,000	0,00	0,0	7,50	100,0	0,00	0,00	0,0
Fe	25,00	7.500,00	34,01	7.584,23	101,1	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0
SiO <sub>2</sub>	11,20	3.360,00	23,25	5.184,75	100,05	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0

Die Massenbilanz des SAF-Versuchs JA-2 mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand ist in Tabelle 7-14 zusammengefasst.

Tabelle 7-14: Massenbilanz des SAF-Versuchs JA-2 mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Element	Reststoff		Schlacke			Metall		Staub		
	Messwert [Gew.-%]	Menge [g]	Messwert [Gew.-%]	Menge [g]	Verteilung [%]	Menge [g]	Verteilung [%]	Messwert [Gew.-%]	Menge [g]	Verteilung [%]
Menge		16.088,00		11.400,00	57,4	1.946,22	9,8		2.493,01	12,6
Pb	7,30	1.174,42	1,57	178,98	15,2	582,32	49,6	17,40	413,13	35,2
Zn	9,90	1.592,71	1,10	125,40	7,9	0,00	0,0	61,80	1.467,31	92,1
Ag	0,025	4,02	0,004	0,46	11,3	3,57	88,7	0,00	0,00	0,0
Fe	25,00	4.022,00	25,20	2.872,80	71,4	1.149,20	28,6	0,00	0,00	0,0
SiO <sub>2</sub>	11,20	1.801,86	24,17	2.755,38	99,6	0,00	0,0	1,50	37,40	1,4

Die in Tabelle 7-13 dargestellte Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand ist in der nachfolgenden Abbildung 7-17 als Sankey-Diagramm, welches auf 100 kg Reststoffeinsatz normiert ist, dargestellt. Aus Übersichtsgründen ist zum einen auf die Darstellung der Bleivorlage verzichtet und zum anderen kann die Verteilung des Silbers bedingt durch die geringe Menge nicht dargestellt werden. Es ist jedoch festzuhalten, dass sich die Bleimenge auf 340 kg beläuft und die über den Reststoff eingebrachten 0,025 kg Silber in das Sammelmetall übergehen.

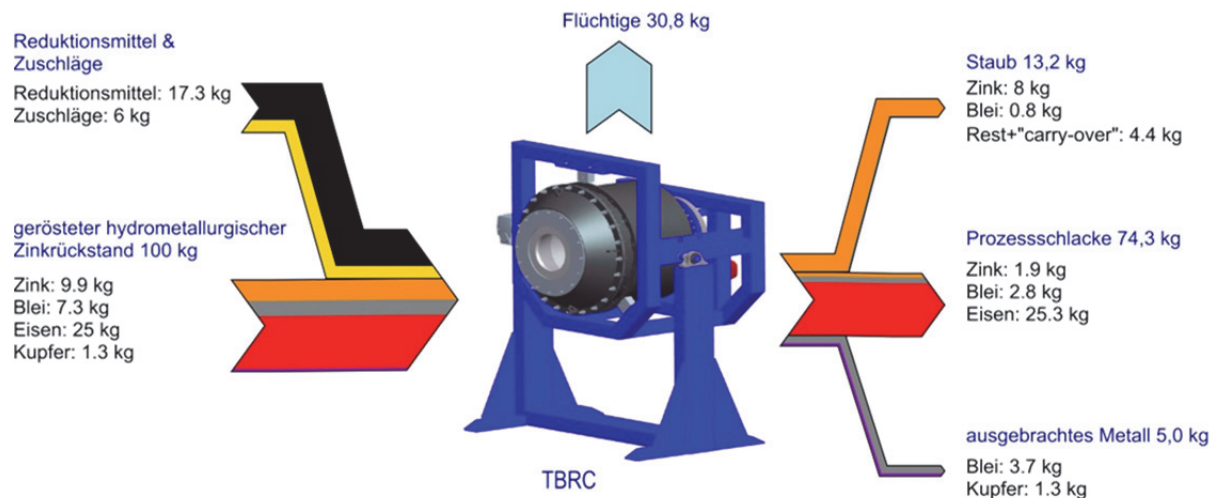


Abbildung 7-17: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des TBRC-Versuchs mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz

In Hinblick auf die Verteilung der Wertkomponenten Blei, Zink und Silber auf die drei Feststofffraktionen, zeichnet sich ein nahezu ideales Verhalten, bezogen auf das Konzept des „Blei-Bad-Recyclingprozesses“, ab. Blei und Silber reichern sich in der Metallfraktion an, ohne dass es zur Reduktion von Eisen kommt und das Eisen verbleibt zu 100 % in der Schlacke. Weiters erfolgt die Anreicherung von 80,5 % des Zinks als Zinkoxid im Flugstaub. Dies geht jedoch mit der Verschleppung von 11,0 % des Bleis in die Staubfraktion einher. In der Prozessschlacke sammelten bzw. verbleibten 38,7 % des Bleis und 19,5 % des Zinks. Die 30,8 kg Flüchtige setzen sich aus dem eingebrachten Reduktionsmittels, dem carbothermisch abgetrennten Sulfat-Schwefel und dem Sauerstoff aus den reduzierten Oxiden zusammen.

Die nachfolgende Abbildung 7-18 zeigt das Sankey-Diagramm für den SAF-Versuch JA-2 mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz. Mit Augenmerk auf die Verteilung von Blei, Zink und Silber auf die drei Feststofffraktionen ergibt sich zunächst für die Prozessschlacke, dass 7,9 % des Zinks, 15,2 % des Bleis, aber auch 11,3 % des Silbers darin verbleiben. Die verbleibenden 92,1 % des Zinks reichern sich vollständig im Flugstaub an. Weiters kommt es zur Verschleppung von 35,2 % des Bleis in den Flugstaub.

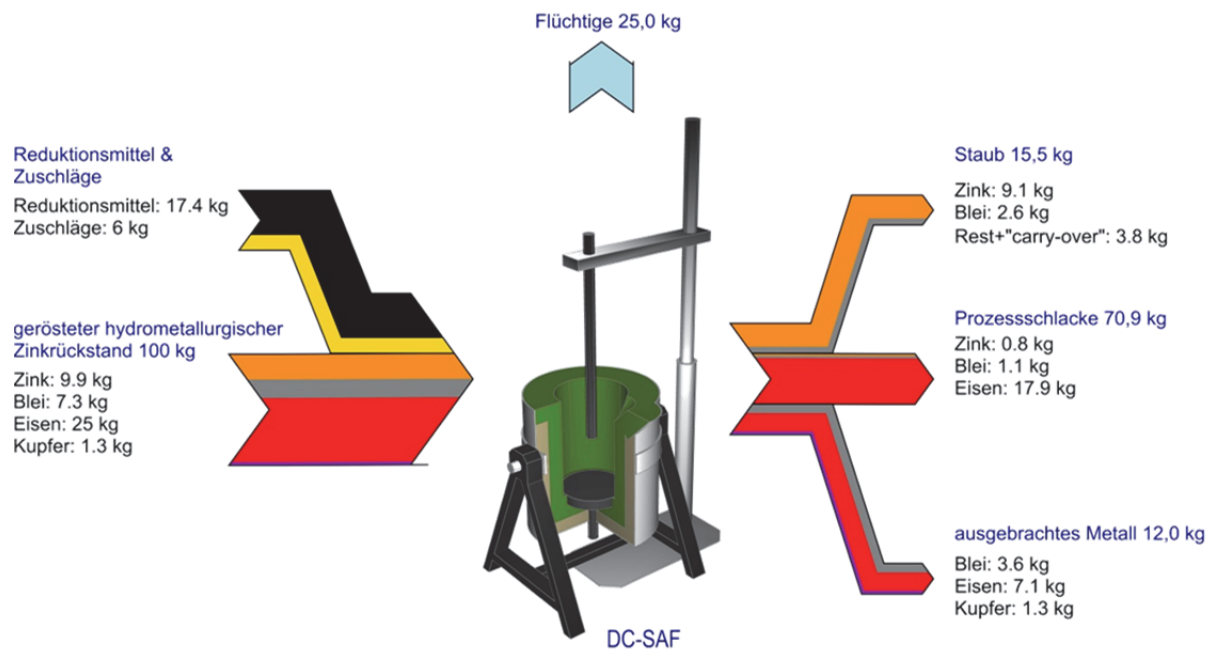


Abbildung 7-18: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des SAF-Versuchs JA-2 mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz

Die im Metall angereicherte Bleimenge beläuft sich auf 49,6 %. Des Weiteren findet eine Reduktion von 28,6 % des Eisens statt.

Die 25,0 kg an Flüchtige ergeben sich aus einer unvollständigen Umsetzung des Reduktionsmittels sowie dem über den Reststoff eingebrachten Sulfat-Schwefel.

### 7.3.2 Massenbilanz der TBRC- und SAF-Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Die nachfolgende Tabelle 7-15 beinhaltet die Massenbilanz zum TBRC-Versuch mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.

Tabelle 7-15: Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Element	Reststoff		Schlacke			Metall		Staub		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]
Menge		49.395,00		39.500,00	75,3	3.531,54	6,7		4.801,24	9,2
Pb	2,16	1.066,93	0,35	138,25	13,0	616,60	57,8	6,50	312,08	29,3
Zn	8,87	4.381,34	3,41	1.346,95	30,7	0,00	0,0	63,20	3.034,39	69,3
Ag	0,003	1,48	0,000	0,00	0,0	1,48	100,0	0,00	0,00	0,0
Fe	25,8	12.743,91	25,60	10.112,00	79,3	2.631,91	20,7	0,00	0,00	0,0
SiO <sub>2</sub>	21,8	10768,11	27,20	10.744,00	99,8	0,00	0,0	1,50	72,02	0,7

Die Massenbilanz des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, ist in Tabelle 7-16 zusammengefasst.

Tabelle 7-16: Massenbilanz des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Element	Reststoff		Schlacke			Metall		Staub		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]
Menge		30.000,00		22.700,00	70,6	2.546,00	7,9		3.578,74	11,1
Pb	1,94	582,00	0,12	27,24	4,7	26,90	4,6	17,70	527,86	90,7
Zn	7,65	2.295,00	2,28	517,56	22,6	0,00	0,0	59,60	1.777,44	77,4
Ag	0,003	0,90	0,000	0,00	0,0	0,90	100,0	0,00	0,00	0,0
Fe	27,80	8.340,00	26,40	5.992,80	71,9	2.347,20	28,1	0,00	0,00	0,0
SiO <sub>2</sub>	16,47	4.941,00	22,18	5.034,86	101,9	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0

Die in Tabelle 7-15 enthaltene Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand ist in der nachfolgenden Abbildung 7-19 als Sankey-Diagramm dargestellt. Die in dieser Abbildung nicht angeführte Menge an Sammelmetall beläuft sich auf 200 kg und die über den Reststoff eingebrachte Silbermenge mit 0,003 kg geht zu 100 % in die Metallfraktion.

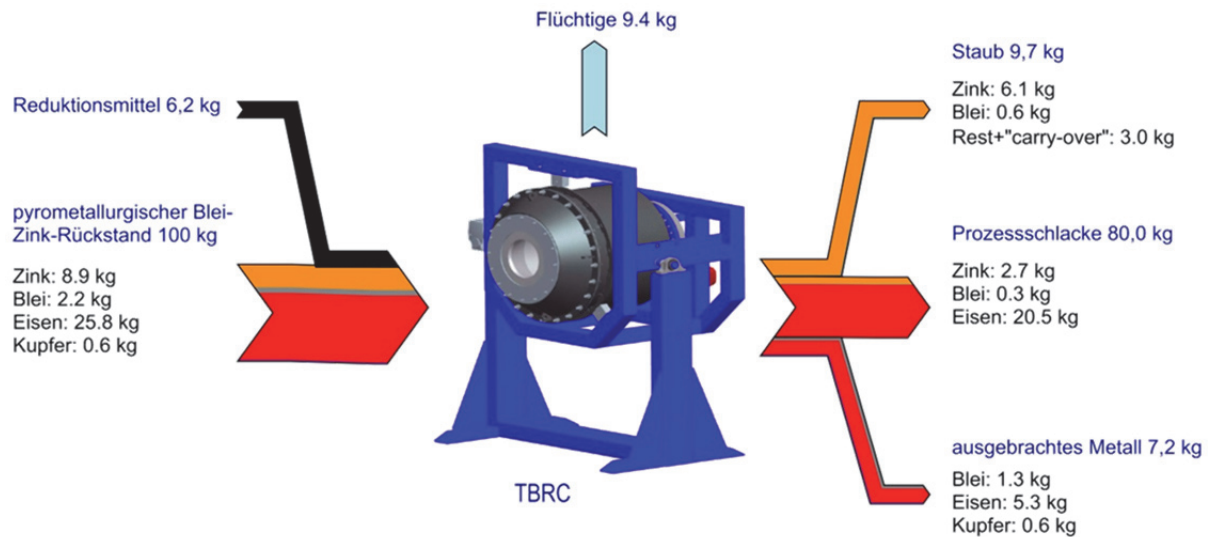


Abbildung 7-19: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz

Die Verteilung der dargestellten Wertmetalle Blei und Zink zeigt, dass 13,0 % des Bleis und 30,7 % des Zinks in der Prozessschlacke verbleiben. Die restlichen 69,3 % vom Zink gelangen als Zinkoxid in den Flugstaub. Das reduzierte Blei verteilt sich zu 57,8 % auf die Metallfraktion und zu 29,3 % auf die Staubfraktion. Neben der Bleireduktion erfolgt auch die Reduktion von 20,7 % des Eisens.

In der nachfolgenden Abbildung 7-20 ist das Sankey-Diagramm für den SAF-Versuch Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand dargestellt. Die Verteilung der Wertkomponenten Blei und Zink auf die anfallenden Feststofffraktionen zeigt, dass 22,6 % des Zinks und 4,7 % des Bleis in der Prozessschlacke verbleiben. Die restlichen 77,4 % des Zinks reichern sich zusammen mit 90,7 % des Bleis im Flugstaub an. Die verbleibenden 4,6 % an Blei sammeln sich zusammen mit dem gesamten Silber in der Metallphase. Die proportionale Menge an eingebrachtem Sammelmetall beträgt für diesen Versuch 167 kg.

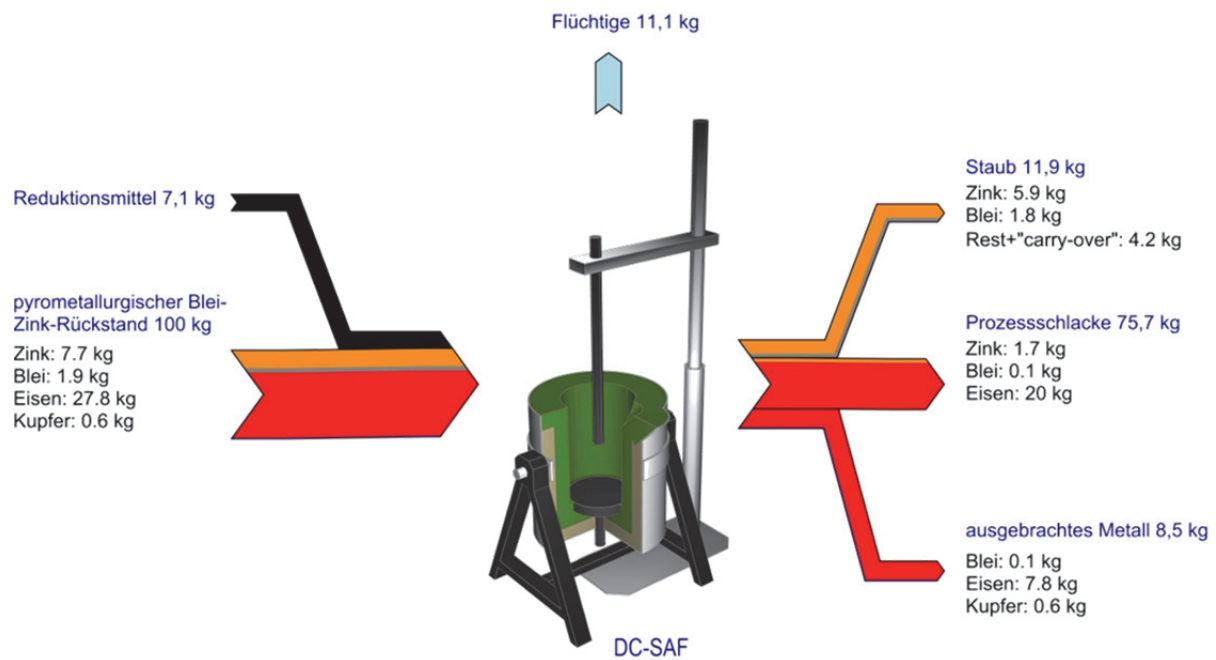


Abbildung 7-20: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz

Neben der Reduktion der Wertmetalle kommt es bei dem SAF-Versuch Pb-3 zur Reduktion von 28,1 % des über den Reststoff eingebrachten Eisens.

## 7.4 Diskussion der Versuchsergebnisse

Die Diskussion der Versuchsergebnisse stellt zunächst die erzielten Resultate beider Reststoffe den zu evaluierenden Reaktortypen gegenüber. Anschließend ist eine monetäre Betrachtung der erzeugten Wertmetallfraktion angeführt.

Die Ergebnisse der Versuche im Top Blown Rotary Converter zeigen, dass aufgrund der Rotation des Konverters und der damit verbundenen großen Reaktionsfläche zwischen Sammelmetall und Schlacke ein rasches Lösen der Wertkomponenten, wie Silber und Blei, stattfindet. Weiters führt die Rotation zu einer homogenen Temperaturverteilung in der Charge. Dies und die flexibel einstellbare Atmosphäre des TBRCs sind die Hauptfaktoren für die gute Trennung von Zink und Blei in den Produkten. Der Flugstaub beider Versuche enthält das gesamte reduzierte Zink und im Mittel 6,75 Gew.-% Blei. Die Zinkkonzentration beider Reststoffe streut nicht stark und liegt durchschnittlich bei 9,39 Gew.-%. Die Konzentration in den Endschlacken liegt mit 2,60 Gew.-% beim Zinkrückstand und mit 3,41 Gew.-% beim Blei-Zink-Rückstand ähnlich hoch. Diese Konzentrationen in den Endschlacken sind vergleichbar mit den Daten industrieller Aufarbeitsverfahren, wie dem Schlackenverblasen oder dem Wälzprozess, bei denen es jedoch zu keiner selektiven Trennung der Wertkomponenten kommt.

In Hinblick auf die Selektivität der Reduktion zeigen die TBRC-Versuche ein gutes Verhalten. Vor allem, der Versuch mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand, welcher keine Reduktion von Eisen aus dem Reststoff aufweist. Dies ist auf die aggregatsspezifischen Eigenschaften wie die Phasendurchmischung als auch auf die eingestellte Reaktoratmosphäre und die daraus resultierenden moderaten Reduktionsbedingung zurückzuführen. Ein weiterer Faktor, der zur Selektivität beiträgt, ist die Restkonzentration an Zink in der Endschlacke. Unterschreitet diese einen Wert von 1,5 Gew.-%, so kommt es unweigerlich zur Reduktion von Eisen, da kein ausreichendes Angebot an Zink in der Schlacke mehr vorhanden ist [36; 71–73].

Das Armschmelzen der Reststoffe im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen zeichnet sich durch niedrige Konzentrationen an Zink, Blei und Silber in den Endschlacken aus, womit das Ausbringen auch dementsprechend hoch ist. Aufgrund der fehlenden Durchmischung zwischen Sammelmetall und Schlacke, erfolgt das Abtrennen der Wertmetalle durch Absetzen bzw. selektive Verflüchtigung. Beispielsweise ist die lineare Abnahme der Silberkonzentration durch Dichtentrennung induziert und die Abtrennung von Zink durch selektive Verflüchtigung. Das reduzierte Blei teilt sich auf beide Fraktionen auf. Dabei führen die örtlichen Temperaturspitzen im Bereich der Elektrode zur Verflüchtigung von metallischem Blei. Im Mittel ergibt sich für die Flugstäube der SAF-Versuche eine Bleikonzentration von 17,40 Gew.-%. In Hinblick auf die Selektivität der Reduktion zeigt sich aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen im Reaktorraum des DC-SAF für alle Versuche eine Mitreduktion von Eisen.

Tabelle 7-17 enthält die monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen in beiden Reaktortypen bezogen auf 1 Tonne eingesetzten Reststoff.

Tabelle 7-17: Monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen in beiden Aggregaten für beide Reststoffe [52; 53]

"Blei-Bad-Recyclingprozess"		Flugstaub	Blei	Silber	Summe
		[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]
Preis		1.824 x 75 %	1.553 x 95 %	448.232	
gerösteter hydrometallurgischer Zinkrückstand	TBRC	109,01	54,19	112,06	275,26
	DC-SAF	124,71	53,44	99,40	277,55
pyrometallurgischer Blei-Zink-Rückstand	TBRC	84,08	18,43	13,45	115,95
	DC-SAF	93,90	1,47	13,45	108,82

Der Wertinhalt der erzeugten Metallphase errechnet sich aus dem enthaltenen Blei und Silber. Das rückgewonnene Silber ist mit 100 % und das Blei mit einem Faktor von 95 % des aktuellen Marktwerts berücksichtigt. Für die Bewertung des Filterstaubs fließt einzig die Menge an angereichertem Zink mit dem 0,75-fachen Marktwert ein. Das weiters enthaltene Blei wird nicht finanziell abgegolten.



Die Produktfraktionen des „Blei-Bad-Recyclingprozesses“ mit dem vorbehandeltem hydrometallurgischen Zinkrückstand zeigen für beide Aggregatstypen ähnliche Werte. Obwohl im DC-SAF eine schlechtere Trennung der Wertmetalle in den Produktfraktionen erfolgt, gleicht das höhere Ausbringen des SAF-Versuchs JA-2 dies aus, so dass in Summe eine ähnliche monetäre Bewertung wie beim TBRC erzielt werden kann. Für den hydrometallurgischen Zinkrückstand ist noch zu beachten, dass sich die in der Tabelle angeführten Werte auf 1 Tonne des vorbehandelten Materials beziehen. Um auf den Wert des unbehandelten Rückstands zu schließen, sind die 66,29 Gew.-% Ausbringen bei der thermischen Vorbehandlung noch zu berücksichtigen. Womit die im TBRC-Versuch erzeugten Produkte in Summe einen Wert von 182,47 € und die Produkte des SAF-Versuchs eine Summe von 183,99 € erzielen.

Die „Blei-Bad-Reduktionsversuche“ mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand zeichnen sich für beide Aggregate durch ein ähnliches Wertmetallausbringen aus, wodurch der Effekt der selektiven Trennung der Produktfraktionen bei der monetären Betrachtung stärker zum Tragen kommt. Dies gilt besonders für das im TBRC-Versuch rückgewonnene Blei.

Unter der Prämisse der selektiven Reduktion und der Trennung der Wertmetalle in verschiedene Produktfraktionen, ist der Top Blown Rotary Converter dem Gleichstrom-Elektroreduktionsofen eindeutig vorzuziehen. Auch die monetäre Betrachtung der Produktfraktionen unterstreicht dies. Weiters ermöglicht die diskontinuierliche Fahrweise einen flexiblen Wechsel zwischen unterschiedliche Reststoffe.

## **8 Optimierungsmaßnahmen zur Steigerung des Wertmetallausbringens**

Dieses Kapitel enthält zunächst die theoretischen Maßnahmen zur Schlackenoptimierung, um das Wertmetallausbringen zu steigern. Anschließend ist eine Erhebung der Verbesserungsmaßnahmen anhand von Laborversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand dargestellt. Als letzter Punkt wird ein Reduktionsversuch mit einer Blei-Schachtofenschlacke im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen mit verbesserter Schlackenführung angeführt.

### **8.1 Das Optimierungspotential der Schlackenmetallurgie**

Um den Wertmetallverlust in der Schlacke so gering wie möglich zu halten, bietet die Schlackenmetallurgie drei Einflussfaktoren: Die Viskosität, die Liquidustemperatur und die Löslichkeit der Wertkomponenten in der Prozessschlacke.

Der Einflussfaktor Liquidustemperatur wurde bereits in Kapitel 5 „Der „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im Detail dargestellt, da dies ein prozessbestimmender Faktor ist.

Die Löslichkeit ist bestimmt durch das Gleichgewicht, welches sich zwischen Schlacke und Metallbad einstellt. Die beiden nachfolgenden Unterkapitel behandeln auf Basis physikalisch-chemischer Literaturdaten die Einflussfaktoren auf die Löslichkeit von Blei und Zink in der Schlackenphase.

Der Faktor Viskosität ist abhängig von der Liquidustemperatur und der Zusammensetzung. Das Unterkapitel über die Viskosität zielt auf den Einfluss der oxidischen Schlackenkomponenten auf die Düninflüssigkeit und den damit verbesserten Stoffumsatz ab. Im Allgemeinen verfolgt die Schlackenmetallurgie eine geringe Viskosität, eine niedrige Liquidustemperatur und eine minimale Löslichkeit der Wertkomponenten in der Prozessschlacke, um das Wertmetallausbringen hoch und die Prozesskosten niedrig zu halten.

#### **8.1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen der Löslichkeit von Bleioxid in oxidischen Schlacken**

Dieses Unterkapitel behandelt die Löslichkeit von Bleioxid in Prozessschlacken und die Einflussfaktoren auf das Gleichgewicht. Aufgrund der sehr geringen Konzentration von Bleioxid in der Schlacke, ist zur Beschreibung der Löslichkeit das in Gleichung 8-1 dargestellte Gesetz von Henry heranzuziehen. Es besagt, dass die Aktivität eines gelösten

Stoffs ( $a_{PbO}$ ) dem Produkt der molaren Konzentration des gelösten Stoffs ( $x_{PbO}$ ) und eines Korrekturfaktors ( $\gamma_{PbO}$ ) entspricht. Bei konstanter Temperatur und somit definierter Aktivität ( $a_{PbO}$ ) wird der tatsächliche Bleiverlust in der Prozessschlacke nur noch über den Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{PbO}$ ) beeinflusst.

$$a_{PbO} = \gamma_{PbO} \cdot x_{PbO}$$

Gleichung 8-1

Es ist von entscheidender Bedeutung, ob der Korrekturfaktor ( $\gamma_{PbO}$ ) größer oder kleiner 1 ist:  
 $\gamma < 1$ : Der gelöste Stoff neigt zur Verbindungsbildung. Die tatsächliche Konzentration in der Lösung ist größer als die Aktivität.

$\gamma > 1$ : Der gelöste Stoff neigt zur Entmischung. Die tatsächliche Konzentration in der Lösung ist kleiner als die Aktivität.

Der Aktivitätskoeffizient ( $\gamma_{PbO}$ ) wird von der Zusammensetzung der Schlacke beeinflusst. Beispielsweise zeigt das rechte Diagramm in Abbildung 8-1 die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{PbO}$ ) vom Molverhältnis der Schlackenkomponenten (CaO)/(SiO<sub>2</sub>) einer Blei-Schachtofenschlacke bei 1250 °C. Das linke Diagramm von Abbildung 8-1 zeigt den direkten Zusammenhang zwischen der Bleikonzentration in der IS-Schlacke und dem (CaO)/(SiO<sub>2</sub>)-Verhältnis für eine Prozesstemperatur von 1250 °C.

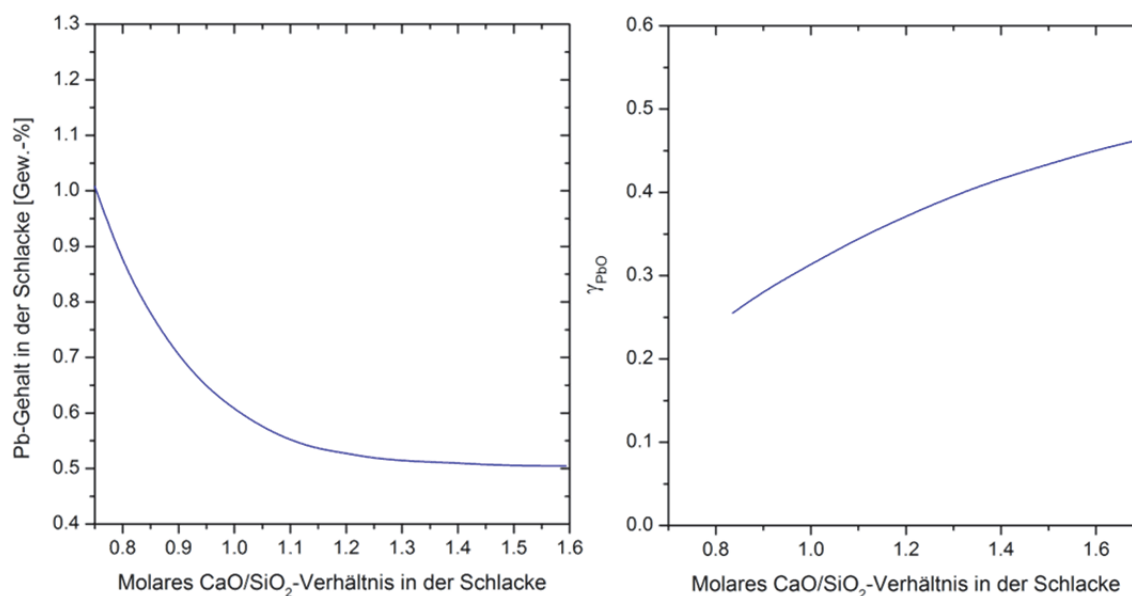


Abbildung 8-1: Rechts: Einfluss des (CaO)/(SiO<sub>2</sub>)-Verhältnisses auf den Aktivitätskoeffizienten von Blei bei 1250 °C in einer Schachtofenschlacke [21; 74]

Links: Bleikonzentration der IS-Schlacke in Abhängigkeit vom (CaO)/(SiO<sub>2</sub>)-Verhältnis [21; 74]

Die Diagramme zeigen, dass ein sinkendes Verhältnis der Schlackenkomponenten zu einem ansteigenden Bleiverlust in der Schlacke bzw. zu einem geringeren Aktivitätskoeffizienten von Bleioxid führt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Siliziumoxid zur Verbindungsbildung mit Bleioxid neigt und somit das Blei als Bleisilikat abbindet. Im Gegensatz dazu führt eine zunehmende Kalziumoxidkonzentration zu einem ansteigenden Aktivitätskoeffizienten von

Bleioxid, da Kalziumoxid eine stärkere Tendenz zur Verbindungsbildung mit Siliziumoxid aufweist und somit das Bleioxid aus der Schlackenphase verdrängt. [21; 74]

### 8.1.2 Physikalisch-chemische Grundlagen der Löslichkeit von Zinkoxid in oxidischen Schlacken

Die Löslichkeit von Zinkoxid in der Prozessschlacke lässt sich ebenso durch das Gesetz von Henry (Gleichung 8-1) beschreiben, da das Zinkoxid den gelösten Stoff in der Schlackenphase darstellt. Die Wechselwirkungen von Zinkoxid mit den anderen Schlackenkomponenten sind ausgeprägter als jene von Bleioxid. Wobei Zinkoxid ähnlich wie Kalziumoxid agiert und beispielsweise Bleioxid aus der Schlackenphase verdrängt. Das in Abbildung 8-2 angeführte Diagramm, zeigt die Abhängigkeit des Zinkoxid-Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{ZnO}$ ) vom Molverhältnis  $(CaO)/(SiO_2)$  sowie von der molaren Aluminiumoxidkonzentration in der Schlacke. Mit zunehmendem  $(CaO)/(SiO_2)$ -Verhältnis steigen die linearen Aktivitätskoeffizienten von Zinkoxid ( $\gamma_{ZnO}$ ) bei unterschiedlichen Aluminiumoxidkonzentrationen an. Dieses Verhalten ist auf die Verdrängung von Zinkoxid aus der Silikat-Phase durch den Einbau von Kalziumoxid zurückzuführen. [21; 75]

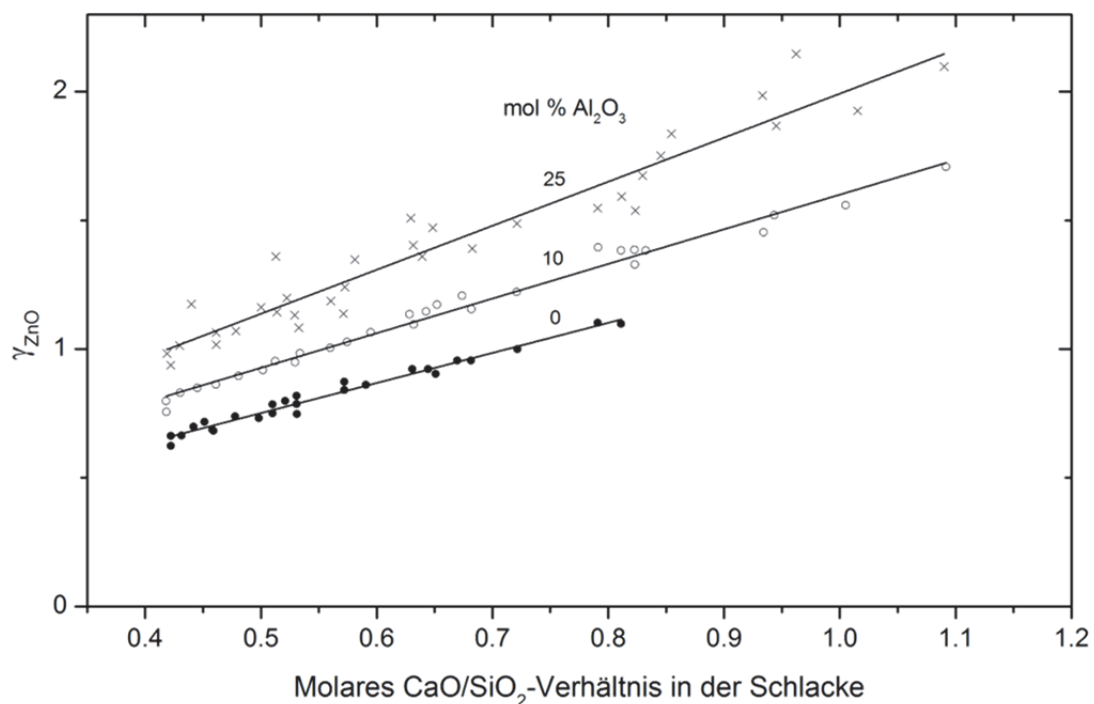


Abbildung 8-2: Einfluss von  $(CaO)$ ,  $(SiO_2)$  und  $(Al_2O_3)$  auf den Aktivitätskoeffizienten von  $(ZnO)$  bei  $1250\ ^\circ C$  und einer  $(ZnO)$  Konzentration ( $x_{ZnO}$ ) zwischen 4-8 % [21; 75]

Weiters wird durch die drei Linien mit einer Aluminiumoxidkonzentration von 0 mol.-%, 10 mol.-% und 25 mol.-% in der Schlacke auch der Einfluss dieser Schlackenkomponente

auf die Löslichkeit von Zinkoxid dargestellt. Dabei wirkt Aluminiumoxid ebenso wie Kalziumoxid und substituiert das Zinkoxid aus der Schlackenphase. [75]

### 8.1.3 Einflussfaktoren auf die Viskosität oxidischer Schlacken

Die Viskosität ist das Produkt aus den Reibungskräften der enthaltenen Teilchen. Für die Schlackenmetallurgie zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung und Prozesstemperatur.

Der Haupteinfluss der Viskosität liegt im konvektiven Stoffumsatz zwischen Schlacke und Metall. Dabei führt eine niedrige Viskosität zu einer verbesserten Konvektion und begünstigt den Stoff- und Wärmetransport. Weiters unterstützt eine dünnflüssige Schlacke das Absetzen fein verteilter Metalltröpfchen. Unter anlagentechnischen Gesichtspunkten führt eine niedrigviskose Schlacke zu einem verstärkten korrosiven und erosiven Angriff der feuerfesten Ausmauerung.

Die Viskosität oxidischer Schlacken lässt sich durch die Viskositätskennzahl  $K_z$ , welche in Gleichung 8-2 dargestellte ist, ausdrücken. Diese Kennzahl setzt sich aus den im Zähler enthaltenen viskositätserhöhenden Oxiden und den im Nenner stehenden viskositätserniedrigenden Oxiden zusammen. [7; 25; 76]

$$K_z = \frac{\%FeO(FeO + ZnO + MnO + MgO) + \%CaO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3(Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \quad \text{Gleichung 8-2}$$

Aus Gleichung 8-2 geht hervor, dass Kalziumoxid, obgleich es hochschmelzend ist, zur Viskositätserniedrigung beiträgt. Die Wirkung der Oxide auf die Viskosität hängt von deren Molekülstruktur und Bindungen, die sie mit den weiters enthaltenen Komponenten eingehen, ab. Beispielsweise führt die tetragonale Struktur des ( $SiO_4^{4-}$ ) dazu, dass sich die Moleküle untereinander verhaken und somit die innere Reibung zunimmt. Durch die Zugabe von Kalziumoxid lösen sich diese großen Gebilde aus Silikat-Anionen und die Viskosität nimmt ab. Dies ist bis zum Erreichen der Orthosilikat-Zusammensetzung ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) zu beobachten. Ab diesem Punkt führt eine weitere Zugabe von Kalziumoxid zu einer rapid ansteigenden Liquidustemperatur, wodurch auch die Viskosität stark zunimmt [76].

Viskositätserhöhende Oxide wie ( $SiO_2$ ), ( $P_2O_5$ ), ( $B_2O_3$ ), ( $As_2O_3$ ), usw. weisen hauptsächlich kovalente Bindungen auf. Im Gegensatz dazu wirken Oxide mit einem höheren Anteil an Ionenbindungen wie ( $Al_2O_3$ ), ( $FeO$ ), ( $CaO$ ), usw. viskositätserniedrigend. Eine noch niedrigere Viskosität erreichen Schlackenbestandteile mit ungerichteter elektrostatischer Bindung wie flüssige Halogenide, z.B. ( $CaF_2$ ). [7; 25; 76]

Das in Abbildung 8-3 dargestellte Diagramm zeigt die Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Viskositätskennzahl  $K_z$ .

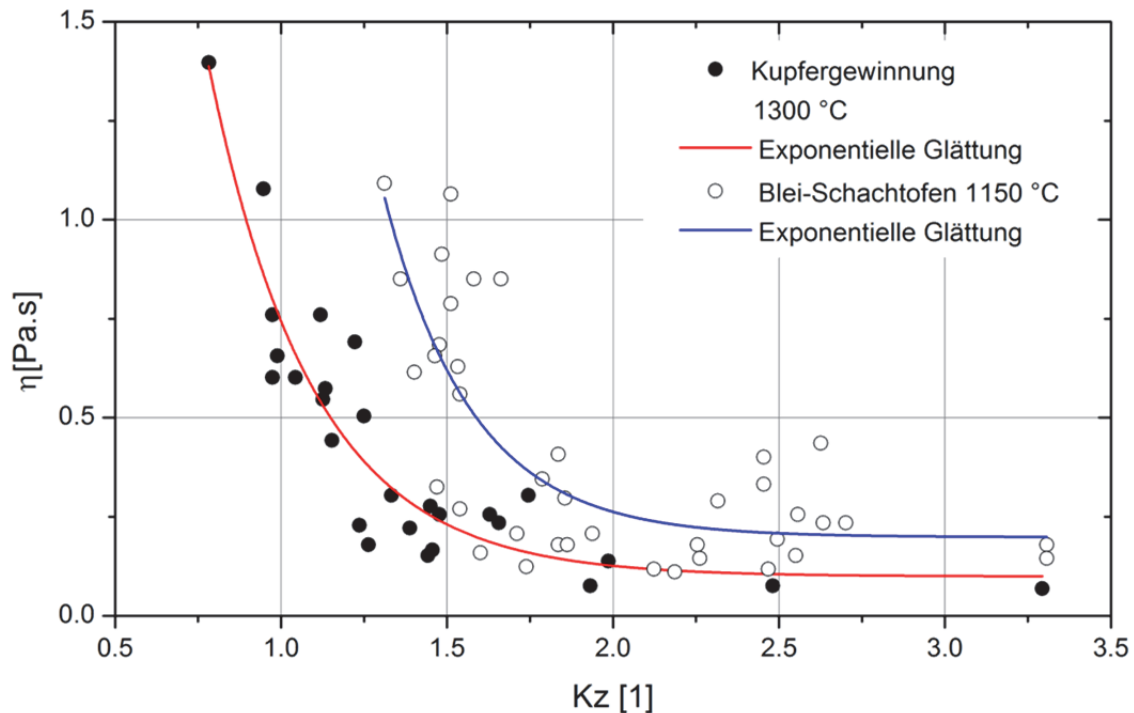


Abbildung 8-3: Schlackenviskosität in Abhängigkeit vom Kz-Wert für eine Schlacke aus der Kupfer- und eine aus der Blei-Gewinnung [7]

Das Diagramm enthält Messdaten einer Schlacke aus der Kupfergewinnung (bei 1300 °C) und einer Blei-Schachtofenschlacke (bei 1150 °C).

Die dynamische Viskosität metallurgischer Prozessschlacken liegt im Bereich zwischen 0,01 Pa·s und 1,0 Pa·s. Unter der Voraussetzung, dass die Prozesstemperatur über der Liquidustemperatur der oxidischen Schlacke liegt, erreichen sie Kz-Werte von > 1,5 und dynamische Viskositäten von < 0,5 Pa·s. [7; 25; 76]

### 8.1.4 Zusammenfassung zur schlackenmetallurgischen Optimierung

Die Schlacken der primären pyrometallurgischen Zink-, Blei- und Kupfergewinnung lassen sich aufgrund der ähnlichen Zusammensetzungen in einem ternären Grundsystem mit den Hauptkomponenten (FeO)-(CaO)-(SiO<sub>2</sub>) zusammenfassen. Wie aus dem in Abbildung 8-4 enthaltenen ternären Phasendiagramm hervorgeht, liegen die Schlackenzusammensetzungen aller drei Metalle im niedrigschmelzenden Bereich. Mit Rückblick auf die zuvor beschriebenen Einflussfaktoren der Schlackenmetallurgie zeigt sich, dass die Haupteinflussparameter auch gleichzeitig die Hauptkomponenten des Dreistoffsystems darstellen.

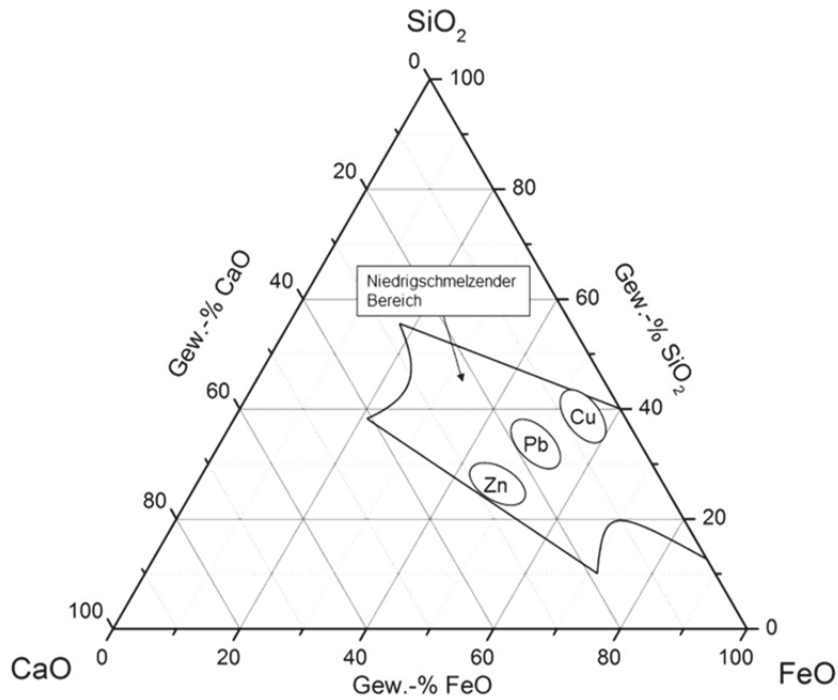


Abbildung 8-4: Ternäres Phasendiagramm mit der Zusammensetzung typischer Schlacken der primären pyrometallurgischen Blei-, Zink- und Kupfergewinnung [7; 25]

Bringt man die drei Hauptkomponenten Kalziumoxid, Siliziumoxid und Eisen ins Verhältnis, so entsteht das in Abbildung 8-5 dargestellt Zweiachssystem, welches die wichtigsten schlackenmetallurgischen Einflussfaktoren in einem Diagramm zusammenfasst.

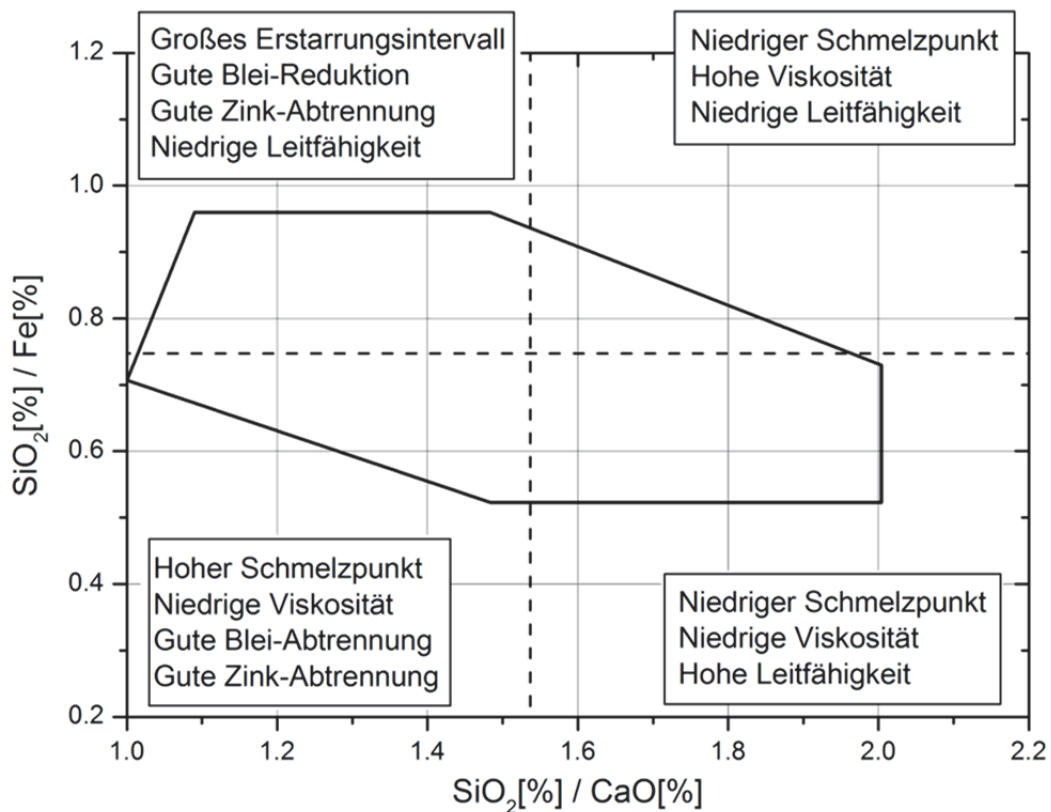


Abbildung 8-5: Zweiachssystem zur optimalen Schlackenführung in der primären Bleiproduktion [7]

Auf der Abszisse des Zweiachssystems ist das Massenverhältnis von  $(\text{SiO}_2)/(\text{CaO})$  und auf der Ordinate das Massenverhältnis von  $(\text{SiO}_2)/(\text{Fe})$  aufgetragen. Das im Diagramm verzerrt eingetragene Sechseck stellt jenen Bereich dar, in welchem typische Schlacken der primären pyrometallurgischen Bleiproduktion liegen. Die horizontal und vertikal strichlierten Linien unterteilen das Zweiachssystem in Quadranten. Aufgrund der unterschiedlichen Einflussfaktoren der Oxide ergeben sich für jeden Quadranten spezielle schlackenmetallurgische Eigenschaften, welche im Diagramm eingetragen sind. Tabelle 8-1 enthält die Zusammensetzung und die Verhältnisse der Schlackenkomponenten des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands.

Tabelle 8-1: Schlackenzusammensetzung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands

Reststoff	CaO [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	SiO <sub>2</sub> /CaO [1]	SiO <sub>2</sub> /Fe [1]
pyrometallurgischer Blei-Zink-Rückstand	14,00	21,80	27,80	1,56	0,78

Aus dem Verhältnis der Schlackenkomponenten ergibt sich, dass die Imperial-Smelting-Schlacke im rechten oberen Quadranten des in Abbildung 8-5 dargestellten Diagramms liegt. Daraus resultiert für die flüssige Schlacke ein niedriger Schmelzpunkt aufgrund der hohen Siliziumoxidkonzentration, welche im Gegenzug zu einer hohen Viskosität führt und somit das Trennen zwischen Metall und Schlacke beeinträchtigt. Im nachfolgenden Unterkapitel sind Labormaßstabsversuche mit der IS-Schlacke durchgeführt, um eine Steigerung des Wertmetallausbringens durch eine Optimierung der Schlackenmetallurgie zu erzielen.

## 8.2 Schlackenmetallurgisch optimierte Reduktionsversuche mit der IS-Schlacke

Mit dem Ziel das Ausbringen von Blei und Zink zu steigern, bietet sich als schlackenmetallurgische Maßnahme für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand die Zugabe von Kalziumoxid und geringen Mengen von Siliziumoxid an, um die Schlackenzusammensetzung vom rechten oberen Quadranten des Diagramms in Abbildung 8-5 in den linken oberen Quadranten zu verschieben. Diese Schlackenzusammensetzung zeichnet sich durch ein hohes Blei- und Zinkausbringen aus. Zum Ablauf der Versuchsreihe ist festzuhalten, dass diese im widerstandsbeheizten Kipptiegelofen (Nabertherm KC1/15) bei 1200 °C und einer Behandlungsdauer von 01:00 h durchgeführt wurden.

Im Zuge der Optimierungskampagne wurden vier Schlackenzusammensetzungen getestet. Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle 8-2 enthalten. Das in Abbildung 8-6 dargestellte



ternäre Phasendiagramm mit den Hauptkomponenten Kalziumoxid, Eisenoxid und Siliziumoxid zeigt die Lage der getesteten Zusammensetzungen P0 bis P3.

Tabelle 8-2: Chargendaten zu den Schlackenoptimierungsversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand [77]

Versuche	P0	P1	P2	P3
Komponenten	[g]	[g]	[g]	[g]
IS-Schlacke	600,00	600,00	600,00	600,00
Reduktionsmittel	19,25	19,25	19,25	19,25
C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,0	2,0	2,0	2,0
Blei	1.800,00	1.800,00	1.800,00	1.800,00
CaO	0,00	66,85	101,88	38,40
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,38	35,41	47,40
CaO/SiO <sub>2</sub>	0,65	1,0	1,0	0,68
SiO <sub>2</sub> /Fe	0,81	0,81	1,0	1,0

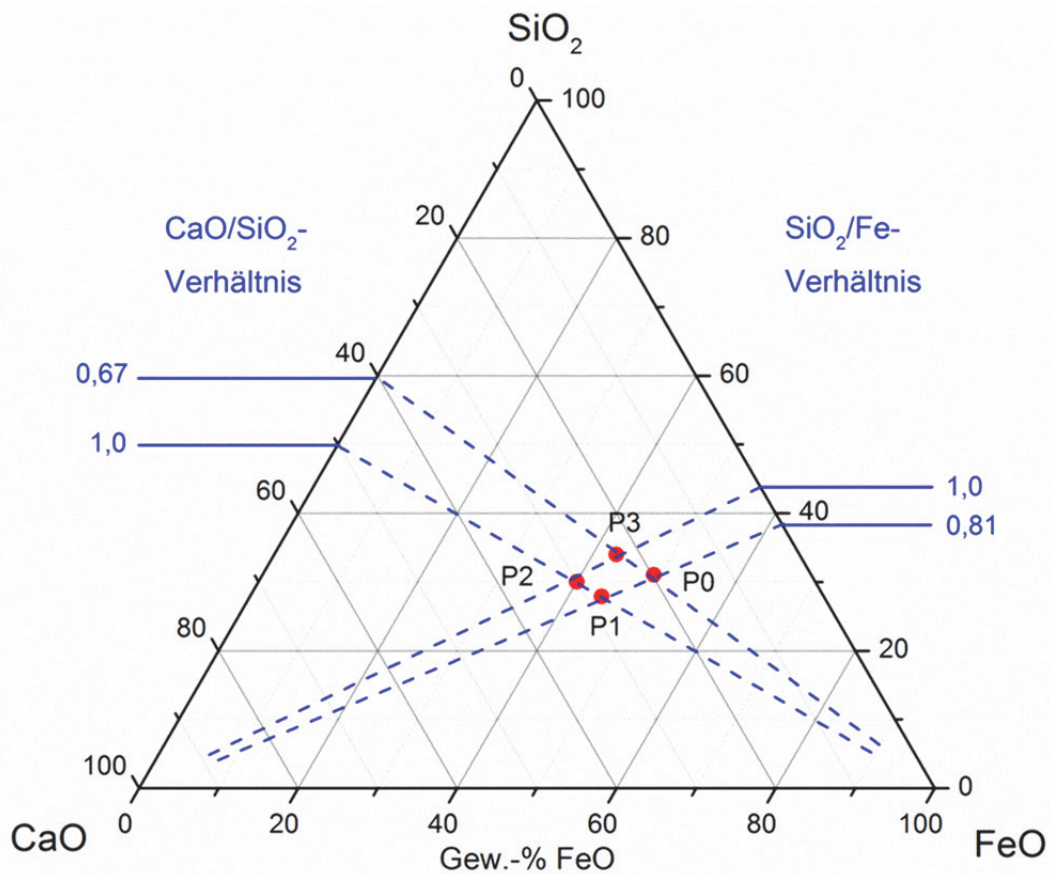


Abbildung 8-6: Ternäres Phasendiagramm mit den eingestellten Schlackenzusammensetzungen und den resultierenden Verhältnissen der Schlackenkomponenten

Wie aus den Chargendaten in Tabelle 8-2 hervorgeht, besteht die Einsatzmischung des Versuchs P0 aus dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand und dem Reduktionsmittel, wodurch dieser Punkt das Basisausbringen der Wertkomponenten unter den vorliegenden Prozessbedingungen darstellt. Die Lage der weiters getesteten

Schlackenzusammensetzungen im Schlackendreieck ergibt sich aus den Schnittpunkten der blau strichlierten Linien, welche durch die konstanten Verhältnisse zweier Schlackenkomponenten bestimmt sind.

Die chemischen Analysen der Endschlacken als auch die Massenbilanzen mit dem Metallausbringen für Blei, Zink, Silber und Eisen sind in

Tabelle 13-12 und Tabelle 13-13 im Anhang angeführt. Das in der nachfolgenden Abbildung 8-7 dargestellte Diagramm zeigt das mittlere Bleiausbringen mit der Standardabweichung der vier Schlackenzusammensetzungen. Zusätzlich spiegelt dieses Diagramm den Verlauf der Viskosität, welche die Trennung zwischen Werkblei und Schlacke und somit das Bleiausbringen stark beeinflusst, wieder. Bei den Versuchen mit der Schlackenzusammensetzung im Punkt P1, stellt sich im Mittel ein um 12,85 % gesteigertes Bleiausbringen verglichen zu der Ausgangszusammensetzung P0 ein. Im Zuge der Versuchsdurchführung ist bei dieser Schlackenzusammensetzung eine merklich verringerte Viskosität festzustellen.

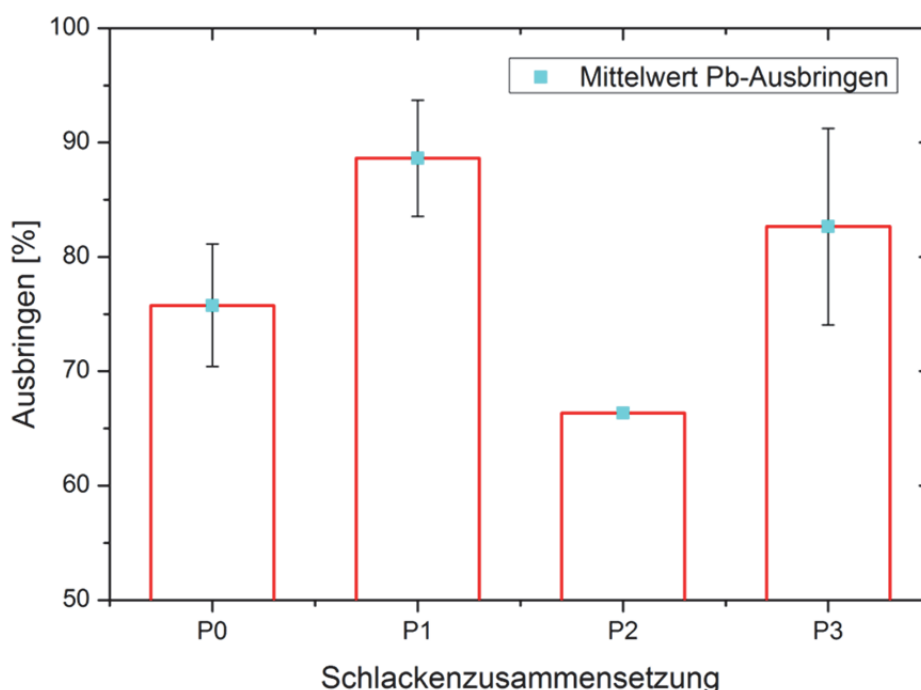


Abbildung 8-7: Bleiausbringen der getesteten Schlackenzusammensetzungen

Die Versuche mit der Zusammensetzung P3 weisen keinen ersichtlichen Viskositätsunterschied verglichen zu den Versuchen mit der Ausgangszusammensetzung auf. Auch die Streuung der Standardabweichung lässt auf keine definitive Steigerung des Bleiausbringens schließen. Die Schlackenzusammensetzung im Punkt P2 zeichnet sich durch dasselbe  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältniss wie P1 aus. Bedingt durch eine ansteigende Liquidustemperatur in diesem Bereich des ternären Phasendiagramms, kommt es durch eine zunehmende Viskosität jedoch zu einem verringerten Bleiausbringen.

Das nachfolgend dargestellte Diagramm in Abbildung 8-8 zeigt das mittlere Zinkausbringen sowie die Standardabweichung der Reduktionsversuche mit den vier Schlackenzusammensetzungen. Allgemein ist das Zinkausbringen mit unter 50 % bei allen Versuchen sehr gering. Die Ursache dafür ist auf den Mechanismus der Zinkrückgewinnung durch selektive Verflüchtigung von Zink über die Schlackenbadoberfläche zurückzuführen. Bedingt durch die konstante Badoberfläche und die fehlende Badbewegung baut sich über die Schlackenbadhöhe ein Konzentrationsgefälle von Zinkoxid auf, wodurch die weitere Abtrennung von Transportvorgängen wie Konvektion und Diffusion abhängig ist. Für beide Transportmechanismen stellt die Viskosität des Mediums einen wichtigen Faktor dar, wodurch die Ergebnisse der Zinkrückgewinnung auf die Viskosität und somit auf einen verbesserten Stofftransport in der Schlacke rückschließen lässt.

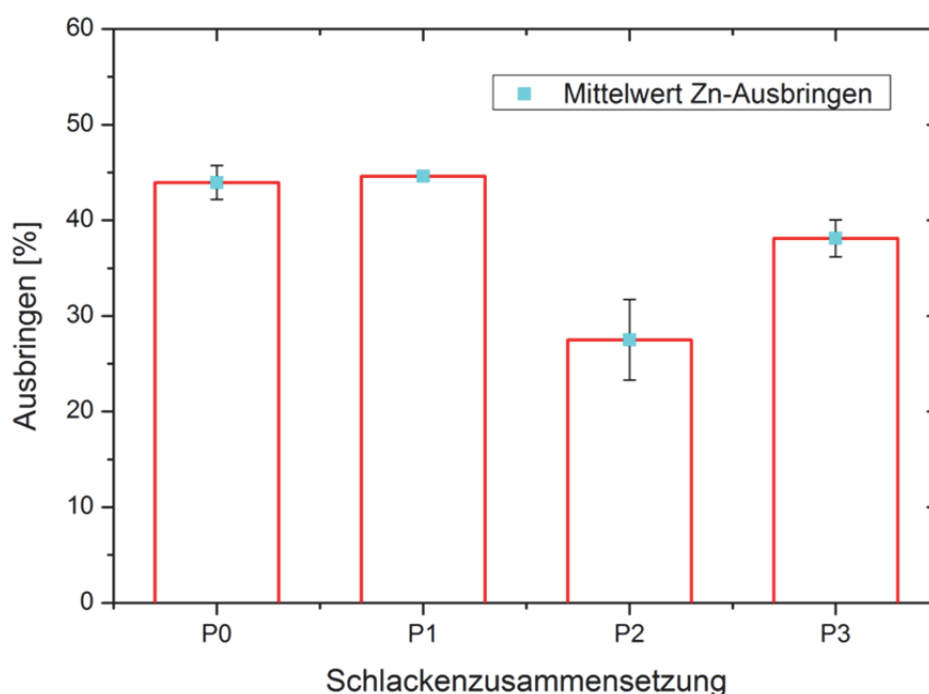


Abbildung 8-8: Zinkausbringen der getesteten Schlackenzusammensetzungen

Beim Vergleich des Zinkausbringens der Schlackenzusammensetzung P1 und der Ausgangsschlacke P0 ist nur eine geringe Verbesserung festzustellen. Im Unterschied dazu zeigen die Versuche P2 eine gravierende Verschlechterung aufgrund der merklich höheren Viskosität. Auch die Schlackenzusammensetzung P3 zeigt ein verringertes Zinkausbringen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Schlackenzusammensetzung mehr Siliziumoxid als Kalziumoxid eingebracht wird, wodurch sich eine größere Menge an Silikat-Phasen (Zinksilikat) bildet und sich auch eine höhere Viskosität in der Schmelze einstellen. Mit Fokus auf die Selektivität der Reduktion weisen die Versuche P0, P1 und P3 keine Veränderung durch die Schlackenzusammensetzung auf und es kommt zu einer durchschnittlichen Reduktion von 24,56 % des Eisens. Einzig die Versuche mit der

Schlackenzusammensetzung P2 weisen neben dem allgemein niedrigen Metallausbringen auch eine verringerte Reduktion von durchschnittlich 14,48 % des Eisens auf.

### 8.3 Reduktionsversuche am DC-SAF mit einer Blei-Schachtofenschlacke

Neben der Imperial-Smelting-Schlacke und dem hydrometallurgischen Zinkrückstand zählt auch die Blei-Schachtofenschlacke zum Reststoffportfolio des „Blei-Bad-Recyclingprozesses“. Dieser Versuch, durchgeführt im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen, zeigt die Auswirkungen der Schlackenoptimierung in Hinblick auf die Konzentrationsverläufe der Wertmetalle in der Prozessschlacke.

Tabelle 8-3 beinhaltet die chemische Analyse der Blei-Schachtofenschlacke, welche sich durch sehr hohe Konzentrationen an Zink, Blei und Silber auszeichnet. Für den Wertmetallinhalt ergibt sich bei gleicher Berechnungsbasis wie für die beiden anderen Rückstände eine Summe von 893,24 €/t. Die detaillierte Auflistung zum Wertmetallinhalt der Blei-Schachtofenschlacke ist in Tabelle 13-14 im Anhang angeführt.

Tabelle 8-3: Chemische Elementanalyse der Blei-Schachtofenschlacke

Element	Messwert [Gew.-%]	Methode	Element	Messwert [Gew.-%]	Methode
Pb	9,30	DIN EN ISO 11885	MnO	0,26	DIN EN ISO 11885
Zn	22,50	DIN EN ISO 11885	MgO	1,30	DIN EN ISO 11885
Ag	0,10	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	DIN EN ISO 11885
Cu	0,25	DIN EN ISO 11885	Fe 2+	3,00	AM_EG.26 (Tit.)
SiO <sub>2</sub>	23,90	DIN EN ISO 11885	Fe 3+	0,60	Berechnung als Diff.
CaO	7,00	DIN EN ISO 11885	S	0,05	DIN EN ISO 15350
Na	8,40	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,20	DIN EN ISO 11885

Charakteristisch für diese Schlacke ist neben der niedrigen Gesamteisenkonzentration von 3,60 Gew.-% auch das niedrige (CaO)/(SiO<sub>2</sub>)-Verhältnis von nur 0,29 und die hohe Konzentration an Natrium mit 8,40 Gew.-%. Die Quelle der hohen Natriumkonzentration ist bedingt durch das Recycling von CRT Gläsern (Cathode Ray Tubes). Deren Verarbeitung im Blei-Schachtofen bringt neben dem Bleieintrag (> 10 Gew.-%) auch große Probleme, wie die leichte Mobilisierbarkeit der Schwermetalle aus der Prozessschlacke, mit sich. [78–80]

Aus diesem Grund ist für die Schlackenaufarbeitung neben der Rückgewinnung der Wertmetalle auch das Umwandeln der Natriumsilikat-Schlacke zu einer Kalziumsilikat-Schlacke von entscheidender Bedeutung. Um die benötigte Zuschlagsstoffmenge abzudecken, bietet sich das Verschneiden mit einer Schlacke, welche hohe Konzentrationen an Kalziumoxid, Siliziumoxid und Aluminiumoxid aufweist, an. In diesem Fall wird Hochofenschlacke (HOS) verwendet, da diese fast ausschließlich aus diesen

Schlackenkomponenten besteht und ein  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 0,76 besitzt. Die detaillierte chemische Zusammensetzung der verwendeten Hochofenschlacke ist der im Anhang angeführten

Tabelle 13-15 zu entnehmen. Die Chargendaten zum SAF-Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke sowie die theoretisch zu erzielenden  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnisse sind in Tabelle 8-4 enthalten.

Tabelle 8-4: Daten zur Chargenmischung des SAF-Versuchs mit der Blei-Schachtofenschlacke

SAF-Versuch Komponenten	BF [g]	SAF-Versuch Verhältnisse	BF
BF-Schlacke	25.000	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ (BF)	0,29
Reduktionsmittel_1	2.750	$C_{\text{Stöchiometrie}}$	2,0
Blei	30.000		
HOS	10.000	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ (BF+HOS)	0,50
CaO	1.750	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ (BF+HOS+CaO)	0,71
Reduktionsmittel_2	1.375	$C_{\text{Stöchiometrie}}$	1,0

Wie aus Tabelle 8-4 ersichtlich, teilt sich der Versuch in zwei Prozessabschnitte auf. Im ersten Abschnitt werden zunächst 10 kg Hochofenschlacke zusammen mit 30 kg Blei im DC-SAF vorgeschmolzen und im Anschluss die 27,75 kg Reststoffmischung aufgegeben. Das theoretisch eingestellte  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis der Prozessschlacke liegt bei 0,50. Nach einer Versuchslaufzeit von 01:45 h erfolgt das Chargieren der zweiten Chargenmischung, welche aus 1,75 kg Kalziumoxid und 1,375 kg Reduktionsmittel besteht und ein theoretisches  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis von 0,71 aufweist.

Die im Anschluss angeführte Tabelle 8-5 beinhaltet die chemischen Analysen der Wertmetalle Blei, Zink und Silber sowie von Eisen, Siliziumoxid und Kalziumoxid und das sich daraus ergebende  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis der wichtigsten Schlackenproben. Die Wertmetallanalysen als auch das errechnete Wertmetallausbringen der weiteren Schlackenproben sind in Tabelle 13-16 im Anhang enthalten.

Tabelle 8-5: Elementanalyse der wichtigsten Schlackenproben und das errechnete  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältniss in der Prozessschlacke

Versuchszeit BF [hh:mm]	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Fe [Gew.-%]	$\text{SiO}_2$ [Gew.-%]	CaO [Gew.-%]	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$ [1]
Aufgabe	9,30	22,50	0,100	3,60	23,90	7,00	0,29
00:15	5,20	13,30	0,071	2,57	30,13	14,97	0,50
01:45	2,90	8,00	0,010	3,90	35,30	18,90	0,54
02:30	0,32	3,00	0,000	3,30	38,30	26,90	0,70

Für den Verlauf der Bleikonzentration, dargestellt im linken Diagramm von Abbildung 8-9 ergibt sich auch in diesem Versuchsmaßstab ein Zusammenhang mit dem  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis.

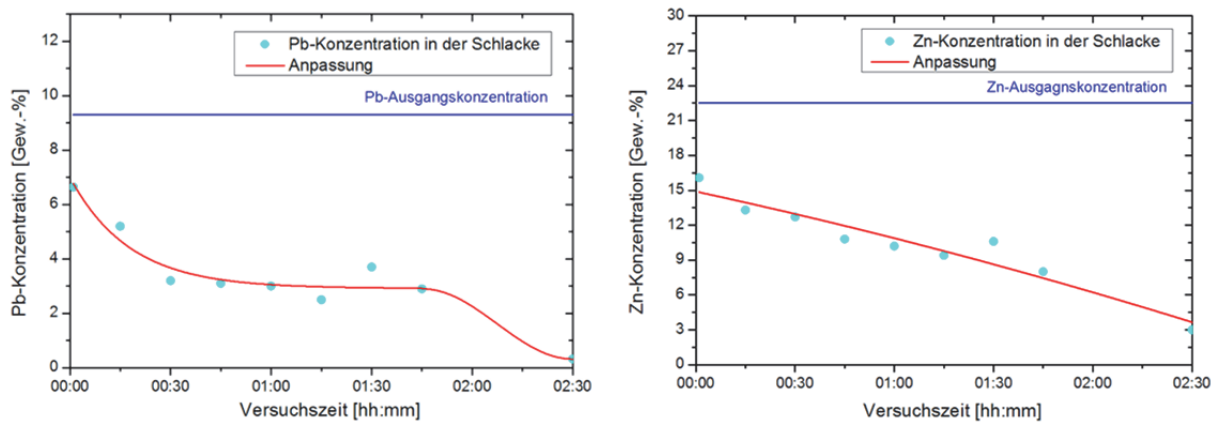


Abbildung 8-9: Rechts: Zinkkonzentration der Prozessschlacke in Abhängigkeit der Versuchszeit  
Links: Bleikonzentration der Prozessschlacke in Abhängigkeit der Versuchszeit

Der Konzentrationsverlauf von Blei in der Prozessschlacke zeigt zu Versuchsbeginn einen raschen Abfall und ein ansteigendes  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis. Ab einer Versuchszeit von 00:30 h stellt sich bis zur Zugabe der zweiten Chargenmischung eine gleichbleibende Bleikonzentration von 3,1 Gew.-% ein. Dies deutet darauf hin, dass sich in diesem zeitlichen Abschnitt die Gleichgewichtskonzentration für Blei in der Schlacke unter den vorherrschenden Bedingungen eingestellt hat. Erst zu Ende des Versuchs nach dem Anheben der Schlackenbasizität, erreicht die Bleikonzentration in der Endschlacke einen Wert von 0,32 Gew.-%, was ein Ausbringen von 96,22 % ergibt.

Im Unterschied zum Verlauf der Bleikonzentration zeigt sich für den Verlauf der Zinkkonzentration, dargestellt im rechten Diagramm von Abbildung 8-9, kein Zusammenhang hinsichtlich der geänderten Schlackenzusammensetzung. Der Konzentrationsverlauf ist über die gesamte Versuchszeit stetig fallend, wodurch die Zinkabtrennung auf die Verflüchtigung des Zinks über die gleichbleibende Badoberfläche im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen zurückzuführen ist. Die Zinkkonzentration in der Endschlackenprobe beträgt 3,00 Gew.-%, wodurch sich ein Zinkausbringen von 85,33 % ergibt. Das Silber, welches den Hauptwertinhalt des Reststoffs darstellt, erreicht in der letzten Schlackenprobe eine Konzentration unterhalb der Analysegrenze. Hinsichtlich der Selektivität des Reduktionsprozesses weist die Endschlacke keine Eisenreduktion auf, was hauptsächlich auf die geringe Eisenkonzentration in der Blei-Schachtofenschlacke zurückzuführen ist. Im Anhang ist in Tabelle 13-17 die Massenbilanz zum Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen angeführt. In der nachfolgenden Abbildung 13-2 (Anhang) ist das dazugehörige Sankey-Diagramm dargestellt. Weiters ist im

Anhang die monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen in Tabelle 13-18 angeführt wobei der Gesamtwert der Fraktionen 814,10 € beträgt.

## 8.4 Diskussion der Versuchsergebnisse

Zusammenfassend ist zu den Versuchen im Labormaßstab zur Schlackenoptimierung festzuhalten, dass durch die Zugabe von Kalziumoxid und dem damit verbundenen Anheben des  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnisses ein gesteigertes Bleiausbringen festgestellt werden kann. Als limitierender Faktor für die Zugabe von Schlackenbildnern zeigt sich die Erhöhung der Liquidustemperatur und die sich damit ergebende Viskositätszunahme, wodurch es zu einem verringerten Wertmetallausbringen kommt.

Eine Steigerung des Bleiausbringens durch schlackenoptimierende Maßnahmen ist auch für den Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen festzustellen. Neben der Rückgewinnung der Wertmetalle erfolgt in diesem Zusammenhang auch das Umwandeln bzw. Abbinden der löslichen Natriumphasen in einer Kalziumsilikat-Schlacke.

Bei beiden Versuchskampagnen zeigte die Schlackenoptimierung hinsichtlich eines verbesserten Zinkausbringens keinen großen Einfluss. Dies ist jedoch nicht auf die Optimierungsmaßnahmen, sondern wie schon erwähnt auf den Mechanismus der Zinkabtrennung und in weiterer Folge auf den Versuchsaufbau bzw. den Aggregatstyp zurückzuführen. Die Verflüchtigung von Zink läuft über die Oberfläche, die sich zwischen Schlackenbad und Atmosphäre ausbildet. Somit führt ein hohes Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Schlacke zusammen mit einem hohen konvektiven Stofftransport zu einem gesteigerten Zinkausbringen.

## 9 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation ist die Entwicklung und Evaluierung eines Recyclingprozesses zur Aufarbeitung von Reststoffen aus der Blei- und Zinkproduktion enthalten. Im Zuge der technischen und ökonomischen Prozessanforderungen galt es, die in den Reststoffen enthaltenen Wertmetalle Zink, Blei und Silber in möglichst unterschiedlichen Fraktionen als marktfähige Zwischenprodukte rückzugewinnen. Aus ökologischer Sicht durften durch die Aufarbeitung keine Prozessrückstände anfallen, welche einen umweltschädlicheren Reststoff darstellen als der zu verarbeitende bereits darstellt.

Aus der dargestellten Entstehung des hydrometallurgischen Zinkrückstands und des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands ging hervor, dass deren Bildung aus prozessmetallurgischer Sicht nicht unterschiedlicher sein könnte. Die Charakterisierung zeigte jedoch, dass aufgrund der eng verwachsenen Rohstoffe dieselben Wertmetalle mit ähnlichen Konzentrationen in beiden Reststoffen enthalten sind. Als erster Schritt wurde eine Recherche zu bereits bestehenden hydrometallurgischen und pyrometallurgischen Recyclingprozessen durchgeführt und diese bezüglich der zuvor genannten Aufarbeitungskriterien bewertet. Es stellte sich heraus, dass die hydrometallurgischen Verfahren hinsichtlich eines hohen Wertmetallausbringens nur in Kombination mit einer pyrometallurgischen Vorbehandlung zu realisieren sind. Auch die unvermeidbare Entstehung von schadhaften und zu deponierenden Laugenreinigungsrückständen unterstreicht den Entschluss die Reststoffaufarbeitung durch einen pyrometallurgischen Recyclingprozess zu realisieren.

Der dabei entwickelte „Blei-Bad-Recyclingprozess“ ermöglicht die simultane Rückgewinnung der Wertmetalle Blei, Zink und Silber durch ein Bleibad, welches als Sammelmetall für das reduzierte Silber und Blei dient. Die Rückgewinnung von Zink erfolgt durch selektive Verflüchtigung von metallischem Zink, mit einer anschließenden Oxidation zu Zinkoxid und dessen Anreicherung im Filterstaub.

Um für beide Reststoffe ein Prozesskonzept, welches den karbothermischen Reduktionsschritt als Kernprozess enthält, zu erarbeiten, stellt eine fundierte Charakterisierung den ersten Schritt der gesamten Entwicklung dar.

Die Charakterisierung der Imperial-Smelting-Schlacke zeigte, dass die gesamte Reststoffprobe bedingt durch die Schlackengranulierung amorph erstarrt. Diese Tatsache macht eine vorgeschaltete Wertmetallanreicherung unmöglich und eine Vorbehandlung vor der karbothermischen Reduktion nicht nötig.

Anders beim hydrometallurgischen Zinkrückstand, bei welchem sich aufgrund der Phasenvielfalt eine detaillierte mineralogische Charakterisierung in Hinblick auf eine



Wertmetallanreicherung durch physikalische Trennung anbieter. Aus dieser ging hervor, dass aufgrund der geringen Korngröße des Reststoffs sowie durch die mineralogische Vielfalt, die Flotation das einzig mögliche Trennverfahren darstellt. Der Anspruch an die physikalische Trennung lag darin, die Wertmetalle Blei und Silber in das Schaumprodukt der Flotation mit einem Ausbringen  $> 80\%$  und einem Anreicherungsfaktor  $> 5$  überzuführen. Die Resultate der Laborversuche zeigten für Silber ein Ausbringen  $< 65\%$  unter einer durchschnittlichen Anreicherung von 6,6 im Schaumprodukt. Hinsichtlich Blei wurde bei keinem der durchgeführten Flotationsversuche eine Anreicherung erzielt. Ausblickend ist die selektive Anreicherung der Wertkomponenten durch Flotation nicht zu verwerfen. Bezüglich einer weiterführenden Forschung wäre zunächst die Sondierung geeigneter Sammler sowie des optimalen pH-Werts für die selektive Flotation von Blei und Silber des zuvor entschlammten und sulfidierten Rückstands durchzuführen.

Die mineralogische Charakterisierung des hydrometallurgischen Zinkrückstands zeigte weiters, dass Teile der Wertmetalle als Schwefelverbindungen vorliegen, wodurch vor der karbothermischen Reduktion eine thermische Vorbehandlung zur Schwefelabtrennung durchzuführen ist. Die oxidierende Röstung erfolgte im TBRC bei  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wobei  $74,61\%$  des Gesamtschwefels abgetrennt wurden. Der verbleibende Schwefel war in Sulfat-Phasen gebunden, welche sich erst durch eine karbothermisch unterstützte Reduktion in der Reduktionsstufe entfernen ließen.

Die Bestimmung der optimalen Prozessparameter für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ erfolgte zunächst durch eine Prozesssimulation in ternären Schlackendreiecken als auch mittels Phasengleichgewichtsberechnungen. Zur Verifizierung der Resultate aus der Simulation wurden Labormaßstabsversuche durchgeführt, welche für beide Reststoffe eine anzustrebende Prozesstemperatur von  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ergaben. Weiters zeigte sich für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand, dass eine Zugabe zwischen  $2,9$  und  $17,1$  Gew.-% Siliziumoxid die Liquidustemperatur absenkt.

Nach der Festlegung der Prozessparameter erfolgte bei den Versuchen im Technikumsmaßstab die Bestimmung des optimalen Reaktortypen. Es wurden Versuche in einem Gleichstrom-Elektroreduktionsofen (als Vertreter der „In-Bed“ Reaktoren) und Versuche im Top Blown Rotary Converter (als Vertreter der „In-Bath“ Reaktoren) durchgeführt. Zur Beurteilung wurden neben dem Wertmetallausbringen auch die Selektivität hinsichtlich der Eisenreduktion sowie die Verteilung der rückzugewinnenden Komponenten auf die Prozessfraktionen als Kriterien herangezogen. Dabei zeichnet sich der TBRC bei der Verarbeitung beider Reststoffe durch eine höhere Selektivität und bessere Trennung der Wertmetalle in den Produktfraktionen aus. Die erzeugten Flugstäube wiesen eine durchschnittliche Verunreinigung durch Blei mit  $6,57$  Gew.-% auf. Die höhere Selektivität als auch die geringere Verflüchtigung von Blei ist auf die gleichmäßigere Temperaturverteilung

sowie auf die variable Steuerung der Konverteratmosphäre zurückzuführen. Im Vergleich zeichnen sich die Versuche im DC-SAF durch eine höhere Wertmetallrückgewinnung aus. Bedingt durch die ungleichmäßige Temperaturverteilung im Schlackenbad erfolgt jedoch eine schlechtere Trennung in den Produktfraktionen, was sich bei der monetären Bewertung negativ auswirkt.

In Hinblick auf ein gesteigertes Wertmetallausbringen wurden schlackenmetallurgische Optimierungsmaßnahmen identifiziert und in weiterer Folge durch Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand validiert. Dies ergab, dass ein gesteigertes  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis einen positiven Einfluss hinsichtlich des Bleiausbringens bewirkt. Die Umsetzung der schlackenmetallurgischen Optimierung im Technikumsmaßstab erfolgte durch die Verarbeitung einer Blei-Schachtofenschlacke im Gleichstrom-Elektroreduktionsofen. Auch in dieser Versuchsgröße zeichnete sich eine Abhängigkeit zwischen dem Bleiausbringen und dem  $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis ab. Für das Zinkausbringen ist ein Zusammenhang zwischen den Transportvorgängen und der Viskosität festzustellen. Dabei zeigte sich, dass eine erzwungene Konvektion wie beispielsweise im TBRC, zusammen mit einer großen Schlackenbadoberfläche einen positiven Einfluss auf das Zinkausbringen hat.

Im Zuge der Versuche im Technikumsmaßstab und der Untersuchungen zur Schlackenoptimierung stellte sich heraus, dass der Elektroreduktionsofen für das Konzept des „Blei-Bad Recyclings“ nicht geeignet ist. Umgekehrt zeichnet sich der Top Blown Rotary Converter als idealer Aggregatstyp für die Reduktion von Reststoffen über einem Sammelmetallbad aus. Daraus resultiert das in Abbildung 9-1 angeführte Ablaufschema für die Aufarbeitung der Reststoffe aus der Blei- und Zinkindustrie, wobei der TBRC das Kernaggregat für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ darstellt.

Für die pyrometallurgischen Blei- und Blei-Zink-Rückstände ergibt sich eine einstufige Verarbeitung durch eine karbothermische Reduktion im TBRC, wodurch zinkoxidhaltiger Flugstaub, an Silber angereichertes Werkblei und eine stabilisierte Schlacke entsteht.

Das Aufarbeitungskonzept der hydrometallurgischen Zinkrückstände enthält neben der bislang noch nicht realisierten Anreicherung der Wertkomponenten einen zweistufigen Verarbeitungsschritt, zu welchem die thermische Vorbehandlung und die Wertmetallrückgewinnung im „Blei-Bad-Recyclingprozess“ gehören. Die Durchführung beider Prozessschritte ist in einem TBRC möglich, jedoch benötigen beide Schritte ein unterschiedliches Abgassystem und sind somit nicht im selben Aggregat einer industriellen Prozesskette umzusetzen. Dies ist bedingt durch das schwefeldioxidhaltige Abgas der thermischen Vorbehandlung, welches mittels einer Kontaktanlage zu reinigen ist und somit nicht gemeinsam mit dem zinkoxidhaltigen Abgas der Reduktionsstufe verarbeitet werden kann.

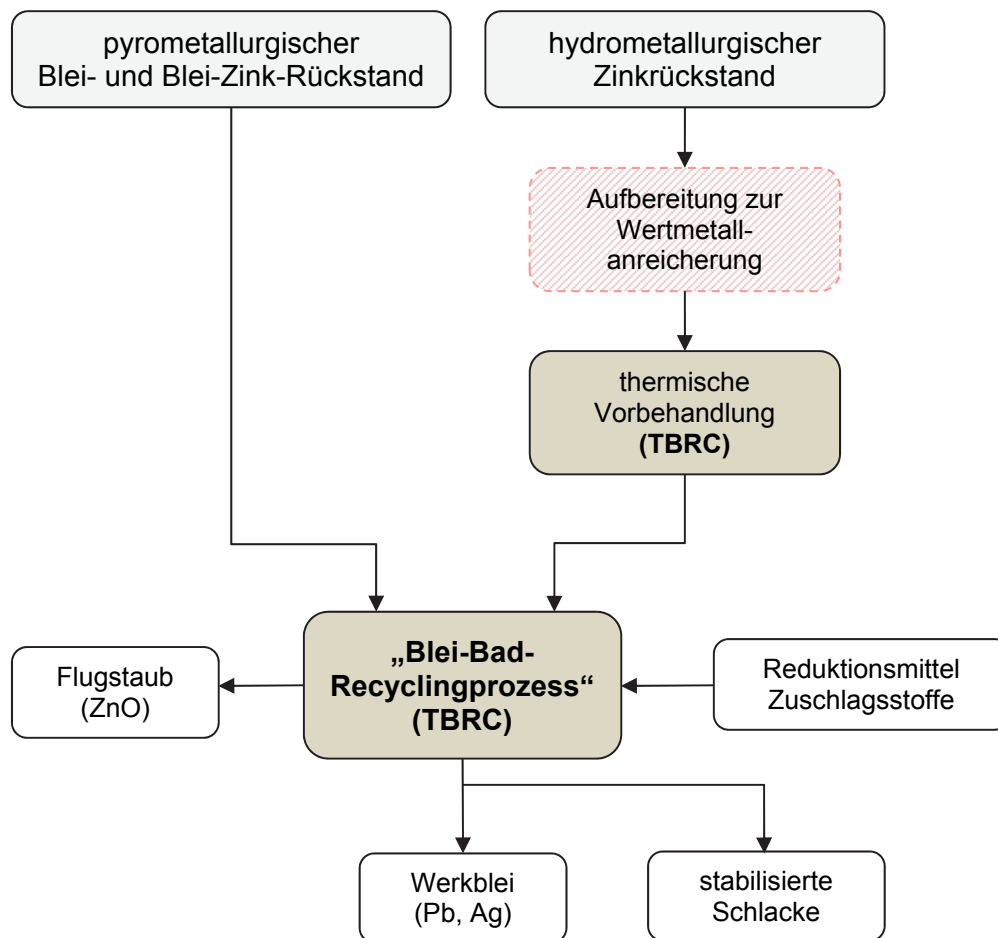


Abbildung 9-1: Ablaufschema zur Aufarbeitung von Reststoffen aus der Blei- und Zinkindustrie

Ausblickend auf weitere Versuchskampagnen im TBRC ist neben der Schlackenoptimierung auch eine Intensivierung der „Mischphase“ mit Hilfe des neuen und verbesserten Drehantriebs umzusetzen. Hinsichtlich des Prozessablaufs wäre das Aufgeben mehrerer Reststoffchargen auf ein Sammelbad zu untersuchen, bei dem nach dem Durchlauf der beiden Prozessphasen die behandelte Endschlacke vom Bleibad abgezogen und eine neue Reststoffmischung aufgegeben wird. Das Ziel wäre eine höhere Konzentration der Wertmetalle im Sammelbad bei gleichbleibendem Reduktionsgrad der Reststoffe zu erreichen.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Bildung und Forschung: r3 - Strategische Metalle und Mineralien, Deutschland, 2015.
- [2] Graedel T. E.; Allwood J.; Birat J.-P., et al.: United Nations Environment Programme, United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 2011.
- [3] PbZn-Study Group: Lead and Zinc Statistics. Online im Internet: <http://www.ilzsg.org/static/home.aspx?from=7>, abgerufen: 24.02.2015.
- [4] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry 6th, completely rev. ed, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- [5] Sutherland C., Milner E., Kerby R.: Ullmann Lead, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A15 (2003) 193–247.
- [6] Antrekowitsch H.: Universitatskriptum: Vorlesung zu Metallhuttenkunde II, Leoben, Austria, 2015.
- [7] Pullenberg R., Hohn R.: Schlacken in der Bleimetallurgie, Schlacken in der Metallurgie (1999) 81–94.
- [8] Longval A., Shannon T., Jiao Q., et al.: Operational improvements at Brunswicks lead blast furnace, 47th Annual Conference of Metallurgists of CIM (2008) 29–40.
- [9] Zinc Study Group: World Directory 2006: Primary and Secondary Lead Plants, Portugal, 2006.
- [10] Jha M., Kumar V., Singh R.: Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes Resources, Conservation and Recycling, 33 (2001) 1–22.
- [11] Vahidi E., Rashchi F., Moradkhani D.: Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA Minerals Engineering, 22 (2009) 204–206.
- [12] Marin D.; Diaz G.; Garcia M., et al.: Extending zinc production possibilities through solvent extraction, Cape Town, South Africa, 2002.
- [13] Southwick L. M.: From Dust to Iron New directions in EAF dust processing, Cincinnati, Ohio, 2008.
- [14] Dutrizac J., Chen T.: The role of hydrometallurgy in the recycling of zinc, copper and lead Acta Metallurgica Slovaca (1998) 5–21.
- [15] Bandopadhyay A.; Kumar R.; Pamachandrarao P.: Development of New-Concept Clean Technologies to Extract Metals from Primary and Secondary Sources.
- [16] Olper M., Maccagni M.: From C.Z.O to zinc cathode without any pretreatment. the EZINEX Process, Lead & zinc (2008) 85–98.
- [17] Engitec Technologies S.p.A.: The EZINEX process for EAF dust treatment.

- [18] Dutrizac J. E., Chen T. T.: The role of hydrometallurgy in the recycling of zinc, copper and lead *Acta Metallurgica Slovaca* (1998) 5–28.
- [19] Graf G.: Ullmann Zinc, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A28 (2003) 509–530.
- [20] Pawlek F.: *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter, Berlin, Germany, New York, N.Y., 1983.
- [21] Krajewski W., Krüger J.: Schlacken und Steinbildung bei der thermischen Blei- und Blei-Zink-Erzeugung, *Schlacken in der Metallurgie* 1 (1984) 147–160.
- [22] Worrell E.; Reuter M. A.: *A Handbook of recycling*, 2014.
- [23] Rath G., König H., Lembgen H. E.: Der Einsatz des Elektroreduktionsofens bei schlackeneichen Prozessen, *Schlacken in der Metallurgie* (1999) 249–259.
- [24] RHI AG: Slag cleaning furnaces. Online im Internet: [http://www.rhi-ag.com/internet\\_en/products\\_solutions\\_en/non\\_ferrous\\_en/non\\_ferrous\\_bm\\_en/non\\_ferrous\\_bm\\_agg\\_en/non\\_ferrous\\_bm\\_agg\\_scf\\_en/](http://www.rhi-ag.com/internet_en/products_solutions_en/non_ferrous_en/non_ferrous_bm_en/non_ferrous_bm_agg_en/non_ferrous_bm_agg_scf_en/), abgerufen: 29.01.2015.
- [25] Krajewski W., Krüger J.: Nichtmetallische Schmelzen in der Metallhüttenkunde, *Schlacken in der Metallurgie* 1 (1987) 105–119.
- [26] Snelgrove W. R. N., Taylor J. C.: The Recovery of Values from Non-Ferrous Smelter Slags *Canadian Metallurgical Quarterly*, 20 (1981) 231–240.
- [27] Rioux D., Stephens R., Richards G.: Teck Cominco's KIVCET Furnace Operation-The First 10 Years, *Zinc and lead metallurgy* (2008) 15–27.
- [28] Krüger J., Nitzert M.: Aufarbeitung von Jarosit und Blei-Silber-Rückstand im Elektroreduktionsofen, *Recycling von Metallen* (1987) 139–147.
- [29] Zhang Y.: Master-thesis: A novel method for metal recovery from zinc and lead slags, British Columbia, Canada, 2003.
- [30] Zhang Y., Meadowcroft T.: Metal recovery from KIVCET slag *Canadian Metallurgical Quarterly*, 43 (2004) 395–406.
- [31] He F.: Master-thesis: A novel method for metal recovery from zinc fuming slags, British Columbia, Canada, 2000.
- [32] Outotec: OTE\_Outotec\_Kaldo\_Furnace\_for\_copper\_and\_lead\_eng\_(1). Online im Internet: [www.outotec.com/en/Products--services/Process-equipment/For-smelting/Kaldo-furnace/](http://www.outotec.com/en/Products--services/Process-equipment/For-smelting/Kaldo-furnace/), abgerufen: 20.09.2014.
- [33] Morrison B. H.: A Review of New Technologies for Lead and Zinc Reduction Plants *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23 (1984) 377–381.
- [34] Jak E., Hayes P.: Phase equilibria and thermodynamics of zinc fuming slags *Canadian Metallurgical Quarterly*, 41 (2002) 163–174.
- [35] Haralampiev G., Popov N.: Investigation of the Continuous Fuming Process by Physical Model Georgi *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38 (1999) 1–9.
- [36] Heale K., Bot O., Klimchuk K., et al.: Value-added slag fuming at Teck Trail Operations, *PbZn* (2010) 1087–1100.

- [37] Heale K., Richards G., Rioux D., et al.: Slag fuming process intensification at trial operations, *Zinc and lead metallurgy* (2008) 53–62.
- [38] Snelgrove W. R. N., Taylor J. C.: The Recovery of Values from Non-Ferrous Smelter Slags *Canadian Metallurgical Quarterly*, 20 (1981) 231–240.
- [39] Outotec Ausmelt TSL Process. Online im Internet: [http://www.outotec.com/imagevaultfiles/id\\_721/cf\\_2/ote\\_outotec\\_ausmelt\\_tsl\\_process\\_eng\\_web.pdf](http://www.outotec.com/imagevaultfiles/id_721/cf_2/ote_outotec_ausmelt_tsl_process_eng_web.pdf), abgerufen: 12.09.2014.
- [40] Hoang J., Reuter M. A., Matusiewicz R., et al.: Top submerged lance direct zinc smelting *Minerals Engineering*, 22 (2009) 742–751.
- [41] Huges S., Reuter M. A., Baxter R., et al.: Ausmelt technology for lead and zinc processing, *Lead & zinc* (2008) 147–162.
- [42] Koslov P.: *The Waelz Process*, Ore and Metals publishing house, 2003.
- [43] Billerbeck E., Ruh A., Kim D.: Verabereitung von Filerstäuben aus der Elektrostahlerzeugung im Wälzprozess, *Aschen, Schlacken, Stäube* (2013) 387–397.
- [44] Unger A.: Master-thesis: Charakterisierung und Evaluierung von Rückständen aus der primären hydrometallurgischen Zinkgewinnung, Leoben, Austria, 2011.
- [45] Patiño F., Salinas E., Cruells M., et al.: Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentinian natrojarosite *Hydrometallurgy*, 49 (1998) 323–336.
- [46] Wyslouzil D. M., Salter R. S.: Silver leaching fundamentals, *Lead-zinc '90* (1990) 87–105.
- [47] Huang Z.: The recovery of silver and scarce elements at Zhuzhou smelter, *Lead-zinc '90* (1990) 239–250.
- [48] Wyslouzil D., Salter R.: Silver Leaching fundamentals, *Lead-zinc '90* (1990) 87–105.
- [49] Rodier D.: An overview of silver and trace metal recovery strategies in the zinc industry, *Lead-zinc '90* (1990) 57–85.
- [50] Barthelmy D.: Mineralogy Database. Online im Internet: <http://webmineral.com/MySQL/xray.php#.VJ6Nxl4AKA>, abgerufen: 02.04.2015.
- [51] Harris C., Richards A., Robson A.: The zinc-lead balst furnace into the 1980s, *Lead-zinc-tin '80* (1980) 247–260.
- [52] The London Metal Exchange Limited.: The London Metal Exchange Limited. Online im Internet: <https://www.lme.com/metals/>, abgerufen: 10.01.2015.
- [53] [www.finanzen.at](http://www.finanzen.at): finanzen.at. Online im Internet: <http://www.finanzen.at/rohstoffe/silberpreis/euro?rd=fn>, abgerufen: 10.01.2015.
- [54] Bergmann A.: Übersicht über die aufbereitungstechnischen Verfahren zur Anreicherung von Zink und ihre Probleme *Erzmetall*, 22 (1969) 419–423.
- [55] Steiner H. J.: Mineralogische Aufgabenstellungen in der Mineralaufbereitung *Archiv für Lagerstättenforschung*, 10 (1989) 221–225.
- [56] Cyanamid C.: *Bergbauchemikalien Handbuch*, 1978.

- [57] Day A.: Mining Chemicals Handbook 2, Cytec Industries Inc., 2002.
- [58] Unger A.; Kolb H.: Untersuchungen zur Rückgewinnung von Pb und Ag mittels Flotation aus einem hydrometallurgischen Zinkrückstand CD-Labor für Schwermetallrecycling, Leoben, Austria, 2012.
- [59] Rudolph M.: Aufbereitung von Erzen. Online im Internet: <http://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=38708>, abgerufen: 11.12.2014.
- [60] Rastas J. K., Leppinen J. O., Fugleberg S., et al.: Recovery of lead, silver and gold from zinc process residues by sulfidization-flotation method, Lead-zinc '90 (1990) 193–209.
- [61] Rashchi F., Dashti A., Arabpour-Yazdi M., et al.: Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue Minerals Engineering, 18 (2005) 205–212.
- [62] Rastas J. K., Saari K. M. J., Leppinen J. O., et al.: Flotation recovery of lead, silver and gold as sulfides from electrolytic zinc process residue, Patentschrift-306707 (1983).
- [63] Langhans M.: Diplomarbeit: Gewinnung von Silber durch Flotation aus dem Neutrallaugungsrückstand der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, Clausthal, 1998.
- [64] Ek C. S.: Recovery of silver from residues of the zinc jarosite process, Lead-zinc '90 (1990) 227–238.
- [65] Böhm A.; Lämmerer W.: Projektstudie Flotation Pb-Ag CD-Labor für Optimierung und Biomasseinsatz beim Recycling von Schwermetallen, Leoben, Austria, 2012.
- [66] Frost R. L., Wills R.-A., Weier M. L., et al.: Thermal decomposition of natural and synthetic plumbojarosites: Importance in 'archochemistry' Thermochemica Acta, 432 (2005) 30–35.
- [67] Cesnovar R.: Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlenlagerstätten, Helmholz-Gemeinschaft, 2004.
- [68] Ludwig F.: Recovery of Iron and SO<sub>2</sub> from Jarosit, 3. Seminar Networking between Zinc and Steel (2011) 91–102.
- [69] 2. Seminar Vernetzung von Zink und Stahl, GDMB-Medienverl, Clausthal-Zellerfeld, 2009.
- [70] Kennedy M. W.: Electric slag furnace dimensioning, Department of Materials Science and Engineering, Trondheim, Norway.
- [71] Themelis N. J.; DUBY P. F.; KELLOGG H. H.: Quantitative description of metal extraction processes. H H Kellogg international symposium : Papers, TMS, 1991.
- [72] Themelis N. J., Peacey, J. G., Jiao Q.: Recovery of Zinc in a Slag Resistance Electric Furnace, Quantitative description of metal extraction processes. H H Kellogg international symposium : Papers (1991) 331–347.
- [73] Rankin, W. J., Wright S.: The reduction of zinc from slags by an iron-carbon melt Metallurgical Transactions B, 21 (1990) 885–897.

- [74] Richards A. W.: Practical implications of the physical chemistry of zinc-lead blast furnace slag Canadian Metallurgical Quarterly, 20 (1981) 145–151.
- [75] Filipovska N.; Bell H.: Activity measurements in FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> and FeO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slag containing zinc oxide saturated with iron at 1250°C, Skopje (Yugoslavia), 1977.
- [76] Janke D.: Physikalische Eigenschaften von Schlackenschmelzen, Schlacken in der Metallurgie 1 (1984) 31–60.
- [77] Böckl B.: Master-thesis: Technical optimization and economic evaluation of the lead bath recycling process, Leoben, Austria, in Ausarbeitung.
- [78] Andreola F., Barbieri L., Corradi A., et al.: Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses Waste management (New York, N.Y.), 25 (2005) 183–189.
- [79] Andreola F., Barbieri L., Corradi A., et al.: CRT glass state of the art Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 1623–1629.
- [80] Knezevic M., Korac M., Kamberovic Z., et al.: Possibility of secondary lead slag stabilization in concrete with presence of selected additives MJoM, 16 (2010) 195–204.
- [81] Leser E.; Gürtl A.: Diplomarbeit: Aufarbeitung von Reststoffen aus der Blei- und Zinkindustrie mit Evaluierung des Feuerfestmaterials, Leoben, Austria, 2013.



# 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Produktionsaggregate der primären Bleiproduktion [9] .....	2
Abbildung 2-1:	Der EZINEX-Prozess mit und ohne INDUTEC-Verfahren [17].....	6
Abbildung 2-2:	Rechts: Wechselstrom-Elektroreduktionsofen in runder Ausführung [24] Links: Wechselstrom-Elektroreduktionsofen in eckiger Ausführung [24] .....	10
Abbildung 2-3:	Rechts: Versuchsaufbau zur Schlackenreduktion auf einem Metallbad, ausgeführt als Gleichstrom-Elektroreduktionsofen [29–31] Links: Blei- und Zink-Ausbringen mit und ohne elektrolytische Wirkung des Gleichstrom-Elektroreduktionsofens [29; 30].....	13
Abbildung 2-4:	Rechts: TBRC in Arbeitsstellung mit Schnitt [20] Links: Outotec® Kaldo-Converter für Blei und Kupfer [32].....	14
Abbildung 2-5:	Reaktionen, die beim Schlackenverblasen auftreten [7; 22] .....	15
Abbildung 2-6:	Rechts: Ausmelt-TSL-Technologie zum Aufarbeiten von Reststoffen [39; 40] Links: Flussschema der hydrometallurgischen Zinkgewinnung mit integriertem Ausmelt-TSL-Konzept von Outotec® [40] .....	17
Abbildung 2-7:	Querschnitt durch ein Wälzrohr und die darin ablaufenden Reaktionen [22] .....	18
Abbildung 3-1:	Klassischer Laugungskreislauf der hydrometallurgischen Zinkgewinnung inklusive Eisenfällung durch Bildung von Jarosit [6; 19; 20; 44].....	21
Abbildung 3-2:	Rechts: Getrockneter hydrometallurgischer Zinkrückstand Links: Anlieferungszustand des hydrometallurgischen Zinkrückstands.....	23
Abbildung 3-3:	REM/EDX-Analyse des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	24
Abbildung 3-4:	Beugungsbild zur Phasenbestimmung des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	25
Abbildung 3-5:	Erhitzungsmikroskop mit Schattenbild bei RT und darunter die vier charakteristischen Temperaturen des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	26
Abbildung 3-6:	Ausdehnung des hydrometallurgischen Zinkrückstands über die Temperatur.....	27
Abbildung 3-7:	Blei-Zink-Schachtofen (Imperial-Smelting-Prozess) [19].....	28
Abbildung 3-8:	Granulierter und deponierter pyrometallurgischer Blei-Zink-Rückstand.....	30
Abbildung 3-9:	REM/EDX-Analyse des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands .....	31
Abbildung 3-10:	Überblicksaufnahme des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands mit dem Rasterelektronenmikroskop.....	32

Abbildung 3-11: Beugungsbild zur Phasenbestimmung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands.....	33
Abbildung 3-12: Schmelzverhalten des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands mit den charakteristischen Temperaturen .....	34
Abbildung 3-13: Ablaufschema zur Aufarbeitung beider Reststoffe im „Blei-Bad-Recyclingprozess“ .....	37
Abbildung 4-1: Siebanalyse des hydrometallurgischen Zinkrückstands [58].....	39
Abbildung 4-2: Auflichtaufnahmen der Kornfraktion $\geq 125 \mu\text{m}$ mit dem Stereomikroskop [58].....	41
Abbildung 4-3: Rechts: Pyrit-Phase in der Kornfraktion 63-125 $\mu\text{m}$ [58] Links: Unvollständig ausgebildeter Jarosit mit Quarz [58] .....	41
Abbildung 4-4: Rechts: Durchlichtaufnahme der parallel ausgerichteten magnetischen Fraktion [58] Links: Auflichtaufnahme der magnetischen Fraktion [58] .....	42
Abbildung 4-5: Typische Flotationsschema zur Wertmetallanreicherung aus Rückständen der heiß-sauren Laugung [47] .....	43
Abbildung 4-6: Flotationsmaschine des Herstellers metso mit 2,5 l Zelle sowie das Ablaufschema des Flotationsversuchs_4 und ein Schaumprodukt .....	46
Abbildung 4-7: TG- und DT-Analyse unter Luft für den hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	51
Abbildung 4-8: Phasengleichgewicht von Na-Jarosit in Abhängigkeit der Temperatur .....	52
Abbildung 4-9: Abgaskonzentration beim Rösten des hydrometallurgischen Zinkrückstands im TBRC .....	54
Abbildung 4-10: Entleeren des TBRC nach der Röstung .....	54
Abbildung 4-11: Farbverlauf des Zinkrückstands in Abhängigkeit der Behandlungszeit bei 900 °C.....	55
Abbildung 4-12: Rechts: Verlauf der Gesamtschwefelkonzentration über die Versuchszeit Links: Verlauf der Zink- und Bleikonzentration über die Versuchszeit.....	55
Abbildung 4-13: Sankey-Diagramm zur thermischen Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	57
Abbildung 5-1: Dampfdruckkurven der wichtigsten Bleiverbindungen und von Zink .....	59
Abbildung 5-2: Ablauf des „Blei-Bad-Recyclingprozess“ .....	60
Abbildung 5-3: Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Temperatur für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	62

Abbildung 5-4:	Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Kohlenstoff-zugabe bei konstanten 1200 °C für den vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	64
Abbildung 5-5:	Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Temperatur für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	65
Abbildung 5-6:	Gleichgewichtsbetrachtung des Reduktionsschritts in Abhängigkeit der Kohlenstoffzugabe bei konstanten 1200 °C für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	66
Abbildung 5-7:	Rechts: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der Endschlacke Links: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung des vorbehandelten Zinkrückstands.....	67
Abbildung 5-8:	Rechts: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der Endschlacke Links: Schlackendreieck mit der Zusammensetzung der eingesetzten IS-Schlacke .....	68
Abbildung 5-9:	Schlackenoptimierung durch Zugabe von Siliziumoxid .....	70
Abbildung 6-1:	Top Blown Rotary Converter mit Beschreibung der Aggregatskomponenten .....	73
Abbildung 6-2:	Konstruktionszeichnung des Gleichstrom-Elektroreduktionsofens.....	74
Abbildung 7-1:	Versuchsbegleitende Fotoserie zum „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC.....	77
Abbildung 7-2:	Temperaturaufzeichnung des Deckelthermoelements und Schlackenbadtemperaturmessung mittels Temperaturmesslanze.....	78
Abbildung 7-3:	Gaszusammensetzung der Konverteratmosphäre aufgetragen über die Versuchszeit .....	79
Abbildung 7-4:	Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit.....	81
Abbildung 7-5:	Ausbringen von Blei, Zink und Silber für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.....	82
Abbildung 7-6:	Staubprobe und deren Analyse des Reduktionversuchs im TBRC mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	82
Abbildung 7-7:	Versuchsbegleitende Fotoserie zum Reduktionsschritt im DC-SAF .....	84
Abbildung 7-8:	Strom- und Spannungsmessung über die Versuchszeit des SAF-Versuchs JA-2 .....	84
Abbildung 7-9:	Rechts: Verlauf der Silberkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit.....	86
Abbildung 7-10:	Ausbringen von Blei, Zink und Silber im DC-SAF für den Versuch JA-2 mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.....	86

Abbildung 7-11: Staubprobe und Analyse zum SAF-Versuch JA-2 mit vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	87
Abbildung 7-12: Temperaturaufzeichnung des Deckelthermoelements und Schlackenbadtemperaturmessung mittel Temperaturmesslanze.....	89
Abbildung 7-13: Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit.....	90
Abbildung 7-14: Ausbringen von Blei, Zink und Silber für den „Blei-Bad-Recyclingprozess“ im TBRC mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.....	91
Abbildung 7-15: Rechts: Verlauf der Zinkkonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit Links: Verlauf der Bleikonzentration in der Prozessschlacke über die Versuchszeit.....	93
Abbildung 7-16: Ausbringen von Blei, Zink und Silber im DC-SAF für Versuch Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	93
Abbildung 7-17: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des TBRC-Versuchs mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz .....	97
Abbildung 7-18: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des SAF-Versuchs JA-2 mit dem gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz.....	98
Abbildung 7-19: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz .....	100
Abbildung 7-20: Sankey-Diagramm der Komponenten Blei, Zink und Eisen des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz .....	101
Abbildung 8-1: Rechts: Einfluss des $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnisses auf den Aktivitätskoeffizienten von Blei bei 1250 °C in einer Schachtofenschlacke [21; 74] Links: Bleikonzentration der IS-Schlacke in Abhängigkeit vom $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ -Verhältnis [21; 74].....	105
Abbildung 8-2: Einfluss von $(\text{CaO})$ , $(\text{SiO}_2)$ und $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ auf den Aktivitätskoeffizienten von $(\text{ZnO})$ bei 1250 °C und einer $(\text{ZnO})$ Konzentration ( $x_{\text{ZnO}}$ ) zwischen 4 - 8 % [21; 75] .....	106
Abbildung 8-3: Schlackenviskosität in Abhängigkeit vom Kz-Wert für eine Schlacke aus der Kupfer- und eine aus der Blei-Gewinnung [7].....	108
Abbildung 8-4: Ternäres Phasendiagramm mit der Zusammensetzung typischer Schlacken der primären pyrometallurgischen Blei-, Zink- und Kupfergewinnung [7; 25].....	109
Abbildung 8-5: Zweiachssystem zur optimalen Schlackenführung in der primären Bleiproduktion [7].....	109

---

Abbildung 8-6:	Ternäres Phasendiagramm mit den eingestellten Schlackenzusammensetzungen und den resultierenden Verhältnissen der Schlackenkomponenten .....	111
Abbildung 8-7:	Bleiausbringen der getesteten Schlackenzusammensetzungen .....	112
Abbildung 8-8:	Zinkausbringen der getesteten Schlackenzusammensetzungen .....	113
Abbildung 8-9:	Rechts: Zinkkonzentration der Prozessschlacke in Abhängigkeit der Versuchszeit Links: Bleikonzentration der Prozessschlacke in Abhängigkeit der Versuchszeit.....	116
Abbildung 9-1:	Ablaufschema zur Aufarbeitung von Reststoffen aus der Blei- und Zinkindustrie .....	121
Abbildung 13-1:	Schmelzverhalten des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands mit den charakteristischen Temperaturen .....	II
Abbildung 13-2:	Sankey-Diagramm der Komponenten zu dem SAF-Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz.....	IX

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Elektrodenpotentiale der Einzel- und Summenreaktionen der Elektrolysezellen.....	7
Tabelle 2-2:	Typische Daten und Analysen für die elektrothermische Verarbeitung einer Blei-Schachtofenschlacke [19; 21; 26] .....	10
Tabelle 2-3:	Massenbilanz eines Reduktionsversuchs bei einer Versuchstemperatur < 1300 °C [28] .....	11
Tabelle 2-4:	Elementverteilung in der Einsatzmischung und in den Produkten [28] .....	11
Tabelle 2-5:	Daten zur ersten Prozessstufe beim Verarbeiten einer Bleischlacke im TBRC [5; 21] .....	14
Tabelle2-6:	Typische Daten und chemische Analysen zum Schlackenverblasen von Blei-Schachtofenschlacke [7; 21; 22; 34].....	16
Tabelle 2-7:	Typische Daten und Analysen zum Wälzprozess und seine Produkte [22; 43].....	19
Tabelle 3-1:	Chemische Elementanalyse des hydrometallurgischen Zinkrückstandes .....	23
Tabelle 3-2:	Typische Konzentration der wichtigsten Komponenten im Einsatzstoff und den Produkten des Blei-Zink-Schachtofens [19; 21] .....	29
Tabelle 3-3:	Chemische Elementanalyse des Blei-Zink-Rückstands .....	30
Tabelle 3-4:	Wertmetallinhalt der beiden Reststoffe [52; 53].....	36
Tabelle 4-1:	Menge, Konzentration und die sich ergebende Verteilung der Wertkomponenten in den Kornklassen [58].....	39
Tabelle 4-2:	Mineralphasen des hydrometallurgischen Zinkrückstands.....	42
Tabelle 4-3:	Langzeit pH-Messung und Bestimmung der löslichen Bestandteile.....	45
Tabelle 4-4:	Chemische Elementanalyse des Waschwassers .....	45
Tabelle 4-5:	Auflistung der Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationszusätze [58].....	47
Tabelle 4-6:	Auswertung der vier Flotationsversuche [58] .....	47
Tabelle 4-7:	Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationschemikalien sowie pH-Wert Messung für den Flotationsversuch J_7 [65] .....	48
Tabelle 4-8:	Ergebnisse des Flotationsversuchs J_7 mit Entschlammung [65] .....	48
Tabelle 4-9:	Flotationsbedingungen mit Art und Menge der Flotationszusätze sowie pH-Wert Messung für den Flotationsversuch J_8 [65] .....	49

Tabelle 4-10:	Ergebnisse des Flotationsversuchs J_8 ohne Entschlammung [65] .....	49
Tabelle 4-11:	Chemische Elementanalyse des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	56
Tabelle 4-12:	Massenbilanz mit dem Ausbringen zur thermischen Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands .....	56
Tabelle 5-1:	Kurz- und Elementanalyse des verwendeten Petrolkoks .....	60
Tabelle 5-2:	Phasenzusammensetzung des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands für die Gleichgewichtsberechnung des Reduktionsschritts .....	62
Tabelle 5-3:	Phasenzusammensetzung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands für die Gleichgewichtsberechnung des Reduktionsschritts ....	64
Tabelle 7-1:	Daten zur Chargenmischung des TBRC-Versuchs mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	77
Tabelle 7-2:	Elementanalyse der TBRC-Schlacken- und Metallproben in Abhängigkeit der Versuchszeit des vorbehandelten Zinkrückstands .....	80
Tabelle 7-3:	Daten zu den Chargenmischungen der SAF-Versuche mit dem Zinkrückstand .....	83
Tabelle 7-4:	Elementanalyse der SAF-Schlackenproben in Abhängigkeit der Versuchszeit und Temperatur zum Versuch JA-2 mit dem vorbehandelten Zinkrückstand .....	85
Tabelle 7-5:	Zusammenfassung der SAF-Versuchsanalysen mit errechneten Reduktionsgraden für die Versuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	87
Tabelle 7-6:	Daten zur Chargenmischung des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	88
Tabelle 7-7:	Elementanalyse der TBRC-Schlackenproben und Metallproben in Abhängigkeit der Versuchszeit für den pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.....	89
Tabelle 7-8:	Analyse der Staubprobe zum TBRC-Versuch mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	91
Tabelle 7-9:	Daten zu den Chargenmischungen der SAF-Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	92
Tabelle 7-10:	Elementanalyse der SAF-Schlackenproben in Abhängigkeit der Versuchszeit des Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.....	92
Tabelle 7-11:	Zusammenfassung der SAF-Versuchsanalysen mit errechneten Reduktionsgraden für die Versuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	94
Tabelle 7-12:	Analyse der Staubprobe des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	94

Tabelle 7-13:	Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.....	96
Tabelle 7-14:	Massenbilanz des SAF-Versuchs JA-2 mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand.....	96
Tabelle 7-15:	Massenbilanz des TBRC-Versuchs mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.....	99
Tabelle 7-16:	Massenbilanz des SAF-Versuchs Pb-3 mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	99
Tabelle 7-17:	Monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen in beiden Aggregaten für beide Reststoffe [52; 53].....	102
Tabelle 8-1:	Schlackenzusammensetzung des pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstands.....	110
Tabelle 8-2:	Chargendaten zu den Schlackenoptimierungsversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand [77] .....	111
Tabelle 8-3:	Chemische Elementanalyse der Blei-Schachtofenschlacke.....	114
Tabelle 8-4:	Daten zur Chargenmischung des SAF-Versuchs mit der Blei-Schachtofenschlacke.....	115
Tabelle 8-5:	Elementanalyse der wichtigsten Schlackenproben und das errechnete CaO/SiO <sub>2</sub> -Verhältniss in der Prozessschlacke .....	115
Tabelle 13-1:	Massenbilanz mit Ausbringen zur zweiten Versuchskampagne.....	I
Tabelle 13-2:	Daten zu den Chargen der Laborversuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand [81].....	III
Tabelle 13-3:	Konzentration von Ag, Pb und Zn in den Produkten der Laborversuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand [81].....	III
Tabelle 13-4:	Ausbringen der Wertkomponenten Ag, Pb und Zn zu den Laborversuchen mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand .....	III
Tabelle 13-5:	Daten zu den Chargen der Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	IV
Tabelle 13-6:	Konzentration von Ag, Pb und Zn im Einsatzmaterial, der Endschlacken und der Metallphasen der Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand .....	IV
Tabelle 13-7:	Ausbringen der Wertkomponenten Ag, Pb und Zn zu den Laborversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand.....	IV
Tabelle 13-8:	Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch JA-4 .....	V



---

Tabelle 13-9:	Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch JA-5 .....	V
Tabelle 13-10:	Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch Pb-2.....	VI
Tabelle 13-11:	Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch Pb-4.....	VI
Tabelle 13-12:	Chemische Elementanalyse der Schlacken und Metallproben zu den Laborversuchen zur Schlackenoptimierung [77] .....	VII
Tabelle 13-13:	Wertmetallausbringen der Optimierungsversuche im Labormaßstab [77].....	VII
Tabelle 13-14:	Wertmetallinhalt der Blei-Schachtofenschlacke [52; 53] .....	VIII
Tabelle 13-15:	Chemische Elementanalyse der verwendeten HOS .....	VIII
Tabelle 13-16:	Konzentrationen und Ausbringen der Wertkomponenten über den Prozessverlauf.....	VIII
Tabelle 13-17:	Massenbilanz des SAF-Versuchs mit der Blei-Schachtofenschlacke .....	VIII
Tabelle 13-18:	Monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen für den SAF-Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke [52; 53] .....	IX

## 13 Anhang

### 13.1 Vorbehandlung des hydrometallurgischen Zinkrückstands

Tabelle 13-1: Massenbilanz mit Ausbringen zur zweiten Versuchskampagne

Element	Rückstand getrocknet		Rückstand geröstet		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Ausbringen [Gew.-%]
Massen		99.365,0		66.530,0	66,96
Ag	0,03	29,8	0,04	26,6	89,27
Zn	2,40	2.384,8	4,00	2.661,2	111,59
Pb	6,80	6.756,8	9,60	6.386,9	94,52
SiO <sub>2</sub>	5,70	5.663,8	7,50	4.989,8	88,10
Fe	25,30	25.139,4	36,00	23.950,8	95,27
SO <sub>4</sub>	33,00	32.790,5	15,90	10.578,3	32,26
Sulfid	0,00	0,0	0,00	0,0	0,00

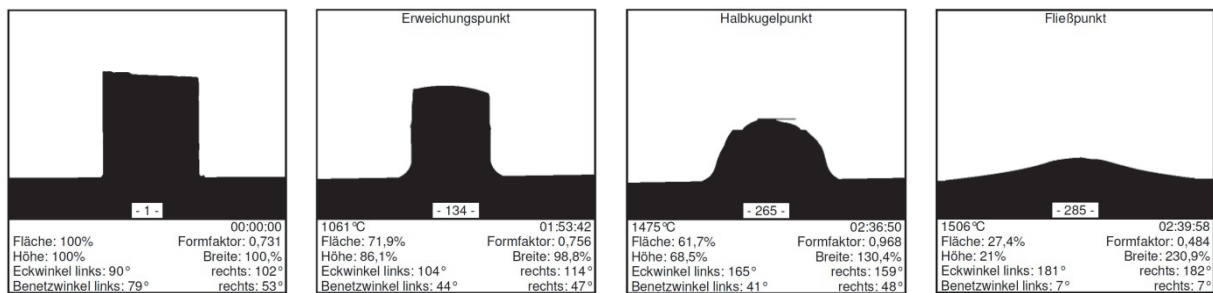
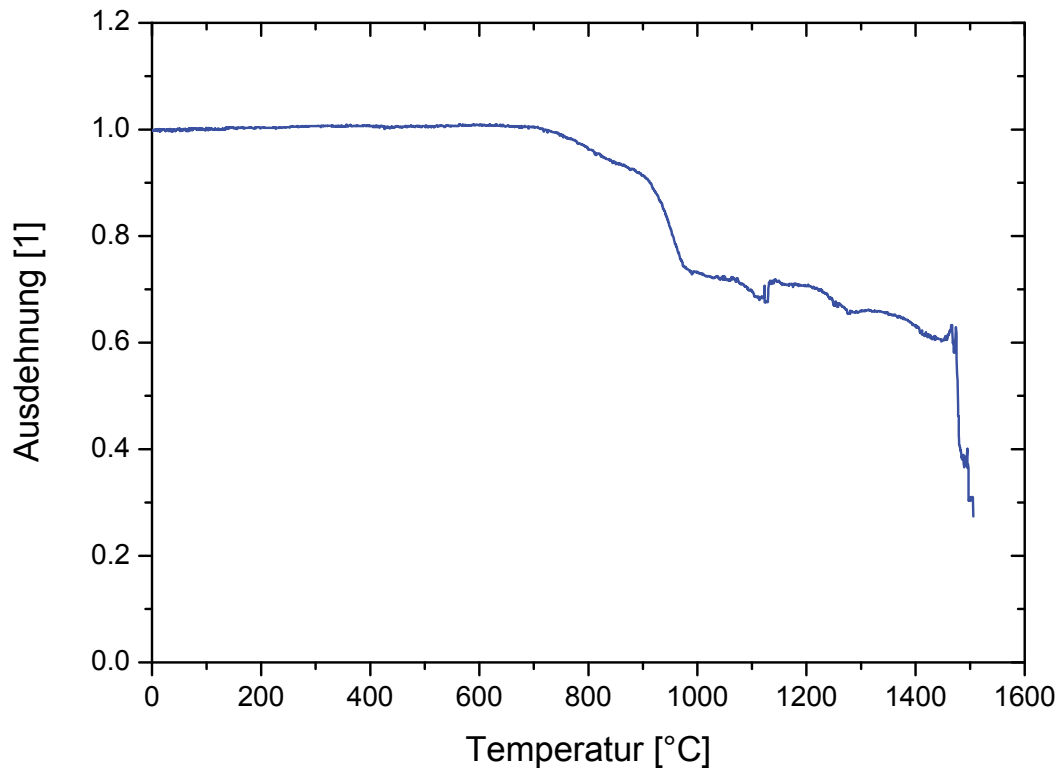


Abbildung 13-1: Schmelzverhalten des gerösteten hydrometallurgischen Zinkrückstands mit den charakteristischen Temperaturen

## 13.2 Ergebnisse der Reduktionsversuche im Labormaßstab

Tabelle 13-2: Daten zu den Chargen der Laborversuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand [81]

Laborversuche Komponenten	Chargenmenge [g]	Laborversuche	Verhältnis
Reststoff geröstet	167,00	C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,6
Petrolkoks	53,75		
Blei	2.000,00		

Tabelle 13-3: Konzentration von Ag, Pb und Zn in den Produkten der Laborversuche mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand [81]

Versuchs Nr.	Temperatur [°C]	Ag [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]
Röstgut	RT	0,03	7,80	11,20
Pb-Start		0,000	97,270	0,000
JA-3.3	1000	0,01	13,60	5,60
JA-3.2		0,005	97,070	0,004
JA-2.3	1100	0,00	9,50	5,20
JA-2.2		0,006	97,140	5,200
JA-8.3	1100	0,00	7,90	5,70
JA-8.2		0,006	96,920	0,001
JA-1.3	1200	0,00	2,20	0,90
JA-1.2		0,007	97,590	0,001
JA-4.3	1200	0,00	1,80	1,50
JA-4.2		0,006	97,370	0,000
JA-6.3	1300	0,00	2,30	1,00
JA-6.2		0,007	97,020	0,001

Tabelle 13-4: Ausbringen der Wertkomponenten Ag, Pb und Zn zu den Laborversuchen mit dem vorbehandelten hydrometallurgischen Zinkrückstand

Versuchs Nr.	Masse [g]	Ag [g]	Ag- Ausbringen [%]	Pb [g]	Pb- Ausbringen [%]	Zn [g]	Zn- Ausbringen [%]
Röstgut	167,00	0,050		13,03		18,70	
JA-3.3	171,38	0,017	65,84	23,31	-78,66	9,60	48,77
JA-2.3	121,28	0,000	100,00	11,52	11,55	6,31	66,28
JA-8.3	136,60	0,000	100,00	10,79	17,16	7,79	58,37
JA-1.3	107,58	0,000	100,00	2,37	81,83	0,97	94,82
JA-4.3	112,28	0,000	100,00	2,02	84,49	1,68	91,00
JA-6.3	82,23	0,000	100,00	1,89	85,48	0,82	95,60

Tabelle 13-5: Daten zu den Chargen der Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Laborversuche Komponenten	Chargenmenge [g]	Laborversuche	Verhältnis
IS-Slag	325,00	C <sub>Stöchiometrie</sub>	2,4
Petrolkoks	15,05		
Blei	2.000,00		

Tabelle 13-6: Konzentration von Ag, Pb und Zn im Einsatzmaterial, der Endschlacken und der Metallphasen der Laborversuche mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Versuchs Nr.	Temperatur [°C]	Ag [Gew.-%]	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]
IS-Slag	RT	0,003	2,36	8,05
Pb-Start		0,000	97,270	0,000
ISL-2.3	1100	0,000	11,20	4,00
ISL-2.2		0,004	97,180	0,002
ISL-3.3	1100	0,000	28,70	3,80
ISL-3.2		0,004	97,350	0,001
ISL-4.3	1100	0,000	30,70	3,30
ISL-4.2		0,004	97,170	0,002
ISL-5.3	1200	0,000	11,10	3,70
ISL-5.2		0,005	97,120	0,021
ISL-6.3	1200	0,000	12,00	3,60
ISL-6.2		0,005	97,280	0,046
ISL-7.3	1200	0,000	8,10	3,00
ISL-7.2		0,005	97,180	0,023

Tabelle 13-7: Ausbringen der Wertkomponenten Ag, Pb und Zn zu den Laborversuchen mit dem pyrometallurgischen Blei-Zink-Rückstand

Versuchs Nr.	Masse [g]	Ag [g]	Ag- Ausbringen [%]	Pb [g]	Pb- Ausbringen [%]	Zn [g]	Zn- Ausbringen [%]
IS-Slag	325,00	0,010		7,67		26,17	
ISL-2.3	292,88	0,000	100,00	32,80	-327,34	11,72	55,26
ISL-3.3	281,22	0,000	100,00	80,71	-951,94	10,69	59,17
ISL-4.3	271,76	0,000	100,00	83,43	-987,56	8,97	65,73
ISL-5.3	261,25	0,000	100,00	29,00	-276,80	9,67	63,18
ISL-6.3	244,97	0,000	100,00	29,40	-282,50	8,82	66,36
ISL-7.3	253,00	0,000	100,00	20,49	-166,86	7,59	71,02

## 13.3 Ergebnisse der Reduktionsversuche im Technikumsmaßstab

Tabelle 13-8: Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch JA-4

JA-4 Versuchszeit [hh:mm]	Schlackenkonzentration DIN EN ISO 11885			Ausbringen errechnet		
	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Pb [%]	Zn [%]	Ag [%]
	Ausgang	9,60	4,00	0,040	0,00	0,00
00:01	0,69	0,42	0,007	92,83	89,53	82,54
00:15	0,66	0,30	0,006	93,38	92,78	85,56
00:30	1,30	0,27	0,000	87,47	93,75	100,00
01:00	1,30	0,11	0,000	87,98	97,56	100,00
01:30	0,66	0,16	0,000	94,15	96,60	100,00
02:00	0,80	0,13	0,000	94,16	97,72	100,00

Tabelle 13-9: Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch JA-5

JA-5 Versuchszeit [hh:mm]	Schlackenkonzentration DIN EN ISO 11885			Ausbringen errechnet		
	Pb [Gew.-%]	Zn [Gew.-%]	Ag [Gew.-%]	Pb [%]	Zn [%]	Ag [%]
	Ausgang	9,60	4,00	0,040	0,00	0,00
00:01	0,90	0,43	0,007	90,65	89,27	82,54
00:15	0,49	0,13	0,006	95,06	96,86	85,49
00:30	0,20	0,07	0,006	98,05	98,36	85,99
00:45	0,10	0,06	0,005	99,06	98,65	88,73
01:00	0,11	0,04	0,000	99,00	99,13	100,00
01:30	0,68	0,08	0,007	94,31	98,39	85,95
02:00	0,23	0,04	0,000	98,23	99,26	100,00

Tabelle 13-10: Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch Pb-2

Pb-2 Versuchszeit [hh:mm]	Schlackenkonzentration DIN EN ISO 11885			Ausbringen errechnet		
	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[%]
Ausgang	1,71	9,05	0,003	0,00	0,00	0,00
00:01	0,75	5,63	0,001	56,26	37,96	56,79
00:15	1,08	6,80	-	39,47	27,99	-
00:30	1,35	7,41	-	27,63	24,94	-
00:45	1,34	7,13	-	31,43	31,06	-
01:00	0,89	4,84	-	56,63	55,43	-
01:15	0,70	3,89	-	67,59	65,97	-
01:30	0,53	2,32	0,001	76,75	80,77	75,00

Tabelle 13-11: Chemische Elementanalyse der Schlackenproben und das errechnete Ausbringen in Abhängigkeit der Versuchszeit für den SAF-Versuch Pb-4

Pb-4 Versuchszeit [hh:mm]	Schlackenkonzentration DIN EN ISO 11885			Ausbringen errechnet		
	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[%]
Ausgang	1,94	7,21	0,003	0,00	0,00	0,00
00:01	0,92	3,60	0,002	52,73	50,23	33,54
00:15	1,30	4,70	0,001	36,18	37,92	68,25
00:30	1,50	3,00	0,002	30,04	62,35	39,68
00:45	0,75	3,10	0,000	66,86	63,14	100,00
01:00	0,58	2,40	0,000	75,80	73,05	100,00
01:15	0,66	1,10	0,000	74,08	88,37	100,00
01:30	0,37	1,50	0,000	86,37	85,14	100,00

## 13.4 Ergebnisse zu den Schlackenoptimierungsversuchen

Tabelle 13-12: Chemische Elementanalyse der Schlacken und Metallproben zu den Laborversuchen zur Schlackenoptimierung [77]

Versuche	Pb	Zn	Ag	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	CaO/SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Fe
	DIN EN ISO 11885							
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[1]	[1]
Ausgang	1,76	8,00	0,002	27,80	21,80	14,00	0,64	0,78
	99,943	0,000	0,0007	0,000	-	-	-	-
P0-1	0,54	4,80	0,000	24,40	29,60	16,60	0,56	1,21
	99,879	0,000	0,0016	0,000	-	-	-	-
P0-2	0,40	5,10	0,000	22,10	31,40	17,80	0,57	1,42
	99,866	0,004	0,0027	0,000	-	-	-	-
P1-1	0,14	4,50	0,000	21,50	26,40	25,00	0,95	1,23
	99,909	0,005	0,0016	0,000	-	-	-	-
P1-2	0,26	4,40	0,000	20,30	26,30	25,50	0,97	1,30
	99,903	0,017	0,0018	0,000	-	-	-	-
P2-1	0,50	5,10	0,000	20,90	28,50	26,70	0,94	1,36
	99,898	0,015	0,0017	0,000	-	-	-	-
P2-2	2,40	5,00	0,000	20,50	26,70	27,90	1,04	1,30
	99,903	0,015	0,0028	0,000	-	-	-	-
P3-1	0,40	4,70	0,000	20,80	32,60	22,20	0,68	1,57
	99,877	0,000	0,0017	0,000	-	-	-	-
P3-2	0,20	5,10	0,000	20,80	31,40	21,00	0,67	1,51
	99,892	0,000	0,0014	0,000	-	-	-	-

Tabelle 13-13: Wertmetallausbringen der Optimierungsversuche im Labormaßstab [77]

	Menge	Pb	Pb	Zn	Zn	Ag	Ag	Fe	Fe
	[g]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
IS-Slag	600,0	10,56		48,00		0,012		166,80	
P0-1	548,0	2,96	71,98	26,30	45,20	0,000	100,00	133,71	19,84
P0-2	539,3	2,16	79,57	27,51	42,70	0,000	100,00	119,19	28,54
P1-1	587,13	0,82	92,22	26,42	44,96	0,000	100,00	126,23	24,32
P1-2	608,19	1,58	85,03	26,76	44,25	0,000	100,00	123,46	25,98
P2-1	710,5	3,55	66,36	36,24	24,51	0,000	100,00	148,49	10,97
P2-2	667,3	16,01	-51,65	33,36	30,49	0,000	100,00	136,79	17,99
P3-1	618,0	2,47	76,59	29,05	39,49	0,000	100,00	128,54	22,94
P3-2	595,4	1,19	88,72	30,37	36,74	0,000	100,00	123,84	25,75



Tabelle 13-14: Wertmetallinhalt der Blei-Schachtofenschlacke [52; 53]

Reststoff	Zink	Blei	Silber	Summe
	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]	[€/t <sub>Reststoff</sub> ]
Preis	1.824 x 75 %	1.553 x 95 %	448.232	
Blei-Schachtofenschlacke	307,75	137,25	448,23	893,24

Tabelle 13-15: Chemische Elementanalyse der verwendeten HOS

Element	Messwert [Gew.-%]	Methode
CaO	34,90	DIN EN ISO 11885
SiO <sub>2</sub>	45,70	DIN EN ISO 11885
MgO	7,90	DIN EN ISO 11885
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,35	DIN EN ISO 11885

Tabelle 13-16: Konzentrationen und Ausbringen der Wertkomponenten über den Prozessverlauf

BF Versuchszeit [hh:mm]	Schlackenkonzentration			Ausbringen		
	Pb	Zn	Ag	Pb	Zn	Ag
	DIN EN ISO 11885			errechnet		
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[%]	[%]	[%]
Aufgabe	9,30	22,50	0,100	0,00	0,00	0,00
00:15	5,20	13,30	0,071	23,40	19,02	14,97
00:30	3,20	12,70	-	54,92	26,06	-
00:45	3,10	10,80	-	59,33	41,44	-
01:00	3,00	10,20	-	64,52	50,13	-
01:15	2,50	9,40	-	74,46	60,31	-
01:30	3,70	10,60	-	69,37	63,72	-
01:45	2,90	8,00	0,010	82,54	80,09	94,4
02:30	0,32	3,00	0,000	96,22	85,33	100,00

Tabelle 13-17: Massenbilanz des SAF-Versuchs mit der Blei-Schachtofenschlacke

Element	Reststoff		Schlacke			Metall		Staub		
	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Masse [g]	Verteilung [%]	Messwert [Gew.-%]	Masse [g]	Verteilung [%]
Menge		25000,00		27500,00	68,3	1838,95	4,6		6936,42	17,2
Pb	9,30	2325,00	0,32	88,00	3,8	1751,45	75,3	7,00	485,55	20,9
Zn	22,50	5625,00	3,00	825,00	14,7	0,00	0,0	69,20	4800,00	85,3
Ag	0,10	25,00	0,00	0,00	0,0	25,00	100,0	0,00	0,00	0,0
Fe	3,60	900,00	3,30	907,50	100,8	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0
CaO	7,00	1750,00	26,90	7397,50	105,8	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0
SiO <sub>2</sub>	23,90	5975,00	38,30	10532,50	99,9	0,00	0,0	0,00	0,00	0,0

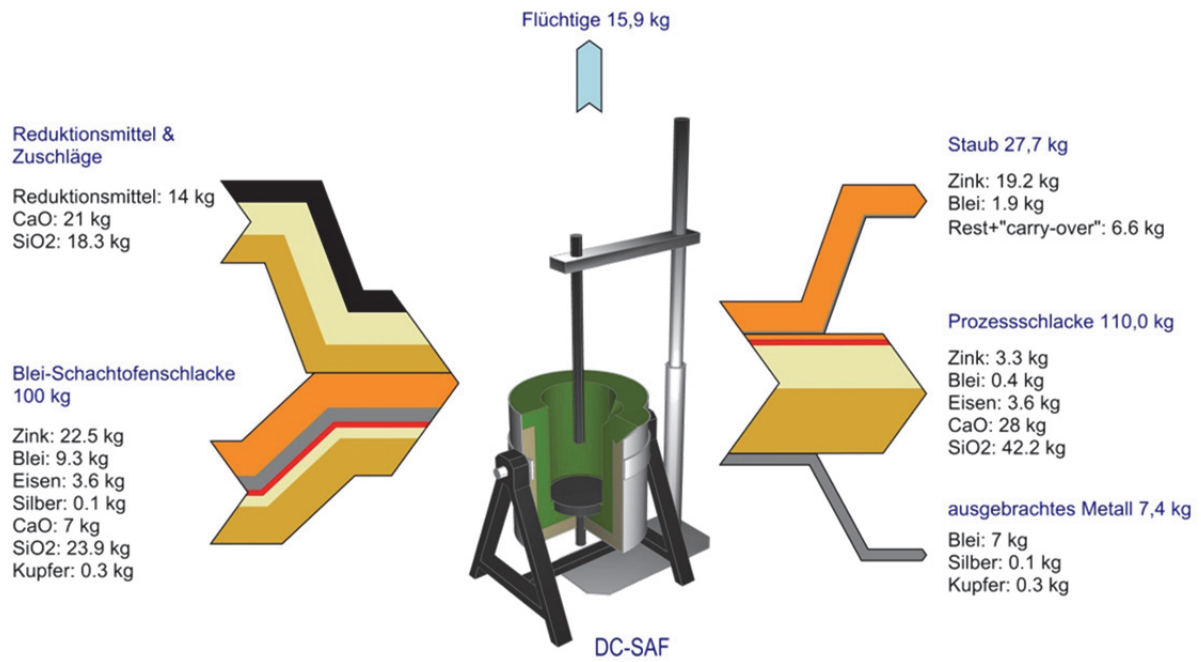


Abbildung 13-2: Sankey-Diagramm der Komponenten zu dem SAF-Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke, normiert auf 100 kg Reststoffeinsatz

Tabelle 13-18: Monetäre Bewertung der erzeugten Produktfraktionen für den SAF-Versuch mit der Blei-Schachtofenschlacke [52; 53]

Reststoff	Flugstaub [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Blei [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Silber [€/t <sub>Reststoff</sub> ]	Summe [€/t <sub>Reststoff</sub> ]
Preis	1.824 x 75 %	1.553 x 95 %	448.232	
Blei-Schachtofenschlacke	262,51	103,35	448,23	814,10