



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit

Untersuchungen zur Reduzierung eines  
zinkhaltigen Prozessrückstandes aus  
einer Batterierecyclinganlage

Maya Aigner, BSc

März 2022

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen herzlichst bedanken, welche mich bei der Verfassung dieser Masterarbeit und im Laufe meines Ausbildungsweges unterstützt, vorangetrieben und motiviert haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch, Leiter des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie sowie Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Eva Gerold für die fachliche Expertise sowie die fortwährende Unterstützung und Betreuung, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit zu verfassen.

Zudem bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Philipp Rädcker, Leiter der Batterierecyclinganlage bei BATREC Industrie AG, welcher durch sein Mentoring und die technische Betreuung einen grundlegenden Beitrag zur Umsetzung dieser Arbeit leistete. Die mir übertragene Gestaltungsfreiheit und Verantwortung während der Verfassung forderten und erweiterten meine wissenschaftlichen und ingenieurstechnischen Fachkenntnisse immens.

Meine Wertschätzung gebührt Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Dieter Offenthaler, Geschäftsführer bei BATREC Industrie AG für die Möglichkeit, die Masterarbeit im Zuge einer Arbeitsanstellung für das Recyclingunternehmen zu verfassen sowie für die spannenden Diskussionen und Anregungen.

Ich bedanke mich vielmals bei Mario Bürki und Beat Hofmann sowie bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Batterierecyclinganlage, der Instandhaltung und des Laborbereiches bei BATREC Industrie AG für die tatkräftige Unterstützung und zuvorkommende Hilfestellung beim Realisieren des Industrieprojektes.

Darüber hinaus möchte ich mich herzlich bei meiner Familie und allen Freunden bedanken, welche mir nicht nur während der Verfassung dieser Arbeit, sondern über das ganze Studium hinweg zur Seite standen und mich bestärkten.

## Abstract

Due to the increasing amount of battery waste containing a variety of critical raw materials the structural policy framework and technical solutions for a sustainable product life cycle must be elaborated and implemented today. The processing of end-of-life batteries can generally be divided into mechanical, hydro- and pyrometallurgical treatment. The recycling steps vary depending on the cell system. Due to the different material fractions the recycling efficiencies show a tremendous development potential depending on the processing technology.

BATREC Industrie AG is a recycling service provider that focuses on the stabilization, processing, and regeneration of toxic waste materials. Zinc containing primary batteries are treated in a pyrometallurgical process to recover the containing metals. In the recycling plant the batteries get pyrolyzed in a shaft furnace and melted in an electric arc furnace. Iron and manganese are reduced with carbon and form ferromanganese. The accompanying elements, additives and partly ignoble metals get slagged. Volatile substances such as zinc and chlorides evaporate and enter a condenser through the exhaust duct. Zinc metal and a zinc-containing salt slag occur at a condenser. The residue consists of oxides, chlorides, and metallic components.

The practical part of this work consists of the investigation and characterization of the slag residue as well as the operational introduction of the rotary drum furnace into the plant. With the thermal treatment in the furnace the metal in the salt slag can be recovered which improves the in-house resource cycle. The chemical, pyro- and hydrometallurgical analysis methods enable the optimization and material-specific setting of the parameters for the thermal treatment. The investigations show that the viscosity of the salt slag in the molten state increases with rising oxide content. The content of the chloride compounds determines the melting point. When remelting the residue in the rotary drum furnace, a dry, solid state of the non-metallic phase allows a higher metal recovery. According to a statistical test evaluation the optimal melting conditions result at 478 °C and 05:00 hours duration. With the aim of reducing waste and thus also reducing costs, the rotary drum furnace is an ecological and economical significant expansion of the recycling plant.

---

## Kurzfassung

Aufgrund des steigenden Aufkommens an Batterieabfällen, welche eine Vielzahl strategisch wichtiger Rohstoffe beinhalten, gilt es bereits heute strukturpolitische Rahmenbedingungen und technische Lösungen für einen nachhaltigen Produktkreislauf zu erarbeiten und umzusetzen. Die stoffliche Verarbeitung von Batterien kann allgemein in mechanische, hydro- und pyrometallurgische Verfahren unterteilt werden. Je nach Zellsystem variieren die Prozessschritte. Aufgrund der unterschiedlichen Materialfraktionen im Energiespeicher bieten die Recyclingeffizienzen je nach Aufarbeitungstechnologie noch beträchtliche Entwicklungspotenziale.

Die BATREC Industrie AG ist ein Recyclingdienstleister, welcher sich auf die Stabilisierung, Ver- und Aufarbeitung toxischer Abfallstoffe konzentriert. In einem pyrometallurgischen Verfahren erfolgt die Behandlung zinkhaltiger Altbatterien zur Rückgewinnung der metallischen Wertstoffe. Im Recyclingprozess wird die sekundäre Ressource nach einer vorgeschalteten Pyrolyse im Elektrolichtbogenofen eingeschmolzen. Eisen und Mangan bilden nach der Reduktion mit Kohlenstoff die Ferromanganschmelze. Begleitelemente, Zusatzstoffe und teils unedle Metalle verschlacken. Tiefsiedende Substanzen, wie Zinkmetall und Chloride, verdampfen und gelangen mit festen Partikeln über den Abgasstrom in den Kondensator. In Letzterem fallen Zink und ein Industriereststoff, eine zinkhaltige Salzschlacke, an.

Die Masterarbeit befasst sich mit einer betriebsinternen Prozessenerweiterung und der Untersuchung und Charakterisierung der Salzschlacke. Die Einführung eines Drehtrommelofens ermöglicht zukünftig eine Aufbereitung dieser zur Reduzierung des Abfallstroms und der Verbesserung des Ressourcenkreislaufes. Die Durchführung erfolgt mittels chemischer, pyro- sowie hydrometallurgischer Analysemethoden und mithilfe von empirischen Ermittlungen am Schmelzaggregat. Die Salzschlacke setzt sich aus einer metallischen- und nichtmetallischen Phase zusammen. Letztere besteht aus oxidischen und chloridischen Komponenten. Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Viskosität der Salzschlacke im schmelzflüssigen Zustand mit steigendem Oxidanteil erhöht. Der Chloridanteil und die Gehalte der chloridischen Verbindungen bestimmen den Schmelzpunkt dieser. Beim Umschmelzen des Reststoffes im Drehtrommelofen führt eine trockene, feste Beschaffenheit der nichtmetallischen Phase zu höheren Metallausbeuten da sich das metallische Zink leicht abtrennen lässt. Optimale Schmelzbedingungen ergeben sich laut statistischer Versuchsauswertung bei 478 °C und 05:00 Stunden Versuchsdauer. Mit dem Ziel einer Abfall- und Kostenreduktion gilt die Aggregatseinführung als ökologisch und ökonomisch wertvolle Erweiterung der Recyclinganlage.

## Eidesstattliche Erklärung

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

## Affidavit

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

  
\_\_\_\_\_  
Maya Aigner

Leoben, März 2022

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEORETISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>2</b>
2.1	Anwendungsbereiche für Zink und Verwertung zinkhaltiger Reststoffe .....	2
2.1.1	Wälzverfahren.....	3
2.1.2	Imperial-Smelting(IS)-Prozess .....	4
2.2	Batterierecycling in der Schweiz.....	5
2.2.1	Zusammensetzung und Aufbau primärer zinkhaltiger Batterietypen.....	7
2.2.2	Verarbeitung zinkhaltiger Batterien im BATREC-Prozess .....	8
<b>3</b>	<b>THERMODYNAMISCHE GRUNDLAGEN</b> .....	<b>15</b>
3.1	Stabilität unterschiedlicher Chlorid- und Oxid-Verbindungen.....	15
3.2	Schmelz- und Verdampfungspunkte relevanter Elemente und Moleküle .....	18
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>20</b>
4.1	Dross-Charakterisierung .....	20
4.1.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF).....	20
4.1.2	Mikroskopie.....	20
4.1.3	Hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung .....	21
4.1.4	Simultane thermische Analyse (STA).....	21
4.2	Schmelzversuche am Drehtrommelofen.....	21
4.2.1	Versuchsaufbau .....	22
4.2.2	Versuchsplanung .....	22
4.2.3	Versuchsablauf und -durchführung .....	23
<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND BERECHNUNGEN</b> .....	<b>25</b>
5.1	Ergebnisse der Dross-Charakterisierung.....	25
5.1.1	Röntgenfluoreszenzanalyse zur Dross-Charakterisierung .....	25
5.1.2	Mikroskopische Untersuchung .....	32
5.1.3	Hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung des zinkarmen Drossrückstandes ...	35
5.1.4	Simultane thermische Analyse zur Dross-Charakterisierung .....	36
5.2	Schmelzversuche zur Prozessoptimierung des Drehtrommelofens .....	38
<b>6</b>	<b>DISKUSSION</b> .....	<b>40</b>
6.1	Zusammensetzung des Drosses .....	40
6.2	Diskussion zu den Schmelzversuchen und der Auswirkungen ausschlaggebender Einflussfaktoren .....	42
6.2.1	Einfluss der Salz- und Oxidfraktion .....	42
6.2.2	Einfluss der Temperatur und Zeit.....	44
6.2.3	Herausforderungen des industriellen Forschungsfeldes .....	46
6.2.4	Statistische Versuchsauswertung.....	48
6.3	Fehlerquellen .....	49
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>51</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>53</b>
<b>9</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>56</b>

<b>10</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>59</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>60</b>

# 1 Einleitung

Batterien gelten aufgrund der zeitlich bedingten Einsetzbarkeit als Verschleißkomponenten, welche eine Vielzahl strategisch wichtiger Rohstoffe binden. Die Entwicklung effizienter Recyclingtechnologien ermöglicht, neben der Stabilisierung chemisch reaktiver Stoffe, eine Abfallminimierung sowie eine Schonung der natürlichen Ressourcen durch die Rückgewinnung und Kreislaufführung von Wertstoffen. [1, 2]

Die Energiespeicher, welche in die Kategorie Haushaltsbatterien fallen, kommen nach der Nutzungsdauer (End-of-life-Phase) zur BATREC Industrie AG. Der Recycling-Dienstleister ist auf die Behandlung von Sonderabfällen und Gefahrgut spezialisiert. Während der pyrometallurgischen Aufbereitung zinkhaltiger Batterien entsteht ein Industrierückstand, eine Salzschlacke, welche betriebsintern als Dross bezeichnet wird. Dieser setzt sich aus Chloriden, Oxiden und metallischem Zink zusammen. Bisher erfolgte eine Prozessrückführung des Reststoffes, um Metallverluste zu verringern, oder eine Behandlung durch ein externes Unternehmen. Die damit einhergehende Anreicherung von Kalium in der Anlage und die entstehenden Entsorgungskosten geben Gründe zur Umstellung der Drossverarbeitung. [3]

Im Rahmen der Masterarbeit erfolgt in der pyrometallurgischen Batterierecyclinganlage eine Verfahrensoptimierung und -erweiterung bezüglich der Aufarbeitung des Drosses zur Schließung der Materialkreisläufe. Die Untersuchungen dienen der Bestrebung den anfallenden Abfallstrom zu minimieren und die Recyclingeffizienz durch Beibehalten der bereits verarbeiteten Ressourcen zu steigern. [3, 4]

Ziel dieser Arbeit ist es, aufbauend auf einer Literaturrecherche zu Recyclingverfahren und thermodynamischen Grundlagen, eine umfangreiche Charakterisierung des Drosses durchzuführen. Für die Untersuchungen kommen XRF- und thermische Analysen, mikroskopische Methoden sowie die hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung zum Einsatz. Die Schmelzversuche am Drehtrommelofen ermöglichen eine Optimierung und Anpassung des pyrometallurgischen Aufbereitungsverfahrens an das spezifische Schmelzverhalten der Salzschlacke durch eine gezielte Parameterwahl.



## 2 Theoretische Grundlagen

Die Aufbereitung von Altbatterien stellt ein umfangreiches und wachsendes Gebiet der Recycling-/Metallindustrie dar. Das aktuelle Interesse der Forschungsinstitute und Industriebetriebe bewirkt einen kontinuierlichen Wandel und eine Weiterentwicklung der Batteriesysteme sowie der Methoden zur Sekundärrohstoffgewinnung. Aufgrund der Vielzahl an eingesetzten Materialgruppen in Batterien besteht ein immenses Entwicklungspotenzial bezüglich der Recyclingeffizienz und Wirtschaftlichkeit der Aufbereitungsverfahren, um mehr Stoffe rückgewinnen zu können. Als theoretische Grundlage wird im folgenden Kapitel auf die Themenbereiche Zink- und Batterierecycling, im Besonderen auf den Anfall und die Verwertung zinkhaltiger (Batterie-) Reststoffe sowie die technischen Aspekte der pyrometallurgischen Recyclingverfahren beider Disziplinen eingegangen. [1]

### 2.1 Anwendungsbereiche für Zink und Verwertung zinkhaltiger Reststoffe

Die Verwendung von metallischem Zink (Zn) als Rostschutz für Eisenwerkstoffe kann auf seine reduzierende Wirkung zurückgeführt werden. Das Standardpotenzial von Zn liegt unter jenem von Eisen (Fe), woher sich Zinküberzüge als Korrosionsschutz eignen. Aufgrund des negativen Potenzials von Zn kommt es in Batterien als Elektrodenmaterial zum Einsatz. [5]

Abbildung 1 veranschaulicht die prozentuale Aufteilung der Hauptanwendungsbereiche von Zink. Ein überwiegender Teil ist in metallischer Form zum Verzinken (47 %), in Messing (19 %), für Zinkdruckguss-Legierungen (16 %) oder als Zinkhalbzeug (7 %) in Verwendung. Lediglich 11 % des verarbeiteten Zinks ist in Form von Zinkverbindungen, wie Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ), Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) und Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ), gebunden. [6]

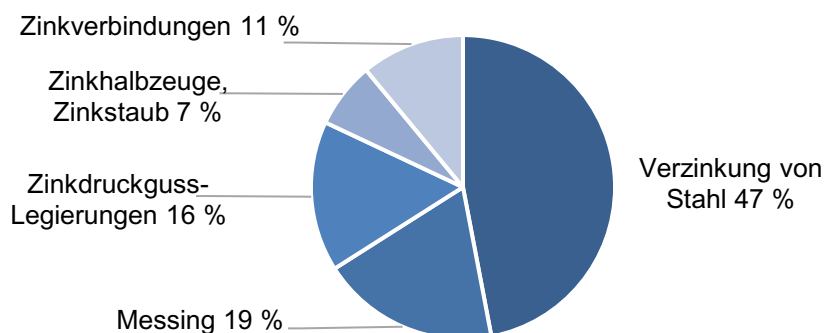


Abbildung 1: Anwendungsbereiche von Zink für das Jahr 2016 [6]

Zinkhaltige Abfälle und Reststoffe entstehen während des Herstellungs- oder Verarbeitungsprozesses des Metalls, wie beispielsweise Krätzen, Aschen, Schlacken, Schlämme und Fluide, oder fallen nach dem Ende des Produktlebenszyklus als Schrotte und Stäube an. Die Erfassung des weit geringeren Anteils an Zinkverbindungen in Form von ZnO, ZnSO<sub>4</sub> und ZnCl<sub>2</sub> spielt für das Zinkrecycling kaum eine Rolle. Die Methoden zur Aufbereitung können in Anreicherungs-, Umschmelz- und Destillationsverfahren unterteilt werden. Der Wälzprozess gilt als Standardanwendung für die Konzentration zinkhaltiger Reststoffe. Hierbei reichert sich das Zink in oxidischer Form an. Die Weiterverarbeitung des sogenannten Wälzoxids erfolgt im hydrometallurgischen Verfahren zur Zinkherstellung durch Laugung mit Schwefelsäure und Gewinnungs-Elektrolyse der Zinksulfat-Lösung. Der Imperial-Smelting-Schachtofen ist für die (Rück-)Gewinnung von Zink in metallischer Form einsetzbar. [5–8]

### 2.1.1 Wälzverfahren

Das Einbringen von Zink in die Eisen- und Stahlerzeugungsindustrie erfolgt durch die Zuführung verzinkter Schrotte in die Schmelzprozesse. Aufgrund der Flüchtigkeit von Zn ab Temperaturen von 907 °C [9] reichert sich dieses, in Gehalten von bis zu 40 % in den Stäuben an. Das Wälzverfahren stellt die meist angewandte Methode zur Aufarbeitung zinkhaltiger Stahlwerksstäube dar. Zudem ist der Prozess für die Verarbeitung von Alkali-Mangan- und Zink-Kohle-Batterien geeignet. Die Zn-Anteile der Reststoffe lassen sich in oxidischer Form im Abgasstaub konzentrieren, während die Begleitelemente in einer eisenhaltigen Wälzschlacke verbleiben. Den größten Nachteil des weit verbreiteten pyrometallurgischen Prozesses stellen die in der Schlacke verlorenen Wertstoffe (wie Eisen) dar, da keine Weiterverarbeitung dieser erfolgt. [7, 10]

Die Abbildung 2 veranschaulicht das Verfahrensschema des Wälzprozesses. Die karbothermische Reduktion und anschließende Reoxidation im Drehrohrofen ermöglicht die Zinkanreicherung in oxidischer Form. Stahlwerksstäube mit Zn-Gehalten über 20 % werden mit Koks vermischt, pelletiert und im drehenden, geneigten Ofen verarbeitet. Für Batterien kommt eine Vorbehandlungsstufe, der stoffliche Aufschluss durch Zerkleinerung, zur Anwendung. Eine Magnetscheidung erzielt die Abtrennung der Eisenfraktion. Die Laugung entfernt Chloride aus dem verbleibenden Gemisch bestehend aus Zink, Zinkoxid, Manganoxid, Kohle und Elektrolyt. Das ZnO im Reststoff reagiert im Verfahren mit Kohlenstoff (C) zu Zn, verdampft bei Temperaturen um 1200 °C und reoxidiert in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Der Filterstaub bildet das Wälzoxid, welches 55–62 % Zink enthält. Das angereicherte Produkt kann zur Rückgewinnung des Zinkmetalls im IS-Schachtofen zum Einsatz kommen. Der Hauptanteil wird nach einer Soda-Wasserlaugung zur Chlor- und teilweise Fluor-Entfernung in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung verarbeitet. [5–7, 10]

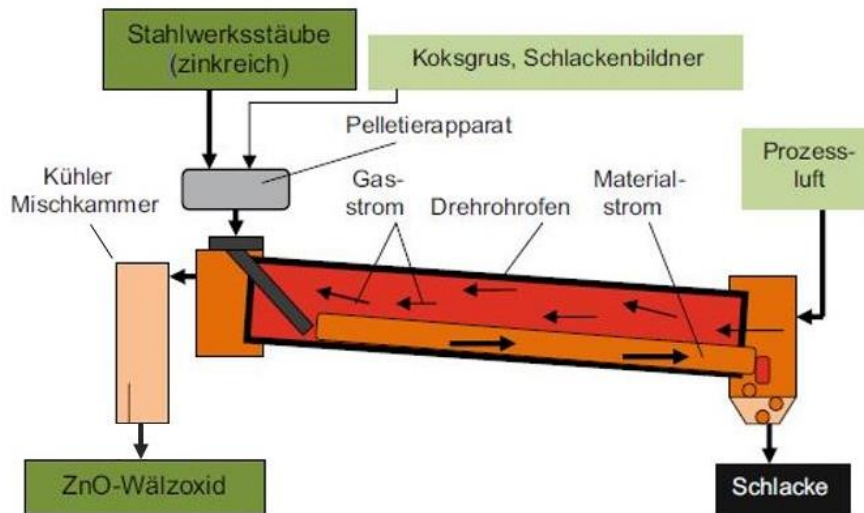


Abbildung 2: Wälzprozess für das Recycling zinkreicher Stahlwerksstäube [6]

### 2.1.2 Imperial-Smelting(IS)-Prozess

Der Imperial-Smelting-Prozess eignet sich unter anderem zur Verarbeitung von zink- und bleihaltigen Mischabfällen. Es kommen Mischkonzentrate oder Reststoffe der zink- und bleiverarbeitenden Industrie zum Einsatz. Dazu zählen Stäube aus der Messing-, Kupferrecycling-, Blei- sowie Stahlindustrie, Zink-/Bleioxid-Abfälle, Zinkferrit-Laugungsrückstände aus der Primärzinkgewinnung und zinkhaltige Batterien. Das Chargieren des stückigen, gesinterten Aufgabegutes in den senkrechten Reaktionsschacht erfolgt mit Koks als Reduktionsmittel und als Wärmequelle. In Abbildung 3 ist das Fließbild des IS-Verfahrens dargestellt. Im Gegenstromreaktor dampft Zink bei 1300 °C in reduzierender Atmosphäre ab und fällt im Kondensator als flüssiges Metall an. Es ist zu beachten, dass sich Halogenverbindungen im Prozess negativ auf die Metallausbeute auswirken. Chlor (Cl) und Fluor (F) formen Verbindungen mit Natrium (Na), Kalium (K), Blei (Pb), Zink (Zn) und Kalzium (Ca). Diese verdampfen bei den hohen Temperaturen und legen sich über die zerstäubten Metalltropfen, was den Übergang des dampfförmigen Zinks in das Metallbad erschwert. [11] Das oxidische Blei im Einsatzgut reagiert hingegen mit Kohlenstoff und tropft nach unten in die Pb-Schmelze im Schachtofen. Eisenoxide, Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ), Kalziumoxid ( $\text{CaO}$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und weitere Verunreinigungen bilden eine Silikatschlacke. [5, 6]

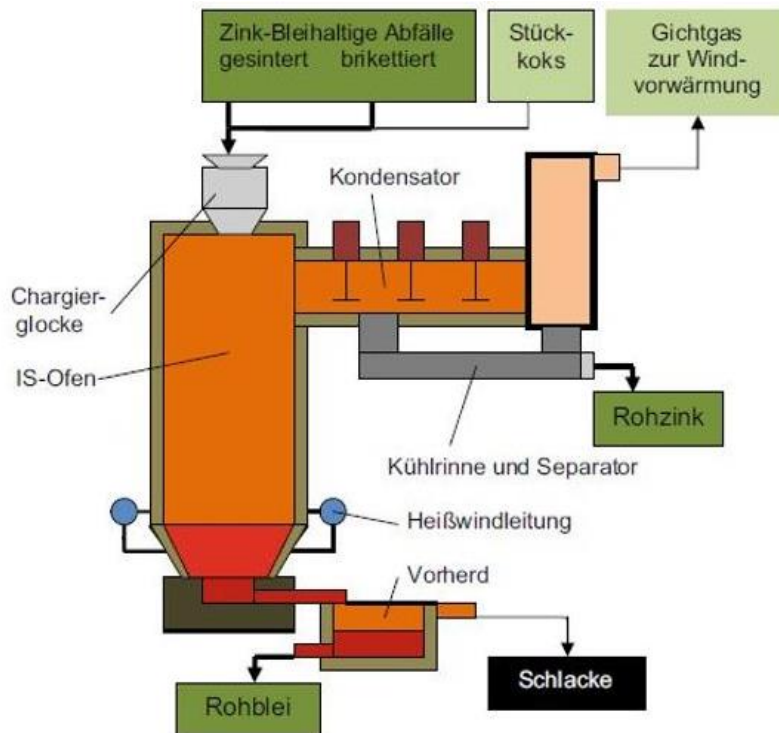


Abbildung 3: IS-Verfahren zur Verarbeitung zink- und bleihaltiger Sekundärrohstoffe [6]

## 2.2 Batterierecycling in der Schweiz

Das Inverkehrbringen, die Rücknahme sowie die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren ist europaweit gesetzlich geregelt. Die geltenden Richtlinien und Verordnungen für Altbatterien haben zum Ziel, eine Kreislaufwirtschaft und Klimaneutralität zu realisieren. Die zu erreichende Sammel- beziehungsweise Rücklaufquote für Batterieabfälle ist für EU-Mitgliedsstaaten mit 45 % festgelegt. Im Schweizer Batteriegesetz ist diese auf 80 % angesetzt. Der Wert stellt den Quotienten der durchschnittlichen Absatzmenge an in Umlauf gebrachten Energiespeicher der letzten zwei Jahre bezogen auf die Masse gesammelter Altbatterien und Altakkumulatoren des zu berechnenden Jahres dar. Die Sammelquote für Deutschland liegt 2020 bei 46,6 % [8], während sich diese in der Schweiz im Jahr 2020 auf 55,1 % [12] beläuft. [13, 14]

Abbildung 4 veranschaulicht die in der Schweiz in Verkehr gesetzten sowie gesammelten Mengen an Batterien in Tonnen und die daraus berechneten Rücklaufquoten der letzten zwei Jahrzehnte. Von 2001 bis 2009 ist ein Anstieg von 60 % auf 70 % erkennbar. Die anschließend rückläufigen Werte lassen sich durch den steigenden Absatzmarkt der Lithium-Ionen-Akkus, mit längerer Nutzungsdauer, erklären. Von 2019 auf 2020 erhöhte sich die Absatzmenge gebührenbelasteter Geräte- und Industriebatterien von 4885 t auf 5762 t um 18 %. Der Rücklauf stieg von 3111 t auf 3175 t um lediglich 2 %. Dementsprechend fiel die Sammelquote von 63,7 % (2019) auf 55,1 % (2020). [12, 14]

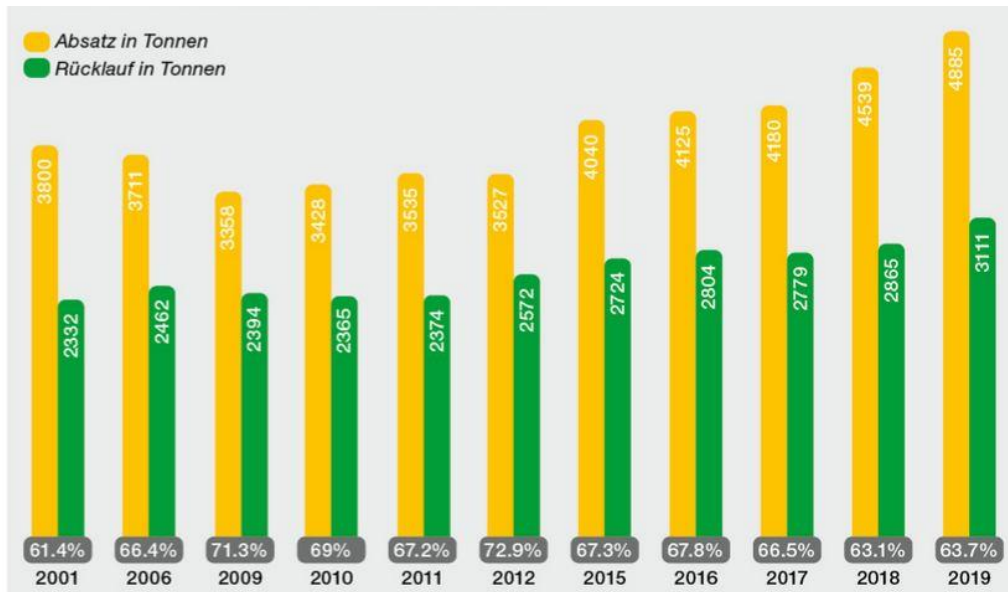


Abbildung 4: Absatz und Rücklauf aller Batterien in der Schweiz für die Jahre 2001 bis 2019 [14]

Um den Effekt des wachsenden Lithium-Ionen-Akkuanteils deutlich zu machen, erfolgt ein Vergleich der Rücklaufquoten aller Batterien mit den Fraktionen, welche einen oder keinen Lithium-Gehalt aufweisen. In Abbildung 5 sind die geteilten Quoten der drei Kategorien für die Schweiz dargestellt. Der wesentliche Unterschied der Berechnungen zeigt sich in der variierenden Nutzungsdauer. Für lithiumhaltige Zellen wird mit einer durchschnittlichen Inanspruchnahme von sieben Jahren gerechnet, wobei Batterien ohne Lithium-Anteil unverkennbar kürzer (zwei Jahre) in Verwendung bleiben. Da der Absatzmarkt von Lithium-Ionen-Akkumulatoren stetig wächst und der Rücklauf mit einer Latenzzeit versehen ist, liegt die Sammelquote dieser bei nur 20 %. Zudem besteht für Akkumulatoren die Möglichkeit einer Rückwärtsintegration (Demontage) zur Verlängerung der Produktphase. Eine sogenannte Second-Life-(Zweit-)Anwendung der gebrauchten Batterien mit Restkapazität kann beispielsweise durch die Umfunktionierung zur stationären, dezentralen Speicheranlage für erneuerbare Energiequellen oder zur Netzstabilisierung erfolgen. Auch aufgrund des Hoarding-Effekts (Behalten der Batteriezelle trotz Nutzungsende) ist mit einer 4- bis 10-jährigen Verzögerung des Rücklaufs in die Verwertungskette zu rechnen. Die Sammelquoten der Batterien ohne Lithium-Anteil steigen dennoch jährlich an. [1, 6, 8, 14]

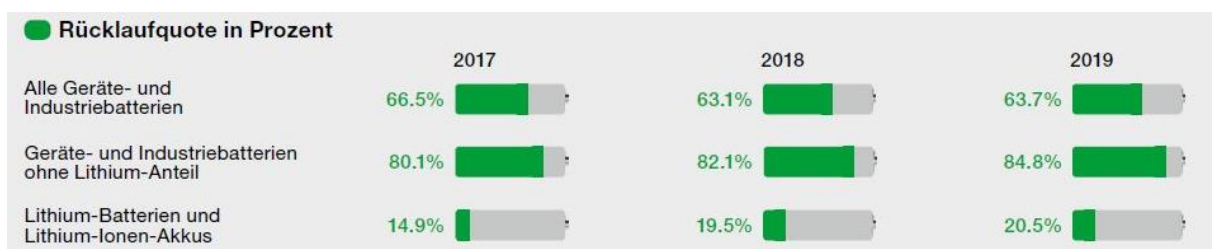


Abbildung 5: Rücklaufquoten aller Geräte- und Industriebatterien, der Batterien ohne und mit Lithium-Anteil für die Jahre 2017, 2018 und 2019 [14]

Die im Einkaufspreis enthaltene vorgezogene Entsorgungsgebühr finanziert in der Schweiz die Sammlung, den Transport sowie das Recycling von Altbatterien und -akkumulatoren. Es gibt keine einheitliche Recyclingtechnologie für die unterschiedlichen Zellchemien mit einer Vielzahl an variablen Zusammensetzungen der Metalle, Oxide, Elektrolyte, Kunststoffe und Problemstoffe (wie beispielsweise Quecksilber aus obsoleten Modellen). Für eine große Ausbeute und hohe Endqualität der wiedergewinnbaren Wertstoffe ist die sortenreine Behandlung der verschiedenen Batterietypen unumgänglich. Allerdings stellt die Sortierung der Batteriezellsysteme eine recyclingtechnische Herausforderung dar, da die bestmögliche Differenzierung zumeist visuell/manuell und nicht maschinell erfassbar ist. [6, 12, 15]

### 2.2.1 Zusammensetzung und Aufbau primärer zinkhaltiger Batterietypen

Gerätebatterien, welche ungleich der Fahrzeug- oder Industriebatterien, als in der Hand tragbar definiert werden, kommen in Form von Blöcken, Rund- oder Knopfzellen zum Einsatz. Einen Anteil dieser Gruppe machen die wiederaufladbaren Akkumulatoren aus (Sekundärzellen wie Blei-Säure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid- und Lithium-Ionen-Zellen). Die primären Batterietypen lassen sich in folgende Zellsysteme unterteilen: [16, 17]

- Zinkhaltige Batterien (Alkali-Mangan-Zelle, Zink-Luft-Batterie oder Zink-Kohle-Trockenbatterie),
- Lithiumhaltige Primärbatterien und
- Sonstige Zellen (beispielsweise Silberoxid-Zelle).

Diese unterscheiden sich nicht in ihrem Grundaufbau (zwei Elektroden mit Elektrolyten für den Ionentransport und Trennmembran), sondern in ihrer Art chemische Energie zu speichern und durch elektrochemische Reaktionen freizugeben. Für zinkhaltige Systeme erfolgt dies auf Basis der Oxidation des Metalls (Zn-Pulver oder Blech) und der einhergehenden Elektronenabgabe. Simultan wird Braunstein (Manganoxid in Form von  $\text{MnO}_2$ ) zu einer Hydroxidverbindung mit niedrigerer Oxidationsstufe reduziert. Einzig die Zink-Luft-Zelle erzeugt Strom mit Sauerstoff (O) anstelle von Manganoxid als Reaktant. Die Rückgewinnung von Wertmetallen aus den nachfolgend beschriebenen Energiespeichern findet im BATREC-Prozess statt. In diesem Verfahren kommen ein Schachtofen für die Pyrolyse und ein Elektrolichtbogenofen als Schmelzaggregat zur Anwendung. In Letzterem erfolgt das Einschmelzen des Eisens und Mangans, das Verschlacken der unedlen Begleitelemente und das Verdampfen des Zinks sowie weiterer flüchtiger Bestandteile. Das Zn fällt im Sprühkondensator als flüssiges Zinkmetall an und kann anschließend abgeschöpft und in Form gegossen werden. [6, 17–19]

Die **Zink-Kohle-Batterie** ist das erste Modell des Braunstein-Zink-Systems und aufgrund ihrer kurzen Entladezeit immer weniger in Verwendung. Die positive Elektrode (Kathode) besteht

aus Braunstein, während ein Zinkblech die Funktion der Negativelektrode (Anode) übernimmt. Ein innerer Kohlestift dient als Ableitelektrode. Als Elektrolyt kommt eine Lösung aus Zink- und/oder Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zum Einsatz. Ein Stahlgehäuse und Kunststofffraktionen bilden die Außenhülle. Die Zelle beinhaltet 15–20 % Eisen, 15–30 % Zink, 10–25 % Mangan (in Form von  $\text{MnO}_2$ ), 7–10 % Kunststoff, 15–25 % Elektrolytlösung und 10 % Kohlenstoff. Weitere Bestandteile sind Materialien für die Membran sowie den Isolator. [6, 17, 20]

Die **Alkaline-(Alkali-Mangan-)Batterien** stellen die leistungsfähigere Variante des Braunstein-Zink-Systems dar. Der Hauptunterschied besteht in der Verwendung eines alkalischen statt des zuvor eingesetzten chloridischen Elektrolyten, welcher Kaliumhydroxid und Wasser beinhaltet. Die Anode besteht aus Zinkpulver und die Kathode aus einer Graphit/ $\text{MnO}_2$ -Mischung. Die Zelle setzt sich aus 15–25 % Eisen, 5–20 % Zink, 10–25 % Mangan (in Form von  $\text{MnO}_2$ ), 1–3 % Kupfer, 3–5 % Kunststoff sowie 5–15 % Elektrolytlösung zusammen. Weitere Komponenten sind Membran- und Dichtungsmaterialien, Anteile von Zinkoxid und vereinzelt Quecksilber (in Vorgängermodellen von Alkali-Mangan-Knopfzellen mit bis zu 0,6–0,8 % Hg enthalten). [6, 17, 20]

**Zink-Luft-Systeme** bestehen aus einer Anode aus Zinkpulver sowie einer dünnen katalytischen Kathode (Gasdiffusionselektrode). Diese kommen überwiegend für Knopfzellen zum Einsatz. [6, 17]

### 2.2.2 Verarbeitung zinkhaltiger Batterien im BATREC-Prozess

Recyclingverfahren für zinkhaltige Zellsysteme konzentrieren sich, je nach Aufbereitungsprozess, auf die Rückgewinnung des Zink-, Eisen- und Manganinhalts. Es kommen pyrometallurgische Methoden, wie das bereits beschriebene Imperial-Smelting- oder das Wälzverfahren im Drehrohrofen zum Einsatz. Eine weitere Aufarbeitung kann durch das Einschmelzen der Batterien im Elektrolichtbogenofen (ELBO) erfolgen. Die Abbildung 6 veranschaulicht das Fließbild letzterer Anwendung. Das Verfahrensschema zeigt den BATREC-Prozess, bei dem die manuell sortierten Gerätebatterien bei bis zu 800 °C pyrolysiert und anschließend im ELBO eingeschmolzen werden. Bei den vorherrschenden Temperaturen von 1500 °C bilden Eisen und Mangan die flüssige Metallphase und Verunreinigungen sowie unedle Begleitelemente verschlacken. Das Zink verdampft und gelangt mit den Ofengasen in den Zn-Kondensator. Die ausführliche Nass- sowie Trockenabgasbehandlung erzielt eine Reinigung der Industriegase. [3, 6, 21, 22]

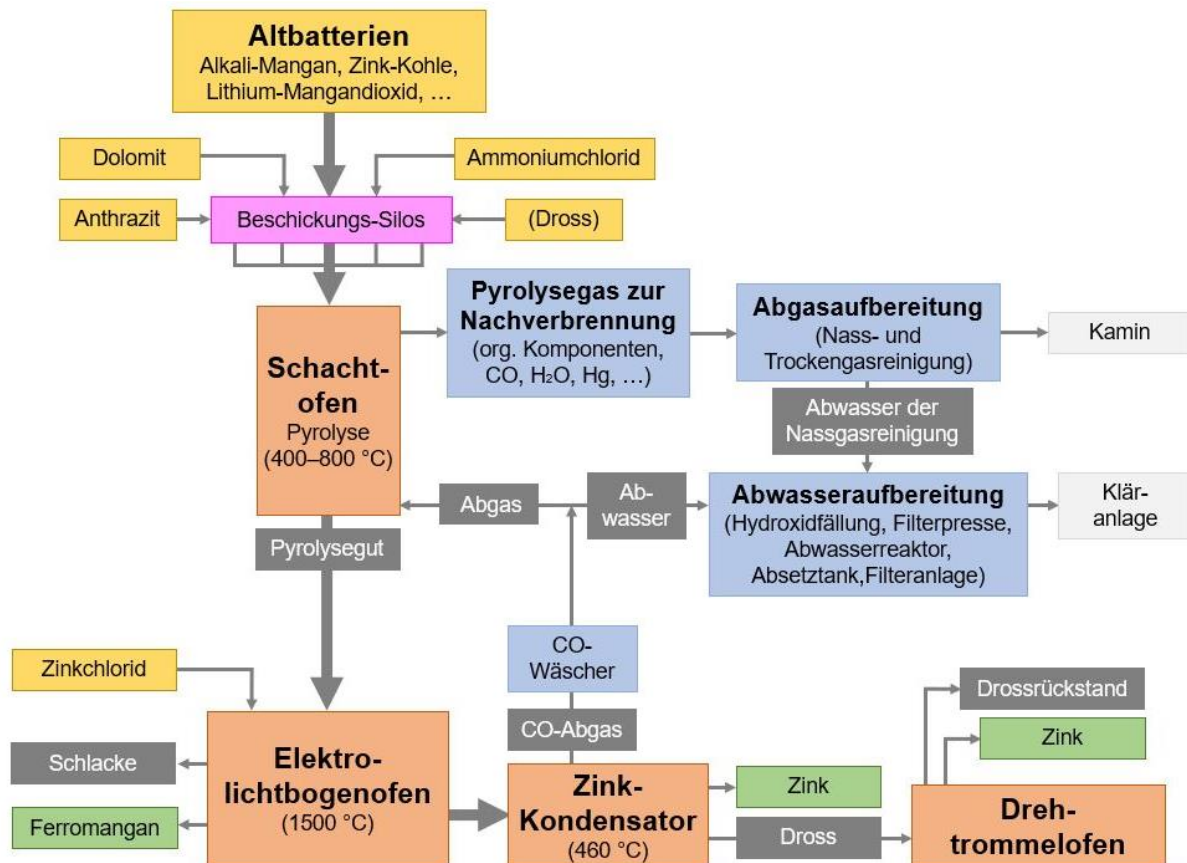


Abbildung 6: Fließbild der pyrometallurgischen Batterierecyclieranlage bei der BATREC Industrie AG

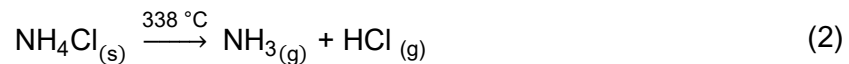
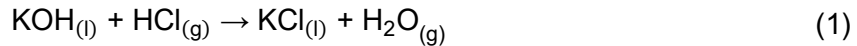
- Schachtofen

Die Einsatzmaterialien gelangen über die Beschickungsanlage in den Schachtofen. Neben den Haushaltsbatterien kommen Zuschlagstoffe, wie Ammonium- und Zinkchlorid, Schlackenbildner (Dolomit als  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) sowie Reduktionsmittel in Form von Anthrazit zum Einsatz. In geringen Mengen werden quecksilberbelastete Abfälle und lithiumhaltige Batterien (Lithium-Schwefel-Akkumulatoren oder Lithium-Mangandioxid-Zellen) verarbeitet. Die Rückführung von betriebsinternen Reststoffen, wie dem Filterpresskuchen aus der Abwasseraufbereitung oder der zinkhaltigen Salzschlacke aus dem Kondensator erfolgen nach Verfügbarkeit und Notwendigkeit. [4, 16]

Der Pyrolysevorgang im Schachtofen stellt ein Gegenstromverfahren des oben eingeführten Aufgabegutes und des von unten kommenden Wärmestroms dar. Die Durchlaufzeit beträgt bis zu sieben Stunden, währenddessen das Einsatzmaterial auf 700–800 °C erhitzt. Diese Temperaturen erzielen ein Aufbrechen der Batteriegehäuse zur Trocknung des Beschickungsgutes sowie zur Verdampfung flüchtiger Substanzen wie Quecksilber. Weitere Reaktionen sind die Abschwelung beziehungsweise thermische Zersetzung der organischen Bestandteile (wie Papier, Kunststoff, Harz) und der wenig stabilen Verbindungen (beispielsweise  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{MnO}_2$ ). Die Umwandlung von Kaliumhydroxid, welches in Alkaline-



Batterien als wässrige Elektrolytlösung enthalten ist, findet, wie in der Reaktionsgleichung (1) dargestellt, statt. Das Chlor zur Bildung des Kaliumchlorids (KCl) kommt unter anderem von der Zersetzung des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab  $338\text{ °C}$  [9], laut Formel (2). Das Kaliumchlorid durchläuft alle Aggregate des BATREC-Prozesses und kann erst im Kondensator in Form einer Salzschlacke ausgetragen werden. [4, 6, 16, 20, 23]

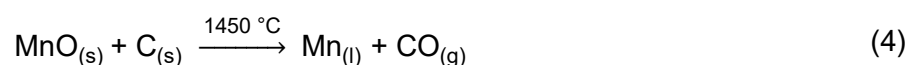
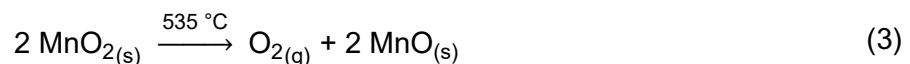


- Elektrolichtbogenofen

Im elektrisch betriebenen Schmelzofen herrschen Temperaturen um  $1500\text{ °C}$ . Die Vorgänge zum Umschmelzen der Batterieabfälle können wie folgt unterteilt werden: [4, 16]

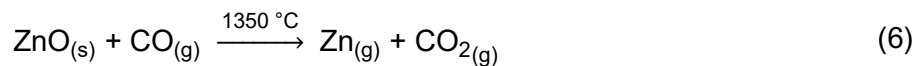
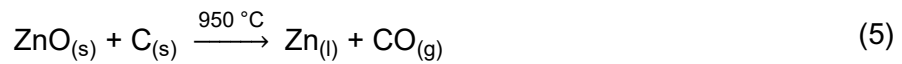
- Einschmelzen der pyrolysierten Materialien zur Rückgewinnung des Ferromangans,
- Reduktion des Zinkoxids (das Metall liegt bei den Temperaturen gasförmig vor) und der Manganoxide ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ),
- Verschlackung der Verunreinigungen sowie der unedlen Begleitelemente und
- Verdampfung flüchtiger Bestandteile.

Die Oxide von Mangan und Zink aus den Elektroden der Batterien reagieren mit Anthrazit, welcher den Verbindungen den Sauerstoff entzieht. Die Reduktion von  $\text{ZnO}$  korreliert mit der Verdampfung des metallischen Zinks, da die im System herrschenden Temperaturen über dem Siedepunkt des Stoffes liegen. Das Gas wird durch den Abgasschacht in den Kondensator geleitet, wo ein Rührer einen kühlenden Zinknebel aus zerstäubten Metalltropfen erzeugt. Im Ofen verbleiben zwei Schmelzphasen, die Schlacke und Ferromangan. Die thermische Zersetzung von Braunstein (ab  $535\text{ °C}$  [9]) und die Reduktion von  $\text{MnO}$  finden, wie in den Gleichungen (3) und (4) dargestellt, statt. Die Reaktionen laufen im Schachtofen, im ELBO sowie im Kondensator ab. Aus dem  $\text{MnO}_2$  bildet sich das stabile  $\text{MnO}$  mit simultaner Sauerstoffabgabe. Es kann zu weiteren  $\text{MnO}_x$ -Molekülen, wie  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  reagieren. [16, 24]



Die Reduktionsreaktionen von Zink laufen, wie in den Gleichungen (5) und (6) beschrieben, ab. Das Richardson-Ellingham-Diagramm in Abbildung 7 zeigt die Oxidation der Elektrodenmaterialien (Zink und Mangan) und die Reaktionen von festem C sowie

gasförmigem Kohlenmonoxid (CO) mit Sauerstoff. Die Reduktion von Zn in direktem Kontakt mit Kohlenstoff, siehe Gleichung (5), lässt sich ab 950 °C erzielen, wohingegen ZnO mit CO, gemäß Formel (6), ab 1350 °C reagiert. Es ist zu beachten, dass Oxide, welche in die flüssige Schlackenphase übergehen, veränderte Werte der freien Enthalpie aufweisen können. Eine umfangreiche Betrachtung der Bildungsverhalten der Hauptkomponenten erfolgt in Kapitel 3. [4, 16, 20]



Befindet sich ungebundener Sauerstoff in der Atmosphäre, so reoxidiert das gasförmige Zn im Abgas sofort zu ZnO (siehe Gleichung (7)). Die reduzierenden Bedingungen im ELBO hemmen diese Umwandlung. Das Eintreten von O<sub>2</sub> an der rotierenden Welle des Rührers im Kondensator ist möglich und kann zur Oxidation des Metalls führen. Die hohe spezifische Oberfläche der fein verteilten Zinkpartikel begünstigt diese Reaktion. [16, 24]



Die Dissoziation des MnO<sub>2</sub>, laut Gleichung (3), stellt eine zusätzliche O<sub>2</sub>-Quelle dar, welche zur Verschlackung der Wertmetalle führen kann. Das Richardson-Ellingham-Diagramm zeigt, dass aufgrund der Temperaturen im ELBO eine CO-Bildung bevorzugt wird. Wenn sich MnO<sub>2</sub> jedoch erst im Kondensator zersetzt, erfolgt primär die Oxidation von Zn. [20]

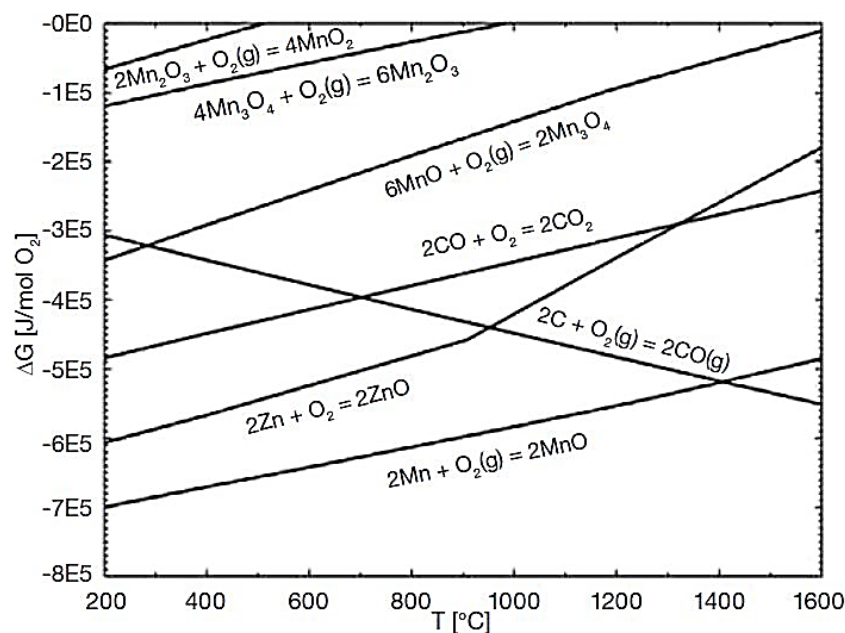


Abbildung 7: Richardson-Ellingham-Diagramm für Mangan und Zink [20]

- Zinkkondensator

Die Destillation des Zinks im ELBO und die anschließende Kondensation ermöglichen eine weitere stoffliche Rückgewinnung aus den Batterien. Ein zinkhaltiges Staub-Gas-Gemisch gelangt vom Schmelzofen über den Abgasschacht in den Kondensator. In Letzterem kommen die Stoffe in direkten Kontakt mit dem Kühlmedium (flüssiges Zinkmetall). Ein Rührer erhöht die spezifische Wärmeübertragungsfläche durch das Aufmischen des Zinkbades. Der entstehende Sprühnebel aus flüssigen Metalltropfen nimmt Staubpartikel und Gase auf. Das Abgas wird von 1500 °C im Elektrodenofen auf 460–470 °C Badtemperatur abgekühlt, wodurch sich das Gasvolumen erheblich verringert. Dieses besteht aus niedrig evaporierenden Metallen und Chloriden, überwiegend aus Zn, ZnCl<sub>2</sub> und KCl, Prozessgasen, wie CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, Cyaniden, Stick- sowie Schwefeloxiden und feinen oxidischen Partikeln, wie beispielsweise MnO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO oder Kohle. [16, 25]

Der Kaliumeintrag in die Anlage erfolgt durch die alkalischen Elektrolyte in den Batterien. Das Kaliumchlorid (Schmelztemperatur 773 °C, Siedetemperatur 1413 °C [26]) verdampft im Elektrolichtbogenofen und resublimiert im Abgasschacht zum Kondensator bei sinkender Temperatur. Um die Anhaftungen von KCl, Kohlenstoff, Oxiden und anderen Partikeln zu minimieren, erfolgt die Zugabe von ZnCl<sub>2</sub> (Schmelztemperatur 318 °C, Siedetemperatur 732 °C [26]) im ELBO, sodass der Schmelzpunkt der Salzphase sinkt. Aufgrund der damit einhergehenden Probleme gilt es die Salze schnellstmöglich aus dem Prozess zu entfernen. Die Abbildung 8 stellt das binäre Schmelzdiagramm von KCl und ZnCl<sub>2</sub> dar. Es verdeutlicht, wie stark der Schmelzpunkt von Kaliumchlorid vom Stoffmengenanteil des Zinkchlorids beeinflussbar ist. Bei beispielsweise 20 Mol-% ZnCl<sub>2</sub> sinkt dieser bereits von 773 °C auf 600 °C. [16, 25]

Den Zugang zum Kondensator ermöglicht ein Siphon-System, bestehend aus einer Trennwand, welche die äußere von der inneren Atmosphäre isoliert. Die Gewinnung des kondensierten Zinks sowie die Entfernung des im Innenraum akkumulierenden, nichtmetallischen Absatzes einer Salzschlacke (betriebsintern als Dross bezeichnet) erfolgt über eine Öffnungsluke. Die Abdichtvorrichtung erschwert den Abdrossvorgang, da der Rückstand durch das Zinkbad gezogen werden muss. Eine Rückführung des Drosses in die Anlage verringert einerseits die Metallverluste, andererseits bringt es Störstoffe (Salze wie KCl) zurück in die Anlage. [4]

Um den Eintrag der Hauptsalzkomponente KCl zu minimieren, soll die Rückführung des Drosses in den BATREC-Prozess reduziert beziehungsweise gestoppt und eine signifikante Quelle für Kalium und Chlor eliminiert werden. [4, 16, 25]

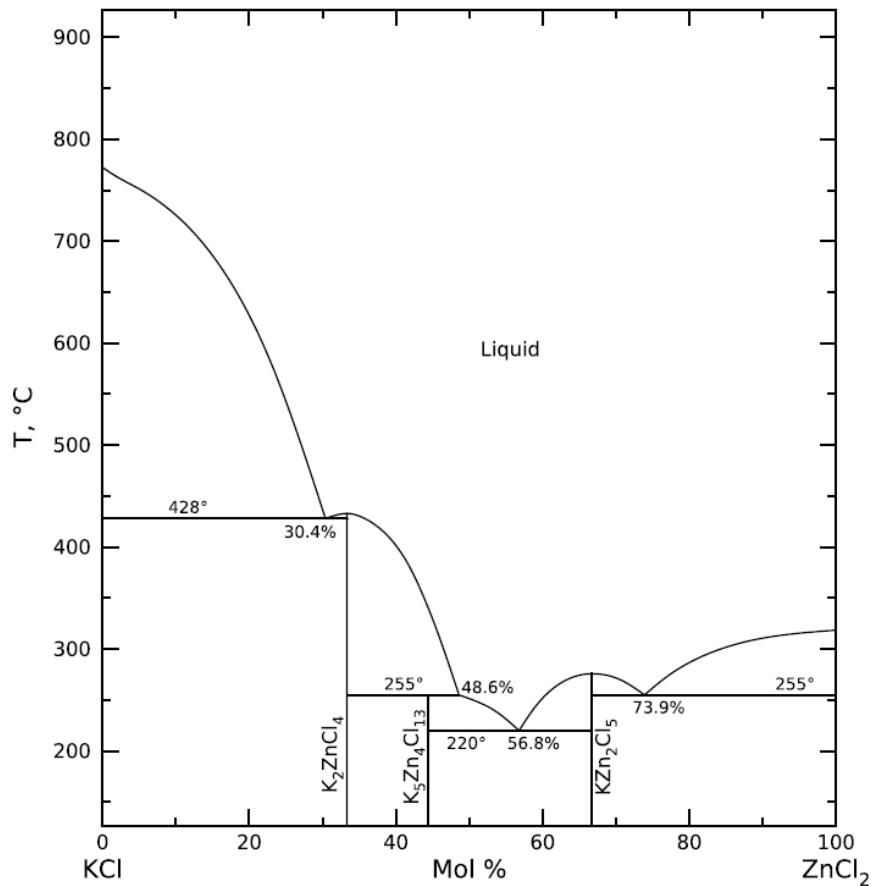


Abbildung 8: Binäres Schmelzdiagramm von Kaliumchlorid und Zinkchlorid [26]

- Drehtrommelofen

Eine Prozesserweiterung ermöglicht zukünftig die interne Aufbereitung eines anfallenden Industriereststoffes. Die Einführung eines Drehtrommelofens kommt für die thermische Behandlung der zinkhaltigen Salzschlacke zum Einsatz. Nach der Entnahme des Drosses aus dem Kondensator erfolgt die Rückgewinnung des enthaltenen Zinkmetalls durch Wiedereinschmelzen. Der Vorgang ist in Abbildung 9 dargestellt und kann, wie folgt, in drei Phasen unterteilt werden. [16, 27]

- Phase 1: Indirekte Erwärmung des Aufgabegutes durch Trommelerhitzung über einen Außenbrenner und Wärmeübertragung auf das Material.
- Phase 2: Start der Koagulation des metallischen Zinks durch Aufschmelzen der Komponenten.
- Phase 3: Absetzen des flüssigen Metalls aufgrund der höheren Dichte.

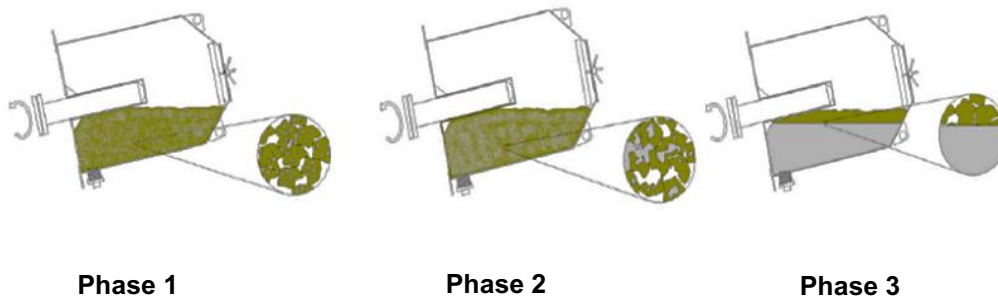


Abbildung 9: Verfahrensprinzip der Drossaufbereitung im Drehtrommelofen [27]

Nach Erreichen der Phase 3 kann das flüssige Zink durch die Öffnungsvorrichtung am tiefsten Punkt der Trommel abgegossen werden. Der im Aggregat zurückbleibende, zinkarme Drossrückstand härtet aufgrund der Drehbewegung während der Abkühlung in Form von Kugeln unterschiedlicher Durchmesser aus und lässt sich anschließend mithilfe einer Kippvorrichtung aus dem Schmelzbehälter entfernen. [27]

### 3 Thermodynamische Grundlagen

Die effiziente Rückgewinnung von Wertstoffen aus Altbatterien und Altakkumulatoren ist aufgrund der verschiedenen Materialgruppen, wie Metallen, Kunststoffen und Elektrolytlösungen und den dementsprechend variierenden chemischen Zusammensetzungen der Vielzahl an Zellsystemen eine technische Herausforderung. Für ein erfolgreiches und wirtschaftliches Verfahren zur Aufbereitung des gefährlichen Abfalls sind physikalische, chemische und thermodynamische Grundkenntnisse erforderlich. Nachfolgend werden die Stabilitäten der oxidischen und chloridischen Bestandteile, das Verdampfungsverhalten der Cl-Verbindungen und relevanter Moleküle für das Recycling von zink-, eisen- und manganhaltiger Batterien im BATREC-Prozess detailliert betrachtet. [15, 19]

#### 3.1 Stabilität unterschiedlicher Chlorid- und Oxid-Verbindungen

Das Richardson-Ellingham-Diagramm in Abbildung 10 ( $\Delta G$ -T-Diagramm) gibt die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ( $\Delta G$ ) für Reaktionen mit Sauerstoff in Abhängigkeit der Temperatur an. Der Vergleich der Temperaturstabilitäten unterschiedlicher Verbindungen veranschaulicht, welche Phasen sich vorzugsweise bilden. Diese basieren auf der Reaktion mit einem Mol Sauerstoff ( $O_2$ ) bei 1 atm und einer Aktivität von 1. Die Lage der Linien im Diagramm veranschaulicht, wie stabil die Oxidverbindung ist. Je negativer der  $\Delta G$ -Wert, desto höher ist die Bildungswahrscheinlichkeit und die Beständigkeit für das jeweilige Molekül. Eine elementare Phasenänderung vom festen in den flüssigen Zustand wird mit einem M (engl. melting point) gekennzeichnet. Einen Siedepunkt markiert ein B (engl. boiling point) mit einer anschließenden Änderung der Steigung der Gerade. [19, 28, 29]

Die Betrachtung des  $\Delta G$ -T-Diagramms lässt darauf schließen, dass Metalle wie Kalzium, Magnesium und Aluminium leichter oxidieren als beispielsweise Mangan, Zink und Eisen. Hierbei ist der Einfluss der Reaktionskinetik, wie die Oberflächenbeschaffenheit, Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration der Stoffe, nicht berücksichtigt. Die thermodynamische Darstellung der freien Gibbs-Energie dient dem Verständnis der Verbindungsbildung sowie einer Modellierung, um Schmelz- und Reduktionsprozesse, wie das Einschmelzen von zinkhaltigen Batterien im Elektrolichtbogenofen, nachzuvollziehen. Die chemischen Reaktionen laufen simultan in unterschiedlichen Phasenzuständen (in der Schmelz-, Feststoff- oder Gasphase) ab, was zu veränderten Werten der freien Enthalpien führen kann. [29, 30]

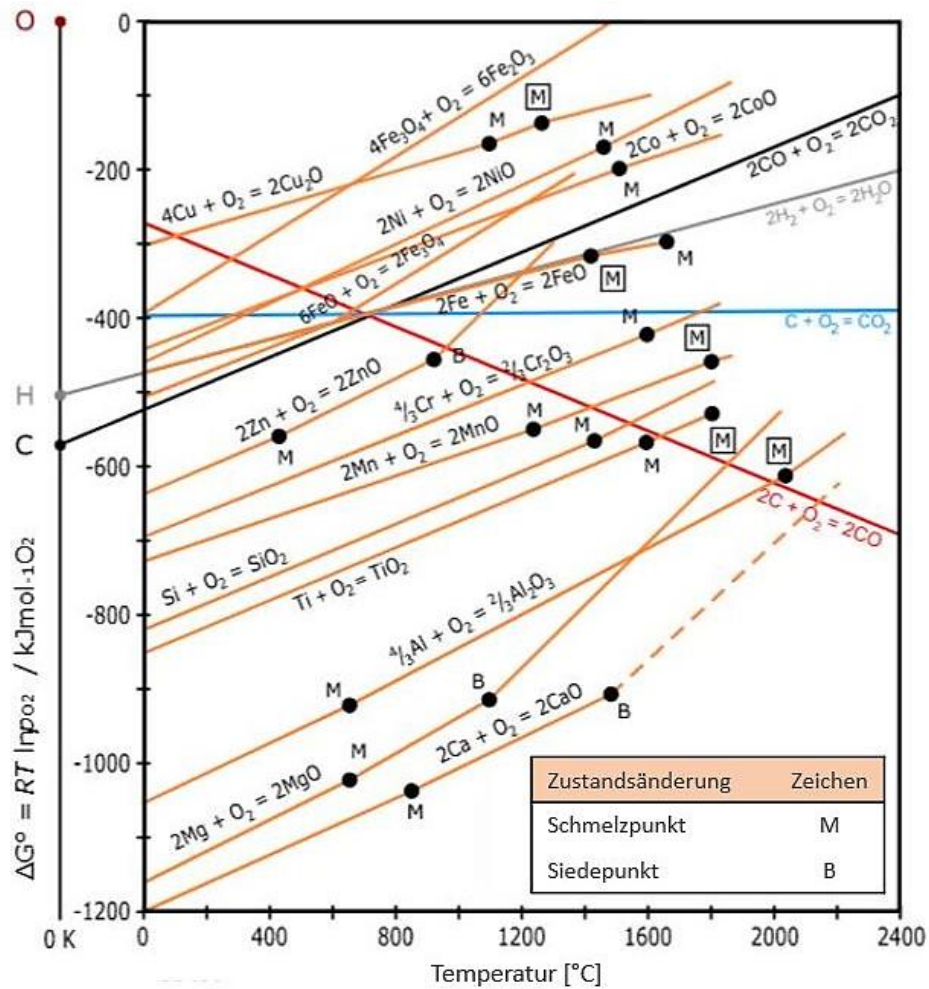


Abbildung 10: Richardson-Ellingham-Diagramm für die Bildung von Oxiden basierend auf der freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur [29]

In gleicher Weise, wie für die Oxide, zeigt Abbildung 11 das  $\Delta G$ -T-Diagramm für die Bildung spezifischer Chloride. Es ist zu beachten, dass die freien Reaktionsenthalpien für die Reaktion mit einem Chloratom ( $0,5 \text{ Cl}_2$ ) gelten. Kalium, Natrium und Kalzium bilden stabile Verbindungen mit Chlor, was auf die Halogenaffinität der Alkali- und Erdalkalimetalle rückgeführt werden kann. Da Zink, Mangan und Eisen in hohen Anteilen enthalten sind, besteht auch die Möglichkeit der Chlorierung dieser Metalle. [5, 16, 23, 30]

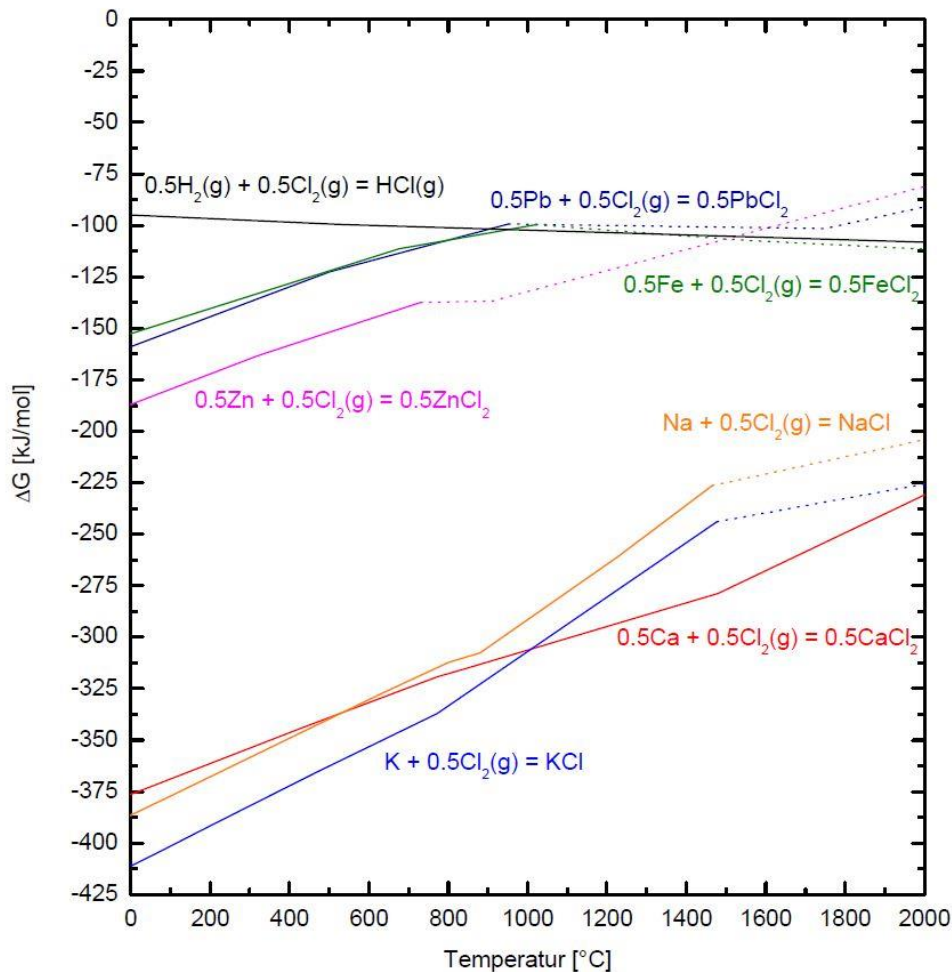


Abbildung 11: Freie Reaktionsenthalpien spezifischer Chlorverbindungen als Funktion der Temperatur [30]

Tabelle 1 gibt die mittels HSC Chemistry berechneten  $\Delta G$ -Werte für die Bildung von LiCl, Li<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> und MnO für Temperaturbereiche ähnlich jener im Kondensator und im Elektrolichtbogenofen an. Besonders die Standardbildungsenthalpien für die Reaktion von Li zu LiCl weist hoch negative  $\Delta G$ -Werte auf, was bedeutet, dass Lithium in dieser Verbindung vorzugsweise vorliegt. [23]

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpien für LiCl, Li<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub> und MnO bei 475 °C und 1475 °C [23]

Verbindung	Temperatur [°C]	$\Delta G$ -Wert [kJ/mol]
LiCl	475	-1403,7
	1475	-1044,9
Li <sub>2</sub> O	475	-1000,5
	1475	-735,3
MnCl <sub>2</sub>	475	-381,9
	1475	-293,6
MnO	475	-659,5
	1475	-504,3



In der nachfolgenden Abbildung 12 sind die Dampfdrücke der Chlorverbindungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Mit steigenden Drücken sinkt die Tendenz zur Verflüchtigung der Moleküle. Es ist zu erkennen, dass die resultierenden Verläufe für stabile Halogenverbindungen, wie jene mit Kalzium, Natrium und Kalium, im Hochtemperaturbereich liegen und diese hohe Verdampfungstemperaturen aufweisen. Die Bedingungen im Elektrolichtbogenofen, leichter Unterdruck von 1–2 mbar und 1500 °C, ermöglichen einen Austrag aller dargestellten Chloride. [30, 31]

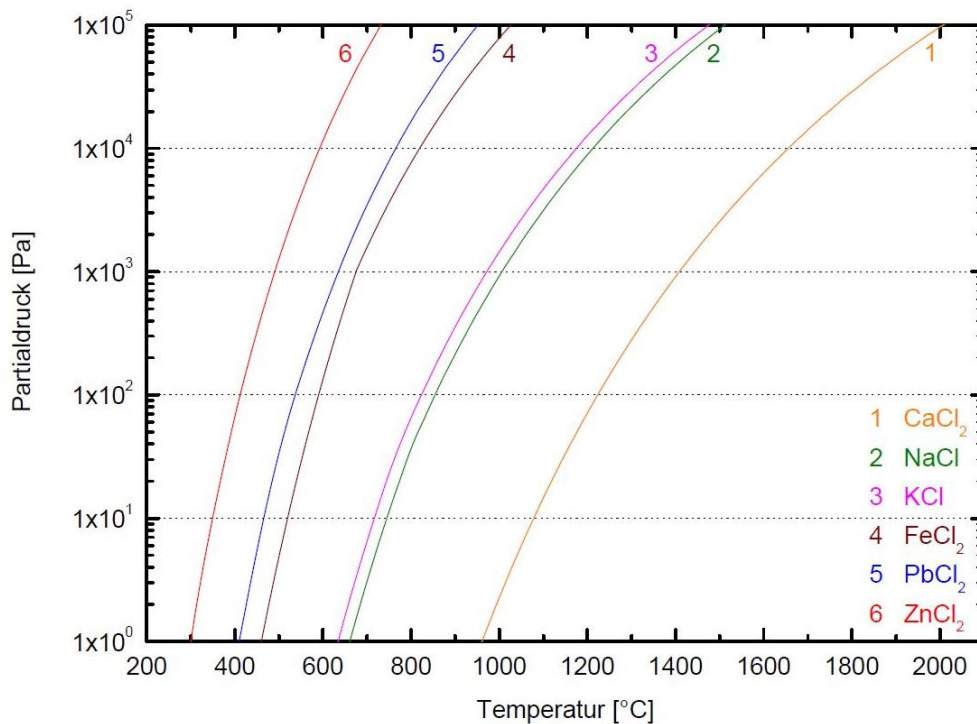


Abbildung 12: Dampfdruckkurven unterschiedlicher Chloride in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck [30]

## 3.2 Schmelz- und Verdampfungspunkte relevanter Elemente und Moleküle

Tabelle 2 gibt die Schmelz- sowie Verdampfungspunkte der Elemente und Moleküle an, welche für den BATREC-Prozess bedeutend sind. Das Einbringen von Zink in die Anlage erfolgt in metallischer, oxidischer und chloridischer Form und ist in den drei Verbindungen stabil vorhanden. Eine Oxidation von Eisen findet statt, ist aber wegen der reduzierenden Bedingungen im Elektrolichtbogenofen begrenzt. Aufgrund der geringen Gehalte von Fe im Dross (zwischen 0,1–0,5 %) wird auf die möglichen Fe-O- oder Fe-Cl-Zusammensetzungen nicht näher eingegangen. Die Bildung von Eisenchlorid spielt auch bezüglich der geringen Werte der freien Reaktionsenthalpie für diese Spezies eine marginale Rolle. Braunstein (MnO<sub>2</sub>) reagiert in Alkaline- und Zink-Kohle-Batterien mit Wasser und Zink zu MnOOH oder

Mn(OH)<sub>2</sub>. Die Manganoxide und -hydroxide stellen im Prozess eine Sauerstoffquelle dar. Besonders das instabile MnO<sub>2</sub>, (siehe Abbildung 7), welches in Batterien als Oxidationsmittel zur Anwendung kommt, gibt bei Temperaturanstieg Sauerstoff ab. Es erfolgt die Bildung der beständigeren Oxide wie MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Obwohl die Chlorierung von Mangan ähnliche ΔG-Wert wie die Oxidation (siehe Tabelle 1) aufweist, ist eine Bindung mit O<sub>2</sub> vorrangig. Unedle Elemente wie Aluminium, Magnesium, Silizium und Kalzium sind, laut den thermodynamischen Gegebenheiten, in oxidischer Form auffindbar. Kalzium weist stark negative freie Reaktionsenthalpien für die Reaktion mit Chlor und Sauerstoff auf, jedoch wird das Element als CaO zur Schlackenbildung in die Anlage eingeführt, sodass es in dieser Zusammensetzung vermehrt vorhanden ist. Kalium reagiert zu Kaliumchlorid und bildet, aufgrund des hohen Vorkommens der Substanz in Alkali-Mangan-Batterien, einen Hauptteil der Salzfraktion. Je nach Zusammensetzung und Wassergehalt der Chloride (KCl und ZnCl<sub>2</sub>) variieren die Schmelzpunkte. Ob und in welchem Aggregat die Verbindungen der Tabelle 2 aufzufinden sind, ist in der letzten Spalte festgelegt, wobei K für Kondensator und ELBO für Elektrolichtbogenofen steht. [6, 16]

Tabelle 2: Schmelz- und Verdampfungspunkte der Elemente und gängigen Verbindungen dieser sowie das Vorkommen im BATREC-Prozess (K: Kondensator, ELBO: Elektrolichtbogenofen) [5, 32]

Element	Schmelzpunkt [°C] <sup>[32]</sup>	Siedepunkt [°C] <sup>[32]</sup>	Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Vorkommen
<b>Zn</b>	419,6	907	<b>ZnO</b>	1975		K
			<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	290 <sup>[9]</sup> –318 <sup>[26]</sup>	732	K
<b>Fe</b>	1535	2750	<b>FeO</b>	1377		ELBO
			<b>FeCl<sub>2</sub></b>	677	1012	-
<b>Mn</b>	1244	1962	<b>MnO</b>	1650		K, ELBO
			<b>MnO<sub>2</sub></b>	535 <sup>[9]</sup> (Zersetzung)		K, ELBO
			<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	940 <sup>[9]</sup> (Zersetzung)		K, ELBO
			<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1750 <sup>[9]</sup>	2847 <sup>[9]</sup>	K, ELBO
			<b>MnCl<sub>2</sub></b>	650	1231	-
<b>Al</b>	660	2467	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2045	3530	ELBO
<b>Mg</b>	649	1090	<b>MgO</b>	2800	3600 <sup>[9]</sup>	ELBO
<b>K</b>	63,7	774	<b>KCl</b>	773–790 <sup>[9]</sup>	1413	K
<b>Si</b>	1410	2355	<b>SiO<sub>2</sub></b>	1713		ELBO
<b>Ca</b>	839	1484	<b>CaO</b>	2600	3570	ELBO
			<b>CaCl<sub>2</sub></b>	782	2000	K
<b>Li</b>	180,5	1347	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	1427 <sup>[9]</sup>	2327	ELBO
			<b>LiCl</b>	614	1382	K
<b>Pb</b>	327,5	1740	<b>PbCl<sub>2</sub></b>	498	951	K
<b>Cl</b>	-101	-34,6	<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	338 <sup>[9]</sup> (Zersetzung)		-

## 4 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen befassen sich mit der Charakterisierung des Drosses aus dem Kondensator und mit Schmelzversuchen am Drehtrommelofen zur Bestimmung optimaler Prozessbedingungen für das Verfahren zur Zinkrückgewinnung.

### 4.1 Dross-Charakterisierung

Für die Charakterisierung des Drosses erfolgen Analysen und Untersuchungen im betriebsinternen Labor sowie in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben.

#### 4.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF)

Mittels der XRF-Analyse kann die chemische Zusammensetzung eines Stoffes ermittelt werden. Für die Untersuchung kommt das SPECTRO XEPOS III-Spektrometer der Firma AMETEK zum Einsatz. Die Vorbehandlung des Drosses in der Kugelschwingmühle MM 400 von Retsch ermöglicht ein homogenes Probenmaterial. Die anschließende Siebung (Maschenweite von 0,5 mm) scheidet Metallkörner ab, sodass die nichtmetallische Phase analysiert wird.

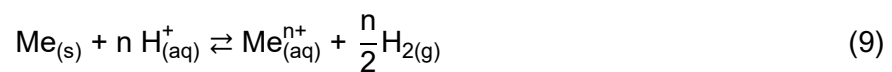
#### 4.1.2 Mikroskopie

Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (Jeol JSM-IT300) des Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität Leoben zeigen den Reststoff im Mikrometerbereich zur Betrachtung einzelner Körner. Mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie wird die elementare Verteilung dargestellt. Die Differenzierung der Atome im Korn ermöglicht die Stärke der rückgestreuten Elektronen (BSE) abhängig von der Ordnungszahl des Elements.

Für eine zweidimensionale Partikelanalyse zur prozentualen Flächenbestimmung des Zinkanteils im Drossrückstand kommen das Digitalmikroskop (Inspex 3) von Ash Vision und das Bildbearbeitungsprogramm Image Fiji zum Einsatz. Die Methode basiert auf der Kontrastunterscheidung der metallischen und nichtmetallischen Komponenten. Für die Untersuchung wird eine Kugel der zinkarmen Salzschlacke mit einer Metallbandsäge halbiert und die Oberfläche am Schleifband bearbeitet. Eine Analyse des Flächenanteils an Zink erfolgt anhand der Umwandlung der Aufnahme einer 25-fachen Vergrößerung des Querschnittes in ein Binärbild und der anschließenden Kontrastmessung. Eine Prüfung der Repräsentativität der mikroskopischen Untersuchung findet anhand mehrerer Messungen unterschiedlicher Kugeldurchmesser einer Charge und dem Vergleich der Ergebnisse statt.

### 4.1.3 Hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung

Die am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie durchgeführte hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung gibt Auskunft über den Metallinhalt im Reststoff nach der Zinkrückgewinnung. Die gasvolumetrische Analyse basiert auf der Aufschlussesreaktion des metallischen Anteils im Dross bei Säureeinwirkung. Verdünnte Salzsäure (HCl) dissoziiert in wässriger Lösung vollständig, wie in der Reaktionsgleichung (8) ersichtlich. Die unedlen Metalle (Me) im Einsatzmaterial gehen in Lösung. Die freigesetzten Elektronen reagieren mit den Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) der Säure gemäß Formel (9) und reduzieren diese zu H<sub>2</sub>. [33]



Die Ermittlung des Metallgehalts erfolgt indirekt durch die Massenbestimmung an Wasser, welches vom entstehenden H<sub>2</sub>-Gas in einem abgedichteten System verdrängt wird. Anhand der Menge an H<sub>2</sub>O kann auf das erzeugte Gasvolumen und mithilfe der stöchiometrischen Grundlagen auf den Metallanteil im Probenmaterial rückgeschlossen werden. Für die Auflösung kommen 10 g gemahlener Dross und eine verdünnte Salzsäure (10 % HCl) zum Einsatz.

### 4.1.4 Simultane thermische Analyse (STA)

Die STA verbindet eine Untersuchung der thermogravimetrischen (TG) Effekte, der Masseänderung, mit der Differenzthermoanalyse (DTA), der kalorischen Änderung, während eines Aufheizvorganges. Hierfür kommt das Modell STA 409 PC des Herstellers Netzsch Standhaft am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie in Leoben zur Anwendung.

Die STA des zinkreichen Drosses erfolgt für 0,12 g gemahlene Probenmaterial. Mit einer konstanten Erwärmungsrate von 10 K/min wird das Gut von 25 °C auf 1450 °C erhitzt und im Anschluss für zwei Stunden auf Temperatur gehalten. Der hohe Temperaturwert dient einer Simulation der im Elektrolichtbogenofen herrschenden Bedingungen. Die Argonspülung erzielt eine inerte Atmosphäre, wobei durch diese die Entfernung von Sauerstoff nicht gänzlich gelingt.

## 4.2 Schmelzversuche am Drehtrommelofen

Die meisten Recyclingverfahren für zinkhaltige Abfälle nutzen dessen tiefsiedende Eigenschaften zur Metallrückgewinnung oder -konzentration. Bei der Reststoffaufbereitung im Drehtrommelofen wird auf einen einfachen schmelzmetallurgischen Prozess zurückgegriffen,

basierend auf dem Prinzip der Trennung der metallischen von der nichtmetallischen Phase im flüssigen Zustand. Durch das Wiedereinschmelzen löst sich das Zinkmetall von der Salzschlacke. Die anschließende statistische Auswertung der gewonnenen Daten und Parametereinstellungen aus den Schmelzversuchen, wie Dauer, Temperatur, Inputmenge und Metallausbeute, erfolgt mittels der Software MODDE 12.

#### 4.2.1 Versuchsaufbau

Das Zinkrecyclingsystem von Pyrotek, mit einer Füllmengenkapazität von 750 kg, ermöglicht die Rückgewinnung der Metalle aus industriellen Prozessabfällen. Die Abbildung 13 zeigt das Modell MZR-750, ein Drehtrommelofen, welcher mit Propangas beheizt wird. Neben dem Aggregat benötigt es eine Entladestation zur Leerung der zugehörigen zylinderförmigen Schmelzbehältnisse (Trommeln) nach dem Entzinken des Drosses.



Abbildung 13: Drehtrommelofen von Pyrotek, installiert in der Batterierecyclingsanlage bei der BATREC Industrie AG

#### 4.2.2 Versuchsplanung

Ziel der Versuchsreihe ist es, die ideale Fahrweise des Drehtrommelofens für die Verarbeitung des Drosses festzulegen. Für die Parameterbestimmung gibt Zink, mit einem Schmelzpunkt von  $419,6\text{ °C}$ , den unteren Temperaturgrenzwert vor. Zusätzlich ist ein Pufferbereich von  $\sim 50\text{ K}$  aufgrund der Abkühlung des Metalls während des Abgussvorgangs notwendig. Die Salzfraktion mit einem variierenden  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt bestimmt das obere Limit, da bei einem hohen Zinkchloridanteil die Schmelztemperatur der Salzschlacke sinkt und es zur Verflüssigung dieser kommen kann. Erste Pilotversuche zeigen, dass  $500\text{ °C}$  nicht überschritten werden dürfen, um niedrige Ausbeuten, erschwerte Zn-Abguss-Bedingungen und Anhaftungen im Trommelinneren zu verhindern.

Die ausschlaggebenden Einflussparameter für den Schmelzvorgang sind:

- Ofentemperatur,
- Versuchsdauer,
- Zusammensetzung des Einsatzmaterials und
- Inputmenge.

Die schwankende Zusammensetzung, besonders bezüglich des Metallgehalts, ist zum einen vom Abdrossvorgang und zum anderen von der Menge an zugegebenen  $\text{ZnCl}_2$  abhängig. Die Bestimmung der Masse der beladenen Trommel erfolgt manuell. Je nach Füllstand und Porosität des Drosses kann diese 450–600 kg Material beinhalten. Die Ermittlung einer materialspezifischen, idealen Betriebseinstellung für den Drehtrommelofen basiert auf empirischen Untersuchungen. Diese finden bei Temperaturen zwischen 470–500 °C und bei Versuchszeiten um 03:30–05:00 Stunden statt. Die möglichen Parameterbereiche können mittels einer Prüfmatrix dargestellt und durch die wiederholte Versuchsdurchführung bewertet werden. Die erhobenen Daten, wie die Zinktemperatur beim Abguss, die Menge des Zinkaustrages sowie die XRF-Analysen des Drossrückstandes, sollen zur Bestimmung der optimalen Prozessbedingungen beitragen.

#### 4.2.3 Versuchsablauf und -durchführung

Die Rückgewinnung des Zinks aus dem Dross erfolgt im Drehtrommelofen. Der Ablauf kann in Trommelbefüllung, Schmelzvorgang, Trommelentleerung und -wechsel eingeteilt werden. Die Ermittlung des Gewichts der leeren und der mit Material befüllten Trommel sowie eine Massebestimmung nach dem Metallabguss sind für die anschließenden Analysen und Datenauswertungen von wesentlicher Bedeutung. Dafür kommt die Bodenwaage IND890 von Mettler Toledo mit einer Ungenauigkeit von  $\pm 0,5$  kg zum Einsatz.

- Trommelbefüllung

Die Verarbeitung des Drosses erfolgt in Trommeln, wie in Abbildung 14 a ersichtlich. Für die Befüllung wird diese direkt beim Kondensator an eine Rampe ausgerichtet (siehe Abbildung 14 b und c). Nach dem Beladen, Verschließen und Abwiegen des Schmelzbehältnisses gilt es dieses in den Drehtrommelofen einzusetzen.



Abbildung 14: Positionierung der Trommel zur Befüllung mit Dross beim Kondensator

- Schmelzvorgang

Nach dem Einstellen der Versuchstemperatur, Schließen der Ofentür und Betätigen des Drehschalters beginnt der Versuch. Die Zinkgewinnung erfolgt nach einer Schmelzdauer von 03:30–05:00 Stunden. Die Abgussöffnung (siehe Abbildung 15 a) der Trommel ist mit einer verschiebbaren Kappe bedeckt und mit Mineralwolle verschlossen. Die Abgussvorrichtung, in Abbildung 15 b ersichtlich, lässt sich mittels elektrischen Hubwagen unter der Rinne verschieben. Die Geschwindigkeit des Metallaustritts, gemäß Abbildung 15 c, hängt vom Füllstand der Trommel ab und kann durch den Drehschalter geregelt werden. Direkt nach dem Anstich gilt es die Temperatur des flüssigen Zinks zu messen. Dafür kommt ein digitales Thermometer (Handmessgerät Typ K von  $-50\text{ °C}$  bis  $+1370\text{ °C}$ ) zum Einsatz.



Abbildung 15: a) Abgussöffnung mit Mineralwolle abgedichtet, b) Abgussvorrichtung, c) Metallaustritt in Gussform

- Trommelleerung und -wechsel

Nach einer zweistündigen Abkühlzeit im drehenden Zustand wird die Trommel erneut gewogen und anschließend mittels Stapler zur Entladestation gebracht. Eine Probenahme des zinkarmen, kugelförmigen Reststoffes ermöglicht nachfolgende Untersuchungen und chemische Analysen. Zuletzt erfolgt die Massenerfassung der Trommel im leeren Zustand. Nach dem Reinigen und Beschichten der Rinne im Ofeninneren ist der Versuch beendet.

## 5 Ergebnisse und Berechnungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der schmelzmetallurgischen und analytischen Untersuchungen vom Dross dargelegt.

### 5.1 Ergebnisse der Dross-Charakterisierung

Der Dross ist aufgrund der abweichenden Zusammensetzung der Beschickungsmaterialien und Zusatzstoffe sowie der Arbeitsweise beim Abdrossvorgang inhomogen in seiner Phasenverteilung. Letzteres wirkt sich auf den Metallgehalt des Reststoffes aus. Je nachdem, wie die Salzschlacke mit dem entsprechenden Werkzeug vom Zinkbad gezogen wird, variiert der Zn-Anteil. Die zeitlich abweichenden Chloridgehalte im Reststoff sind auf die Anlagenfahrweise zurückzuführen, da keine einheitliche Beschickungsmenge an  $\text{ZnCl}_2$  definiert ist. Im zweistündigen Intervall erfolgt die Zugabe von 15–50 kg Zinkchlorid, abhängig vom Zustand der Anhaftungen im Abgasschacht.

#### 5.1.1 Röntgenfluoreszenzanalyse zur Dross-Charakterisierung

Tabelle 3 gibt die gemittelten Massenanteile der elementaren XRF-Analysen aus einem Zeitintervall von mehreren Monaten für den Dross vor und nach dem Umschmelzverfahren an. Die Hauptbestandteile bilden Chlor, Kalium, Mangan und Zink. Der Vergleich der Ergebnisse beider Materialien zeigt eine Abnahme des Zn-Anteils sowie eine Zunahme der Cl-, K- und Mn-Gehalte. Die hohen Standardabweichungen der gemittelten Ergebnisse von bis zu 5,7 Massen-% weisen auf die Schwankungen in der Zusammensetzung des Drosses hin.

Tabelle 3: Mittelwerte der elementaren Zusammensetzung des nichtmetallischen Anteils des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (XRF-Analysen der BATREC-Datenbank 2021)

Material	Elementare Zusammensetzung [Massen-%]							Summe
	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Zn	
<b>Dross aus Kondensator</b>	0,4	1,5	24,3	14,2	0,8	13,8	28,0	83,0
Standardabw.	± 0,1	± 1,0	± 5,2	± 3,3	± 0,2	± 2,8	± 5,0	± 5,7
<b>Dross nach der Behandlung im Drehtrommelofen</b>	0,9	1,5	27,2	15,3	0,8	15,9	21,8	83,3
Standardabw.	± 0,1	± 0,7	± 3,3	± 2,2	± 0,1	± 1,9	± 2,6	± 3,8

Ferner befinden sich Magnesium und Schwefel mit 1–2 Massen-% im Material. Eisen, Kupfer, Silber, Cadmium sowie Blei können in Gehalten von 0,1–0,5 Massen-% vorkommen. Lithium, Sauerstoff und Kohlenstoff werden von der Analyseverfahren nicht erfasst und begründen,



zusätzlich zu den zuvor genannten Elementen, die Abweichung der Summierung von 100 Massen-%.

- Molare Zusammensetzung

Die Berechnung der molaren Zusammensetzung erfolgt auf Basis der thermodynamischen Grundlagen aus Kapitel 3. Unter der Annahme, dass das Chlor im System vorrangig eine Verbindung mit Kalium eingeht, kann der Massengehalt von KCl bestimmt werden. Die Mole K sind äquivalent zur vorhandenen Stoffmenge KCl aufgrund der gegebenen stöchiometrischen Bedingung ( $z_K = z_{KCl} = 1$ ). Die Gleichungen (10) und (11) zeigen die Umrechnung des Massenanteils an Kalium in Mol bei 100 g Einsatzmaterial. Dafür ist die molare Masse von K ( $M_K = 39,0983 \text{ g/mol}$  [34]) erforderlich.

$$n_i = \frac{z_i \cdot w_i \cdot m_{\text{ges}}}{M_i} \quad (10)$$

$$n_K = \frac{z_K \cdot w_K \cdot m_{\text{ges}}}{M_K} = \frac{1 \cdot 14,2 \% \cdot 100 \text{ g}}{39,0983 \text{ g/mol} \cdot 100 \%} = 0,3632 \text{ mol} \quad (11)$$

$n_i$  ..... Berechnete Stoffmenge der Komponente i [mol]

$z_i$  ..... Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i [-]

$w_i$  ..... Mittelwert des Massenanteils der Komponente i aus Tabelle 3 [Massen-%]

$m_{\text{ges}}$  ..... Gesamtmasse des Stoffgemisches ( $m_{\text{ges}} = 100 \text{ g}$ ) [g]

$M_i$  ..... Molare Masse der Komponente i [g/mol]

Die Berechnung des Gehalts an Kaliumchlorid erfolgt durch Umformen der Gleichung (10) auf (12) und Einsetzen der Werte ( $M_{Cl} = 35,453 \text{ g/mol}$  [34]), siehe Formel (13).

$$w_V = \frac{n_i}{m_{\text{ges}}} \cdot \sum M_i = \frac{n_K}{m_{\text{ges}}} \cdot (M_K + M_{Cl}) \quad (12)$$

$$w_{KCl} = \frac{0,3632 \text{ mol}}{100 \text{ g}} \cdot (39,0983 \text{ g/mol} + 35,453 \text{ g/mol}) \cdot 100 \% = \mathbf{27,0 \text{ Massen-\%}} \quad (13)$$

$w_V$  ..... Mittelwert des Massenanteils einer Verbindung V [Massen-%]

Nach der Bestimmung der Stoffmenge Chlor laut Gleichung (14) kann der ungebundene Rest-Chloranteil, welcher nicht mit Kalium reagiert, ermittelt werden (siehe Formel (15)).

$$n_{\text{Cl}} = \frac{w_{\text{Cl}} \cdot m_{\text{ges}}}{M_{\text{Cl}}} = \frac{24,3 \% \cdot 100 \text{ g}}{35,453 \text{ g/mol} \cdot 100 \%} = 0,6854 \text{ mol} \quad (14)$$

$$n_{\text{Cl, Rest}} = n_{\text{Cl}} - n_{\text{K}} = 0,6854 \text{ mol} - 0,3632 \text{ mol} = 0,3222 \text{ mol} \quad (15)$$

Die Mol  $n_{\text{Cl, Rest}}$  stehen für die Chlorierung anderer Elemente frei. Zinkchlorid ist im System vorhanden, da es als Salzschlackenzusatz zum Einsatz kommt. Das stöchiometrische Verhältnis von  $\text{ZnCl}_2$  veranschaulicht Gleichung (16). Die Stoffmenge  $\text{ZnCl}_2$  lässt sich laut Formel (17) berechnen. Der Wert der verfügbaren Mole Cl ist mit  $n_{\text{Cl, Rest}}$  gegeben. Die Bestimmung des Massengehalts an  $\text{ZnCl}_2$  erfolgt identisch zu jener von KCl, siehe Gleichung (18), wobei die molare Masse von Zink  $M_{\text{Zn}}$  mit 65,409 g/mol [34] bekannt ist.

$$n_{\text{ZnCl}_2} = n_{\text{Zn}} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{Cl}} \quad (16)$$

$$n_{\text{ZnCl}_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{Cl, Rest}} = \frac{1}{2} \cdot 0,3222 \text{ mol} = 0,1611 \text{ mol} \quad (17)$$

$$w_{\text{ZnCl}_2} = \frac{n_{\text{Zn}}}{m_{\text{ges}}} \cdot (M_{\text{Zn}} + 2 \cdot M_{\text{Cl}}) = \quad (18)$$

$$\frac{0,1611 \text{ mol}}{100 \text{ g}} \cdot (65,409 \text{ g/mol} + 2 \cdot 35,453 \text{ g/mol}) \cdot 100 \% = \mathbf{22,0 \text{ Massen-\%}}$$

Analog dazu erfolgen die Berechnungen aller weiteren mittleren Massenanteile der Moleküle, wie in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Abweichung der summierten Massenprozente von 100 Massen-% sinkt durch die Berücksichtigung der Oxidverbindungen. KCl, MnO, ZnO und  $\text{ZnCl}_2$  bilden die Hauptbestandteile. Durch die Aufbereitung des Drosses im Drehtrommelofen erfolgt laut Tabelle 4 eine Abnahme des Zinkanteils in Form von Zinkoxid und eine Erhöhung der chloridischen Komponenten. Des Weiteren steigt der Manganoxidgehalt.

Tabelle 4: Mittelwerte der berechneten, molekularen Zusammensetzung des nichtmetallischen Anteils des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (auf Basis der Tabelle 3)

Material	Molekulare Zusammensetzung [Massen-%]							Summe
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	KCl	CaO	MnO	ZnO	$\text{ZnCl}_2$	
<b>Dross aus Kondensator</b>	0,8	3,3	27,0	1,1	17,8	21,7	22,0	93,7
Standardabw.	± 0,2	± 2,2	± 6,3	± 0,3	± 3,6	± 8,4	± 5,4	± 5,3
<b>Dross nach der Behandlung im Drehtrommelofen</b>	1,7	3,1	29,2	1,1	20,4	11,9	25,5	93,1
Standardabw.	± 0,2	± 1,5	± 4,1	± 0,2	± 2,4	± 4,2	± 3,5	± 4,0

- Chloridgehalt im Dross

Um deutlich zu machen, welchen Einfluss der Chloridgehalt auf den Reststoff ausübt, sind in Abbildung 16 zwei Drossproben aus dem Kondensator mit einem signifikanten Unterschied im Cl-Anteil dargestellt. In Tabelle 5 sind die molekularen Zusammensetzungen der Materialien gegeben. Das Gut mit niedrigen Cl-Gehalten ( $\text{ZnCl}_2$  22,9 Massen-%, KCl 33,6 Massen-%) weist einen großen Zinkoxidwert (27,4 Massen-%) auf. Der Dross mit hohen Salzanteilen ( $\text{ZnCl}_2$  35,8 Massen-%, KCl 39,5 Massen-%) beinhaltet wenig ZnO (7,2 Massen-%). Die Massenanteile von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , CaO und MnO zeigen keine starken Differenzen auf.

Tabelle 5: Molekulare Zusammensetzungen der beiden Drossproben aus Abbildung 16

Dross	molekulare Zusammensetzung [Massen-%]							Summe
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	KCl	CaO	MnO	ZnO	$\text{ZnCl}_2$	
<b>Abbildung 16 a</b> niedriger Cl-Anteil	1,8	2,8	33,6	0,4	10,4	27,4	22,9	98,9
<b>Abbildung 16 b</b> hoher Cl-Anteil	1,9	1,8	39,5	0,7	10,4	7,2	35,8	97,3

Die Abbildung 16 a veranschaulicht dementsprechend einen Reststoff mit geringen und Abbildung 16 b mit hohen Chloridgehalten. Der zinkhaltige Rückstand, welcher weniger Salze enthält, weist trockene und krümelige Materialeigenschaften auf. Die Hohlräume des Salz-Oxid-Gemisches befüllen sich im Kondensator mit flüssigem Zink aufgrund des Kapillareffekts. Die Metallphase sammelt sich nach dem Abziehen aus dem Kondensator in einem Tiegel am Boden an. Ein vermehrtes Metallaufkommen im unteren Bereich ist auch in Abbildung 16 a erkennbar. Der Dross mit erhöhtem Salzinhalt (Abbildung 16 b) zeigt eine homogene Zusammensetzung mit gleichmäßiger, fein verteilter Marmorierung des metallischen Zinks im Material. Dies ist auf das bessere Fließverhalten der Salzschlacke zurückzuführen. Hierfür beeinflusst vor allem das Oxid-/Chlorid-Verhältnis die niedrige Viskosität. Die Zusammensetzung der Salzphase bestimmt die Schmelztemperatur.

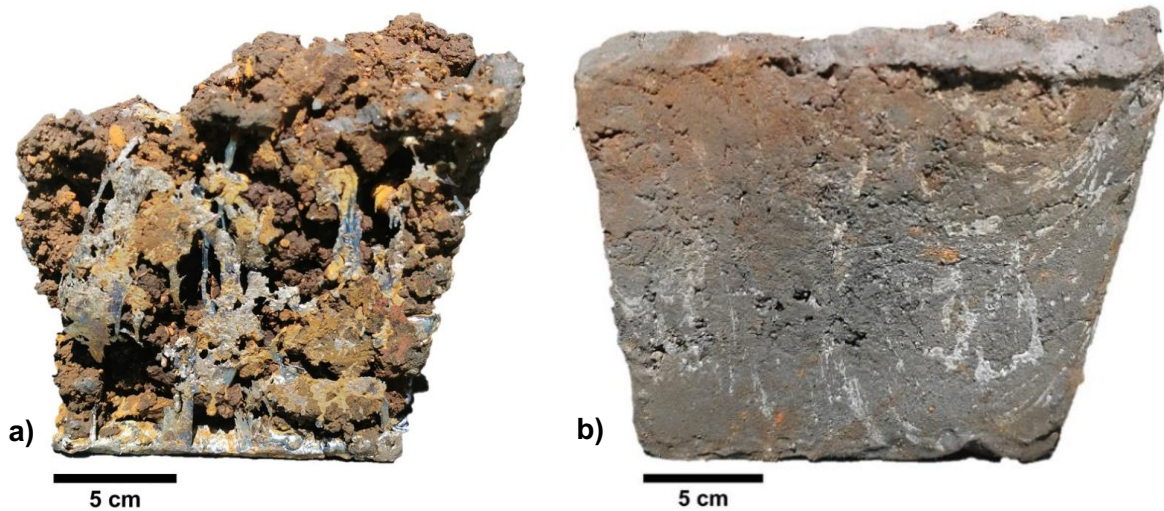


Abbildung 16: Drossproben mit unterschiedlichen Chloridgehalten;  
a) niedriger Cl-Anteil, b) hoher Cl-Anteil

Die Betrachtung der Querschnitte der beiden Drossproben verdeutlicht weitere vom Salzanteil abhängige Merkmale. In Abbildung 17 a ist erkennbar, dass im heißen Zustand das Metall vermehrt die Hohlräume des chloridarmen Materials füllt und weniger in der nichtmetallischen Matrix vorkommt. Die Salzschlacke in Abbildung 17 b zeigt hingegen ein fein verteiltes und höheres Metallaufkommen. Im Kondensator verflüssigt sich der chloridreiche Dross vollständig, was die Unterscheidung zwischen Reststoff und metallischem Zn erschwert. Beim Abdrossen kann vermeintlich reines Zink mit abgeschöpft werden, wie es die Zn-Koagulation mittig im Profil veranschaulicht.

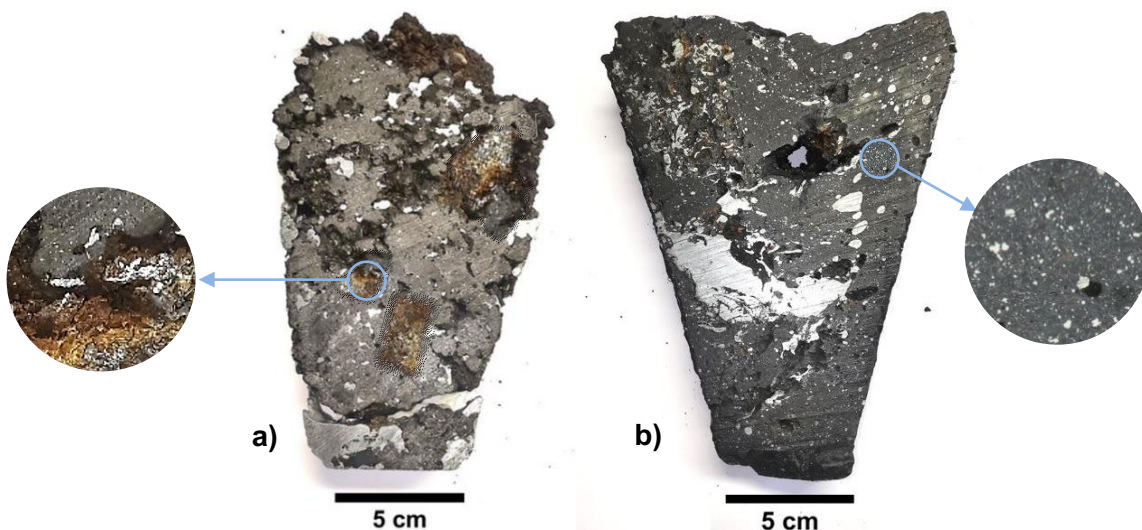


Abbildung 17: Querschnitt zweier Drossproben aus Abbildung 16;  
a) niedriger Cl-Anteil, b) hoher Cl-Anteil

- Schmelzpunkt Berechnung bei variierender Zusammensetzung der Salzphase

Der Schmelzpunkt der Salzfraktion im Dross ist von der Phasenzusammensetzung dieser abhängig. Für die Bestimmung werden die Ergebnisse der XRF-Analysen von Massen- in Molanteile umgerechnet. Dafür kommen die Stoffmengen von Kalium und Zink für KCl und ZnCl<sub>2</sub> zum Einsatz. Der Mittelwert des Molenbruchs für Kaliumchlorid berechnet sich, wie in den Formeln (19) und (20) angegeben, mit den molaren Werten von K und Cl aus den Gleichungen (11) und (17). Analog dazu erfolgt die Berechnung des mittleren Stoffmengenanteils für Zinkchlorid, welcher 30,7 Mol-% beträgt.

$$x_V = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \% = \frac{n_K}{(n_K + n_{ZnCl_2})} \cdot 100 \% \quad (19)$$

$$x_{KCl} = \frac{0,3632 \text{ mol}}{0,3632 \text{ mol} + 0,1611 \text{ mol}} \cdot 100 \% = \mathbf{69,3 \text{ Mol-\%}} \quad (20)$$

$x_V$  ..... Mittelwert des Molenbruchs einer Verbindung V [Mol-%]

Andere metallische Chloride, neben ZnCl<sub>2</sub> und KCl, werden aufgrund der niedrigen Gehalte von Eisen, Kalzium, Lithium und Blei (im einstelligen Prozentbereich) und einer ersten Näherung vernachlässigt. Nach der Vereinfachung erfolgt die Markierung der Phasenverteilung für die gemessenen XRF-Analysen des Drosses im Schmelzdiagramm. In Abbildung 18 sind die berechneten Zusammensetzungen der Chloride von 68 Drossproben aus dem Kondensator auf der Liquiduslinie aufgetragen. Je stärker die Färbung, desto mehr Daten fallen auf diesen Bereich. Zusätzlich ist im Diagramm die niedrigste Temperatureinstellung für den Drehtrommelofen (470 °C) hervorgehoben. Ein Großteil der Messpunkte befindet sich unter 470 °C, was bedeutet, dass bei den Schmelzversuchen ein Erreichen der Flüssigphase für die Salze wahrscheinlich ist. Durch das Auftragen des gemittelten Stoffmengenanteils von Zinkchlorid  $x_{ZnCl_2}$ , welcher bei 30,7 Mol-% liegt, ergibt sich eine durchschnittliche Schmelztemperatur von 430 °C.

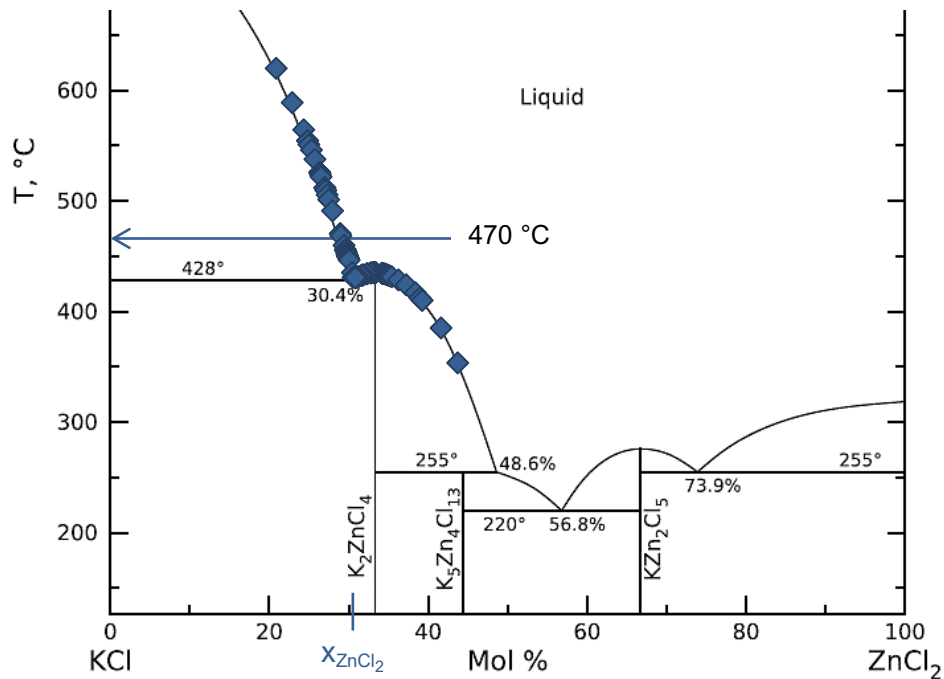


Abbildung 18: Binäres Schmelzdiagramm von Kaliumchlorid und Zinkchlorid mit den markierten Schmelzpunkten berechnet aus den XRF-Analysen des Drosses [26]

Die Häufigkeit der Zusammensetzungen ist in Abbildung 19 dargestellt. 72 % der analysierten Proben weisen einen  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt von über 29 Mol-% auf und schmelzen bereits unterhalb von 470 °C. Bei 28 % befindet sich der Schmelzpunkt, mit einem  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt unter 29 Mol-%, über 470 °C.

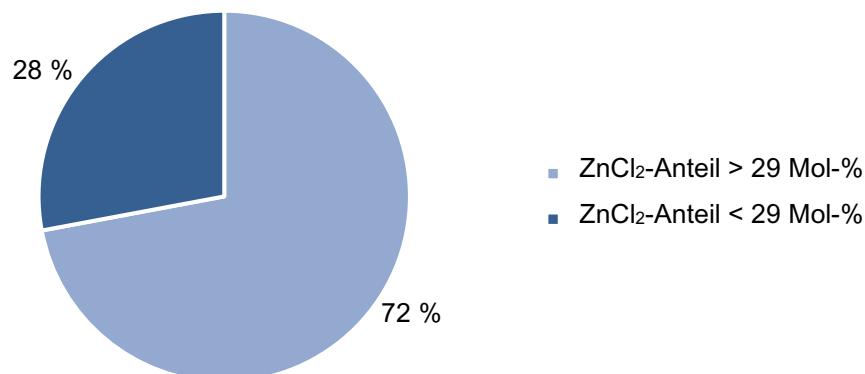


Abbildung 19: Häufigkeit der Zusammensetzung der Salzphase:  $\text{ZnCl}_2$ -Anteil > 29 Mol-% (Schmelzpunkt < 470 °C),  $\text{ZnCl}_2$ -Anteil < 29 Mol-% (Schmelzpunkt > 470 °C)

Zum einen bestimmt die Gesamtmenge der Chloridverbindungen im Dross die chemischen und physikalischen Eigenschaften, zum anderen die spezifische Phasenverteilung dieser. Der Einfluss der oxidischen Komponenten wird in Kapitel 6 ausführlich diskutiert.

## 5.1.2 Mikroskopische Untersuchung

Mittels der rasterelektronischen und mikroskopischen Aufnahmen soll einerseits eine Darstellung der Nanopartikel im Dross erfolgen und andererseits eine Partikelanalyse zur Bestimmung des Zinkanteils durchgeführt werden.

- Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Abbildung 20 zeigt eine Aufnahme des Rasterelektronenmikroskops einer gemahlene Drossprobe aus dem Kondensator. Die variierende Energie der rückgestreuten Primärelektronen ermöglicht die Betrachtung der elementaren Verteilung im Korn, wie es für den markierten Bereich durchgeführt wird.

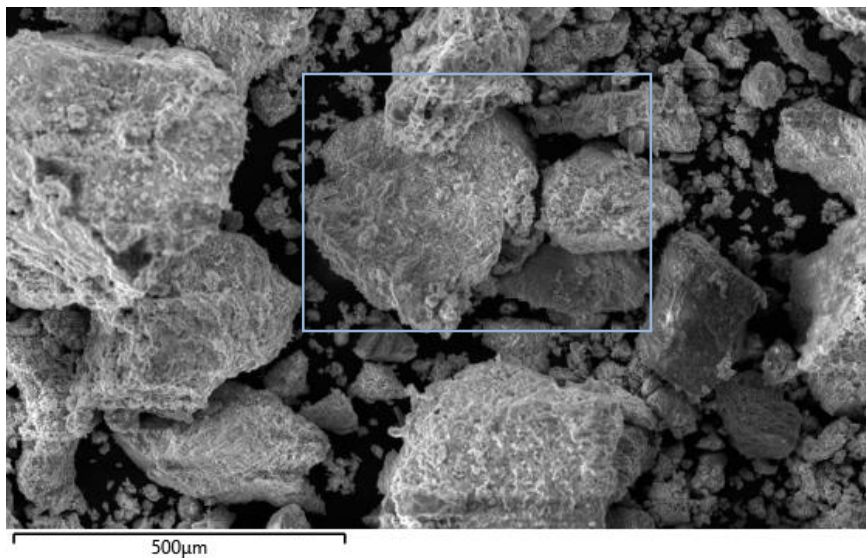


Abbildung 20: REM-Aufnahme einer gemahlene, chlorarmen Drossprobe aus dem Kondensator

Abbildung 21 a veranschaulicht die vergrößerte Originalaufnahme des Kornes und Abbildung 21 b–f die Darstellung der unter Kontrast gesetzten Elemente, welche im Reststoff den höchsten Massenanteil ausmachen. Es sind Korrelationen zwischen Chlor und Kalium (Abbildung 21 c und d) sowie zwischen Sauerstoff und Mangan (Abbildung 21 b und e) erkennbar. Sauerstoff, Chlor, Kalium und Mangan sind im Dross homogen verteilt. Lediglich Zink (Abbildung 21 f) weist eine ungleichmäßige Streuung intensiv gefärbter Partikel auf. Da die Punkte nicht vollständig Cl oder O zugeordnet werden können, sind diese stellenweise als elementar vorliegendes Zn identifizierbar. Alle Aufnahmen der Materialkontraste zeigen mittig oben eine Schattierung im Vergleich zum Originalbild, da die zurückgestreuten Elektronen lediglich die oberste Schicht erfassen.

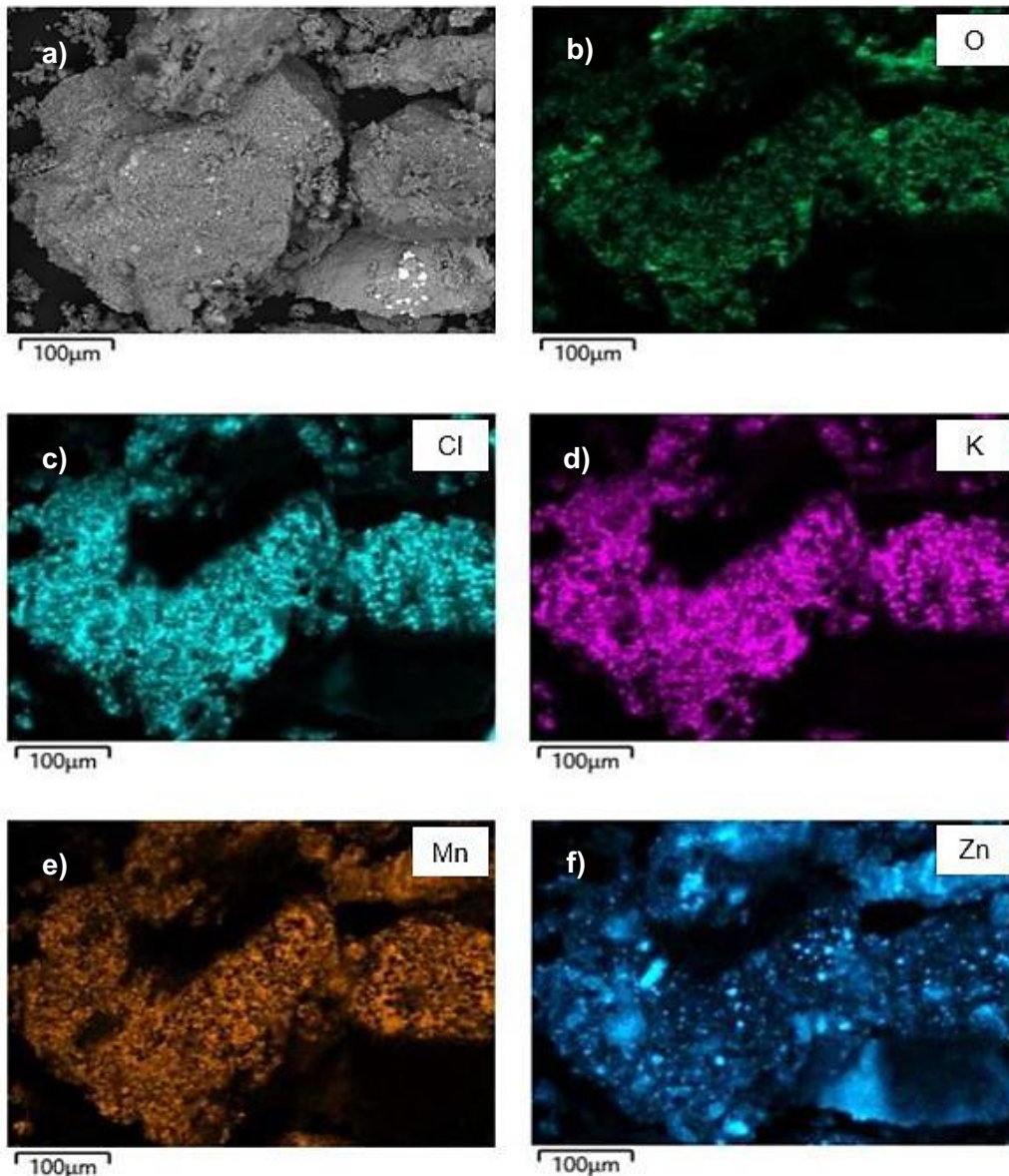


Abbildung 21: BSE-Kontrastbild einer gemahlenden, chlorarmen Drossprobe  
a) Originalbild, b) Sauerstoff (O), c) Chlor (Cl), d) Kalium (K), e) Mangan (Mn), f) Zink (Zn)

In der Aufnahme einer gemahlenden, chlorreichen Drossprobe, siehe Abbildung 22, ist ein facettiertes Wachstum erkennbar. Die hervorgehobenen Bereiche gleichen den Elementarzellen alkalischer Chloride. Die zugehörige elementare Streuungsanalyse mittels der BSE-Kontrasttechnik (ersichtlich in Abbildung 35 im Anhang) bestätigt die Verteilung von Chlor, Kalium, Natrium und vereinzelt Zink. Besonders das Natriumaufkommen ist in Abbildung 35 auffällig hoch. Die intensiv gefärbten Bereiche von Natrium korrelieren mit den würfelförmigen Kristallstrukturen in Abbildung 22.



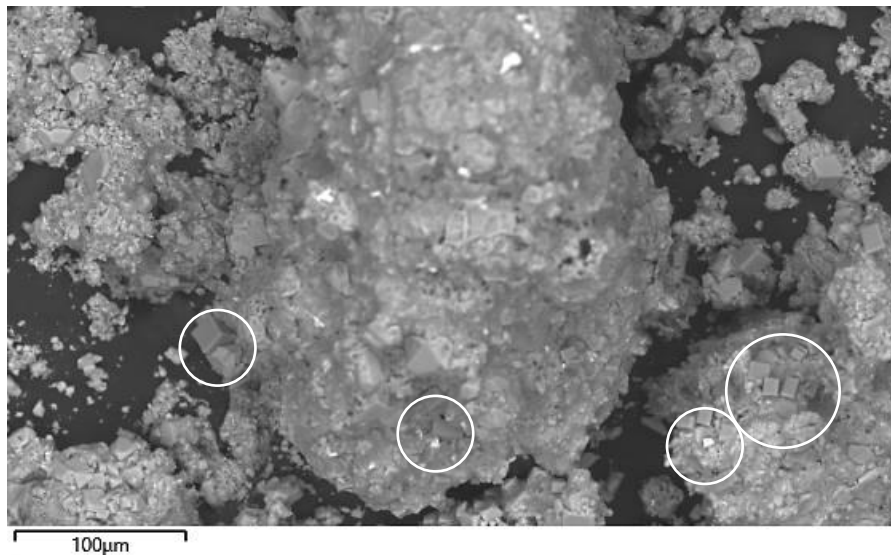


Abbildung 22: REM-Aufnahme einer gemahlenden, chlorreichen Drossprobe aus dem Kondensator

- Digitalmikroskop

Für die Untersuchungen kommen Dross-Kugeln mit einem Durchmesser von 3–10 cm zum Einsatz. Die Abbildung 23 a veranschaulicht die zinkarme Salzschlacke in einer Trommel nach der Metallrückgewinnung und die Abbildung 23 b zeigt beispielhaft die Größenordnung dieser.

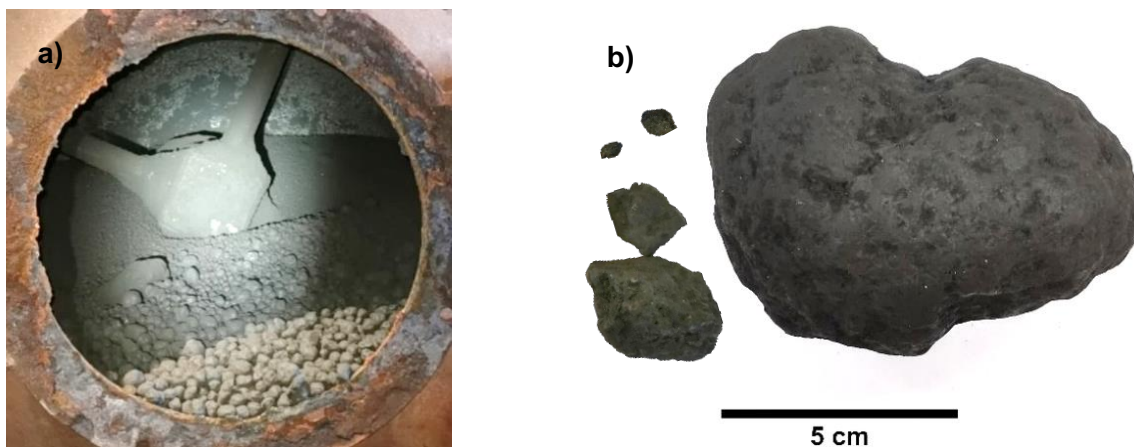


Abbildung 23: Drossrückstand nach Schmelzversuch a) in Trommel, b) übliche Größenordnungen der Kugeln

Mithilfe der Partikelanalyse erfolgt die Ermittlung des Rest-Zinkanteils im Dross nach der Metallrückgewinnung. Die Abbildung 24 a zeigt den Querschnitt einer 25-fach vergrößerten Drossprobe. Diese wird zur Kontrastmessung, wie in Abbildung 24 b dargestellt, in ein Binärbild umgewandelt. Der Flächenanteil an Zink der Probe beträgt 9,7 Flächen-%.

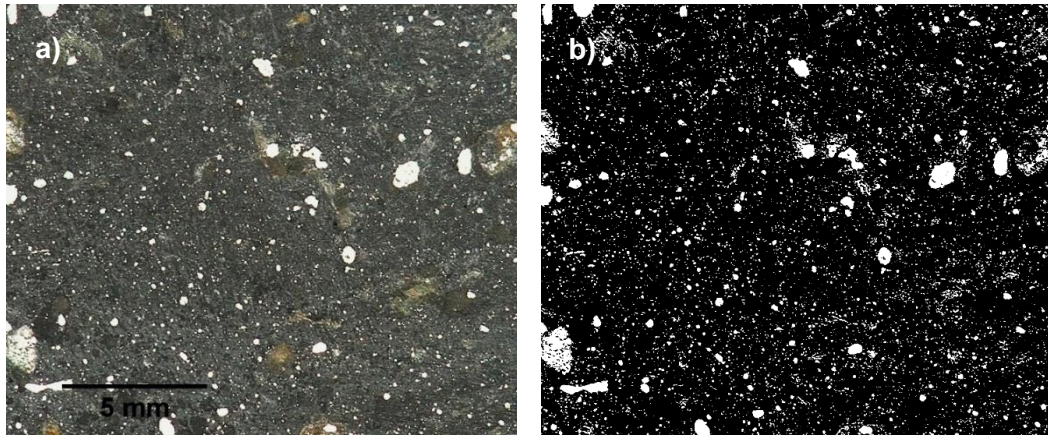


Abbildung 24: Querschnitt eines Drossrückstandes des Drehtrommelofens (25-fach vergrößert)  
 a) Originalaufnahme, b) Binärbild zur zweidimensionalen Partikelanalyse mittels Image Fiji

Bei der prozentualen Oberflächenbetrachtung kann die Differenz der Dichte der Metall- und Schlackenphase nicht berücksichtigt werden, sodass die Werte niedriger ausfallen. Die zweidimensionale Betrachtungsweise ermöglicht demnach keine Aussage über den Metallgehalt in Massen-% aber einen Vergleich der Flächenanteile an Zn in den Reststoffen. Die Mittelwerte der Flächenverteilungen sind in Tabelle 10 im Anhang für alle Parameterfelder dargestellt. Die Anteile nehmen tendenziell mit sinkender Temperatur zu. Die Durchschnittswerte befinden sich in einem Bereich zwischen 10–14,8 Flächen-%.

### 5.1.3 Hydrometallurgische Metallgehaltsbestimmung des zinkarmen Drossrückstandes

Die nasschemisch bestimmten Metallgehalte geben Auskunft über den metallischen Anteil an Zink, welcher nach dem Umschmelzvorgang im Material enthalten ist. Tabelle 6 stellt die Ergebnisse der Analysen und zusätzliche Daten zu den jeweiligen Versuchen im Drehtrommelofen dar. Für einen Vergleich sind die prozentualen Flächenanteile Zn aus der Partikelanalyse der Drossproben zusätzlich angegeben. Bei der hydrometallurgischen Methode zur Metallgehaltsbestimmung stellt die Reaktivität der nichtmetallischen Stoffe, im Speziellen die Gasbildung, neben  $H_2$ , eine systematische Fehlerquelle dar. Diese und der nicht miteinbezogenen Dichteunterschied der Flächenermittlung verursachen die Differenz der beiden Analysemethoden. Die beständigen Abweichungen der Ergebnisse deuten dennoch auf eine Übereinstimmung der verschiedenen Prüfmethode hin. Den etwas höheren Zinkinhalt der Mischprobe verursachen Drossmaterialien von Fehlversuchen beziehungsweise jener mit niedrigen Ausbeuten.

Tabelle 6: Versuchsdaten der hydrometallurgisch durchgeführten Metallgehaltsbestimmungen und des Flächenanteils an Zink des zinkarmen Drossrückstandes aus dem Drehtrommelofen

Probe	Versuchsdauer [h:min]	Ofentemperatur [°C]	Metallausbeute [Massen-%]	Hydromet. Metallgehalt [Massen-%]	Flächenanteil [Flächen-%]
1	4:30	490	53,2	21,3	11,1
2	4:30	490	36,1	20,1	8,9
3	4:30	480	33,4	19,2	8,4
4	4:30	480	47,7	20,8	7,8
5	4:00	490	54,4	21,0	10,6
6	4:00	490	33,1	23,1	8,4
<b>Mischprobe</b>				<b>24,8</b>	<b>13,1*</b>

\*Mittelwert aller Analysen

Für eine Untersuchung des mit der Korngröße variierenden Metallgehalts ist eine Zerkleinerung, Klassierung und anschließende Bestimmung des ungebundenen Zinkinhalts erforderlich. Die mechanische Einwirkung des Brechers verursacht unterschiedliche Verformungen der Stoffe. Metalle verformen sich plastisch, wohingegen nichtmetallische Komponenten bei Belastung spröde brechen. Somit bringt eine Korngrößentrennung eine stoffliche Trennung mit sich. Die Resultate ermöglichen eine weitere Einschätzung des zuvor nicht bekannten metallischen Zinkgehalts im Dross. Die Tabelle 7 gibt die Ergebnisse der durchgeführten Ermittlungen an. Die Mittelwerte sind unabhängig von der Korngrößenverteilung berechnet.

Tabelle 7: Kornklassenabhängige hydrometallurgische Metallgehalte von Mischproben des Drosses vor und nach der Zinkrückgewinnung im Drehtrommelofen

Mischprobe	Kornklasse [mm]	Hydromet. Metallgehalt [Massen-%]	Mittelwert [Massen-%]
<b>Dross</b>	< 1	41,1	52,7
	1–5	48	
	> 5	69,1	
<b>Dross nach der Zinkrückgewinnung</b>	< 1	19,8	22,8
	1–5	22,8	
	> 5	25,9	

#### 5.1.4 Simultane thermische Analyse zur Dross-Charakterisierung

Die Ergebnisse der STA-Messung für den Dross aus dem Kondensator sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Zuordnung der physikalischen und chemischen Vorgänge zu den Kurvenverläufen erfolgt auf Basis der thermodynamischen Grundlagen.

Die resultierende thermogravimetrische Kurve (Änderung der Masse siehe Verlauf a.) veranschaulicht ab 50–100 °C einen Massenverlust, welcher auf das Verdampfen von Wasser rückgeführt werden kann. Den anschließenden Anstieg im Bereich von 200–400 °C verursacht die Oxidation der unedlen Bestandteile im Reststoff mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft. Von 850–1300 °C ist eine starke Gewichtsabnahme aufgrund des Abdampfens flüchtiger Komponenten feststellbar. Diese bestehen aus Zinkmetall sowie Zink- und Kaliumchlorid oder aus Mischmolekülen, wie beispielsweise  $K_2ZnCl_4$  oder  $K_5Zn_4Cl_{13}$ . Die Massenkurve sinkt exponentiell ab bis zum Erreichen eines stabilen Endwertes, welcher bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 1450 °C bis zum Versuchsende linear fällt.

Mittels der Differenz-Thermoanalyse (Kurve b. in Abbildung 25) lässt sich der Energieumsatz im Material darstellen. Die anfängliche Steigerung verursacht exotherme Oxidationsreaktionen, welche Energie abgeben. Die darauffolgende Senkung des DTA-Verlaufs kann mit dem Aufschmelzen des metallischen Zinks und der Salze bei 290–420 °C begründet werden (Punkt 1). Je nach Zusammensetzung der Chloride variieren die Schmelzpunkte. Ab dem Peak 2) bei ~500 °C startet die Verdampfung der flüchtigen Substanzen (unter anderem Zn,  $ZnCl_2$  und KCl). Im Bereich 3), bei Temperaturen von beinahe 1000 °C, beginnt ein konstanter Anstieg der Energie im System aufgrund der Abflachung der Verdampfungsrate und nach Beendigung der Aufheizphase auf 1450 °C ein beständig sinkender Verlauf der Energieaufnahme. Es zeigt sich eine Spiegelung der Kurven a. und b. im Endabschnitt.

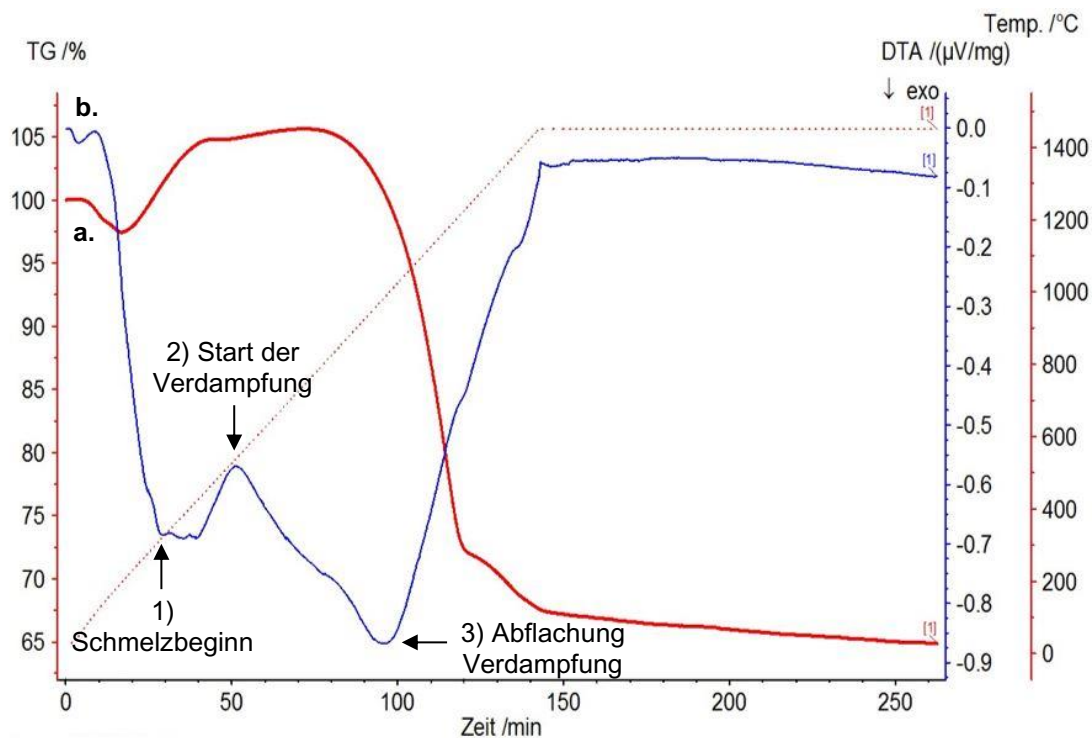


Abbildung 25: Simultane thermische Analyse des Drosses als Funktion der Zeit und Temperatur; Kurve a) thermogravimetrische (TG) Untersuchung, Kurve b) Differenz-Thermoanalyse (DTA)

## 5.2 Schmelzversuche zur Prozessoptimierung des Drehtrommelofens

Die für die Prozessoptimierung des Drehtrommelofens relevanten Temperaturbereiche und Schmelzdauern ergeben 20 zu untersuchende Parameterfelder. In der nachfolgenden Tabelle 8 werden die empirisch ermittelten Versuchsdaten dargelegt.

Auf Basis der Erfahrungswerte des Kondensatorbetriebs und der zuvor durchgeführten Pilotversuche startet die Testreihe bei dem Parameterfeld 490 °C und 05:00 Stunden. In diesem Bereich zeigen sich Dissonanzen zwischen dem Erreichen hoher Ausbeuten und dem problematischen Mitaustraten der Salzphase. Diese schmilzt bei den beschriebenen Bedingungen, erschwert den Metallabstich und verunreinigt das gewonnene Zink. Es erfolgt die Anpassung der beiden Kenngrößen Zeit und Temperatur mit fortwährender empirischer Untersuchung des Schmelzverhaltens. Felder, welche aufgrund von zu hohen oder zu niedrigen Temperatureinstellungen Probleme bezüglich der Fließbarkeit der nichtmetallischen beziehungsweise der metallischen Anteile verursachen, sind mit einem X gekennzeichnet und entfallen aus der Versuchsreihe. Die Mittelwerte der gemessenen Abgustemperaturen ( $T_M$ ) und der berechneten Metallausbeuten ( $w_M$ ) aller Bereiche sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Bestimmung von  $w_M$  veranschaulicht Gleichung (21). Dafür werden die gewogenen Trommelmassen voneinander abgezogen, um die Nettowerte zu erhalten. Mit  $m_V$  ist das Gewicht der mit Dross befüllten Trommel vor dem Schmelzversuch erfasst. Die Masse  $m_M$  gibt das Gewicht des Schmelzbehältnisses nach dem Metallabguss an. Die Differenz ( $m_V - m_M$ ) ergibt die Menge an gewonnenem Zink. Mit der Wägung der leeren Trommel ( $m_L$ ) lässt sich der Drossinput ( $m_V - m_L$ ) berechnen.

$$w_M = \frac{m_V - m_M}{m_V - m_L} \cdot 100 \% \quad (21)$$

$w_M$  ..... Metallausbeute [Massen-%]

$m_V$  ..... Masse Voll → Gewicht der mit Dross befüllten Trommel [kg]

$m_M$  ..... Masse Metallfrei → Gewicht der Trommel nach Zinkrückgewinnung [kg]

$m_L$  ..... Masse Leer → Leergewicht der Trommel [kg]

Bei Betrachtung der erstellten Versuchsmatrix ist erkennbar, dass sich  $w_M$  temperatur- und zeitabhängig ändert. Die mittleren Metallausbeuten nehmen mit Zeit- und Temperaturanstieg zu. Bei einer Temperaturerhöhung von 480 °C auf 490 °C steigen die Ausbeuten. Der mittlere Metallertrag beider Temperaturbereiche steigt zudem mit zunehmender Versuchsdauer an. Bei 500 °C stagnieren die Werte. Eine Ausnahme des Trends zeigt sich bei 470 °C. Die

Versuche, welche über einen Zeitraum von je einer Woche liefen, weisen bei 04:30 Stunden sehr hohe Metallgehalte auf, wohingegen die Schmelzausbeute bei 05:00 Stunden abweichend tief ausfiel. Diese uncharakteristischen Ergebnisse machen eine statistische Versuchsauswertung nur bedingt möglich. Aufgrund dessen werden die Daten bei 470 °C und 04:30 Stunden aus der statistischen Versuchsauswertung ausgeschlossen.

Tabelle 8: Mittlere Metallausbeute und mittlere Zinktemperatur der Parameterfelder

Temperatur [°C]	500	490	480	470
Zeit [h:min]				
<b>05:00</b>	X	w <sub>M</sub> = 43,5 % T <sub>M</sub> = 480,1 °C	w <sub>M</sub> = 42,4 % T <sub>M</sub> = 467,5 °C	w <sub>M</sub> = 32,5 % T <sub>M</sub> = 454,3 °C
<b>04:30</b>	X	w <sub>M</sub> = 41,3 % T <sub>M</sub> = 480,0 °C	w <sub>M</sub> = 40,6 % T <sub>M</sub> = 462,6 °C	w <sub>M</sub> = 43,2 % T <sub>M</sub> = 454,0 °C
<b>04:00</b>	w <sub>M</sub> = 40,6 % T <sub>M</sub> = 485,5 °C	w <sub>M</sub> = 40,8 % T <sub>M</sub> = 472,9 °C	X	X
<b>03:30</b>	w <sub>M</sub> = 41,4 % T <sub>M</sub> = 483,4 °C	w <sub>M</sub> = 39,2 % T <sub>M</sub> = 474,2 °C	X	X

Bei den Versuchen wurde, unabhängig von der Parametereinstellung, zum Teil eine Anhaftung des Drosses am Schmelzbehältnis beobachtet. Bei geringer Viskosität der Salzschlacke im schmelzflüssigen Zustand bilden sich in der drehenden Trommel während der Abkühlphase keine Kugeln. Stattdessen erstarrt der zinkarme Reststoff an der Innenwand in Mengen von bis zu 400 kg.

## 6 Diskussion

Das folgende Kapitel dient der Diskussion der Analyseergebnisse sowie der Auswirkungen ausschlaggebender Parameter, wie Versuchstemperatur, -zeit und die Zusammensetzung des Drosses auf die Schmelzversuche. Die statistische Versuchsauswertung zu den Schmelzversuchen ermöglicht eine Bestimmung der optimalen Verfahrensbedingungen für den Drehtrommelofen. Einen weiteren Diskussionspunkt stellt die Ausführung der Untersuchungen im industriellen Umfeld dar und wie betriebsgeschäftliche Ereignisse oder anlageninterne Umstellungen das Forschungsprojekt beeinflussen können. Ferner erfolgt die Identifizierung möglicher Fehlerquellen.

### 6.1 Zusammensetzung des Drosses

Die Abbildung 26 veranschaulicht die elementare Zusammensetzung des Drosses vor und nach der thermischen Behandlung im Drehtrommelofen aus Tabelle 3. Im Balkendiagramm ist eine starke Zinkabnahme und ein Chloranstieg nach dem Umschmelzverfahren im Drehtrommelofen erkennbar. Die Differenz im Zinkgehalt ist darauf zurückzuführen, dass ein metallischer Anteil im Probenmaterial mitanalysiert wird. Nach der Reduzierung der Metallphase im Dross sinkt folglich der prozentuale Betrag an Zink im Gut. Dementsprechend steigen die Anteile der anderen Elemente. Lediglich bei Silizium und Kalzium ändern sich die Mittelwerte nicht, aber in beiden Fällen sinken die Standardabweichungen.

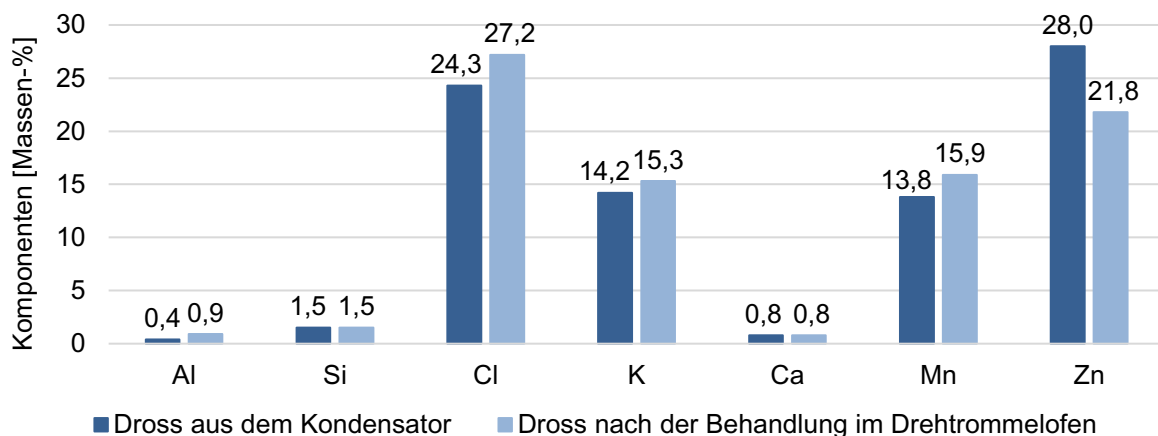


Abbildung 26: Mittlere elementare Zusammensetzung des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (aus Tabelle 3)

Ein Vergleich der molekularen Zusammensetzungen des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen in der Abbildung 27 zeigt in welchen Verbindungen die Elemente zu- oder abnehmen. Aus der Minimierung der ZnO-Mittelwerte um beinahe 10 % ist erneut zu schließen, dass die Metallrückgewinnung beziehungsweise die Zinkverarmung des

Drosses diese Differenz verursacht. Um die Abnahme der metallischen Komponente zu kompensieren, steigen die Gehalte der Chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ) und Oxide. Lediglich der  $\text{SiO}_2$ -Anteil sinkt von 3,3 Massen-% auf 3,1 Massen-%. Auf diese Änderung wird aufgrund der niedrigen Werte nicht näher eingegangen.

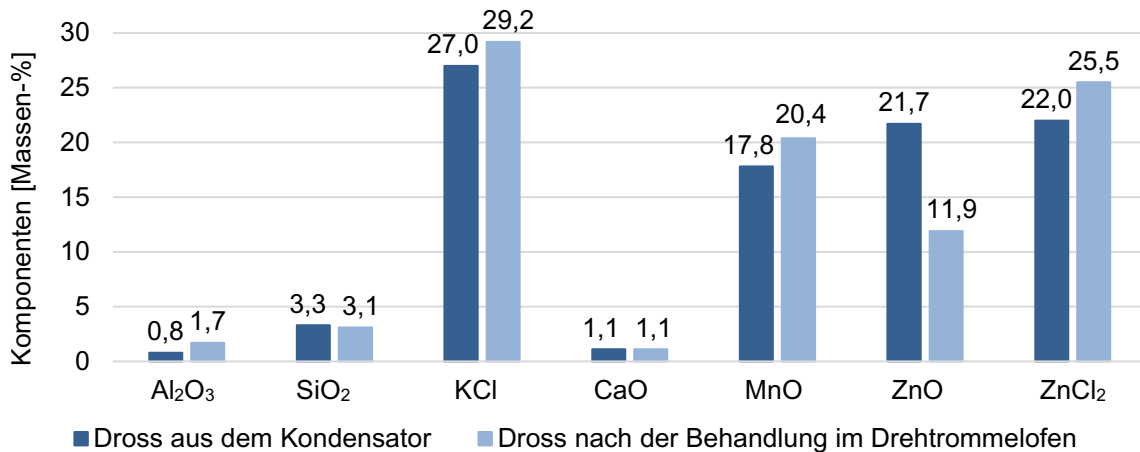


Abbildung 27: Mittlere Zusammensetzung des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (aus Tabelle 4)

Es besteht die Möglichkeit, dass sich im System komplexere Mischmoleküle als angenommen bilden. Einen Beweis dafür zeigen die mikroskopischen Untersuchungen des Drosses aus dem Drehtrommelofen. Neben dem metallischen Zink, welches sich in einer homogenen, grauschwarzen Oxid-Chlorid-Matrix verteilt, veranschaulicht Abbildung 28 vereinzelt Einschlüsse oxidischer Verbindungen. Die eingebetteten Manganoxide im Drossrückstand können als  $\text{MnO}$  (grüne Bereiche in Abbildung 28 b),  $\text{MnO}_2$  (braune Stellen in Abbildung 28 a),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (tief rote Segmente der Abbildung 28 a) und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (schwarze Färbungen, kaum von Dross unterscheidbar) gedeutet werden.  $\text{MnO}_2$  kann bei der Zersetzung Sauerstoff abgeben, sodass metallisches Zink oxidiert.

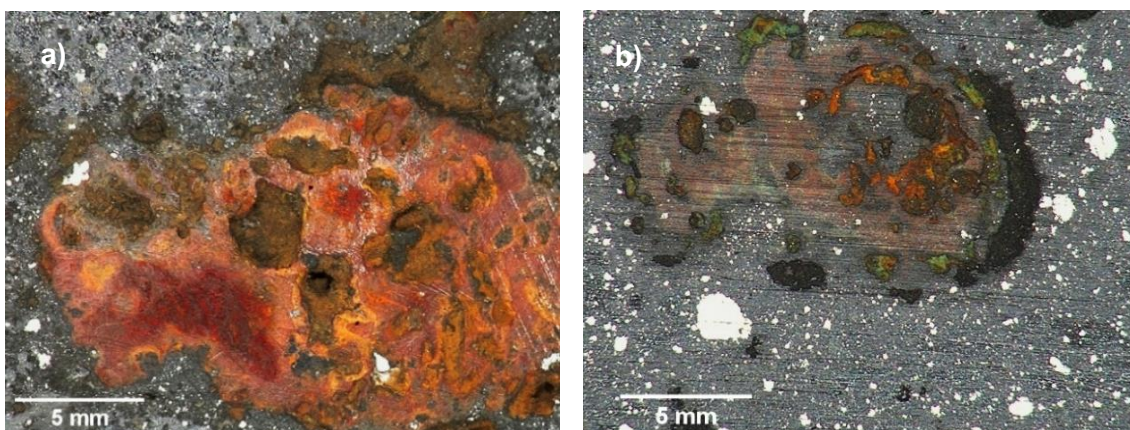


Abbildung 28: Manganoxid-Einschlüsse im zinkarmen Drossrückstand;  $\text{MnO}$  (Grün),  $\text{MnO}_2$  (Braun),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Schwarz),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Rot)



Auch die gegenteilige Ausgangssituation, dass Stoffe gediegen und nicht in Verbindungen vorkommen, kann zutreffen. Beispielsweise Zink ist in der Analyseprobe nicht nur in oxidischer und chloridischer Form, sondern auch metallisch vorhanden.

- Metallgehalt im Dross

Anhand der durchgeführten hydro- und schmelzmetallurgischen Untersuchungen ist der zuvor nicht bekannte metallische Anteil für den Dross vor dem Einsatz im Drehtrommelofen einschätzbar. Bei einer durchschnittlich erreichten Ausbeute von  $41,5 \% \pm 8,5 \%$  (Mittelwert der Versuche bei  $480\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen 04:00–05:00 Stunden) und einem mittleren Zinkinhalt von  $21,5 \% \pm 1,9 \%$  in den Drossrückständen nach der Zinkrückgewinnung kann ein Metallgehalt von  $52,6\text{--}73,4 \%$  im Dross aus dem Kondensator angenommen werden. Der Maximalwert ( $73,4 \%$ ) fällt aufgrund des systematischen Fehlers in der hydrometallurgischen Metallbestimmung hoch aus.

## **6.2 Diskussion zu den Schmelzversuchen und der Auswirkungen ausschlaggebender Einflussfaktoren**

Die Schmelzversuche, welche mit variierenden Zeit- und Temperatureinstellungen durchgeführt wurden, geben in Kombination mit den analytischen Untersuchungen Aufschlüsse bezüglich des Schmelzverhaltens des Drosses. Zudem ermöglichen die Ergebnisse eine Bestimmung der optimalen Verfahrensbedingungen für die Zinkrückgewinnung. Nachfolgend werden die Auswirkungen ausschlaggebender Einflussfaktoren (Zusammensetzung des Drosses sowie Versuchseinstellungen) und so die überprüften Parameterfelder aus Tabelle 8 diskutiert. Eine statistische Versuchsauswertung der erhobenen Daten unterstützt dies.

### **6.2.1 Einfluss der Salz- und Oxidfraktion**

Der durchschnittliche Schmelzpunkt der Chloridphase im Dross liegt bei  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ , unterhalb der Temperaturwerte, die für den Prozess notwendig sind, um das metallische Zink rückzugewinnen. Den niedrigen Liquidusbereich verursacht  $\text{ZnCl}_2$ . Die Zinkchlorid-Zugabe ist unerlässlich für die Prozessführung des Elektrolichtbogenofens und kann nicht reduziert werden. Bei Salzschlacken mit hohen Zinkchloridanteilen kann es demzufolge während des Umschmelzverfahrens zur Verflüssigung der nichtmetallischen Phase kommen.

Bei detaillierter Betrachtung der Differenz-Thermoanalyse (Kurve b. in Abbildung 25) ist erkennbar, dass der Schmelzbereich im Dross zwischen  $320\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt. Ab  $430\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist der Schmelzvorgang abgeschlossen und die Temperatur der Probe kann wieder ansteigen. Dies

veranschaulicht der Anstieg der Kurve in Abbildung 29. Je nach Zusammensetzung der Chloride variieren die Schmelzpunkte. Ab 540 °C beginnt die Verdampfung.

Es ist zu beachten, dass das Schmelzverhalten und die Viskosität des Drosses neben der chloridischen Komponenten von einem weiteren Parameter, dem Anteil an oxidischen Verunreinigungen, abhängt. Je höher dieser, desto dickflüssiger ist die nichtmetallische Phase im schmelzflüssigen Zustand. Bei niedrigen Oxidgehalten ist eine Anhaftung des Drosses am Schmelzbehältnis erkennbar. Aufgrund der geringen Viskosität erstarrt der zinkarme Reststoff an der Innenwand.

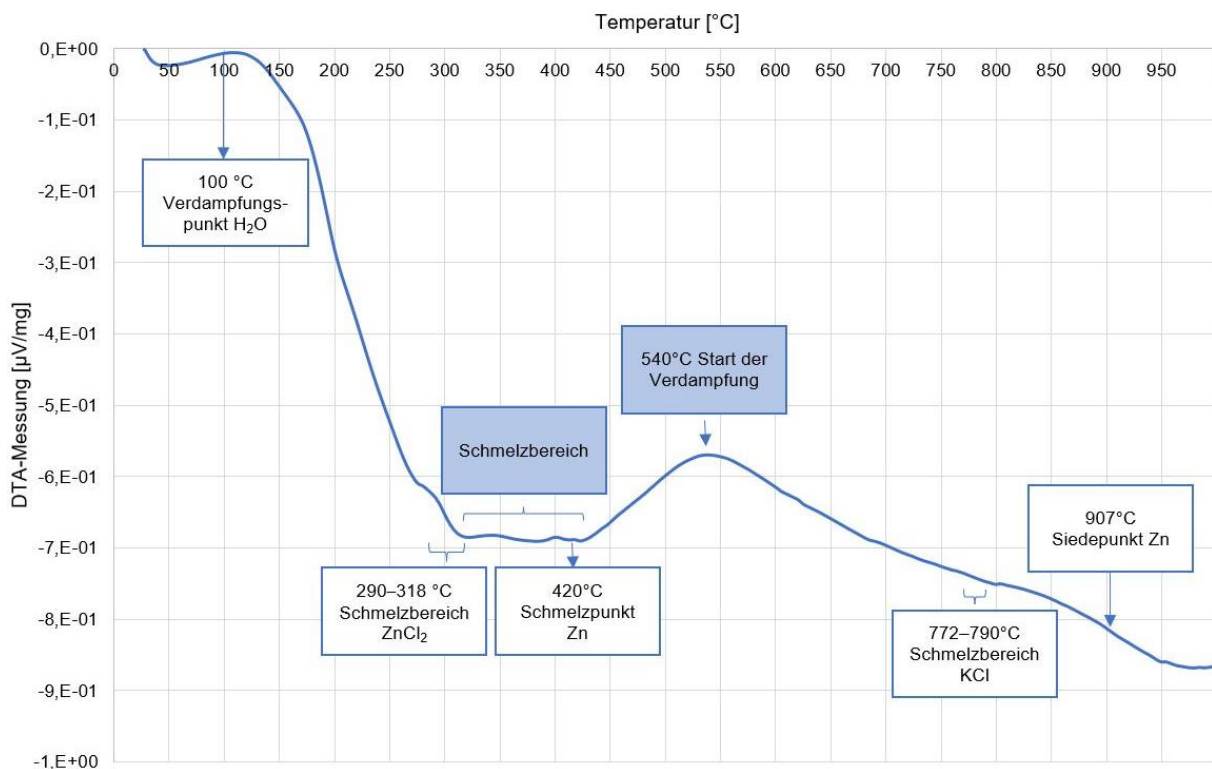


Abbildung 29: Differenz-Thermoanalyse (DTA) des zinkreichen Drosses als Funktion der Temperatur (Kurve b. aus Abbildung 25)

Die Einstellung des Oxid-/Chlorid-Verhältnisses in der Salzschlacke kann zu besseren Materialeigenschaften für das Umschmelzverfahren führen. Die Tabelle 9 stellt die Verteilung der 68 durchgeführten XRF-Analysen des Drosses in zwei Bereiche dar. Die Zusammensetzung kann unterteilt werden in einen Anteil mit  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalten  $> 29$  Mol-%, was auf 72 %, also 48 der 68 untersuchten Proben, zutrifft, und jenen  $< 29$  Mol-% (gilt für 20 Versuche).

Reststoffe mit einem hohen  $\text{ZnCl}_2$ -Anteil ( $> 29$  Mol-%) weisen einen Schmelzpunkt  $< 470$  °C auf. 26 der 48 zugeordneten Versuche dieser Gruppe enthalten einen Oxidanteil von  $> 50$  Massen-% (gilt als günstiges Oxid-/Chlorid-Verhältnis), sodass die Salzphase während des Verfahrens im Drehtrommelofen zwar schmilzt, aber die Oxide die Viskosität stark erhöhen

und eine Verflüssigung verhindern. Dennoch zeigt sich bei 22 Analyseergebnissen ein hoher Gesamtchloranteil. Dies kann während des Umschmelzens zu niedrigen Ausbeuten von 20–30 % und zu Anhaftungen (50–100 kg) an der Trommel führen (ungünstiges Schmelzverhalten).

Drossanalysen mit niedrigen  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalten (< 29 Mol-%) machen 28 %, das sind 20 der 68 XRF-Ergebnisse aus. Diese sind für den Einsatz im Drehtrommelofen aufgrund der vorzuweisenden Schmelzpunkte über 470 °C weniger problematisch. Ist zudem der gesamte Salzanteil tendenziell niedriger als 50 Massen-%, gilt der Reststoff als optimales/günstiges Aufgabegut. Diese Gegebenheit trifft für 14 von 20 Untersuchungen in diesem Bereich zu. Sechs Versuche werden aufgrund der Zusammensetzung als ungünstig für eine thermische Behandlung definiert.

Tabelle 9: Gruppierung der Drosszusammensetzungen in die Bereiche:  $\text{ZnCl}_2$ -Anteil > 29 Mol-%,  $\text{ZnCl}_2$ -Anteil < 29 Mol-% sowie den Gesamtoxidanteil und Auswirkung auf das Schmelzverhalten

Fraktion nach $\text{ZnCl}_2$ -Anteil	Oxidanteil	Versuche	Schmelzverhalten
<b>Hoch: 72 %</b> Versuche: 48	hoch	26	Günstig
	niedrig	22	Ungünstig
<b>Niedrig: 28 %</b> Versuche: 20	hoch	14	Günstig
	niedrig	6	Ungünstig

## 6.2.2 Einfluss der Temperatur und Zeit

Mittels der Temperaturmessung des austretenden Zinks ist erkennbar, ob die Versuchsbedingungen für die zu erreichende Erwärmung des Materials ausreichen. In Abbildung 30 sind die Differenzen ( $\Delta T$ ) zwischen gemessenen IST- und SOLL-Temperatur (Aggregateinstellung) bei unterschiedlichen Heizdauern dargestellt. Fallen diese hoch aus, spricht es gegen die gewählten Rahmenbedingungen. Bei einer Betriebseinstellung von 470 °C liegen die Temperaturunterschiede sowohl bei 04:30 Stunden als auch bei 05:00 Stunden bei über 15 K. Die Abgustemperatur des Zinks von ~ 450 °C erschwert die Rückgewinnung, da nahe dem Erstarrungspunkt vermehrt feste Metallrückstände in der Rinne bleiben. Diese Fahrweise eignet sich nicht für einen erfolgreichen Umschmelzvorgang. Mit steigender Temperatureinstellung (erhöhter Heizleistung) und zunehmender Zeit sinkt die Temperaturdifferenz. Sowohl bei 490 °C als auch bei 500 °C und einer Versuchsdauer von 03:30 Stunden liegen die  $\Delta T$ -Unterschiede trotz der hohen Temperaturen zwischen 13–16 K. In dieser Zeitspanne kann nicht genügend Energie für die vollständige Erwärmung des Einsatzmaterials zur Verfügung gestellt werden. Die niedrigste Differenz weisen 490 °C ab 04:30 und 500 °C bei 04:00 auf.

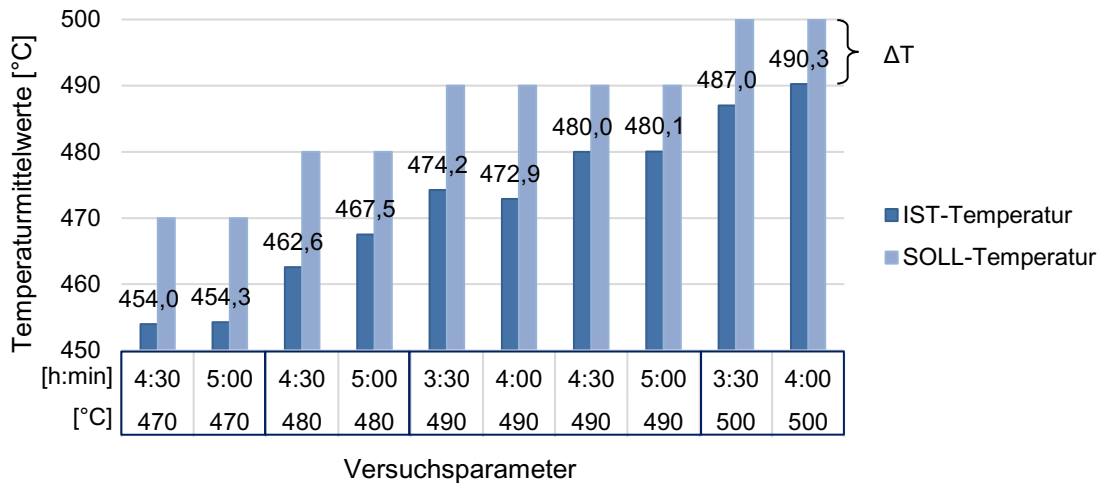


Abbildung 30: Mittelwerte der gemessenen IST-Temperatur des Metalls und der dazugehörigen SOLL-Temperatur (Aggregateinstellung) der Zinkgewinnungsversuche bei variierender Versuchsdauer

Die Daten von 133 Schmelzversuchen aus einem 3-monatigen Zeitraum zeigen wie inhomogen das Ausgangsmaterial in dessen Metallgehalt ist. Die erzielten Ausbeuten schwanken in jedem Parameterbereich stark. Die Abbildung 31 veranschaulicht die Standardabweichungen der Metallausbeuten, welche simultan mit der Senkung der Schmelzzeit zurückgehen. Obwohl bei Versuchen mit zunehmendem Zeitintervall höhere Mittelwerte der Metallausbeute zustande kommen, deuten die großen Standardabweichungen auf eine Instabilität der kontinuierlichen Erreichung dieser hin. Es werden dementsprechend bei einer langen Versuchsdauer sehr hohe (45–55 %) aber auch niedrige Ausbeuten (< 30 %) erzielt. Dies ist einerseits auf das vollständige Aufschmelzen des zinkreichen Reststoffes, wodurch die Erträge steigen, und andererseits auf die Verflüssigung der Salzphase, was die Metallgewinnung erschwert, zurückzuführen.

Es ist ersichtlich, dass für den Umschmelzvorgang Temperaturen von 470 °C nicht ausreichen, aber auch zu hohe Werte, ab 500 °C, für einen erfolgreichen Betrieb nicht infrage kommen. Tendenziell führen Versuche von langer Dauer (05:00 Stunden) zu hohen Ausbeuten und starken Standardabweichungen. Kurze Schmelzzeiten (03:30 Stunden) bringen niedrige Metallerträge, würden jedoch mehr Versuchsdurchgänge pro Tag ermöglichen.

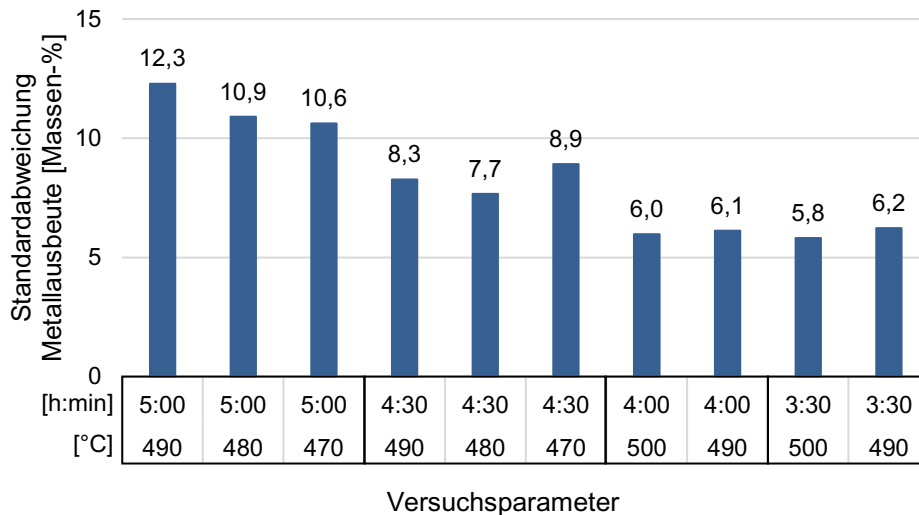


Abbildung 31: Standardabweichungen der berechneten Metallausbeuten der Versuche zur Zinkrückgewinnung bei variierender Versuchstemperatur und -dauer

### 6.2.3 Herausforderungen des industriellen Forschungsfeldes

Während der Versuche am Drehtrommelofen können betriebsinterne Ereignisse und Umstellungen die Ergebnisse der Umschmelzvorgänge beeinflussen. Periodische Änderungen der Beschickungskomponenten, wie beispielsweise des Drosses, führen zu keinem vergleichbaren Ausgangsmaterial für einheitliche Versuchsdurchführungen bei unterschiedlichen Parameterfenstern.

Die Einzelwertbetrachtung der XRF-Analysen des Drosses aus dem Kondensator zeigt, neben arbiträren Peaks, die betriebsabhängigen Schwankungen der Elemente Kalium, Chlor und Zink. Abbildung 32 stellt die Änderungen der K-, Zn- und Cl-Gehalte der ersten beiden Quartale im Jahr 2021 und die durchschnittliche Drossrückführung pro Tag dar. Die Unstetigkeit in der Zusammensetzung ist darauf zurückzuführen, dass sich zum Zeitpunkt der Versuchsphase die Beschickung der Anlage mit Dross änderte. Dieser stellt eine signifikante Kaliumquelle dar. Die Rückführung fiel im Mai für ein Monat aus. Die Auswirkungen der Umstellung zeigen sich ab Ende Mai. Die K- und Cl-Gehalte sinken, wohingegen der Zn-Gehalt steigt. Die ungleichmäßige Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  verursacht die arbiträren Peaks.

Die unterschiedlichen Gehalte ändern die physikalischen Eigenschaften des Reststoffes. Hohe  $\text{ZnCl}_2$ - und Chloridgehalte verursachen in der Salzschlacke niedrige Liquidustemperaturen sowie eine niederviskose Schmelze. Diese Gesichtspunkte führen zu erschwerten Bedingungen für die Zinkrückgewinnung. Es bedingt das Austreten der nichtmetallischen Phase während des Metallabgusses und Anhaftungen im Innenbereich der Trommel. Die Rückstände in der Trommel können sich, je nach Chloridgehalt der Aufgabe, beim nächsten Versuch lösen oder zunehmen. Der zusätzliche Abtrag oder verlorene Input an Ausgangsmaterial kann die Ergebnisse, wie die berechnete Metallausbeute, verfälschen.

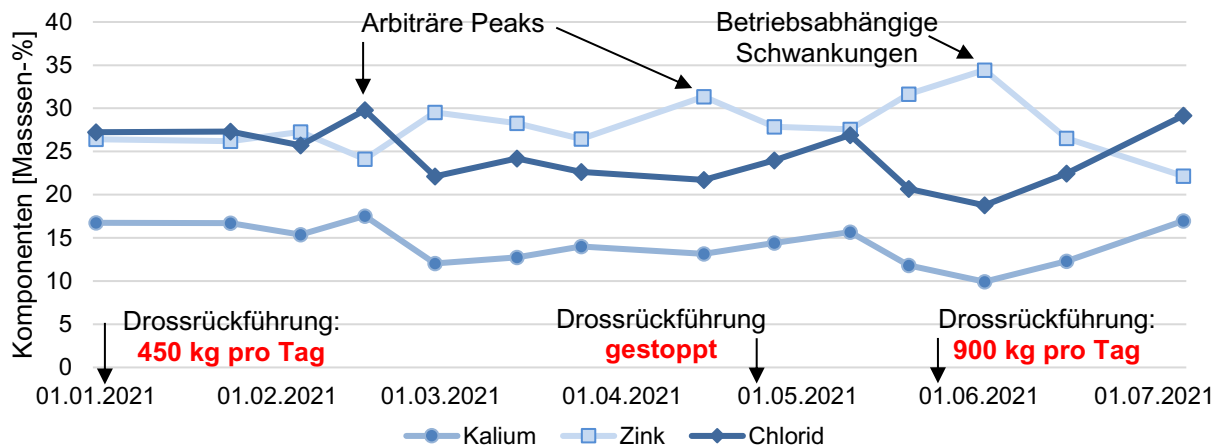


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der chemischen Zusammensetzung von Kalium, Zink und Chlor des Drosses (aus dem Kondensator) im ersten Halbjahr 2021

Um den Einfluss der schwankenden Zusammensetzung zu minimieren, erfolgte eine mehrtägige Testperiode am Drehtrommelofen für die Parameterfelder. Die Auswirkungen langfristiger Betriebsumstellungen auf die Ergebnisse konnten jedoch nicht verhindert werden. Diese zeigen sich bei 470 °C und 05:00 Stunden mit einer mittleren Ausbeute von 32,5 Massen-%. Bei drei der sieben durchgeführten Umschmelzvorgänge lagerten sich über 100 kg Drossanhaftungen an der Trommel ab. Die Betrachtung der Zusammensetzung der verarbeiteten Salzschlacke von Mitte Mai in Abbildung 32 verdeutlicht, dass diese zu dem Zeitraum einen durchschnittlich höheren Cl-Gehalt aufwies, was das abweichende Verhalten erklärt. Der Reststoff verflüssigte sich im Drehtrommelofen vollständig, was die Rückgewinnung des metallischen Zinks erschwert.

Der Drossrückstand eines Versuches mit niedriger Metallausbeute (18,2 Massen-%) beinhaltet eine erhöhte Menge an Rest-Zink, wie in Abbildung 33 ersichtlich. Bei diesem Umschmelzverfahren haftete während der Abkühlphase 356 kg der 466 kg Einsatzmaterial in der Trommel an. Die chemische Analyse des Reststoffes zeigt, dass sich der  $\text{ZnCl}_2$ -Gehalt bei 33,4 Mol-% befindet (Schmelzpunkt 434 °C) und der Salzanteil 70 Massen-% ausmacht. Bei nur 30 Massen-% Oxidanteil kann eine Verflüssigung der Chloride unter den Versuchsbedingungen erfolgen, die Erträge verringern und zu Anhaftungen führen.

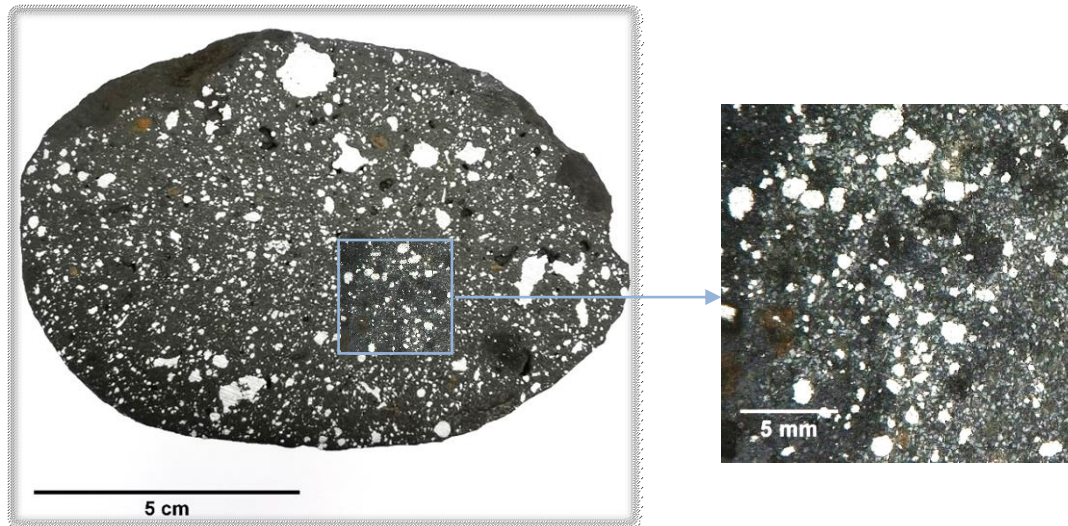


Abbildung 33: Drossrückstand eines Fehlversuches bei 470 °C und 05:00 Stunden mit 21,6 Flächen-% Zinkmetall

#### 6.2.4 Statistische Versuchsauswertung

Die graphische Darstellung der gewonnenen Daten und Parametereinstellungen von den Schmelzversuchen, wie Dauer, Temperatur, Inputmenge und Metallausbeute, veranschaulicht Abbildung 34 für eine Aufgabe von a) 450 kg und b) 600 kg. Trotz der Schwankungen in der Zusammensetzung des Drosses ist ein kontinuierlicher Trend erkennbar. Mit zunehmender Temperatur aber besonders mit steigender Versuchszeit verbessert sich die erreichbare Ausbeute. Der ertragreichste Parameterbereich wird mit variierendem Drosseinsatz verschoben. Beim Aufschmelzen von 450 kg Dross erzielen Temperaturen von 470–485 °C über mindestens 04:30 Stunden die beste Ausbeute. Bei 600 kg erfolgt dies ab 480–495 °C und 05:00 Stunden. In beiden Diagrammen ist ersichtlich, dass vielmehr die Erhöhung der Versuchsdauer als die der Temperatur einen positiven Einfluss auf den Metallertrag ausübt. Zu hohe Temperaturen verursachen sinkende Ausbeuten. Zu niedrige Erwärmungszeiten führen besonders mit steigendem Einsatzmaterial zu geringen Zinkerträgen. Im Anhang sind in Abbildung 36 die statistischen Versuchsauswertungen für 500 kg und 550 kg dargestellt.

Für eine Maximierung des Zinkoutputs und die einhergehende Minimierung des Drossaustrags ergibt sich ein statistisch bestimmter, optimierter Parameterbereich. Anhand der Daten aller durchgeführten Versuche kommen die besten Metallausbeuten für eine mittlere Einsatzmenge bei 478 °C und 05:00 Stunden zustande. Diese Einstellungen hängen jedoch von Einflussfaktoren wie der Einsatzmenge und der Materialzusammensetzung ab. Beispielsweise sind bei einem Drossinput um 600 kg längere Schmelzdauern als bei 450 kg notwendig. Mit sinkenden Chloridgehalten können höhere Ofentemperaturen (> 500 °C) realisiert werden. Es ergibt sich kein spezifischer, sondern variable Temperatur- und Zeitbereiche, welche für die Schmelzversuche infrage kommen. Um die Effizienz und Kapazität des Drehtrommelofens zu

maximieren, wird eine zukünftige Fahrweise bei 485 °C und 04:00 Stunden angestrebt. Die statistischen Datenauswertungen der Versuche aus Abbildung 34 zeigen, dass die gewählten Versuchsbedingungen bei allen Inputmengen zu hohen Erträgen führen können. Die kurze Schmelzdauer von 04:00 Stunden ermöglicht mehr Versuche pro Tag und gibt ein größeres Zeitfenster für die Vor- und Nachbereitung.

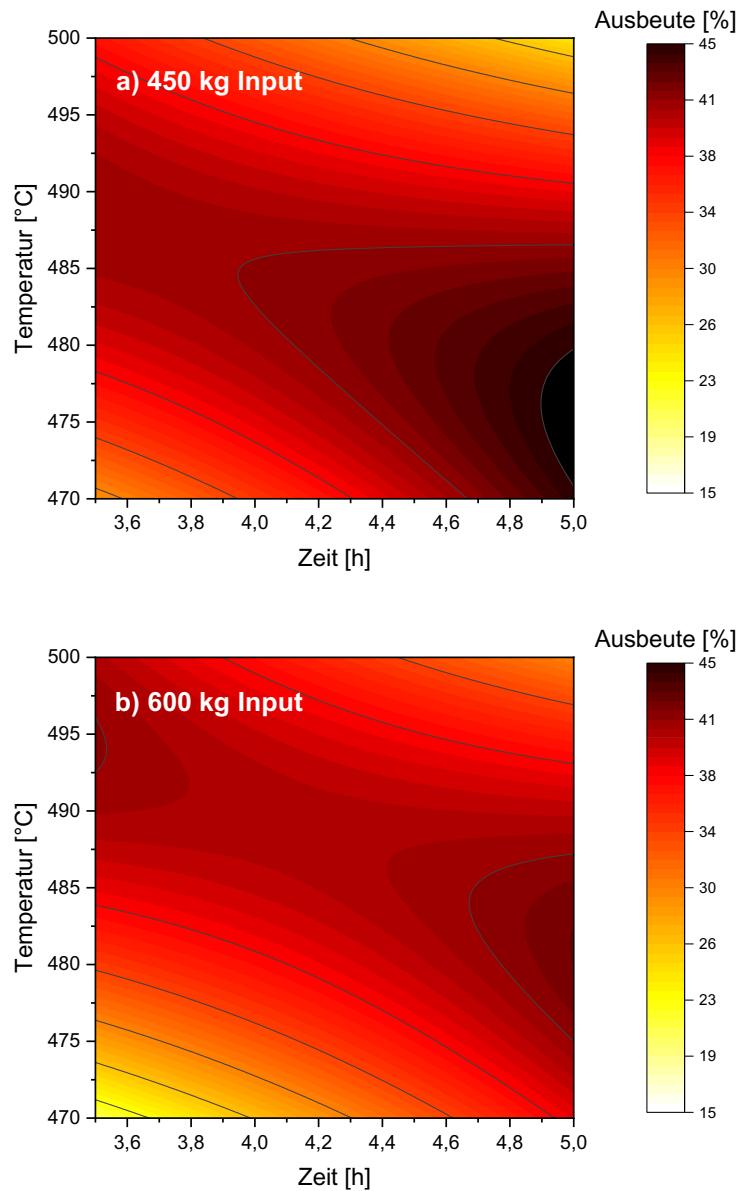


Abbildung 34: Statistische Datenauswertung mittels MODDE 12 der Versuche am Drehtrommelofen für 450 kg und 600 kg Inputmenge

### 6.3 Fehlerquellen

Eine Fehlerquelle ergibt die Schwankung der Materialzusammensetzungen und die daraus resultierenden Abweichungen der Proben vom Referenzmaterial, mit welchem die Kalibrierung



des XRF-Messgerätes erfolgt. Diese führen zu einer Senkung der Signifikanz der Analysenwerte.

Bei der hydrometallurgischen Methode zur Metallgehaltsbestimmung stellt die Reaktivität des Stoffes, im Speziellen die Gasbildung, neben  $H_2$ , eine systematische Fehlerquelle dar. Reaktionen von instabilen Verbindungen bei Kontakt mit Wasser oder Säure führen zu gasförmigen Produkten. Diese erhöhen das Ergebnis. Eine weitere Ungenauigkeit ist durch die geringe Menge gegeben, welche für die Analyse zum Einsatz kommt (10 g). Um eine repräsentative Probe für das nasschemische Verfahren zu erhalten, erfolgt die vorherige Mahlung des Drosses. So kann zusätzlich die vollständige Reaktion des Metalls mit der Salzsäure sichergestellt werden.

Eine weitere Fehlerquelle kann sich aufgrund der Vereinfachung der binären Zusammensetzung der Salzmischung ergeben. Für den Recyclingprozess relevante Elemente, welche wegen der hoch negativen Standardbildungsenthalpien zur Chlorierung infrage kommen, sind Kalzium, Natrium und Lithium. Die Halogenverbindungen können einen Einfluss auf die Schmelztemperatur der Salzschlacke ausüben. Wie im  $ZnCl_2$ -KCl-Phasendiagramm ersichtlich (siehe Abbildung 18), rufen geringe Abweichungen der molaren Anteile starke Änderungen des Liquidusbereiches hervor. Lithium wird in Form von primären Li-Batterien (durchschnittlich 3–7 % des Altbatterieeinsatzes) in die Anlage eingeführt und weist eine höhere Affinität zu Chlor als zu Sauerstoff auf. Der Gehalt an Lithium im Dross ist nicht bekannt.

Eine Massebestimmung der Input- und Output-Materialien in den Drehtrommelöfen ist, wegen der Untersuchungen im industriellen Maßstab, nur mittels Wägung der vollen Trommel und Abziehen des Gewichts im leeren Zustand realisierbar. Die dafür verwendete Bodenwaage misst für ein Gewicht unter 1500 kg mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5$  kg. Bei der Berechnung der gewonnenen Zinkmasse, anstelle einer Abwägung des Metalls nach dem Abgießen, kann das Zink bestimmt werden, das an der Rinne oder der Abgussform anhaftet. Nachteilig ist, dass die flüchtigen Komponenten, welche beim Schmelzversuch abdampfen (unter anderem  $H_2O$ ,  $ZnCl_2$  und Gase) zu einem Gewichtsverlust führen und den Metallgehalt in die Höhe treiben. Zudem wird die Massendifferenz der mitaustretenden Salzschlacke während des Abgusses der Ausbeute zugerechnet. Besonders bei einer mehrtägigen Lagerzeit zwischen den Befüllungen kommt es zur Ansammlung von Wasser in der Trommel. Das stark hygroskopische  $ZnCl_2$  zieht  $H_2O$  aus der Umgebungsluft an. Der Vorgang erfolgt nicht nur in der Trommel, sondern auch im Dross und verursacht eine erhöhte Oxidation des Metallinhalts sowie eine verstärkte Korrosion des Stahlbehältnisses. Dieser charakteristischen Erscheinung ist mittels schneller Verarbeitung des Drosses entgegenzuwirken.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Aufbereitung eines zinkhaltigen Prozessrückstandes aus einer pyrometallurgischen Batterierecyclinganlage. Für die thermische Behandlung dieser Salzschlacke kommt ein Drehtrommelofen zum Einsatz. Das Umschmelzverfahren erzielt die Metallrückgewinnung mit simultaner Massenreduktion. Anhand einer umfassenden Literaturrecherche erfolgt die Einführung in die Themenbereiche Batterie- und Zinkrecycling und die Beschreibung der thermodynamischen Grundlagen zum Verfahren. Eine analytische Charakterisierung des Reststoffes sowie die Durchführung einer Versuchsreihe am Drehtrommelofen geben Aufschlüsse bezüglich des spezifischen Schmelzverhaltens und der physikalischen Eigenschaften des Drosses. Die Untersuchungen veranschaulichen prozessinterne Verbindungen zwischen den Beschickungs- und den Outputmaterialien.

Kalium kommt als Elektrolyt in Alkali-Mangan-Batterien vor und kann aufgrund der unedlen Eigenschaften nicht als Produkt gewonnen und vermarktet werden. Es durchläuft alle pyrometallurgischen Aggregate des Recyclingbetriebes und lässt sich erst im Kondensator entfernen. Um die Blockierung des Abgasschachtes durch Ablagerungen von KCl, Oxiden, Kohlenstoff und anderen festen Partikeln zu verlangsamen, erfolgt die Zugabe von  $ZnCl_2$  zur Schmelzpunktsenkung. Die Rückführung dieses Drosses in den BATREC-Prozess stellt einen immensen energetischen Aufwand dar und führt zur Anreicherung von Kalium- und Zinkchlorid.

Die alternative Verarbeitung der zinkreichen Salzschlacke im Drehtrommelofen gilt als effektive Methode zur Metallgewinnung. Die Untersuchungen am Drehtrommelofen veranschaulichen, dass das optimale Parameterfeld für hohe Zinkerträge bei einer Temperatureinstellung von 478 °C und eine Schmelzdauer von 05:00 Stunden liegt. Ein hoher Chloridanteil kann zum Verflüssigen und Austreten der nichtmetallischen Phase während des Zinkabgusses führen, was das metallische Ausbringen verringert. Dieser Cl-Anteil kann durch eine Umstellung der Beschickungsmaterialien minimiert werden. Die Unterbindung eines kalium-/chloridhaltigen Einsatzstoffes (beispielsweise Dross) oder die Substitution mit einem oxidhaltigen Zinkreststoff, wie Asche oder Krätze aus der Zinkverarbeitungsindustrie, in die Batterierecyclinganlage kann die physikalischen Eigenschaften des Drosses für eine anschließende pyrometallurgische Aufbereitung verbessern.

Eine Reduzierung der Drossrückführung in die Batterierecyclinganlage hat daher positive Auswirkungen auf die Materialeigenschaften und das Schmelzverhalten des Drosses, da eine chloridreiche Fraktion wegfällt. Die somit steigenden Oxidanteile in der Salzschlacke erhöhen die Viskosität der nichtmetallischen Phase. Die Regulierung des Oxid-/Chlorid-Verhältnisses

ergibt demnach eine betrieblich realisierbare Lösung bezüglich der Verflüssigungs-Problematik der Salzfraktion im Drehtrommelofen.

Weitere Vorteile der Prozessumstellung sind die Erhöhung freier Kapazitäten für Batterien sowie die Steigerung der Recyclingeffizienz durch das Beibehalten bereits verarbeiteter Wertstoffe. Das kreislaufwirtschaftliche Handeln reduziert einen Abfallstrom, steigert das Zinkausbringen sowie die Energieeffizienz und zeigt einen bedeutenden ökonomischen Nutzeffekt. Der niedrigere Energieaufwand kann durch die Verkürzung der Verarbeitungskette begründet werden. Das Material durchläuft anstelle von drei Schmelzaggregaten im BATREC-Prozess (Schachtofen, ELBO und Kondensator) nur mehr eines (Drehtrommelofen).

Nicht nur die Energie- sondern auch die Massenbilanz fällt für eine Betriebserweiterung durch die Einführung des Drehtrommelofens vorteilhaft aus. Die Umstellung der Reststoffverarbeitung von einer Rückführung in den Batterierecyclingprozess zu der Aufbereitung in einem separaten Aggregat erweist sich aufgrund der Senkung der Salzschlackenerzeugung, der einhergehenden Einsparungen bei Entsorgungskosten sowie der Minimierung des Transportbedarfs als vorteilhaft.

Eine zukünftig geplante Laugung der ausgeschmolzenen Salzschlacke ermöglicht die betriebsinterne Schließung des Materialkreislaufes, verringert die Wertstoffverluste und eliminiert einen Abfallstrom der Anlage. In Wasser erfolgt das Auflösen der chloridischen Komponenten. Die unlöslichen Oxide und Metallkörner bilden eine Suspension. Die Filtrierung des Feststoffes und Behandlung des Cl-reichen Abwassers vervollständigt die interne Drossaufbereitung, sodass die Verarbeitung durch ein externes Unternehmen wegfällt. Der feste Filtrerrückstand kann in die Anlage rückgeführt werden.

Eine Phasenanalyse, die Bestimmung des Wassergehalts und der Anteile von Lithium und Kohlenstoff im Reststoff können zukünftig weitere aufschlussreiche Charakterisierungen des Drosses erzielen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Kiemel S. et al.: Kreislaufstrategien für Batteriesysteme in Baden-Württemberg, Stuttgart (2020).
- [2] Tanong K. et al.: Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. *Journal of Cleaner Production*, 148 (2017), 233–244.
- [3] Batrec Industrie AG: BATREC – Swiss quality recycling solutions. Internet: <https://batrec.ch/de/> (Zugriff: 02.09.2021).
- [4] Burri R. und A. Weber: The Wimmis project. *Journal of Power Sources*, 57 (1995), 31–35.
- [5] Pawlek F.: Metallhüttenkunde. DE GRUYTER (1983).
- [6] Martens H.: Recyclingtechnik. Morgan Kaufmann (2016).
- [7] Geier B. et al.: Verwertung zinkhaltiger Stäube der metallurgischen Industrie. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft*, 66 (2014), 398–402.
- [8] Stiftung GRS Batterien: Stiftung Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien. Internet: <https://www.grs-batterien.de/index/> (Zugriff: 14.07.2021).
- [9] IFA: GESTIS-Stoffdatenbank. Internet: <https://gestis.dguv.de/data?name=002200>, <https://gestis.dguv.de/data?name=001450> (Zugriff: 19.07.2021).
- [10] Antrekowitsch J. et al.: Charakterisierung und Verhalten von Zink-, Blei- und Halogenverbindungen beim Recycling von Elektrolichtbogenofenstäuben. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 153 (2008), 182–188.
- [11] Antrekowitsch J. und D. Offenthaler: Die Halogenproblematik in der Aufarbeitung zinkhaltiger Reststoffe. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 155 (2010), 31–39.
- [12] INOBAT: Jahresbericht 2020. Internet: <https://www.inobat.ch/> (Zugriff: 13.07.2021).
- [13] Europäisches Parlament und Rat: RICHTLINIE 2008/12/EG – Richtlinie zur Änderung der Richtlinie 2006/66/EG über Batterien und Akkumulatoren sowie Altbatterien und Alttakkumulatoren im Hinblick auf die der Kommission übertragenen Durchführungsbefugnisse (2008).
- [14] Bundesamt für Umwelt BAFU: Absatz und Rücklauf aller Batterien in der Schweiz. *Battery News*, 01 (2021), 6–7.

- 
- [15] Espinosa D. C. R., A. M. Bernardes und J. A. S. Tenório: An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources*, 135 (2004), 311–319.
- [16] Dawidowsky N. und D. Offenthalter: Betriebsanweisungen Batterierecyclinganlage, Wimmis (1995–2021).
- [17] Baumann W. und A. Muth: Batterien. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (1997).
- [18] Veloso L. R. S. et al.: Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources*, 152 (2005), 295–302.
- [19] Bernardes A., D. Espinosa und J. Tenório: Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130 (2004), 291–298.
- [20] Sanchez-Alvarado R. und B. Friedrich: Optimisation of the FeMn and ZnO production from spent pyrolised primary batteries-Feasibility of a DC-submerged arc furnace process. *Erzmetall*, 61 (2008), 255–269.
- [21] Tanong K., J. Blais und G. Mercier: Metal Recycling Technologies for Battery Waste. *Recent Patents on Engineering* (2014), 13–23.
- [22] Sobianowska-Turek A. et al.: Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO<sub>2</sub> and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *Journal of Power Sources*, 325 (2016), 220–228.
- [23] Outotec: HSC Chemistry 6.1.
- [24] Hegedüs A. J. et al.: Thermogravimetrische Untersuchung der Mangan(II)-oxid-Pyrolyse. *Microchimica Acta*, 54 (1966), 853–864.
- [25] Stephan P. et al. (Hg.): VDI-Wärmeatlas. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2019).
- [26] National Institute of Standards and Technology: Phase Equilibria Diagrams Online. Internet: [https://phaseonline.ceramics.org/ped\\_figure\\_search/start\\_instructions](https://phaseonline.ceramics.org/ped_figure_search/start_instructions) (Zugriff: 03.08.2021).
- [27] Pyrotek Incorporated: MRZ-750 Pyrotek Zink Recovery System, Spokane, WA (20126).
- [28] Bürgel R., H. Jürgen Maier und T. Niendorf: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. In: Praxis. Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2011).
- [29] Palm M.: Reliable Carburization of AISI H13 Steel: The Impact of Preoxidation (2020).

- [30] Antrekowitsch J.: Aufarbeitung zinkhaltiger Stahlwerksstäube unter besonderer Berücksichtigung der Halogenproblematik, Dissertation, Leoben (2004).
- [31] GDMB Gesellschaft der Metallurgen und Bergleute (Hg.): Vernetzung von Zink und Stahl, Clausthal-Zellerfeld (2006).
- [32] Merck PSE. Internet: <https://www.merckgroup.com/de/company/periodic-table-of-elements-app.html>.
- [33] Czichos H. und M. Hennecke (Hg.): HÜTTE – Das Ingenieurwissen. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2004).
- [34] Mortimer C. E. und U. Müller: Chemie. In: Thieme eRef. Thieme, Stuttgart (2019).

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Anwendungsbereiche von Zink für das Jahr 2016 [6] .....	2
Abbildung 2:	Wälzprozess für das Recycling zinkreicher Stahlwerksstäube [6] .....	4
Abbildung 3:	IS-Verfahren zur Verarbeitung zink- und bleihaltiger Sekundärrohstoffe [6] .....	5
Abbildung 4:	Absatz und Rücklauf aller Batterien in der Schweiz für die Jahre 2001 bis 2019 [14] .....	6
Abbildung 5:	Rücklaufquoten aller Geräte- und Industriebatterien, der Batterien ohne und mit Lithium-Anteil für die Jahre 2017, 2018 und 2019 [14] .....	6
Abbildung 6:	Fließbild der pyrometallurgischen Batterierecyclingsanlage bei der BATREC Industrie AG .....	9
Abbildung 7:	Richardson-Ellingham-Diagramm für Mangan und Zink [20] .....	11
Abbildung 8:	Binäres Schmelzdiagramm von Kaliumchlorid und Zinkchlorid [26] .....	13
Abbildung 9:	Verfahrensprinzip der Drossaufbereitung im Drehtrommelofen [27] .....	14
Abbildung 10:	Richardson-Ellingham-Diagramm für die Bildung von Oxiden basierend auf der freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur [29] .....	16
Abbildung 11:	Freie spezifischer Chlorverbindungen als Funktion der Temperatur [30] ....	17
Abbildung 12:	Dampfdruckkurven unterschiedlicher Chloride in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Partialdruck [30] .....	18
Abbildung 13:	Drehtrommelofen von Pyrotek, installiert in der Batterierecyclingsanlage bei der BATREC Industrie AG .....	22
Abbildung 14:	Positionierung der Trommel zur Befüllung mit Dross beim Kondensator .....	24
Abbildung 15:	a) Abgussöffnung mit Mineralwolle abgedichtet, b) Abgussvorrichtung, c) Metallaustritt in Gussform .....	24
Abbildung 16:	Drossproben mit unterschiedlichen Chloridgehalten; a) niedriger Cl-Anteil, b) hoher Cl-Anteil .....	29
Abbildung 17:	Querschnitt zweier Drossproben aus Abbildung 16; a) niedriger Cl-Anteil, b) hoher Cl-Anteil .....	29
Abbildung 18:	Binäres Schmelzdiagramm von Kaliumchlorid und Zinkchlorid mit den markierten Schmelzpunkten berechnet aus den XRF-Analysen des Drosses [26] .....	31
Abbildung 19:	Häufigkeit der Zusammensetzung der Salzphase: $\text{ZnCl}_2$ -Anteil > 29 Mol- % (Schmelzpunkt < 470 °C), $\text{ZnCl}_2$ -Anteil < 29 Mol- (Schmelzpunkt > 470 °C) .....	31

Abbildung 20:	REM-Aufnahme einer gemahlenden, chlorarmen Drossprobe aus dem Kondensator.....	32
Abbildung 21:	BSE-Kontrastbild einer gemahlenden, chlorarmen Drossprobe a) Originalbild, b) Sauerstoff (O), c) Chlor (Cl), d) Kalium (K), e) Mangan (Mn), f) Zink (Zn) .....	33
Abbildung 22:	REM-Aufnahme einer gemahlenden, chlorreichen Drossprobe aus dem Kondensator.....	34
Abbildung 23:	Drossrückstand nach Schmelzversuch a) in Trommel, b) übliche Größenordnungen der Kugeln .....	34
Abbildung 24:	Querschnitt eines Drossrückstandes des Drehtrommelofens (25-fach vergrößert) a) Originalaufnahme, b) Binärbild zur zweidimensionalen Partikelanalyse mittels Image Fiji .....	35
Abbildung 25:	Simultane thermische Analyse des Drosses als Funktion der Zeit und Temperatur; Kurve a) thermogravimetrische (TG) Untersuchung, Kurve b) Differenz-Thermoanalyse (DTA).....	37
Abbildung 26:	Mittlere elementare Zusammensetzung des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (aus Tabelle 3).....	40
Abbildung 27:	Mittlere Zusammensetzung des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (aus Tabelle 4) .....	41
Abbildung 28:	Manganoxid-Einschlüsse im zinkarmen Drossrückstand; MnO (Grün), MnO <sub>2</sub> (Braun), Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Schwarz), Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Rot) .....	41
Abbildung 29:	Differenz-Thermoanalyse (DTA) des zinkreichen Drosses als Funktion der Temperatur (Kurve b. aus Abbildung 25).....	43
Abbildung 30:	Mittelwerte der gemessenen IST-Temperatur des Metalls und der dazugehörigen SOLL-Temperatur (Aggregateinstellung) der Zinkgewinnungsversuche bei variierender Versuchsdauer .....	45
Abbildung 31:	Standardabweichungen der berechneten Metallausbeuten der Versuche zur Zinkrückgewinnung bei variierender Versuchstemperatur und -dauer...	46
Abbildung 32:	Zeitlicher Verlauf der chemischen Zusammensetzung von Kalium, Zink und Chlor des Drosses (aus dem Kondensator) im ersten Halbjahr 2021...	47
Abbildung 33:	Drossrückstand eines Fehlversuches bei 470 °C und 05:00 Stunden mit 21,6 Flächen-% Zinkmetall .....	48
Abbildung 34:	Statistische Datenauswertung mittels MODDE 12 der Versuche am Drehtrommelofen für 450 kg und 600 kg Inputmenge.....	49
Abbildung 35:	BSE-Kontrastbild einer gemahlenden, chlorreichen Drossprobe in einem REM .....	60



Abbildung 36: Statistische Datenauswertung mittels MODDE 12 der Versuche am  
Drehtrommelofen für 550 kg und 500 kg Inputmenge ..... 61

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Standardbildungsenthalpien für LiCl, Li <sub>2</sub> O, MnCl <sub>2</sub> und MnO bei 475 °C und 1475 °C [23] .....	17
Tabelle 2:	Schmelz- und Verdampfungspunkte der Elemente und gängigen Verbindungen dieser sowie das Vorkommen im BATREC-Prozess (K: Kondensator, ELBO: Elektrolichtbogenofen) [5, 32] .....	19
Tabelle 3:	Mittelwerte der elementaren Zusammensetzung des nichtmetallischen Anteils des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (XRF-Analysen der BATREC-Datenbank 2021) .....	25
Tabelle 4:	Mittelwerte der berechneten, molekularen Zusammensetzung des nichtmetallischen Anteils des Drosses vor und nach der Behandlung im Drehtrommelofen (auf Basis der Tabelle 3) .....	27
Tabelle 5:	Molekulare Zusammensetzungen der beiden Drossproben aus Abbildung 16 .....	28
Tabelle 6:	Versuchsdaten der hydrometallurgisch durchgeführten Metallgehaltsbestimmungen und des Flächenanteils an Zink des zinkarmen Drossrückstandes aus dem Drehtrommelofen.....	36
Tabelle 7:	Kornklassenabhängige hydrometallurgische Metallgehalte von Mischproben des Drosses vor und nach der Zinkrückgewinnung im Drehtrommelofen.....	36
Tabelle 8:	Mittlere Metallausbeute und mittlere Zinktemperatur der Parameterfelder ..	39
Tabelle 9:	Gruppierung der Drosszusammensetzungen in die Bereiche: ZnCl <sub>2</sub> -Anteil > 29 Mol-%, ZnCl <sub>2</sub> -Anteil < 29 Mol-% sowie den Gesamtoxidanteil und Auswirkung auf das Schmelzverhalten .....	44
Tabelle 10:	Mittelwerte des Zinkanteils in Flächen-% im zinkarmen Drossrückstand der untersuchten Parameterfelder mit der Anzahl der Versuche pro Mittelwertbildung in Klammer.....	61

## 11 Anhang

Abbildung 35 veranschaulicht die BSE-Kontrastbilder einer gemahlene, chlorreichen Drossprobe (siehe Originalbild Abbildung 22).

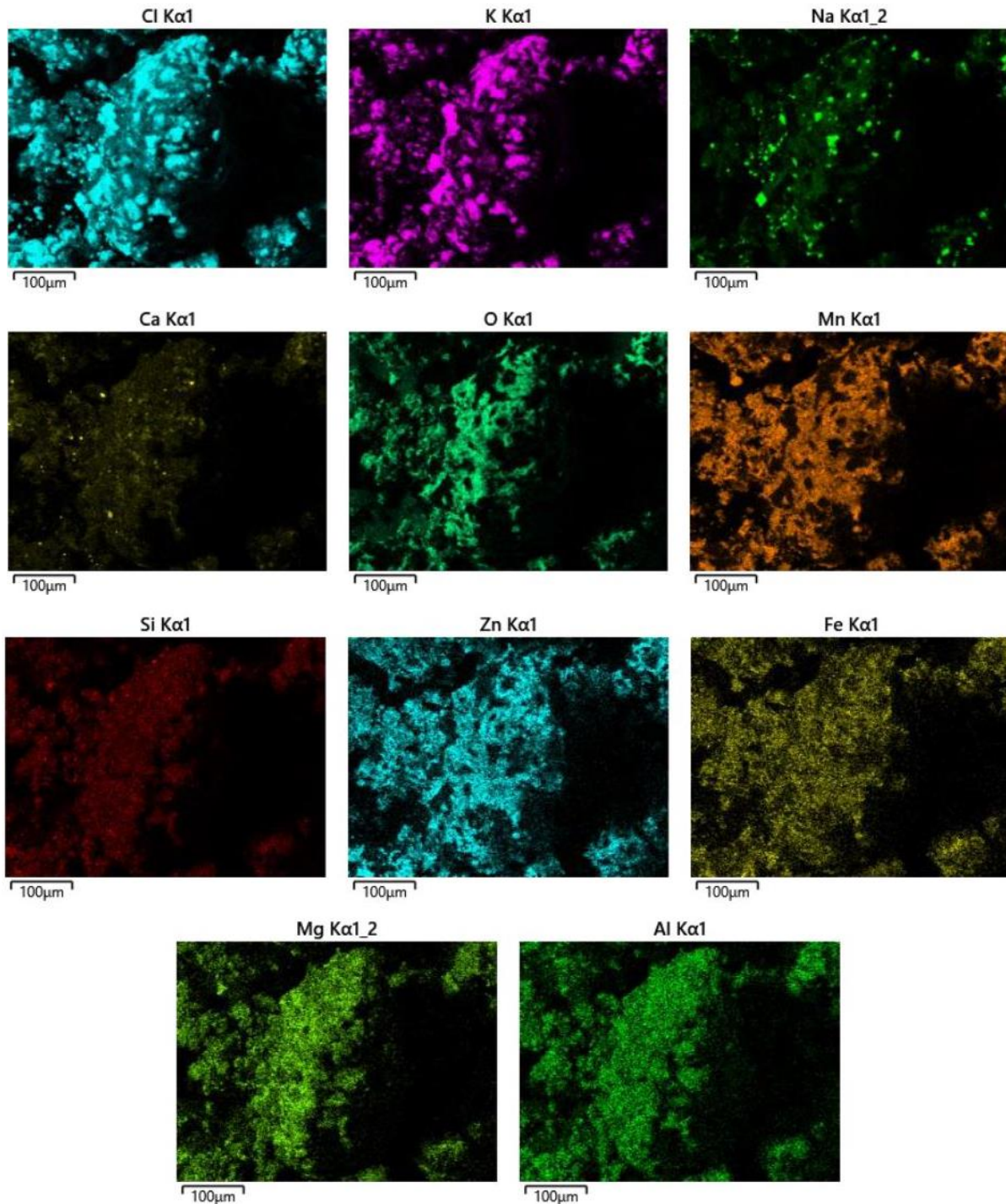


Abbildung 35: BSE-Kontrastbild einer gemahlene, chlorreichen Drossprobe in einem REM

In Tabelle 10 erfolgt die Darlegung der Mittelwerte der prozentualen Flächenanteile an Zink im Dross nach der Behandlung im Drehtrommelofen für alle untersuchten Parameterfelder.

Tabelle 10: Mittelwerte des Zinkanteils in Flächen-% im zinkarmen Drossrückstand der untersuchten Parameterfelder mit der Anzahl der Versuche pro Mittelwertbildung in Klammer

Temperatur [°C]	500	490	480	470
<b>Zeit [h:min]</b>				
<b>05:00</b>	X	11,8 (4)	13,5 (7)	13,6 (6)
<b>04:30</b>	X	10,0 (2)	11,3 (6)	14,8 (5)
<b>04:00</b>	11,2 (1)	14,7 (11)	X	X
<b>03:30</b>	13,2 (1)	11,8 (10)	X	X

In Abbildung 36 sind die Diagramme der statistischen Versuchsauswertung für die Untersuchungen am Drehtrommelofen mit variierenden Inputmengen dargestellt.

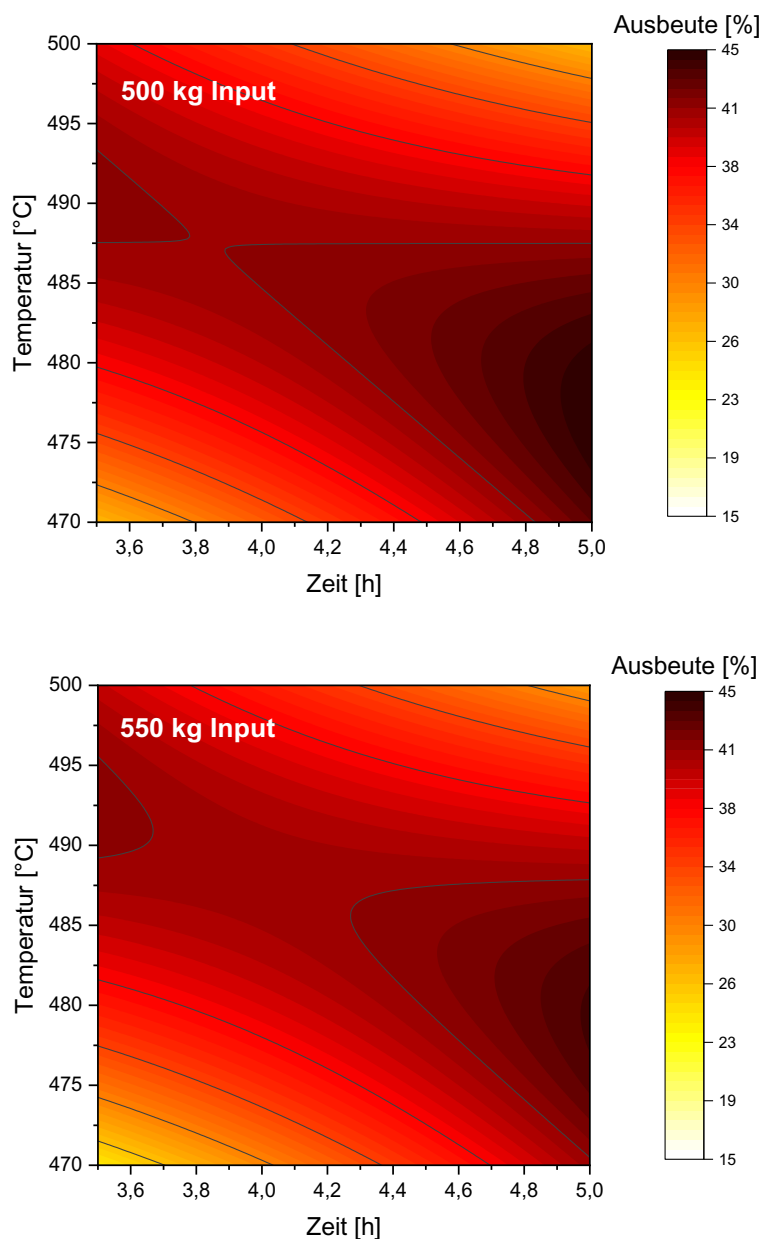


Abbildung 36: Statistische Datenauswertung mittels MODDE 12 der Versuche am Drehtrommelofen für 500 kg und 550 kg Inputmenge