Claudia Henn

Beitrag zur Zinkgewinnung aus Filterstäuben der Elektrostahlerzeugung

Cuvillier Verlag Göttingen

Beitrag zur Zinkgewinnung aus Filterstäuben der Elektrostahlerzeugung

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Claudia Henn

aus Northeim

genehmigt von der

Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

19. Oktober 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Henn, Claudia:
Beitrag zur Zinkgewinnung aus Filterstäuben der Elektrostahlerzeugung / vorgelegt von Claudia Henn. -
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2001
Zugl.: Clausthal, Tech. Univ., Diss., 2001
ISBN 3-89873-371-8

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Barth
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. habil. E. Gock
Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. A. Vogelpohl

D 104

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2001
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-371-8

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Aufbereitung und Deponietechnik der Technischen Universität Clausthal.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. E. Gock, der diese Arbeit angeregt hat und mich durch vielfältige Ideen und Ratschläge bei der Durchführung begleitete.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Vogelpohl danke ich herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats.

Bei der Ausführung der praktischen Untersuchungen wurde ich von allen Institutsangehörigen unterstützt. Ich möchte allen meinen Dank für die hervorragende Zusammenarbeit und Kollegialität aussprechen. Zu besonderem Dank bin ich dabei Herrn Dr.-Ing. J. Kähler für die außerordentliche Hilfsbereitschaft, die anregenden Diskussionen wissenschaftlicher Fragestellungen sowie für die Durchsicht der Arbeit verpflichtet. In gleicher Weise bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. V. Voigt für die Unterstützung bei den Untersuchungen zur Flotation und bei den Kollegen der chemischen Laboratorien des Instituts, insbesondere Frau P. Sommer und Frau A. Rauch für die Durchführung von Analysen.

Meinem Mann Ha-Jo danke ich für die private Unterstützung und die oftmals notwendige Geduld.

Außerordentlich dankbar bin ich meinen Eltern, die mir meine Ausbildung und damit auch diesen Weg erst ermöglicht haben.

1. Problemstellung 1

2. Ziel- und Aufgabenstellung 5

3. Stand der Kenntnis 6

3.1 Verfahren zur Verwertung zinkarmer Filterstäube 7

3.2 Verfahren zur Verwertung zinkreicher Filterstäube 8
3.2.1 Pyrometallurgische Verfahren 9
3.2.2 Hydrometallurgische Verfahren 13
3.2.3 Kombinationsverfahren 18

4. Untersuchungen zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben 21

4.1 Charakterisierung des Versuchsmaterials 21
4.1.1 Physikalischen Eigenschaften 21

4.1.2 Mineralogische Analyse 24
4.1.2.1 Mikroskopie 24
4.1.2.2 Röntgendiffraktometrie 26

4.1.3 Chemische Analyse 26
4.1.3.1 Qualitative und quantitative Elementaranalyse 26
4.1.3.2 Bestimmung der Wertigkeitsstufen des Eiseninhalts 28

4.1.4 Eluatuntersuchung nach DIN 38414 29

4.2 Verfahrenskonzept zur Aufbereitung von zinkreichen Elektroofenstäuben 30

4.3 Untersuchungen zur Zerstörung von Zinkferriten durch Reduktion 31
4.3.1 Thermodynamische Berechnungen 32
4.3.2 Kristallographische Eigenschaften von Zinkferriten 35

4.3.3 Reduktionsversuche ... 38
4.3.3.1 Aufbau und Durchführung der Versuche ... 38
4.3.3.2 Präparation des Versuchsmaterials ... 39
4.3.3.3 Charakterisierung der Reduktionsprodukte ... 41
4.3.3.4 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks bei der Reduktion synthetischer Materialien ... 44
4.3.3.5 Einfluß der Reduktionsdauer bei der Reduktion synthetischer Materialien ... 55
4.3.3.6 Ergänzende Untersuchungen ... 64
4.3.3.7 Schlußfolgerungen für die Reduktion synthetischer Franklinite ... 70
4.3.3.8 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks bei der Reduktion von Elektroofenstäuben ... 75
4.3.3.9 Einfluß der Reduktionsdauer bei der Reduktion von Elektroofenstäuben ... 79

4.4 Abtrennung der Alkalichloride ... 86
4.4.1 Abtrennung von Alkalichloriden aus nicht teilreduzierten Elektroofenstäuben ... 86
4.4.1.1 Einfluß der Laugetemperatur ... 86
4.4.1.2 Einfluß der Laugedauer ... 88
4.4.1.3 Einfluß der Feststoffkonzentration ... 89

4.4.2 Abtrennung von Alkalichloriden aus teilreduzierten Elektroofenstäuben ... 91
4.4.2.1 Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube mit Wasser ... 91
4.4.2.2 Laugung von teilreduzierten Filterstaubpreßlingen mit Wasser ... 93
4.4.2.3 Laugung von teilreduzierten Filterstaubgranulaten mit Wasser ... 98

4.5 Laugung von Zink ... 105
4.5.1 Laugung von nicht teilreduzierten Elektroofenstäuben ... 105
4.5.1.1 Einfluß des Säureeinsatzes ... 106
4.5.1.2 Einfluß der Feststoffkonzentration ... 109
4.5.1.3 Beurteilung der Laugungsprodukte ... 114

4.5.2 Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube ... 115
4.5.2.1 Einfluß des pH-Wertes ... 116
4.5.2.2 Einfluß der Feststoffkonzentration ... 117

4.5.2.3 Beurteilung der Laugungsprodukte 119

4.6 Laugenreinigung 121

4.7 Abtrennung von Bleisulfat 128

5. Verfahrensvorschlag 133

5.1 Gesamtkonzept 133

5.2 Verwertungsmöglichkeiten der erzeugten Produkte 137

6. Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit 143

6.1 Bilanzierung der Stoffströme 143
6.1.1 Gesamtbilanz H_2O-Laugung (Verfahrensvariante I-III) 148

6.1.2 Gesamtbilanz H_2SO_4-Laugung und Laugenreinigung 151
6.1.2.1 Gewinnung einer Zinksulfatlösung (Verfahrensvariante I) 151
6.1.2.2 Gesamtbilanz Laugenreinigung 154
6.1.2.3 Elektrolytische Zinkgewinnung (Verfahrensvariante II) 155
6.1.2.4 Kristallisation von Zinksulfat (Verfahrensvariante III) 156

6.2 Verfahrenstechnische Auslegung 160

6.3 Wirtschaftlichkeitsanalyse 163

6.4 Verfahrenstechnische Konsequenzen 168

Zusammenfassung 173

Literatur 174

Anhang 183

1. Problemstellung

2000 wurden weltweit 847 Mio.t Rohstahl erzeugt, davon entfielen 46,4 Mio.t auf die Bundesrepublik Deutschland [1]. Unabhängig vom jeweiligen Verfahren fallen bei der Rohstahlerzeugung Stäube in unterschiedlichen Mengen und Zusammensetzungen an, die aufgrund technisch ausgereifter Entstaubungsanlagen nahezu vollständig in Elektro- oder Gewebefiltern aufgefangen werden. Diese Stoffe sind bedingt durch die enthaltenen Begleitverbindungen nicht ohne weiteres intern zu rezirkulieren und auf diese Weise nutzbar zu machen. Sie gelten dann als Produktionsabfälle, die gemäß dem Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) einer anderweitigen Verwertung zugeführt werden müssen.

Rund 30% des in den Deutschland produzierten Rohstahls werden von Elektrostahlwerken geliefert [1]. Die Herstellung von Rohstahl erfolgt hier durch Einschmelzen von Schrott zumeist in Elektrolichtbogenöfen unter Zusatz von Zuschlagstoffen (Kalk, Flußspat), Reduktionsmitteln und Legierungselementen. Während des gesamten Prozesses werden Stäube mit einem spezifischen Anfall von 10 bis 15 kg / t Rohstahl [2],[3],[4],[5],[6] freigesetzt. Bei einer Rohstahlproduktion von 13 Mio.t (2000) [1] läßt sich das jährliche Aufkommen an Elektroofenstäuben in Deutschland damit auf 0,13 bis 0,20 Mio.t abschätzen.

In Elektroofenstäuben sind Elemente enthalten, die beim Einschmelzen des Schrottes als Metalle oder Metallverbindungen verdampfen und beim Abkühlen der Abgase wieder kondensieren oder direkt mit dem Abluftstrom aus der Stahlschmelze tröpfchenförmig mitgerissen werden [3]. So wird durch den vermehrten Einsatz von verzinkten Stahlschrotten in der Elektrostahlindustrie Zink in den Prozeß eingetragen, das beim Einschmelzen unter den reduzierenden Bedingungen verdampft und sich als Zinkoxid mit hohen Gehalten im Elektroofenstaub wiederfindet. Im Staub sammeln sich ebenso Eisen und Blei, Legierungselemente wie Chrom und Nickel sowie Chloride aus PVC-Anhaftungen und Alkalien aus den zugeführten Schlackebildnern [7]. Die Gehalte der jeweiligen Elemente variieren dabei je nach der hergestellten Stahlsorte und mit Art und Umfang der eingesetzten Schrotte [8]. So weisen Filterstäube der Edelstahlerzeugung gegenüber Stäuben der Baustahlproduktion (Grundstahl,

Qualitätsstahl) zumeist geringere Gehalte an Zink und Blei und höhere Anteile an Legierungselementen (Cr, Ni, Mo) auf, da die erforderliche Stahlqualität durch den Einsatz höherwertiger Schrotte oder durch den teilweisen Ersatz des Schrottes durch Eisenschwamm als Fe-Träger erfolgt [3]. Angaben über die durchschnittliche Zusammensetzung von Stäuben aus Elektrostahlwerken enthält Tabelle 1.1.

Tab. 1.1: Durchschittsanalyse von Elektroofenstäuben der Baustahlproduktion [9], (*)[10], (**)[2]

Element	**Gehalt** [Gew.-%]	**Verbindung**	**Gehalt** [Gew.-%]
Zn	20 - 30	MnO	4 - 5
	25 - 40 (*)	CaO	5 - 12
Fe	20 - 40 (**)	MgO	1,2 - 4,5
Pb	2 - 4	BaO	0,01
Cu	0,2 - 0,8	Al_2O_3	0,4 - 0,8
Sn	0,04 - 0,1	SiO_2	1,5 - 6,0
Cd	0,04 - 0,06	Na_2O	0,5 - 2,0
$S_{ges.}$	0,6 - 1,2	K_2O	0,8 - 2,5
Cl	1 - 2		
F	0,1 - 0,3		
C	0,2 - 0,6		

Mit Zinkgehalten von bis zu 40% können Elektroofenstäube der Baustahlproduktion als hochzinkhaltige Materialien eingestuft werden, wobei 50 bis 80% des Zinks als Zinkoxid (ZnO) in den Stäuben vorliegen, während der verbleibende Anteil ferritisch gebunden und in Form von $ZnFe_2O_4$ mineralogisch nachweisbar ist [2],[11]. Zukünftig ist damit zu rechnen, daß sich die Zinkgehalte der Elektroofenstäube im oberen Bereich der angegebenen Durchschnittswerte bewegen, da die zunehmende Bedeutung verzinkter Bleche in der Automobilindustrie zu einem erheblichen Anstieg der verzinkten Schrottmenge geführt hat, der sich weiter fortsetzen wird [12],[13]. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß über 60% des gesamten in der Bundesrepublik gehandelten Schrottes von Elektrostahlwerken verbraucht werden, deren spezifischer Schrotteinsatz nahezu 100% beträgt [3], so daß sich eine Verdopplung der verzinkten Schrottmengen,

wie sie für den Zeitraum von 1995 bis 2005 prognostiziert wurde [12], direkt auf die Zinkgehalte der bei der Rohstahlerzeugung anfallenden Filterstäube auswirkt.

Aufgrund ihrer NE-Metallgehalte stellen Elektroofenstäube interessante Einsatzstoffe für die Gewinnung der NE-Metalle Zink und Blei dar. Bedingt durch die enthaltenen Begleitelemente ist eine direkte Verwertung als Sekundärmaterial mit herkömmlichen NE-Metallgewinnungsverfahren jedoch nicht möglich, so daß weitere Verarbeitungsschritte zur Aufkonzentrierung der NE-Metalle und zur Abreicherung störender Begleitelemente erforderlich sind. Mit einem Marktanteil in der EU von 83% [14] hat sich der Wälzprozeß, obwohl energieaufwendig und nur in Großanlagen wirtschaftlich [5], seit langer Zeit für die Gewinnung von Zink und Blei aus Elektroofenstäuben etabliert. Der Entwicklung alternativer Verwertungstechnologien wurde in den letzten fünfzehn Jahren jedoch große Aufmerksamkeit geschenkt. Neben der Mehrzahl von Konzepten zur pyrometallurgischen Verwertung der Stäube wurden dabei auch verschiedene Ansätze zur Verwertung auf hydrometallurgischem Wege untersucht. Während die hydrometallurgischen Verfahren gegenüber den pyrometallurgischen durch Vorteile wie geringere Investitions- und Betriebskosten bei gleichzeitiger Flexibilität hinsichtlich der Anlagengröße gekennzeichnet sind, erschweren der unter Normalbedingungen nicht laugbare Zinkferritanteil und die enthaltenen Chloride eine hydrometallurgische Aufarbeitung von Elektroofenstäuben. Insgesamt konnte sich sowohl aus wirtschaftlichen als auch technischen Gründen bislang keines der Verfahren großtechnisch als Konkurrenz zum Wälzprozeß durchsetzen.

Seit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) finden Stahlwerksstäube wie die als überwachungsbedürftig eingestuften hochzinkhaltigen Elektroofenstäube zunehmend auch Verwendung als Versatzmaterial im sogenannten Bergeversatz. Beim Bergeversatz handelt es sich um das Verfüllen abbaubedingter Hohlräume mit bergfremden Stoffen zu bergbautechnischen und bergsicherheitlichen Zwecken, das nach §4 Abs.3 des KrW-/AbfG als Verwertungsverfahren einzustufen ist. Aufgrund des offensichtlichen Widerspruchs zu den in §5 Abs.2 definierten Zielsetzungen des KrW-/AbfG, die natürlichen Ressourcen zu schonen und eine nach Art und Beschaffenheit des Abfalls hochwertige Verwertung anzustreben, wird vom Gesetzgeber derzeit eine Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage

(VersatzV) formuliert, die das Gebot der nach Art und Beschaffenheit entsprechenden hochwertigen Verwertung rechtsverbindlich konkretisieren soll [15]. Ein Ziel der im Entwurf vom 21. Februar 2001 vorliegenden Versatzverordnung ist dabei, metallhaltige Abfälle vom Versatz auszuschließen, deren Metallgehalt durch metallurgische Recyclingverfahren zurückgewonnen und in den Produktionsprozeß zurückgeführt werden kann. Es werden hierbei Grenzwerte für den Metallgehalt von Abfällen aus der Eisen- und Stahlindustrie definiert, oberhalb derer der Einsatz des Abfalls als Versatzmaterials nur dann zulässig ist, wenn er nicht unter Rückgewinnung des Metallinhaltes stofflich verwertet werden kann. Der Entwurf der Versatzverordnung sieht dabei in Anhang I unter anderem Grenzwerte für Zink von 10% und für Kupfer von 1% vor. Bei Inkrafttreten der Versatzverordnung werden somit technisch mögliche Verfahren zur stofflichen Verwertung zinkhaltiger Stahlwerksstäube wieder an Bedeutung gewinnen.

Um zukünftig den Forderungen einer ökologisch zweckmäßigen und technisch umsetzbaren hochwertigen Verwertung von Abfällen Rechnung tragen zu können, bedarf es weiterer Entwicklungsarbeit zur Schaffung alternativer Verwertungskonzepte, die eine selektive Gewinnung des Zinkanteils aus chloridhaltigen Elektroofenstäuben mit geringem Energie- und Chemikalieneinsatz verfolgen. Einen Beitrag dazu soll die vorliegende Arbeit leisten, indem die Möglichkeiten der hydrometallurgischen Verwertung chloridhaltiger Elektroofenstäube durch Integration in herkömmliche elektrolytische Zinkgewinnungsverfahren aufgezeigt werden. Dabei wird eine vorgeschaltete Teilreduktion zur Überführung der unter Normalbedigungen nahezu unlöslichen Zinkferrite in leichtlösliche Zinkverbindungen und schwerlösliche Eisenoxide untersucht.

2. Ziel- und Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Gesamtkonzeptes zur Aufbereitung von zink- und chloridhaltigen Elektroofenstäuben durch Kombination aus Teilreduktion und Laugung, das eine maximale Wertstoffrückgewinnung durch selektive Laugung bei geringem Säureeinsatz und Raumtemperatur mit ökonomisch und technisch vertretbarem Aufwand ermöglicht.

Die Aufgabe bestand in der experimentellen Ermittlung der optimalen Parameter für die einzelnen Verfahrensschritte und ihrer Kombination zu dem angestrebten Gesamtkonzept. Die Untersuchungen hierfür wurden an Stäuben aus der Massen- und Edelstahlerzeugung eines deutschen Elektrostahlwerkes vorgenommen.

Nach einer Charakterisierung des Versuchsmaterials durch physikalische, chemische und mineralogische Untersuchungen sollte zunächst die Überführung der schwerlöslichen Zinkferrite in leichtlösliche Zinkverbindungen und schwerlösliche Eisenoxide durch thermische Behandlung in reduzierender Atmosphäre untersucht werden. Mit Hilfe röntgenographischer Analysen war dabei der Einfluß der Reduktionsbedingungen auf den Mineralbestand der Elektroofenstäube näher zu ermitteln. Durch Umwandlung der Zinkferrite mittels Teilreduktion sollte es ermöglicht werden, das in den Stäuben enthaltene Zink nach vorheriger Entfernung der halogenidischen Verbindungen mit hohem Ausbringen und selektiv durch Laugung mit Schwefelsäure bei Raumtemperatur in Anlehnung an die herkömmliche hydrometallurgische Zinkgewinnung als Zinksulfatlösung zu gewinnen. Die erzeugte Zinksulfatlösung sollte dabei durch Integration in bestehende Zinkelektrolyseanlagen vollständig verwertbar sein. Darüber hinaus waren die weiteren Verwertungsmöglichkeiten des verbleibenden eisenhaltigen Laugungsrückstandes als Sekundärrohstoff für Verfahren der Eisen- und Stahlgewinnung zu überprüfen.

Auf Basis einer detaillierten Wirtschaftlichkeitsanalyse sollte abschließend eine ökonomische Bewertung des Verfahrens vorgenommen sowie verfahrenstechnische Konsequenzen zur Umsetzung des entwickelten Gesamtkonzeptes unter Berücksichtigung möglicher Verfahrensvarianten definiert werden.

3. Stand der Kenntnis

Die Gewinnung von Zink aus Reststoffen läßt sich prinzipiell durch herkömmliche Primärgewinnungsverfahren erreichen, wenn der Zinkgehalt der Reststoffe ausreichend hoch ist und zudem keine störenden Begleitelemente, insbesondere Halogenide und Alkalien in hohen Konzentrationen auftreten. Aus diesen Gründen besteht der Aufbereitungsprozeß zinkhaltiger Reststoffe meist aus einer Anreicherungsstufe zur Erhöhung des Zinkgehalts und aus einer zusätzlichen Verfahrensstufe zur Abtrennung der störenden Elemente. Als Hauptverfahren zur Zink- bzw. Zink-Blei-Gewinnung aus derartigen, auf einen Mindestzinkgehalt von 35% angereicherten Vorstoffen sind die schwefelsaure Laugung mit anschließender Elektrolyse sowie das Imperial-Smelting-Verfahren zu nennen [16]. Die Produkte sind Elektrolytzink mit Zinkgehalten von bis zu 99,995% bzw. Hüttenzink mit Zinkgehalten von 98,5%, das durch Destillation zu Feinzink mit einer Reinheit von 99,995% raffiniert werden kann. Der Marktanteil des elektrolytisch gewonnenen Zinks beträgt 80% [17].

Es hat seit Anfang der achtziger Jahre zahlreiche Bemühungen gegeben, Verfahren zur Anreicherung und Aufbereitung zink- und bleihaltiger Filterstäube aus der Stahlindustrie zu entwickeln. Die Verfahren lassen sich zum einen in pyrometallurgische und hydrometallurgische Verfahren unterteilen, zum anderen ist eine Unterscheidung der Prozesse nach den geforderten Zinkgehalten der Einsatzstoffe möglich. So werden Verwertungsverfahren für Filterstäube mit niedrigen Zinkgehalten von <5%, mit mittleren Zinkgehalten von 5 bis 18% und mit hohen Zinkgehalten von mehr als 18% unterschieden [3].

Im folgenden werden die wichtigsten Verfahren zur Aufbereitung zinkhaltiger Filterstäube vorgestellt, wobei großtechnische Anlagen sowie die als Demonstrations- oder Pilotanlagen realisierten Verfahren betrachtet werden.

3.1 Verfahren zur Verwertung zinkarmer Filterstäube

Die Verfahren zur Verwertung von Stahlwerksstäuben mit niedrigen Zinkgehalten (Zn < 5%) verfolgen prinzipiell eine Rückgewinnung des Eisenanteils. Es handelt sich bei diesen Verfahren zumeist um Rezirkulationsverfahren.

Zu den bei der Stahlherstellung entstehenden Filterstäuben mit Zinkgehalten <5% zählen der im Sinterprozeß anfallende Staub, der Gichtgasstaub und -schlamm aus der Hochofenanlage sowie der Konverterstaub. Die Zinkgehalte des Sinterstaubes, des Gichtgasstaubes und des Grobstaubes aus der Konvertergasreinigung liegen in einer Größenordnung von <1%. Die im Gichtgasschlamm anfallende Feinfraktion aus der Gichtgasreinigung enthält dagegen um 4% Zink, der Feinstaub aus der Konvertergasreinigung 2% Zink [3].

Für Stäube mit Zinkgehalten <1% ist grundsätzlich die Möglichkeit einer Rezirkulierung über das Sinterband gegeben. Der Rezirkulierung sind jedoch Grenzen gesetzt, wenn die Zinkgehalte und die Gehalte an Blei und Alkalien im Sinterprodukt Grenzwerte überschreiten, die einen Einsatz im Hochofen nicht erlauben. Als Obergrenze für den Zinkeintrag in den Hochofen gilt 150g Zink / t Roheisen [3].

Eine Möglichkeit zur Rezirkulation von Konverterstäuben mit Zinkgehalten ≤ 2%, die bei der trockenen Konvertergasreinigung anfallen, bietet das **Thyssen-Heißbrikettierverfahren**. Die bei der Gasreinigung anfallenden Grobstäube mit hohem Metallisierungsgrad und die Feinstäube mit niedrigem Metallisierungsgrad werden dabei abwechselnd in einem Fließbettreaktor auf etwa 750° C erhitzt und anschließend auf einer Walzenpresse heißbrikettiert. Die Briketts dienen als Kühlschrottersatz (Grobstaub) oder Kühlerzersatz (Feinstaub) bei der Stahlerzeugung im Konverter, wobei sich die vorlaufenden NE-Metalle im entstehenden Sekundärstaub anreichern, der zur Begrenzung der Zinkfracht im Kreislauf teilweise über den Lichtbogenofen rezirkuliert werden muß. Das Thyssen-Heißbrikettierverfahren ist nur für trockenen Konverterstaub geeignet, da es bei Einsatz anderer Reststoffe zu einer unerwünschten Verunreinigung des erzeugten Rohstahls kommen kann [18],[19].

Ein Verfahren zur Verwertung eisenhaltiger Reststoffe mit Zinkgehalten bis zu 2% ist das **DK-Verfahren**, das von der DK Recycling auf dem Gelände der ehemaligen Duisburger Kupferhütte mit einem Durchsatz von jährlich 450.000 t [3] betrieben wird. Bei diesem Prozeß, der nahezu dem herkömmlichen Sinter- und Hochofenprozeß entspricht, werden die Einsatzmaterialien zunächst mit Zuschlagstoffen gemischt und gesintert. Anschließend erfolgt die Reduktion der Sintermischung im Hochofen, wobei das abgestochene Roheisen in einem Induktionsofen zur Feineinstellung weiterverarbeitet wird. Es wird zusätzlich Blei abgestochen, das zur Weiterverarbeitung an Bleihütten abgegeben werden kann. Das vorlaufende Zink wird über das Gichtgas aus dem Hochofen ausgetragen und gelangt über eine nasse Abgasreinigung in den Gichtgasschlamm. Nach einer Fest-Flüssig-Trennung wird der oxidische Filterkuchen mit Zinkgehalten von 60% in NE-Metallhütten verwertet. Die Hochofenschlacke wird als Baustoff verwertet [20].

Grundlegendes Prinzip bei dem **Verfahren der zirkulierenden Wirbelschicht** (ZWS-Verfahren) zur Verwertung von Filterstäuben mit Zinkgehalten von 1 bis 5% ist die selektive Reduktion von NE-Metalloxiden im zirkulierenden Wirbelbett bei Temperaturen von 1000°C. Die im Einsatzmaterial enthaltenen Zink- und Bleioxide werden reduziert, verdampfen und verlassen im Abgas den Wirbelschichtreaktor. Das Eisenoxid mit einem Restgehalt an Zink von weniger als 0,5% kann über eine herkömmliche Sinteranlage rezirkuliert werden [3]; die mit dem Abgasstrom ausgetragene zink- und bleireiche Fraktion muß einer weiteren Anreicherung beispielsweise im Wälzprozeß (vgl. 3.2.1) unterzogen werden. Eine nach dem ZWS-Verfahren betriebene Pilotanlage wurde gemeinsam von der Lurgi AG, B.U.S. AG und der Thyssen Stahl AG mit einem Durchsatz von 5 t/h betrieben [21].

3.2 Verfahren zur Verwertung zinkreicher Filterstäube

Die Verfahren zur Aufbereitung zinkreicher Reststoffe, zu denen insbesondere die Elektroofenstäube sowie angereicherte Sekundärstoffe aus anderen Verwertungsverfahren zählen, zielen weitgehend nur auf die Gewinnung der NE-Metalle ab. Im folgenden werden die wichtigsten pyrometallurgischen (zumeist Reduktionsverfahren) und hydrometallurgischen Verfahren vorgestellt, wobei gesondert

auf Überlegungen zur Kombination pyrometallurgischer und hydrometallurgischer Prozesse eingegangen wird.

3.2.1 Pyrometallurgische Verfahren

Der **Wälzprozeß** hat sich als Verfahren zur Anreicherung zink- und bleihaltiger Flugstäube großtechnisch durchgesetzt und kann bei Zinkgehalten >18% wirtschaftlich betrieben werden [9]. Die pelletierten Stäube gelangen zusammen mit Quarzsand und dem Heiz- und Reduktionsmittel Koksgrus in einen Drehrohrofen. Das Material durchwandert den Ofen im Gegenstrom zu der im vorderen Teil (Ofenaustrag) eingeblasenen Verbrennungsluft und den sich im Ofen bildenden Abgasen. Unter den reduzierenden Bedingungen werden Zink und Blei bei Temperaturen von ca. 1200°C und Verweilzeiten von vier Stunden verdampft und in der Ofenatmosphäre durch die eingeblasene Verbrennungsluft reoxidiert. Das Zinkoxid/Bleioxid-Gemisch (Wälzoxid) verläßt den Drehrohrofen mit dem Abgasstrom. Das gesamte vorlaufende Eisen wird durch den Quarzsand verschlackt. Die Wälzschlacke wird im Wasserbad gekühlt und findet nach Abtrennung einer Kornfraktion <15mm, die den größten Teil des unverbrannten Koksgrusses enthält (Rücklaufkoks), als Baufüllstoff weitere Anwendung [3],[9],[16]. Insgesamt werden rund 70% der ins Wälzrohr eingebrachten Filterstäube zusammen mit 200kg Quarzsand / t Staub [3] verschlackt. Der erhebliche Schlackenanteil und die Reduktion der ansonsten nicht genutzten Eisenkomponenten trägt im wesentlichen zu dem hohen Brennstoffbedarf des Wälzprozesses bei [18].

Zur Gewinnung zweier getrennter NE-Metallfraktionen muß das Wälzoxid nach gängigen Verfahren zur Zink-/Bleigewinnung wie dem Imperial-Smelting-Verfahren (IS-Verfahren) oder den herkömmlichen hydrometallurgischen Zinkgewinnungsverfahren weiterverarbeitet werden und stellt somit kein reines Endprodukt dar. Enthält es darüber hinaus hohe Halogenid- sowie Alkaligehalte, sind vor der eigentlichen NE-Metallgewinnung weitere Behandlungsschritte zur Abtrennung dieser Störelemente erforderlich. So verursachen erhöhte Halogenidgehalte bei der Verarbeitung des Wälzoxides im IS-Verfahren einen Angriff auf das feuerfeste Mauerwerk im Schachtofen, während hohe Alkaligehalte zu Betriebsstörungen aufgrund von Ansatzbildungen führen können. Je nach Gehalt der schädlichen Verunreinigungen

muß der Anteil des Wälzoxides im Einsatzmaterial des IS-Ofens beschränkt werden. Da in bestehenden IS-Anlagen zukünftig vermehrt Zinkprimärkonzentrate verarbeitet werden und sich damit der Einsatz von Sekundärmaterialien reduziert, kann es darüber hinaus in Europa zu einem Verarbeitungsengpaß für das anfallende Wälzoxid kommen [3],[18].

Das Wälzverfahren erzeugt einen auf 54 bis 57% angereicherten Zinkoxidstaub mit 9 bis 13% Blei bei einem Gesamtausbringen von 95% Zink und 90% Blei. Mit einem Marktanteil von 85% [14] ist es das gängigste Verfahren zur Aufbereitung von NE-metallhaltigen Rückstandsmaterialien in Europa und findet seit über 20 Jahren insbesondere in Deutschland (Duisburg, Freiberg), Frankreich, Italien und Spanien Anwendung. In den fünf europäischen Anlagen können jährlich 325.000 t Rückstandsmaterialien verwertet werden [3].

Die reduzierende Aufschmelzung von Elektroofenstäuben unter Einsatz von Plasmabrennern erfolgt beim **Plasmadust-Verfahren**. Dabei wird der Filterstaub mit Reduktionskohle und Zuschlägen gemischt und zusammen mit dem Plasma, das zuvor in Plasmageneratoren erzeugt wird, in den unteren Teil eines koksgefüllten Schachtofens eingeblasen. Das im Einsatzmaterial enthaltene Eisen und die Legierungselemente Nickel, Chrom und Molybdän gelangen flüssig zusammen mit der Schlacke in das Schachtofengestell. Es erfolgt anschließend eine Abtrennung des legierten Roheisens, das zu Masseln vergossen wird, von der Prozeßschlacke, die in der Bauindustrie Verwendung findet. Zink und Blei werden reduziert, verdampfen und verlassen den Reaktor im Abgasstrom. Das Zink wird durch Absorption in flüssigem Blei abgeschieden. Bei Abkühlung der Zink-/Bleilegierung nimmt die Löslichkeit des Zinks ab, so daß es auf dem Blei aufschwimmt und abgetrennt werden kann. Es fällt dabei in Hüttenzinkqualität an und findet Verwendung bei der Feuerverzinkung. Werden Filterstäube aus der Edelstahlerzeugung eingesetzt, deren Zinkgehalte mit <5% deutlich geringer sind, wird auf eine Wiedergewinnung jedoch verzichtet. Diese Verfahrensvariante ist dann dem vorherigem Abschnitt als Verwertungsverfahren für Stäube mit niedrigen Zinkgehalten zuzuordnen [3],[18].

Das Plasmadust-Verfahren ist durch extrem hohe Investitions- und Energiekosten gekennzeichnet. Die Anwendung des Verfahrens für Stäube aus der

Baustahlerzeugung erscheint deshalb in Ländern mit hohen Kosten für elektrische Energie fraglich. Zusätzlich ist der Einsatz kupfer- und zinnhaltiger Vorstoffe eingeschränkt, da erhöhte Kupfergehalte zu einem nicht verkaufsfähigen kupferhaltigen Eisenprodukt führen und das vorlaufende Zinn im Hüttenzink angereichert wird, wodurch sich dessen Werkstoffeigenschaften verschlechtern [18].

Das Plasma-Schmelzverfahren wird seit 1984 bei der Firma ScanDust AB in Landskrona/Schweden großtechnisch eingesetzt. Die dort errichtete Anlage besitzt eine Kapazität von 70.000 t/a, wobei lediglich Elektroofenstäube aus der Edelstahlerzeugung verarbeitet werden. Als Wertstoff produziert man ein mit Chrom, Nickel und Molybdän legiertes Roheisen [18],[22].

Ein Verfahren zur Verwertung von Stäuben und Schlämmen und sonstigen Rückständen aus der Metallverarbeitung mit hohen Zinkgehalten, das gleichzeitig die Verarbeitung von Reststoffen mit Zinkgehalten <1,5% zuläßt, ist das **Inmetco-Direktreduktionsverfahren**. Hierbei werden die Reststoffe zunächst mit festen Reduktionsmitteln (Koks, Kohle) zu Grünpellets agglomeriert und anschließend auf einem Drehherd einer Direktreduktion bei Temperaturen von 1100 bis 1350°C unterzogen. Es entsteht ein hochmetallisierter Eisenschwamm und Sekundärstaub, bestehend aus Zink, Blei Cadmium und Chloriden. Über 90% des Zinks, Bleis und Cadmiums sowie 100% der Chloride werden so aus den Einsatzstoffen entfernt und gehen in den Sekundärstaub über, der damit 50 bis 60% Zink und 10 bis 15% Blei enthält [23]. Aufgrund des extrem geringen Abriebs der Pellets werden die hohen Zinkgehalte im Sekundärstaub unabhängig vom NE-Metallgehalt der Einsatzstoffe immer erreicht und ermöglichen damit eine direkte Weiterverarbeitung in NE-Metallhütten. Der anfallende heiße Eisenschwamm kann direkt Roheisen beigemischt werden. Es besteht ferner die Möglichkeit, den Eisenschwamm heiß zu brikettieren und anschließend einem Hochofen zuzuführen. Das Inmetco-Verfahren wird bereits seit 1978 in den USA kommerziell zur Aufbereitung von Stäuben und sonstigen Reststoffen aus der Edelstahlindustrie betrieben [18],[23],[24].

Beim **St.Joe-Flame-Smelting-Verfahren** wird die Gewinnung von Zink und Blei nach dem Prinzip der selektiven Reduktion bei hohen Temperaturen erzielt. Als Einsatzstoffe kommen dabei Elektroofenstäube mit mittleren Zinkgehalten von 11 bis 14% in

Betracht, der Einsatz von Gichtgasschlämmen oder Konverterstäuben erscheint nach *Harp et al.* [18] unwirtschaftlich. Bei diesem Verfahren erfolgt die thermische Behandlung der Stäube im St.Joe-Reaktor zweistufig. Zur Erzielung des gewünschten CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre wird in der ersten Stufe zunächst Koksgrus unter stark sauerstoffarmen Bedingungen verbrannt. In der zweiten Stufe werden durch gezielte Zufuhr von Sauerstoff bei Temperaturen von 1500 bis 1700°C die Bedingungen für die selektive Reduktion und Verdampfung von Zink und Blei eingestellt. Die Dämpfe werden außerhalb des Reaktors kondensiert, durch Luftzufuhr reoxidiert und gefiltert. Das erzeugte Zink-/Blei-Mischoxid enthält neben 37 bis 42% Zink, 5 bis 6% Blei auch 5 bis 7% Eisen sowie 10 bis 14% Halogenide [18]. Durch eine hydrometallurgische Nachbehandlung werden die Gehalte an Halogeniden gesenkt, so daß eine Weiterverarbeitung in NE-Metallhütten möglich ist. Die verbleibende Ofenschlacke wird nach dem Abstich granuliert und findet im Straßenbau Verwendung. Die Rückgewinnung des vorlaufenden Eisenanteils ist damit nicht gegeben [3],[18].

Ein weiteres Verfahren, das nach dem Prinzip der selektiven Reduktion von Zink und Blei bei hohen Temperaturen arbeitet, ist das **Contop-Verfahren**. Es unterscheidet sich vom St.Joe-Flame-Smelting-Verfahren jedoch nur durch die einstufige Betriebsweise unter Verwendung eines Schmelzzyklons [3].

Bei der **pneumatischen Rückführung in den Lichtbogenofen** handelt es sich um ein Verfahren zur Anreicherung von Elektroofenstäuben mit mittleren und hohen Zinkgehalten durch direktes Einblasen dieser Materialien in das Bad des Elektroofens. Durch das Einblasen der zum Teil mit Kohlenstaub versetzten Stäube unter die Schlacke sollen die im Staub enthaltenen Eisen-, Calcium und Magnesiumoxide der Schmelze wieder zugeführt werden. Da sich Zink und Blei bei den herrschenden Badtemperaturen von 1550 bis 1750°C verflüchtigen, kommt es zu ihrer Anreicherung in den neu entstehenden Stäuben, die bei ausreichend hohen Zinkgehalten direkt in herkömmlichen Zinkgewinnungsverfahren eingesetzt werden sollen. So werden nach *Grund et al.* [25] bis zu 80% der eingeblasenen Zinkmenge sowie bis zu 90% der Bleimenge wieder in die Staubfraktion überführt, die bis zu 54% Zink und 9,7% Blei enthält. Durch die Staubinjektion wird weder der Schmelzprozeß, noch die Schlackenbildung oder die Qualität des Rohstahls trotz geringfügig höherer Zinkgehalte beeinflußt. Das Einblasen von Stäuben in den Elektroofenprozeß erfordert jedoch einen

zusätzlichen Energieaufwand für das Aufschmelzen und die Reduktion der enthaltenen Metalloxide [26].

Die Schwierigkeiten des Verfahrens umfassen im wesentlichen die Handhabung der Staubinjektion, die auf einen zeitlich engen Abschnitt während des Schmelzvorganges begrenzt ist [27]. Da in diesem kurzen Zeitabschnitt große Staubmengen eingebracht werden müssen, ist die Gefahr einer Verstopfung der Injektionsvorrichtung gegeben.

3.2.2 Hydrometallurgische Verfahren

Ziel der hydrometallurgischen Behandlung zinkhaltiger Reststoffe ist prinzipiell die Gewinnung des Zinkanteils und die Erzeugung eines nach Möglichkeit verwertbaren Eisenrückstandes. Die bislang entwickelten hydrometallurgischen Verfahren unterscheiden sich dabei durch die eingesetzten Laugemittel, die Laugebedingungen und die Weiterverarbeitung der erzeugten Zinklösungen, die neben der Zinkgewinnung auch eine Abtrennung und Gewinnung von Begleitelementen wie Blei und Cadmium beinhaltet. Für eine hydrometallurgische Zinkgewinnung sind nur Materialien mit hohem Zinkgehalt wie Elektroofenstäube oder angereicherte Konverterstäube von wirtschaftlichem Interesse [28].

Die hydrometallurgische Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. In diesem Zusammenhang ist der in den Stäuben vorliegende schwer laugbare Anteil an ferritisch gebundenem Zink zu nennen, der zur Laugung starke und konzentrierte Laugemittel zumeist unter Anwendung hoher Temperaturen erfordert. Bei Einsatz konzentrierter Säuren kommt es zur Mitauflösung des Eisens, das in einem weiteren Verfahrensschritt durch Zugabe von Basen wieder ausgefällt werden muß. Problematisch sind auch die in Stäuben vorliegenden Verunreinigungen, insbesondere die Halogenide, die bei der Laugung ebenfalls in Lösung gehen und sich bei der nachfolgenden Weiterverarbeitung der Zinklösung in Anlehnung an die herkömmliche elektrolytische Zinkgewinnung sehr störend auswirken können. Damit werden aufgrund der Beschaffenheit der Stahlwerksstäube zahlreiche Bedingungen an die naßchemischen Verwertungsverfahren gestellt. Diese Bedingungen erfordern die Auswahl geeigneter Laugemittel, wobei jedoch eine

vollständige und selektive Zinklaugung von einem einzelnen Laugemittel nicht erfüllt werden kann. So unterstützt die Verwendung von Basen generell die selektive Trennung von Zink und Eisen; die Laugung mit Säuren führt dagegen zu höherem Zinkausbringen durch Angriff der Zinkferrite [29].

Im folgenden werden verschiedene Verfahren zur hydrometallurgischen Verwertung von Elektroofenstäuben vorgestellt. Es handelt sich dabei um Verfahren, die verschiedene Ansätze zur Lösung der angeführten Probleme verfolgen und dabei basische Laugemittel (Cebedeau-Laugung, Cardiff-Prozeß, Ezinex-Verfahren) oder Schwefelsäure (Modified-Ezincex-Verfahren, Amax-Prozeß) einsetzen.

Bei der **Cebedau-Laugung** erfolgt die Abtrennung der NE-Metalle aus Elektroofenstäuben durch Laugung mit NaOH. Dabei wird der Filterstaub zunächst mit einer auf 240 g/l konzentrierten Natronlauge gemischt und die Suspension mit einem Schwachfeldmagnetscheider in zwei Fraktionen getrennt. Durch einen weiteren Laugungschritt werden aus beiden Fraktionen Zink, Blei und geringfügig Kupfer bei Temperaturen von 95°C gelöst. Die Laugung der magnetischen Fraktion, in der das vorlaufende Zinkferrit angereichert ist, erfolgt dabei mit NaOH-Konzentrationen von 450 g/l. Durch Zentrifugieren wird der eisenhaltige Laugungsrückstand abgetrennt und deponiert. Die erzeugte Zinklösung wird einer zweistufigen Reinigung unterzogen, wobei in der ersten Stufe Calciumsilikat durch Zugabe von Löschkalk ausgefällt wird. In der zweiten Stufe werden Blei und Kupfer durch Zugabe von Zinkstaub als sogenanntes Zementat abgetrennt, so daß die gereinigte Lösung neben 30g Zn/l nur noch Alkalihalogenide aufweist. Im Anschluß an die Laugenreinigung erfolgt die elektrolytische Gewinnung des Zinks in Form von Zinkstaub (99 bis 99,5% Zn) an Edelstahlelektroden. Der Elektrolyt mit 14g Zn/l wird eingedampft und nach Abtrennung des dabei auskristallisierten Natriumchlorids als Laugemittel für die magnetische Fraktion in den Prozeß zurückgeführt. [3],[18]

Eine Anlage nach dem Cebedau-Verfahren mit einem jährlichen Durchsatz von 12.000t Elektroofenstaub wurde in Saint Florentin/Frankreich bei der Firma SERH errichtet, nach Angaben von *Gaugl et al.* [28] jedoch inzwischen stillgelegt.

Auch beim **Cardiff-Prozeß** erfolgt die Laugung von Elektroofenstäuben durch Einsatz einer bis auf 400 g/l konzentrierten Natronlauge bei hohen Temperaturen. Die anschließenden Verarbeitungsschritte wie Laugenreinigung durch Zementation und elektrolytische Gewinnung von Zink in Form von Zinkstaub entsprechen ebenfalls dem Cebedeau-Prozeß. Das Verfahren unterscheidet sich jedoch dahingehend, daß die Laugungsrückstände zusätzlich einer reduzierenden Röstung zur Umwandlung der Zinkferrite unterzogen werden und sich eine zweite Laugestufe unter Einsatz verdünnter Natronlauge zur Abtrennung der gebildeten Zinkoxide anschließt. Es resultiert ein im Gegensatz zum Cebedeau-Prozeß eisenreicher und zinkferritarmer Rückstand sowie eine Zinklösung, die zur Aufkonzentrierung in die erste Laugestufe zurückgeführt wird [30]. Über den Verbleib der Natriumchloride liegen keine Angaben vor.

Beim **EZINEX-Verfahren** erfolgt die Laugung von Elektroofenstäuben unter Einsatz einer Ammoniumchlorid-/Alkalichloridlösung bei Temperaturen von 70 bis 80°C und einer Laugedauer von 60 Minuten. Es kommt dabei zu einer Lösung von Zink, Cadmium, Kupfer und Nickel durch die Bildung von Amminkomplexen sowie zur Lösung des Bleis durch die Bildung von Chlorokomplexen. Der verbleibende Rückstand, der die vorlaufenden Eisenoxide sowie Zinkferrite enthält, wird nach einer Trocknung mit Kohle vermischt und in den Elektroofen zurückgeführt. Die Laugelösung muß einer Reinigungsstufe unterzogen werden, wobei eine Zementation von Blei, Kupfer und Cadmium durch Zugabe von Zinkstaub, gesteuert durch eine Redoxpotentialmessung zur Anwendung kommt. Durch Elektrolyse erfolgt nun die Gewinnung von Zink unter Abspaltung von Ammoniak an Titan-Elektroden bei pH-Werten von 6 bis 6,5; die Zinkkonzentration der Zellenlösung beträgt dabei 20 g/l. Um eine Aufkonzentrierung der Alkalihalogenide bei Kreislaufführung der Zellenlösung zu verhindern, werden diese in einem Kristallisator aufkonzentriert und selektiv auskristallisiert. Zusätzlich kann damit der Wasserhaushalt des Prozesses kontrolliert werden. [31],[32]

Eine Anlage nach dem EZINEX-Verfahren wurde im Januar 1996 mit einem jährlichen Durchsatz von 12.000 t von der Firma Engitec Impianti auf dem Gelände eines Stahlwerks in der Nähe von Udine / Italien errichtet [31],[32].

Allen genannten hydrometallurgischen Verwertungsverfahren unter Anwendung basischer Laugemittel ist gemeinsam, daß neben der Zinklaugung eine gleichzeitige

Auflösung der vorlaufenden Bleioxide erfolgt, so daß zum einen höhere Eisengehalte in den verbleibenden Laugungsrückständen erzielt werden können, zur Abtrennung von Blei aus der Zinklösung jedoch zum anderen weitere nachgeschaltete Verfahrensstufen erforderlich werden. Zudem sind die erzeugten basischen Zinklösungen mit herkömmlichen Zinkgewinnungselektrolysen, die bei der Zinkgewinnung aus sulfidischen Konzentraten seit langer Zeit Stand der Technik sind, nicht zu verarbeiten und verlangen spezielle Gewinnungsverfahren [33].

Beim **Modified-ZINCEX-Verfahren** erfolgt die Behandlung zinkhaltiger Sekundärmaterialien durch Kombination aus saurer Laugung, Extraktion und Elektrolyse. Die Einsatzmaterialien werden zunächst mit verdünnter Schwefelsäure bei Raumtemperatur gelaugt. Es folgt eine Reinigungsstufe, wobei Eisen und Aluminium als Hydroxide sowie Calcium als Gips gefällt werden. Zur Erzeugung einer halogenidfreien Zinklösung wird Zink mit D2EHPA extrahiert und mit Schwefelsäure gestrippt. Aus der sauberen Zinksulfatlösung kann nun Zink auf herkömmlichem elektrolytischem Wege gewonnen werden, wobei die Rückführung der Zellensäure in die Strippstufe möglich ist. Der verbleibende Laugungsrückstand enthält neben Eisenoxiden auch Bleisulfat sowie die vorlaufenden unlöslichen Zinkferrite [34]. Das Modified-ZINCEX-Verfahren wurde von der Tecnicas Reundias S.A. in Bilbao / Spanien im Pilotmaßstab erprobt.

Die Laugung von Elektroofenstäuben mit Schwefelsäure erfolgt beim **AMAX-Verfahren** zweistufig unter Anwendung einer Drucklaugung. In der ersten Laugestufe wird zunächst unter Normaldruck bei 70°C und pH 2 bis 3 gelaugt, es folgt eine zweite Laugung im Autoklaven bei 270°C mit Säurekonzentrationen von 100 bis 200 g/l. Durch die Autoklavenbehandlung ist eine Zerstörung der Zinkferrite möglich, wobei Zink gelöst und Eisen als Hämatit gefällt wird, der jedoch das gesamte vorlaufende Blei in sulfatischer Form enthält. Es kann damit ein hohes Zinkausbringen bei gleichzeitig geringem Eisenausbringen erzielt werden. Die nach der zweiten Stufe anfallende saure Zinksulfatlösung (pH 1 bis 1,5) wird als Laugemittel in die erste Stufe zurückgeführt, die Lösung nach der ersten Stufe gelangt zur elektrolytischen Zinkgewinnung. Der gefällte Hämatit kann nach Abtrennung des Bleisulfats als Sekundärmaterial bei der Stahlherstellung eingesetzt werden. [33]

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Stand der Kenntnis, daß sowohl die pyrometallurgischen als auch die hydrometallurgischen Verfahren gemeinsame Merkmale aufweisen. Die vorgestellten **pyrometallurgischen Verfahren** sind dabei durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet:

- Gewinnung eines oxidischen Zwischenproduktes bestehend aus den Hauptkomponenten Zink und Blei.
- Nahezu vollständige Abtrennung von Zink und Blei aus der Eisenphase durch Verdampfung.
- Verschlackung oder Direktreduktion des Eisens unter hohem Energieaufwand.
- Anreicherung der Alkalichloride im NE-metallhaltigen Zwischenprodukt.

In gleicher Weise zeichnen sich die dargestellten **hydrometallurgischen Verfahren** durch gemeinsame Merkmale aus:

- Gewinnung eines hochwertigen Zinkelektrolyten.
- Unvollständige Abtrennung von Zink aus der Eisenphase aufgrund schwerlöslicher Zinkferrite.
- Rückführung des zinkhaltigen Eisenoxides in den Elektroofen oder Deponierung der Laugungsrückstände.
- Selektive Abtrennung der Alkalichloride durch Laugung zur Gewährleistung hoher Zinkelektrolytqualitäten.

Es liegt nahe, durch Kombination pyrometallurgischer und hydrometallurgischer Verfahrensschritte die Vorteile beider Varianten bei gleichzeitiger Ausschaltung der Nachteile zu nutzen. Grundidee dabei ist, die Zinkferrite durch eine thermische Vorbehandlung in leichtlösliche Zinkverbindungen umzuwandeln, so daß das Löseausbringen von Zink gesteigert und ein in der Eisen- und Stahlindustrie verwertbarer Eisenrückstand erhalten wird. Ansätze zu derartigen Überlegungen werden im folgenden Kapitel näher vorgestellt.

3.2.3 Kombinationsverfahren

Schon bei der herkömmlichen hydrometallurgischen Verarbeitung von sulfidischen Zinkkonzentraten ist das Problem der unvollständigen Zinkabtrennung aufgrund von Ferritbildung während der Röstung seit langem bekannt. Die Ferritbildung wird durch hohe Eisengehalte in den Zinkkonzentraten begünstigt, wobei eine dem vorlaufenden Eisen stöchiometrisch entsprechende Zinkmenge während der Röstung ferritisch gebunden wird. Da der ferritisch gebundene Zinkanteil bei den üblicherweise angewandten Laugungsverfahren (neutrale Laugung + saure Laugung) nicht ausgebracht werden kann, erfolgte die Einführung von Verfahrensvarianten, bei denen die Zinkferrite durch die Anwendung einer heiß-sauren Laugungsstufe aufgeschlossen wurden. Zur Einhaltung der für eine Zinkelektrolyse geltenden Grenzkonzentrationen mußte das dabei gelöste Eisen in einem anschließenden Verfahrensschritt als Jarosit, Goethit oder Hämatit gefällt werden [35],[36]. Langfristig setzten sich diese Prozesse jedoch bedingt durch die aufwendige Verfahrensführung und die fehlenden Verwendungsmöglichkeiten der erzeugten Rückstände nicht durch. Aufgrund dieser Problematik stellen *Krüger* und *Püllenberg* [35],[36] Überlegungen und Versuche zur Vermeidung von Ferritbildungen bei der Röstung sulfidischer Zinkkonzentrate vor. Ziel ihrer Untersuchungen ist die Ermittlung von Röstbedingungen, bei denen Zinkferrite nur in vermindertem Maße gebildet werden. Anhand thermodynamischer Daten wird begründet, daß die Einschränkung der Ferritbildung durch Senkung der Rösttemperatur oder durch Temperaturerhöhung bei gleichzeitiger Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks theoretisch möglich ist. Untersuchungen dazu ergaben jedoch, daß Temperatursenkungen zu einer sulfatisierenden Röstung führen, so daß der Sulfathaushalt in den folgenden naßchemischen Prozeßstufen nicht mehr zu bewältigen ist. Außerdem wurde gefunden, daß Absenkungen des Sauerstoffpartialdrucks während des Röstens zwar bis zu gewissen Grenzwerten möglich sind, aber nicht zu einer Vermeidung der Ferritbildung ausreichen.

Da die Freisetzung von Zinkoxid aus Zinkferriten unter reduzierenden Bedingungen bereits von anderen Autoren nachgewiesen worden ist, schlagen *Krüger* und *Püllenberg* [36] vor, die sulfidischen Konzentrate wie üblich zu rösten und das heiße Röstgut anschließend unter Zufuhr eines Gemisches aus CO und CO_2 im Temperaturbereich von 600 bis 800°C zu reduzieren. Versuche dazu ergaben eine Steigerung des

Zinkausbringens in der Neutrallaugungsstufe auf bis zu 95%, was bei Einsatz von unreduziertem Röstgut erst durch Anwendung einer heißen sauren Laugung erreicht werden kann.

Auch Untersuchungen von *Karoleva et al.* [37] zeigen die Möglichkeiten einer reduzierenden Behandlung von Röstgut im Anschluß an eine normale oxidierende Röstung zur Steigerung des Laugeausbringens für Zink. Das Zinkausbringen in verdünnter Schwefelsäure konnte durch die bei 650 bis 750°C durchgeführten Reduktionsversuche unabhängig vom Eisengehalt der Konzentrate bis zu 9% auf 98% verbunden mit einem Restzinkgehalt im Laugungsrückstand von 11% angehoben werden. Gleichzeitig wurde jedoch auch ein erhöhtes Eisenausbringen bedingt durch die Bildung von zweiwertigem Eisen sowie eine nahezu 100%ige Auflösung des vorlaufenden Kupfers bei starker Verminderung der Rückstandsmasse festgestellt. Versuche zur Steigerung des Zinkausbringens durch reduzierende Behandlung von Röstgut bei Temperaturen von 700 bis 750°C beschreibt auch *Yamashita* [38]. Die Ergebnisse sind mit denen von *Krüger* und *Püllenberg* [36] und *Karoleva et al.* [37] vergleichbar.

Untersuchungen zum Reduktionsverhalten synthetischer Zinkferrite werden von *Turpin* [39] vorgestellt. Reduktionsversuche unter CO/CO_2-Atmosphäre bei Temperaturen von 900°C zeigen die Abspaltung von Zinkoxid aus Zinkferrit unter Bildung zinkarmer Ferrite der Form $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($x<1$). Die Ferritzusammensetzung ist dabei vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck abhängig. Die Erzeugung zinkfreier Ferrite kann nach Ansicht von *Turpin* [39] jedoch nicht erreicht werden.

Mit der reduzierenden Behandlung zinkhaltiger Sekundärmaterialien beschäftigten sich erstmals Arbeiten von *Harmer* [40] und *Nyirenda* [41]. Ziel ihrer Untersuchungen war ebenfalls die Freisetzung von Zinkoxid aus den in Elektroofenstäuben enthaltenen Zinkferriten, um eine wirtschaftliche Rückgewinnung des Wertmetalls auf physikalischem bzw. hydrometallurgischem Wege zu ermöglichen. *Harmer* [40] untersuchte in diesem Zusammenhang den Einfluß von Temperatur, Reduktionsdauer und Sauerstoffpartialdruck auf die Bildung reiner Zinkoxid- und Wüstitphasen bei der reduzierenden Behandlung von Elektroofenstäuben. Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf die anschließende Oxidation des Wüstits zum Magnetit ohne

gleichzeitige Neubildung von Zinkferrit. Er verfolgte dabei das Ziel, die erzeugte Zinkoxidphase mittels Magnetscheidung von der als Magnetit vorliegenden Eisenfraktion abzutrennen. Während der Reduktionsschritt erfolgreich durchgeführt werden konnte, verliefen die Versuche zur Reoxidation jedoch nicht ohne Neubildung von Zinkferriten.

Die Ermittlung optimaler Bedingungen zur Erzeugung von Zinkoxid und Magnetit bei der reduzierenden Behandlung von Zinkferriten ist auch Gegenstand der von *Nyirenda* [41] durchgeführten Untersuchungen. Die Versuche sind Teil einer Verfahrensentwicklung zur Aufarbeitung von Elektroofenstäuben, die von *vanPut et al.* [42] als **Caron-Zink-Prozeß** vorgestellt wird. Bei dem Caron-Zink-Prozeß handelt es sich um die Laugung von Elektroofenstäuben und anderer zinkhaltiger Materialien in konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung zur Erzeugung eines verwertbaren Eisenrückstands und einer Zinklösung, die mittels Zementation von Kupfer, Blei und Cadmium befreit werden kann. Durch eine vorhergehende reduzierende Behandlung sollen die im Ausgangsmaterial enthaltenen Zinkferrite in laugbares Zinkoxid überführt werden, um eine vollständige Zinkabtrennung zu erreichen. Anhand zahlreicher Versuche wird jedoch festgestellt, daß bei der Reduktion reiner synthetischer Zinkferrite und ihrer anschließenden Weiterverarbeitung gemäß dem Caron-Zink-Prozeß lediglich 85% des Zinks in Lösung gebracht werden können. Wie Ergebnisse von mikroskopischen Untersuchungen sowie thermodynamische Überlegungen nach Ansicht von *Nyirenda* [41] belegen, bewirkt die Reduktion von Zinkferrit unter CO/CO_2-Atmosphäre bei Einstellung geeigneter Temperaturen (750°C) und Sauerstoffpartialdrücke eine schnelle Bildung von Zinkoxid und Magnetit. Es bildet sich jedoch eine zinkhaltige Magnetitphase aus, die ein unvollständiges Zinkausbringen bewirkt.

Die Ausführungen dieses Abschnitts verdeutlichen, daß die thermische Vorbehandlung unter reduzierender Atmosphäre einen erfolgversprechenden Weg zur Lösung des Ferritproblems bei der hydrometallurgischen Verarbeitung von zinkhaltigen Elektroofenstäuben darstellt. Bisher wurde dieser Weg jedoch phänomenologisch nur hinsichtlich der Steigerung des Laugeausbringens untersucht. Mit den Untersuchungen dieser Arbeit wird demgegenüber eine thermodynamische Erklärung zur Ferritbildung basierend auf besseren Kenntnissen über die gebildeten Phasen und ihre Zusammensetzung gesucht.

4. Untersuchungen zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben

Die in Elektrostahlwerken anfallenden Filterstäube sind durch Zinkgehalte bis 35% und Bleigehalte bis 5% sowie durch hohe Alkalihalogenidgehalte gekennzeichnet. Die derzeitigen Verfahren und Lösungsansätze zur Verwertung dieser Reststoffe sind, wie im Stand der Kenntnis bereits näher ausgeführt wurde, mit hohen Verlusten an Zink oder Eisen sowie durch Prozeßstörungen infolge der erhöhten Alkalihalogenidgehalte im Vorlaufmaterial verbunden. Als Verwertungsalternative werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Verfahrensschritte der Reduktion der enthaltenen Zinkferrite, der Laugung der Alkalihalogenide sowie der Laugung von Zink bei gleichzeitiger Gewinnung eines zinkarmen Eisenoxides anhand eines im folgenden Abschnitt näher charakterisierten Versuchsmaterials untersucht.

4.1 Charakterisierung des Versuchsmaterials

Die Untersuchungen zur Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Elektroofenstäuben wurden mit Materialien eines süddeutschen Stahlwerkes, in dem Elektroofenstäube aus der Baustahlproduktion, aus der Edelstahlerzeugung sowie aus der Hallenabsaugung getrennt voneinander im Filtersystem der Abgasreinigung anfallen, durchgeführt. Da die Stäube aufgrund ihrer Herkunft unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen, wurden sie zunächst jeweils separat analysiert. Im folgenden werden zur Unterscheidung verschiedene Probenbezeichnungen verwendet:

FSW1: Filterstäube aus der Baustahlproduktion
FSW2: Filterstäube aus der Edelstahlerzeugung

Alle Filterstäube lagen als homogenes Pulver vor.

4.1.1 Physikalischen Eigenschaften

Die Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des Versuchsmaterials umfassen neben einer Dichte- und Schüttdichtebestimmung zusätzlich die Ermittlung

der Korngrößenverteilung. Die Ergebnisse der Dichte- und Schüttdichtebestimmung enthält **Tabelle 4.1**:

Tab. 4.1: Dichte und Schüttdichte der untersuchten Filterstäube

Probenmaterial	**Dichte** [g/cm^3]	**Schüttdichte** [g/cm^3]
FSW 1	3,95	0,60
FSW 2	4,69	0,78

Die Korngrößenanalyse der Stahlwerksstäube erfolgte mit Hilfe der Laserbeugung (CILAS-Granulometer). Dazu wurden ca. 1,5 g der zu untersuchenden Stäube aufgrund der Wasserlöslichkeit der Alkalihalogenide in Spiritus dispergiert. Durch Ultraschallbehandlung vor und während der Messung wurde eine agglomeratfreie und homogene Probe gewährleistet. Die ermittelten Summen- und Dichteverteilungskurven von FSW 1 und 2 sind den **Abbildungen 4.1** und **4.2** zu entnehmen.

Bei den Elektroofenstäuben der Baustahlproduktion handelt es sich um feinstkörniges Material mit einem mittleren Partikeldurchmesser x_{50} von 3,65 µm. Besonders auffällig ist der mit 26,4 % hohe Anteil an Partikeln <1 µm. Mit einer mittleren Partikelgröße x_{50} von 3,05 µm sind auch die Filterstäube aus der Edelstahlerzeugung als feinstkörniges Material einzuordnen, wobei der Anteil an Partikeln <1 µm von 21,5 % mit dem im Elektroofenstaub aus der Baustahlerzeugung vergleichbar ist.

Aus den Korngrößenverteilungen wird deutlich, daß die Stahlwerksstäube durch einen äußerst geringen mittleren Partikeldurchmesser sowie durch einen Anteil an Partikeln <1 µm von rund 20% gekennzeichnet sind. Darin liegt es auch begründet, daß physikalische Trennmethoden allein nicht zur Aufarbeitung dieser feinkörnigen Reststoffe eingesetzt werden.

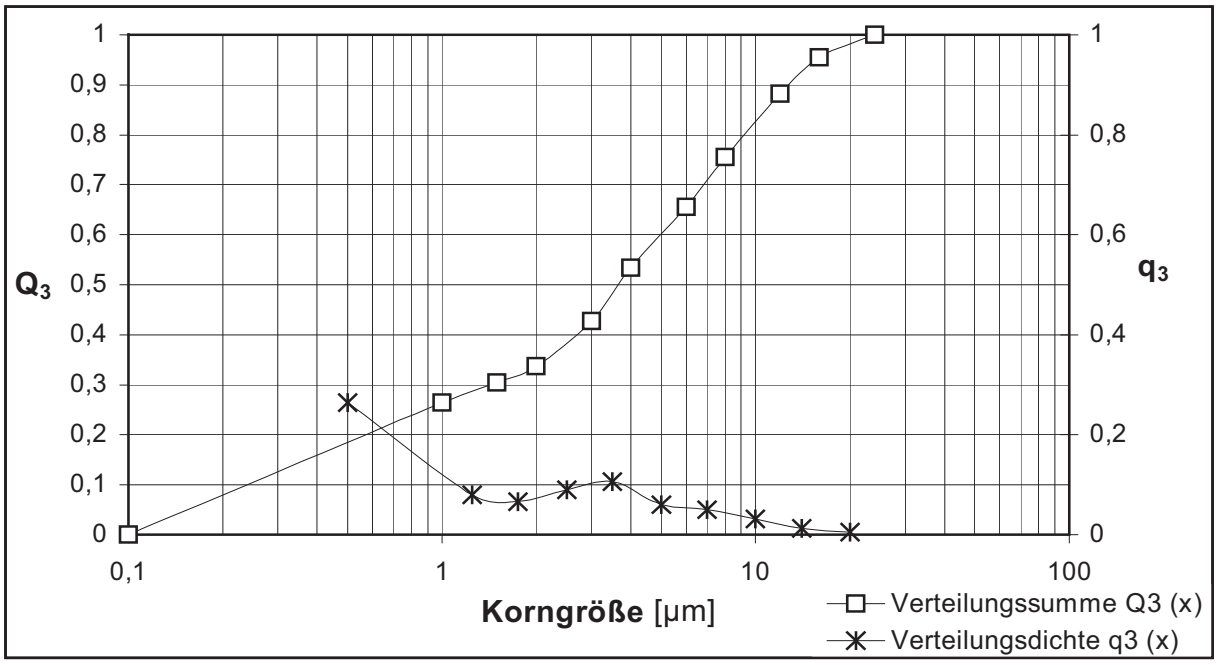

Abb. 4.1: Korngrößenverteilung Filterstaub Baustahlerzeugung (FSW 1)

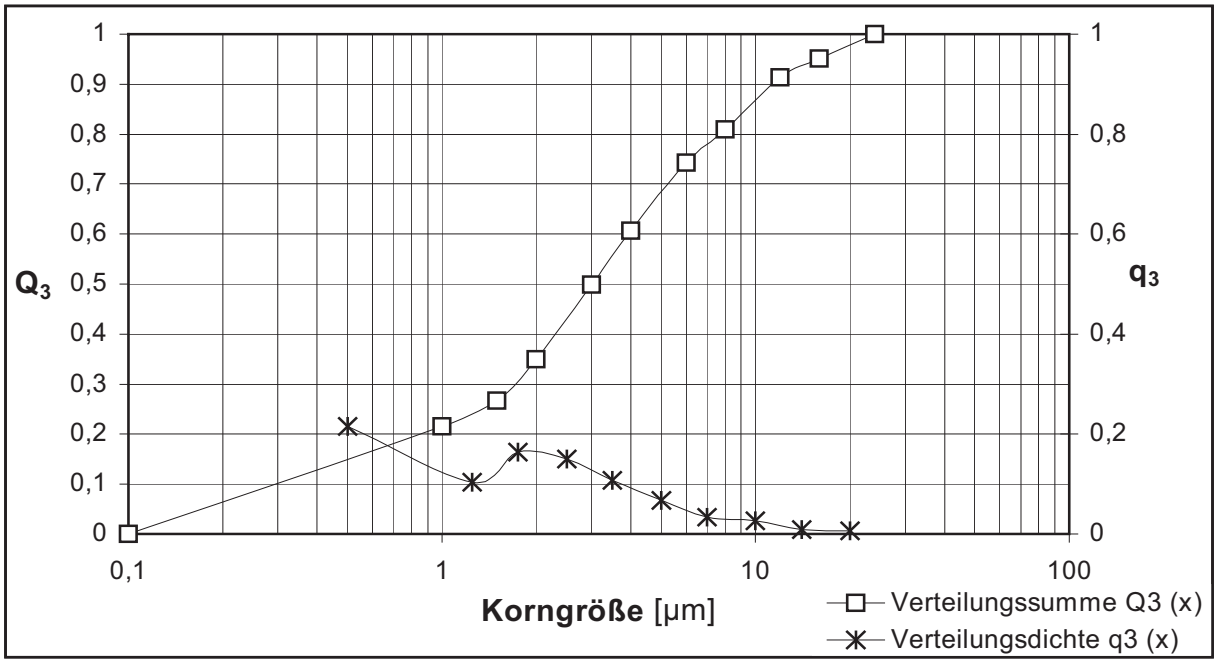

Abb. 4.2: Korngrößenverteilung Filterstaub Edelstahlerzeugung (FSW 2)

4.1.2 Mineralogische Analyse

Zur Ermittlung der in den Stahlwerksstäuben vorliegenden Verbindungen wurden mineralogische Untersuchungen vorgenommen, die sowohl die Auflichtmikroskopie an polierten Anschliffen als auch Mineralstrukturanalysen mittels Röntgendiffraktometrie umfaßten.

4.1.2.1 Mikroskopie

Die Auswertung der mikroskopischen Aufnahmen an polierten Anschliffen unter Verwendung eines Auflichtmikroskopes (Zeiss-Photokamera II) erfolgte anhand des Reflexionsvermögens der sichtbaren Partikeln. Bei hohem Reflexionsvermögen ist dabei auf eisenreiche Verbindungen zu schließen, während eisenarme Verbindungen durch geringes Reflexionsvermögen gekennzeichnet sind. Bei rötlichem Erscheinungsbild der Partikel liegen Zinkverbindungen vor, wobei Zinkoxide mit hohem Reflexionsvermögen hellrot bis gelb-orange und Zinkferrite dagegen dunkelrot erscheinen. Das rötliche Erscheinungsbild ist jedoch nicht generell gegeben, da sich auch Zinkverbindungen mit grauer Färbung beobachten lassen.

Die mikroskopischen Untersuchungen ergaben, daß die Stahlwerksstäube große Ähnlichkeiten in ihrer mineralogischen Zusammensetzung aufweisen. Besonders auffallend sind kugelförmige Partikeln aus Spinellen mit Entmischungen, die neben eisenreichen Phasen auch aus eisenarmen Phasen bestehen. Eine genaue Bestimmung der Spinellzusammensetzung ist nicht möglich, basierend auf Erfahrungswerten können die Phasen jedoch als Spinelle aus der Mischkristallreihe Fe_3O_4 – $ZnFe_2O_4$ gedeutet werden. **Abbildung 4.3** veranschaulicht anhand einer mikroskopischen Aufnahme von FSW 2 die besondere Struktur der Spinellkügelchen; die Existenz der entmischten eisenreichen und eisenarmen Mineralphasen ist dabei klar zu erkennen.

Neben den Spinellkügelchen mit entmischten Mineralphasen konnten in allen untersuchten Stahlwerksstäuben Zinkoxide mit orange-gelbem Erscheinungsbild sowie Magnetite aufgrund ihres auffällig hohen Reflexionsvermögens identifiziert werden. Als

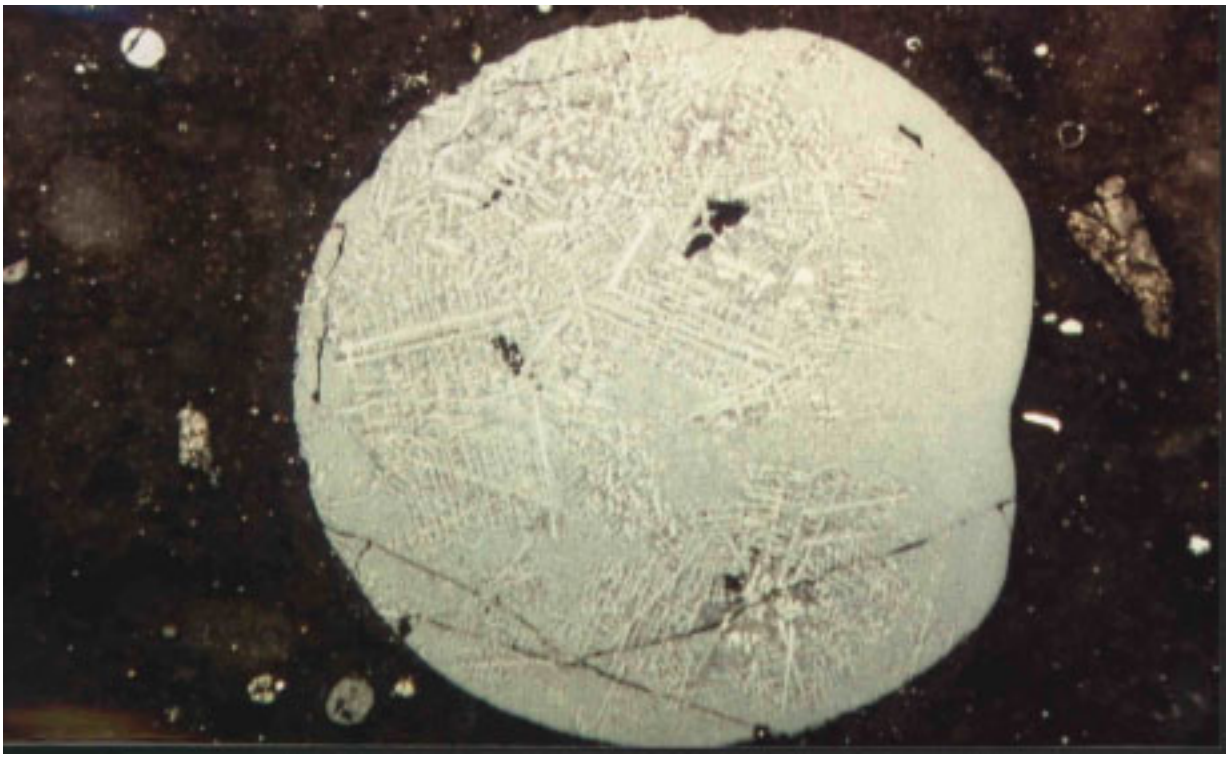

Abb. 4.3: Mikroskopische Aufnahme eines Spinellkügelchen in FSW 2 mit Entmischungen eisenreicher und eisenarmer Phasen lange Bildkante ≅ 350 µm (Ölimmersion, NII)

weitere mineralogische Bestandteile lassen sich Schmelzkügelchen aus legiertem Eisen, Magnetitpartikeln mit eingeschlossener Hämatitphase sowie Graphit anhand des schichtweisen Aufbaus in allen Versuchsproben mikroskopisch nachweisen.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Mineralstrukturanalyse decken sich mit Angaben von *Hagni* [43], der im Rahmen mikroskopischer Untersuchungen zur Klärung des Mineralbestands von Elektroofenstäuben unterschiedlicher Herkunft ebenfalls Spinellphasen der Mischkristallreihe Fe_3O_4 - $(Zn,Mn)Fe_2O_4$, Magnetitpartikeln mit und ohne Einschluß von Hämatit, kugelförmige Partikeln metallischen Eisens sowie Zinkoxid und Graphit nachweisen konnte.

4.1.2.2 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (RDA) werden monochromatische Röntgenstrahlen an den Gitterebenen der im pulverförmigen Probenmaterial enthaltenen kristallinen Verbindungen gebeugt und die Interferenzmaxima mit denen reiner mineralischer Verbindungen verglichen. So ist die Identifizierung der in der Probe vorliegenden Mineralphasen durch Zuordnung der gemessenen Interferenzmaxima möglich.

Die Mineralstrukturanalyse der Stahlwerksstäube ergab als Hauptbestandteile aller untersuchten Proben Zinkit (ZnO), Magnetit (Fe_3O_4) und Franklinit ($ZnFe_2O_4$). Diese Verbindungen wurden bereits durch die mikroskopische Untersuchung nachgewiesen. Die zugehörigen RDA-Aufnahmen können den Abbildungen A.1 und A.2 im Anhang A entnommen werden.

Bereits *Li et al.* [44] führte den röntgenographischen Nachweis von Spinellen der Mischkristallreihe Fe_3O_4 - $(Zn,Mn)Fe_2O_4$ und Zinkoxid als Hauptmineralphasen in Elektroofenstäuben. Als weiteren mineralogischen Bestandteil konnte er darüber hinaus Zinkchloridverbindungen der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ in allen von ihm untersuchten Proben durch Röntgendiffraktometrie nachweisen und anhand thermogravimetrischer Analysen bestätigen. Eigene röntgendiffraktometrische Untersuchungen deuten ebenfalls auf Zinkchloridverbindungen der Zusammensetzung $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ hin, wie den RDA-Aufnahmen der Stäube FSW 1 und 2 entnommen werden kann.

4.1.3 Chemische Analyse

Neben der Bestimmung aller anorganischen Bestandteile wurden im Rahmen der chemischen Analyse auch die Wertigkeitsstufen des Eiseninhalts ermittelt.

4.1.3.1 Qualitative und quantitative Elementaranalyse

Zur qualitativen und quantitativen Elementaranalyse der Filterstäube wurden spektroskopische Standardmethoden eingesetzt. Die qualitative Analyse erfolgte dabei

mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (Philips PW 1400), die quantitative Analyse mittels ICP-AES (Perkin Elmer ICP 6500) nach vorherigem naßchemischen Vollaufschluß der Materialien. Elementspezifisch wurde der Vollaufschluß unter Einsatz von Königswasser oder Lithiumtetraborat durchgeführt. Die Bestimmung der Halogenide erforderte zusätzlich einen Schmelzaufschluß mit Natriumhydroxid, wobei die Aufschlußlösung durch potentiometrische Titration auf Chloride und Fluoride untersucht wurde. Im Falle der Fluoridbestimmung war die Verwendung einer ionensensitiven Feststoff-Membran-Elektrode erforderlich.

Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sind den Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang A zu entnehmen, die quantitativen Analyse der Metall-, Halogenid- und Sulfatgehalte enthält **Tabelle 4.2**.

Tab. 4.2: Elementaranalyse der untersuchten Stahlwerksstäube

Element /Verbindung	**Gehalt** [%] FSW 1	**Gehalt** [%] FSW 2
Zink (Zn)	37,69	42,17
Eisen (Fe)	23,10	26,61
Blei (Pb)	5,75	2,51
Mangan (Mn)	3,02	2,35
Calcium (Ca)	2,79	3,44
Silizium (Si)	1,50	0,39
Chrom (Cr)	0,78	0,39
Magnesium (Mg)	0,69	0,48
Kupfer (Cu)	0,46	0,19
Nickel (Ni)	0,09	0,05
Cadmium (Cd)	0,08	0,03
Natrium (Na)	1,11	0,68
Kalium (K)	1,19	0,79
Chlorid (Cl^-)	3,14	0,76
Fluorid (F^-)	n.n.	n.n.
Sulfat (SO_4^{2-})	1,32	1,39

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse wird deutlich, daß es sich bei den Filterstäuben aus der Bau- und Edelstahlerzeugung um sehr zinkreiche Materialien handelt, die für eine weitere Aufarbeitung zur Gewinnung des Zinkinhalts besonders interessant erscheinen.

4.1.3.2 Bestimmung der Wertigkeitsstufen des Eiseninhalts

Die Ermittlung der Wertigkeitsstufen des vorlaufenden Eiseninhalts ist für die weitere hydrometallurgische Behandlung der Stahlwerksstäube von Interesse, da sich zweiwertiges und dreiwertiges Eisen in ihrem Laugeverhalten unterscheiden. So werden Zink und zweiwertiges Eisen bei pH < 6, dreiwertiges Eisen erst unterhalb pH 3 gelöst. Für die selektive Laugung von Zink ist daher der Anteil des zweiwertigen Eisens am Gesamteisen von Bedeutung.

Zur Bestimmung der Wertigkeitsstufen erfolgte zunächst ein Vollaufschluß der Stäube unter Verwendung von Lithiumtetraborat. Durch photometrische Titration mit Kaliumpermanganat-Lösung wurde anschließend die Konzentration der zweiwertigen Eisenionen in der Aufschlußlösung ermittelt. **Tabelle 4.3** enthält zusammenfassend die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tab. 4.3: Gehalte an zwei- und dreiwertigem Eisen in den Elektroofenstäuben

	Gehalt [%] FSW 1	**Gehalt** [%] FSW 2
Eisen, gesamt	23,10	26,61
Eisen, zweiwertig (Fe^{2+})	0,75	0,79
Eisen, dreiwertig (Fe^{3+})	22,35	25,82

Die Elektroofenstäube enthalten demnach nur geringe Anteile zweiwertigen Eisens, der Hauptbestandteil des vorlaufenden Eisens liegt in dreiwertiger Form vor. Diese Ergebnisse decken sich mit den Aussagen der mineralogischen Untersuchungen, durch die lediglich Magnetit und Franklinit als eisenhaltige Mineralphasen in den Stäuben

nachgewiesen wurden. In den Verbindungen des Franklinits liegt Eisen dreiwertig vor, in der des Magnetits sowohl zweiwertig als auch dreiwertig.

4.1.4 Eluatuntersuchung nach DIN 38414

Ziel der Eluatuntersuchung ist die Bestimmung der Eluierbarkeit toxischer Inhaltsstoffe zur Ermittlung des Gefährdungspotentials für Grundwasser bei nicht artgerechter Deponierung. Nach den Vorschriften der DIN 38414 wird dazu eine bestimmte Probenmenge zunächst mit destilliertem Wasser versetzt. Nach 24 stündigem Schütteln der Suspension und anschließender Fest-Flüssig-Trennung erfolgt die Analyse des Filtrats auf die in der TA Abfall festgelegten Elemente. **Tabelle 4.4** enthält die Ergebnisse der Eluatuntersuchung. Zum Vergleich sind die Zuordnungskriterien der TA Abfall, Anhang D für eine oberirdische Ablagerung von Abfällen angegeben.

Tab. 4.4: Ergebnisse der Eluatuntersuchung der unbehandelten Filterstäube

Parameter	FSW 1	FSW 2	Grenzwert TA-Abfall
Arsen	<0,01 mg/l	<0,01 mg/l	0,1 mg/l
Blei	2,8 mg/l	0,45 mg/l	2 mg/l
Cadmium	18,7 mg/l	0,03 mg/l	0,5 mg/l
Chrom	0,02 mg/l	0,07 mg/l	0,5 mg/l
Kupfer	0,02 mg/l	<0,01 mg/l	10 mg/l
Nickel	0,07 mg/l	<0,01 mg/l	2 mg/l
Quecksilber	n.n.	n.n	0,1 mg/l
Zink	51,7 mg/l	0,26 mg/l	10 mg/l
Fluorid	n.n.	n.n.	50 mg/l
Ammonium	n.n.	n.n.	1000 mg/l
Chlorid	3110 mg/l	667 mg/l	10.000 mg/l
Cyanide	n.n.	n.n.	1 mg/l
Sulfat	1262 mg/l	1365 mg/l	5000 mg/l
Nitrit	n.n.	n.n.	30 mg/l
pH-Wert	6,79	11,06	4 – 13
Leitfähigkeit	<5000 µS/cm	<5000µS/cm	100.000 µS/cm

Die Meßergebnisse der Eluatuntersuchung von FSW 1 zeigen eine deutliche Überschreitung der Grenzwerte für Blei, Cadmium und Zink. Dagegen sind im Eluat von FSW 2 keinerlei Grenzwertüberschreitungen zu verzeichnen.

4.2 Verfahrenskonzept zur Aufbereitung von zinkreichen Elektroofenstäuben

Das Verfahrenskonzept in **Abbildung 4.4** bildet die Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen zur Entwicklung eines Verwertungsverfahrens für zinkreiche Elektroofenstäube.

Zunächst erfolgt die thermische Vorbehandlung der Elektroofenstäube unter reduzierender Atmosphäre, wobei eine Umsetzung der schwerlöslichen Zinkverbindungen mit Spinellstruktur in leichtlösliche Zinkverbindungen angestrebt wird. Es folgt die erste Laugestufe, in der die Alkalihalogenide durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Durch die anschließende Laugung der alkalihalogenidfreien Stäube mit Schwefelsäure im schwach sauren Milieu soll eine selektive und vollständige Abtrennung des vorlaufenden Zinks erreicht werden. Ziel ist die Erzeugung einer Zinksulfatlösung, die nach Durchlaufen einer Reinigungsstufe zur Abtrennung von Verunreinigungen in herkömmlichen Zinkgewinnungselektrolysen eingesetzt werden kann. Nach der selektiven Zinkabtrennung soll sich nahezu das gesamte vorlaufende Eisen im Laugungsrückstand befinden, in dem auch das vorlaufende Blei in sulfatischer Form vorliegt. Eine Anreicherung des Laugungsrückstandes mit Eisen kann durch eine weitergehende Verfahrensstufe zur Abtrennung des Bleisulfats ermöglicht werden.

Damit zielen die folgenden Untersuchungen im wesentlichen auf die vollständige Gewinnung des Zinkinhalts in Form einer reinen Zinksulfatlösung als Vorstoff für die elektrolytische Zinkgewinnung und auf die Überführung der Eisenfraktion in ein verwertbares Eisenkonzentrat ab.

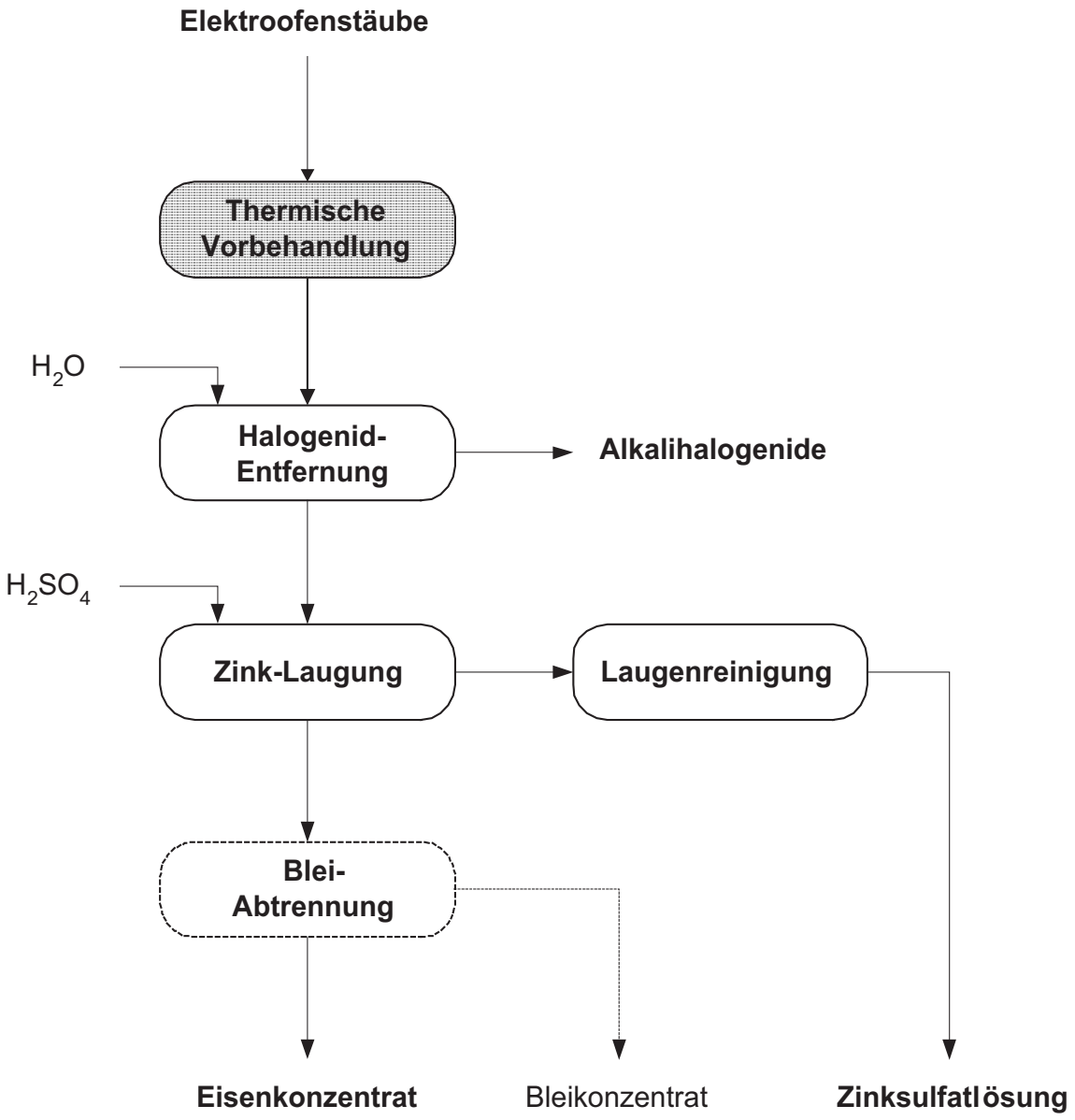

Abb. 4.4: Verfahrenskonzept zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben

4.3 Untersuchungen zur Zerstörung von Zinkferriten durch Reduktion

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Zerstörung von Zinkferriten beinhalten die Bestimmung der thermodynamischen Bedingungen, die zu einer selektiven Reduktion der Zinkferrite zu Magnetit und Zinkoxid führen. Anhand von Versuchsreihen, die eine reduzierende Behandlung von synthetisch präparierten

Zinkferriten sowie des Elektroofenstaubgemisches aus FSW 1 und FSW 2 umfaßten, konnten deutliche Abhängigkeiten der erzeugten Reduktionsprodukte von den jeweils eingestellten Reduktionsbedingungen nachgewiesen werden. Die Variation der Reduktionsbedingungen erfolgte dabei über den Sauerstoffpartialdruck und die Zeit. Bevor auf die Ergebnisse der Untersuchungen zur selektiven Reduktion von Zinkferriten näher eingegangen wird, sollen zunächst die thermodynamischen und kristallographischen Grundlagen, auf die sich alle weiteren Untersuchungen stützen, erläutert werden.

4.3.1 Thermodynamische Berechnungen

Die thermische Behandlung der Stahlwerksstäube unter reduzierender Atmosphäre zielt auf die Umwandlung der enthaltenen Zinkferrite ($ZnFe_2O_4$) in Zinkoxid (ZnO) und Magnetit (Fe_3O_4) ab. Anhand thermodynamischer Berechnungen lassen sich Aussagen über die Existenzbereiche von Zinkferrit, Zinkoxid und Magnetit treffen, wobei gleichzeitig die Bedingungen zur Umwandlung bzw. Bildung dieser Verbindungen deutlich werden. Die folgenden Reaktionsgleichungen (1) bis (4) bilden die Basis zur Aufstellung eines thermodynamischen Phasendiagramms, das die Grundlage für Versuche zur Reduktion von Zinkferriten darstellt. Zur Konstruktion der jeweiligen Phasengebiete in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck, der sich über das Volumenstromverhältnis von CO und CO_2 in der reduzierenden Atmosphäre einstellt, wurden die thermodynamischen Daten zum Übergang von Zinkferrit zu Magnetit und Zinkoxid (1) sowie von Zinkoxid zu metallischem Zink (2a,b) berücksichtigt. Weiterhin wurden die Phasengleichgewichte des Eisensystems durch den Übergang von Magnetit zu Wüstit (3) und von Wüstit zu metallischem Eisen (4) einbezogen. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte für die Reaktionen (2a,b) bis (4) in Anlehnung an *Barin* und *Knacke* [45]; die thermodynamischen Daten für die Gleichgewichtsreaktion (1) stammen von *Benner* und *Kenworthy* [46].

$$3\ ZnFe_2O_4 + CO \leftrightarrow 3\ ZnO + 2\ Fe_3O_4 + CO_2; \quad \Delta G° = -3561 - 67{,}66 \cdot T\ [J\ mol^{-1}] \qquad (1)$$

$$ZnO + CO \leftrightarrow Zn(l) + CO_2 \qquad (2a)$$

$$ZnO + CO \leftrightarrow Zn(g) + CO_2 \quad (2b)$$

$$\frac{1}{0,85} Fe_3O_4 + CO \leftrightarrow \frac{3,15}{0,85} Fe_{0,95}O + CO_2 \quad (3)$$

$$Fe_{0,95}O + CO \leftrightarrow 0,95\ Fe + CO_2 \quad (4)$$

Als Ergebnis der thermodynamischen Berechnungen erhält man das in **Abbildung 4.5** dargestellte Zustandsdiagramm für das System Zn-Fe-O. Es ist anzumerken, daß die Phasengebiete der im festen oder flüssigen Zustand vorliegenden Verbindungen unter der Annahme niedriger Drücke und reiner Komponenten ermittelt wurden, so daß die zugehörigen Aktivitäten vereinfachend gleich eins gesetzt werden konnten. Die Aktivitäten der gasförmig vorliegenden Verbindungen wurden unter Annahme niedriger Drücke ihrem Partialdruck gleichgesetzt. Zur weiteren Vereinfachung blieb die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallphasen aus den entstehenden Reduktionsprodukten ebenfalls unberücksichtigt. Darüber hinaus erfolgte die Bestimmung der Existenzbereiche von Wüstit durch Festlegung der Zusammensetzung auf $Fe_{0,95}O$. Es muß in diesem Zusammenhang jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Zusammensetzung von Wüstit sowohl von der Temperatur als auch vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist. Die Phasenbreite vom Wüstit nimmt mit steigender Temperatur zu. So liegt beispielsweise bei einer Temperatur von 1250°C die Zusammensetzung von Wüstit mit der allgemeinen Formel $Fe_{1-x}O$ abhängig vom Sauerstoffpartialdruck zwischen $Fe_{0,95}O$ und $Fe_{0,85}O$.

Aus dem Verlauf der Phasengrenzen wird deutlich, welche Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücke zur selektiven Reduktion von Zinkferrit zu Magnetit und Zinkoxid geeignet sind. Nach *Nyirenda* [41] ergibt sich ein Bereich optimaler Reduktionsbedingungen, der einerseits durch eine Mindesttemperatur und andererseits durch ein maximales CO/CO_2-Volumenstromverhältnis begrenzt wird. So gibt *Nyirenda* [41] aufgrund verschiedener Untersuchungen eine Mindestreduktionstemperatur von 650°C und ein CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von mindestens 0,1 zur Erzielung befriedigender Reaktionsgeschwindigkeiten an. Zudem wird der Bereich, in dem die selektive Reduktion der Zinkferrite möglich ist, durch den Zink-Partialdruck (p_{Zn}) eingeschränkt, der einen Wert von 10^{-3} bar nicht überschreiten sollte, um die hierbei

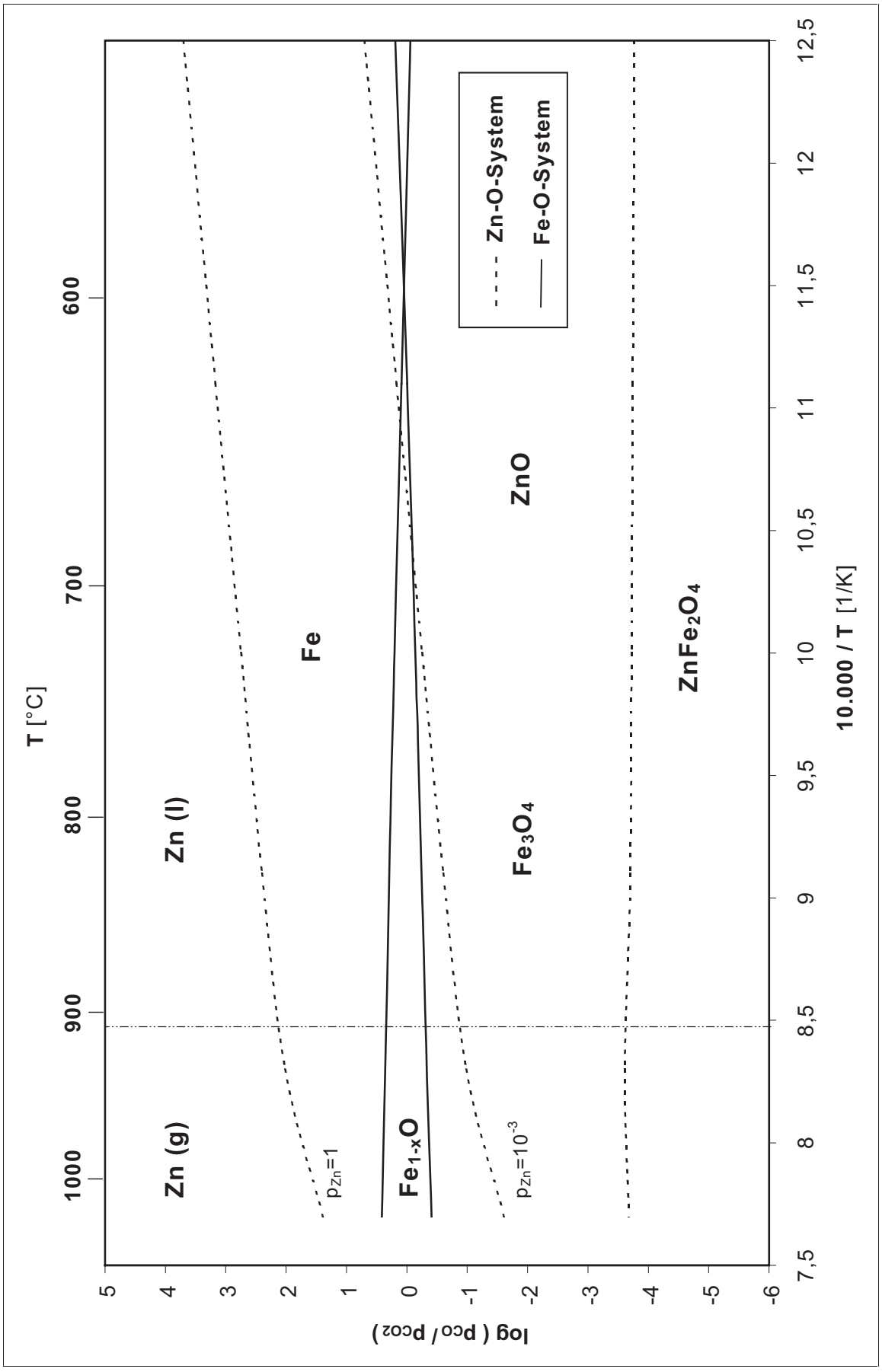

Abb. 4.5: Berechnetes thermodynamisches Zustandsdiagramm für das System Zn-Fe-O

einsetzende Verdampfung und den damit bedingten Verlust von Zink zu verhindern. Ferner ist eine selektive Reduktion der Zinkferrite nur dann gegeben, wenn die Grenzlinie zwischen Magnetit- und Wüstitphase nicht überschritten wird. Die Bildung von Wüstit ist besonders deshalb zu unterbinden, da sich Wüstit anders als Magnetit aufgrund seiner höheren Lösbarkeit im schwach sauren Milieu bei der weiteren hydrometallurgischen Behandlung störend auswirken kann.

Bei der Durchführung der im folgenden noch näher beschriebenen Reduktionsversuche sind die genannten thermodynamischen Bedingungen, die anhand des Phasendiagramms für eine Reduktion von Zinkferriten geeignet erscheinen, berücksichtigt worden. Dabei wurde aus den bereits genannten Gründen und in Anlehnung an *Nyirenda* [41] in allen Versuchsreihen eine Reduktionstemperatur von 750°C eingestellt.

4.3.2 Kristallographische Eigenschaften von Zinkferriten

Die Zinkferrite mit der allgemeinen Formel $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0 < x \leq 1$) gehören zur Gruppe der Spinelle. Die Zinkferrite können aus Magnetit (Fe_3O_4), der ebenfalls Spinellstruktur aufweist, durch Substitution der Fe^{2+}-Ionen durch Zn^{2+}-Ionen gebildet werden, wobei der durch vollständige Substitution entstehende Zinkferrit mit der Formel $ZnFe_2O_4$ mineralogisch als Franklinit bezeichnet wird. Damit bilden Magnetit und Franklinit eine vollständige Mischkristallreihe.

Spinelle sind kristalline Verbindungen, zumeist Oxide oder Sulfide mit der allgemeinen Zusammensetzung AB_2X_4, deren Kristallgitter kubisch flächenzentriert aufgebaut sind. In der Elementarzelle mit 32 X-Ionen ist jedes A-Ion von vier X-Nachbarn tetraedisch koordiniert, jedes B-Ion oktaedrisch von sechs X-Nachbarn. Die X-Ionen sind jeweils an ein A- und drei B-Ionen gebunden. Damit haben die X-Ionen in Spinellen die Anordnung einer kubisch dichten Packung. Die Spinellstruktur, in der die zweiwertigen A-Kationen die Tetraederplätze und die dreiwertigen B-Ionen die Oktaederplätze besetzen, wird normale Spinellstruktur genannt. Neben der normalen ist auch die inverse Spinellstruktur bekannt. Bei inversen Spinellen besetzt die Hälfte der dreiwertigen Kationen (B-Ionen) die Tetraederplätze, während die zweiwertigen (A-Ionen) und die

verbleibenden dreiwertigen Kationen statistisch auf die Oktaederlücken verteilt sind. Magnetit bildet inverse Spinelle mit der Formel $[Fe_8^{3+}]_{tet.}[Fe_8^{3+}\ Fe_8^{2+}]_{okt.}O_{32}$, während Franklinit als normaler Spinell der Formel $[Zn_8^{2+}]_{tet.}[Fe_{16}^{3+}]_{okt.}O_{32}$ entspricht [47],[48].

Spinelle können anhand ihrer Gitterkonstante beschrieben werden, die als Kantenlänge der kubischen Elementarzelle definiert ist. Da die Gitterkonstanten normaler Spinelle größer sind als die der inversen Spinelle, ist bei Betrachtung der Mischkristallreihe Fe_3O_4 - $Zn_xFe_{3-x}O_4$ - $ZnFe_2O_4$ zu erwarten, daß mit Zunahme von x auch die Gitterkonstanten bis zum vollständigen Austausch der Fe^{2+}-Ionen durch Zn^{2+} ansteigen. Nach der Regel von *Vegard* ändern sich die über den Molenbruch aufgetragenen Werte der Gitterkonstanten in einer Mischkristallreihe linear [49]. Somit müßten die Gitterkonstanten der hier betrachteten Mischkristallreihe von 8,392 Å für Fe_3O_4 linear bis auf den Wert 8,441 Å für $ZnFe_2O_4$ ansteigen. Untersuchungen verschiedener Autoren ergaben jedoch Abweichungen von der *Vegard*'schen Regel. So stellten *Schaefer et al.* [50] anhand von röntgenographischen Untersuchungen an synthetisch präparierten Zinkferriten positive Abweichungen zum *Vegard*'schen Verlauf fest. Auch *Popov et al.* [51] weist mittels röntgenographischer Analysen von synthetisch erzeugten Mischkristallen auf Abweichungen vom linearen Verlauf der Gitterkonstanten hin. Diese sind durch eine Veränderung der Kationenverteilung, die nicht proportional mit der Zusammensetzung der Mischkristalle einhergeht, zu deuten. In der Mischkristallreihe $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nimmt mit steigendem x der Grad der Inversion des Spinells bis auf den Wert Null ab. Gehorcht die Änderung der Gitterkonstanten der Regel von *Vegard*, so wäre eine lineare Abnahme des Inversionsgrades mit Zunahme von x zu erwarten, da nach und nach die Besetzung der Tetraederplätze mit zweiwertigen Ionen (Zn^{2+}) erfolgt. Genauere Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie zur Klärung der Vorgänge im Kristallgitter der Mischkristallreihe werden von *Graydon et al.* [48] beschrieben. Danach verdrängt im Bereich von $0 \leq x \leq 0{,}7$ jedes Zn^{2+}-Ion ein Fe^{3+}-Ion von den Tetraederplätzen, ferner wird ein zusätzlicher Austausch von Fe^{3+} auf den Tetraederplätzen mit Fe^{2+} auf den Oktaederplätzen bewirkt. Dieser Austausch von Elektronen innerhalb des Kristallgitters eilt jedoch für $x > 0{,}7$ dem Einbau von Zn^{2+} auf den Tetraederplätzen voraus und bewirkt eine stärkere Abnahme des Inversionsgrades als es bei einfacher Substitution von Fe^{3+} durch Zn^{2+} der Fall wäre. Bei $x = 0{,}7$ kommt es also zu einer Änderung des Austauschs im Kristallgitter, indem Zn^{2+} nun Fe^{2+} direkt von den Tetraederplätzen verdrängt. Die Zahl der auf den Tetraederplätzen

verbliebenen Fe^{3+}-Ionen bleibt dabei bis x = 0,88 konstant. Der beschriebene Kationenaustausch im Kristallgitter verdeutlicht damit die Gründe für die positive Abweichung des Gitterkonstantenverlaufs vom theoretischen Verlauf aufgrund der stärkeren Abnahme des Inversionsgrades.

Weitere Untersuchungen zur Änderung der Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle im System $Zn_xFe_{3-x}O_4$ werden von *Rahman* [52], *Miyata* [53] und *Srivastava* [54] vorgestellt. Die wichtigsten in der Literatur untersuchten Gitterkonstantenverläufe sind in **Abbildung 4.6** zusammenfassend dargestellt. Auffällig bei den von *Schaefer et al.* [50] und *Popov et al.* [51] ermittelten Gitterkonstantenverläufen ist dabei die Änderung der Kurvensteigung bei x = 0,7, die mit der beschriebenen Änderung des Kationenaustausches begründet wird.

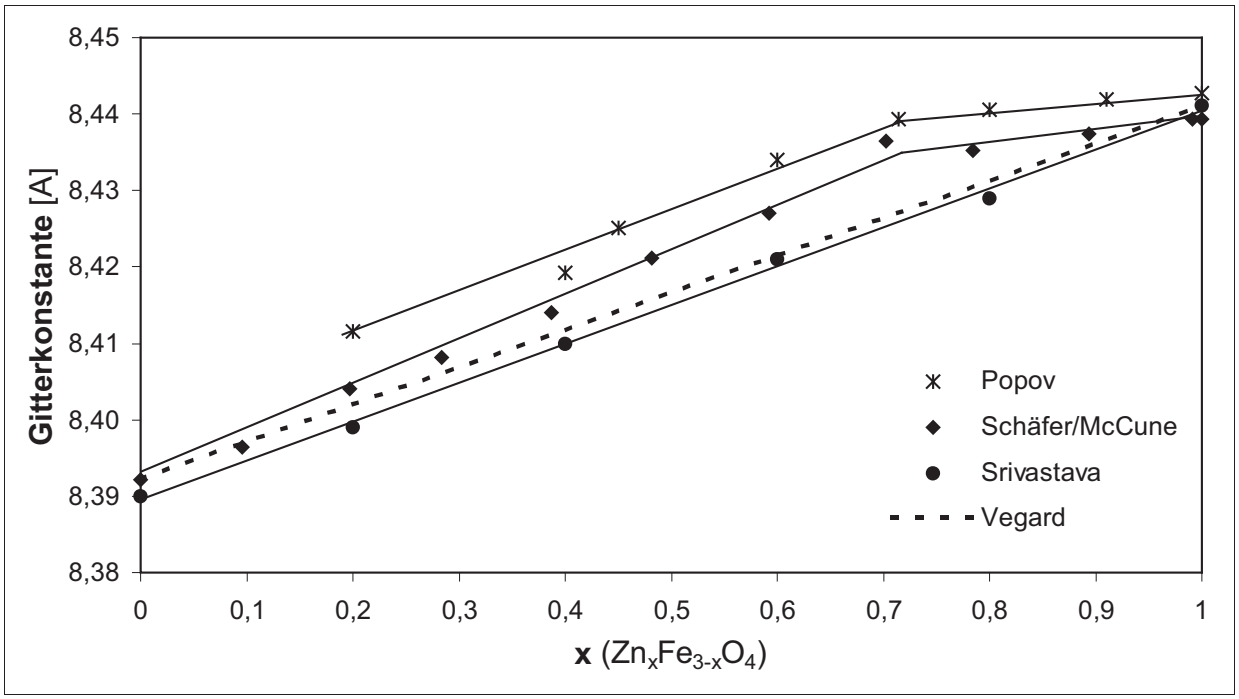

Abb. 4.6: Experimentell ermittelte Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $Zn_xFe_{3-x}O_4$ nach *Schaefer et al.* [50], *Popov et al.* [51] und *Srivastava* [54]

4.3.3 Reduktionsversuche

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen zur Reduktion von Zinkferriten umfaßten die Behandlung sowohl synthetisch hergestellter Franklinite als auch zinkferrithaltiger Stahlwerksstäube. Die Durchführung der Reduktionsversuche und die dabei erzielten Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt eingehend erläutert.

4.3.3.1 Aufbau und Durchführung der Versuche

Der Aufbau der verwendeten Versuchsapparatur ist **Abbildung 4.7** zu entnehmen.

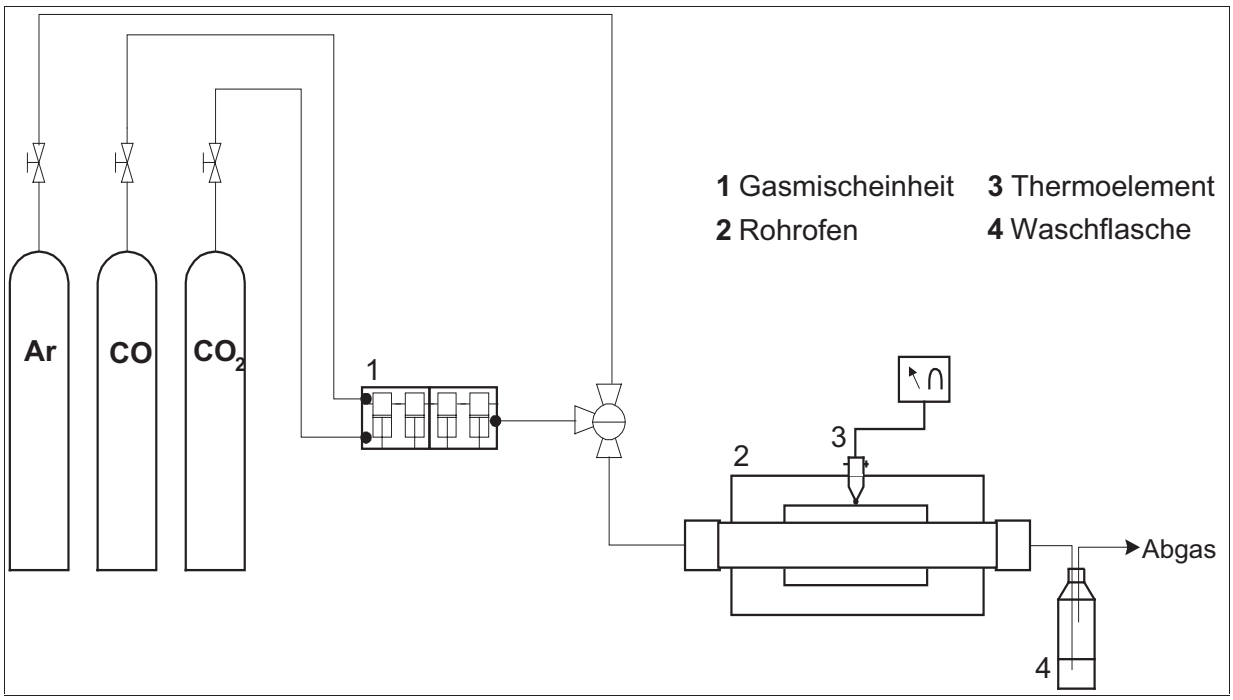

Abb. 4.7: Versuchsapparatur zur Reduktion von Zinkferriten

Die Reduktionsversuche wurden in einem Rohrofen mit Probenmengen von je 25g durchgeführt. Das Versuchsmaterial wurde zunächst in Porzellanschiffchen eingewogen und größtenteils als lose Schüttung unter Argonzufuhr im Rohrofen auf die notwendige Versuchstemperatur aufgeheizt. Die Regelung der Temperatur erfolgte dabei über ein im Ofenzentrum angeordnetes Thermoelement. Nach Erreichen der gewünschten Reduktionstemperatur wurde der Argonstrom abgestellt und ein Gemisch aus CO/CO_2

definierter Zusammensetzung als Reduktionsgas zugeschaltet. Die gebildeten Abgase wurden über eine Waschflasche nach außen abgeführt. Die Einstellung des Gasgemisches erfolgt mittels einer Gasmischpumpe, die die Einstellung von Mischungsverhältnissen in einem weiten Bereich mit hoher Konstanz und Reproduzierbarkeit ermöglicht. Dazu werden die Gase mit Hilfe zweier Förderkolben dosiert, deren Hubzahlverhältnis durch ein aufgestecktes Zahnradpaar festgelegt wird. Die Verwendung von Rotametern zur Einstellung der gewünschten Gasvolumenstromverhältnisse wurde ebenfalls geprüft, dabei mußte jedoch festgestellt werden, daß große Schwankungen in den erzeugten Gasmischungen zu nicht reproduzierbaren Reduktionsergebnissen führten. Der Einsatz von Rotametern wurde daraufhin nicht weiter verfolgt. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde der Ofen abgeschaltet und die Zufuhr der Reduktionsgase gestoppt. Die Abkühlung der Probe erfolgte im Argonstrom über eine Dauer von 60 Minuten, wobei das Rohr schrittweise aus der Heizzone des Ofens gezogen wurde.

4.3.3.2 Präparation des Versuchsmaterials

Um das Reduktionsverhalten von Zinkferriten zu ermitteln und dabei Rückschlüsse auf die reduzierende Behandlung von Elektroofenstäuben ziehen zu können, wurden zunächst Untersuchungen an synthetisch präparierten reinen Zinkferriten vorgenommen. Die Herstellung von Franklinit erfolgte gemäß der Reaktionsgleichung (5) aus jeweils einem Mol Zinkoxid und Eisen(III)oxid.

$$ZnO + Fe_2O_3 \quad \leftrightarrow \quad ZnFe_2O_4 \qquad (5)$$

Zur Herstellung der Franklinite wurde die Zinkoxid-Eisen(III)oxid-Mischung zunächst unter Verwendung eines Porzellanmörsers solange homogenisiert, bis eine einheitliche rote Färbung zu erkennen war. Die Mischung wurde anschließend in einem Porzellantiegel unter leichtem Druck verfestigt und in einem Muffelofen bei 600°C über vier Stunden thermisch behandelt. Die niedrige Temperatur wurde gewählt, um eine mögliche Verdampfung des Zinkoxids im Ausgangsmaterial zu verhindern. Nach Abkühlung der Probe folgte eine erneute Homogenisierung im Porzellanmörser und weitere Temperaturbehandlungen bei 1000°C über vier Stunden und sechs Stunden.

Zwischen jeder Temperaturbehandlung wurde das Probematerial homogenisiert und im Tiegel erneut unter Druck verfestigt. Um den Nachweis reiner Franklinite zu erhalten und das Auftreten von Fremdphasen auszuschließen, wurde das erzeugte Probematerial mittels Röntgendiffraktometrie kontrolliert. Wie aus der zugehörigen RDA-Aufnahme in **Abbildung 4.8** entnommen werden kann, handelt es sich bei dem synthetisch präparierten Material um reinen Franklinit der Zusammensetzung $ZnFe_2O_4$; unerwünschte Fremdphasen oder Reste unreagierter Zink- oder Eisen(III)oxide sind nicht nachweisbar.

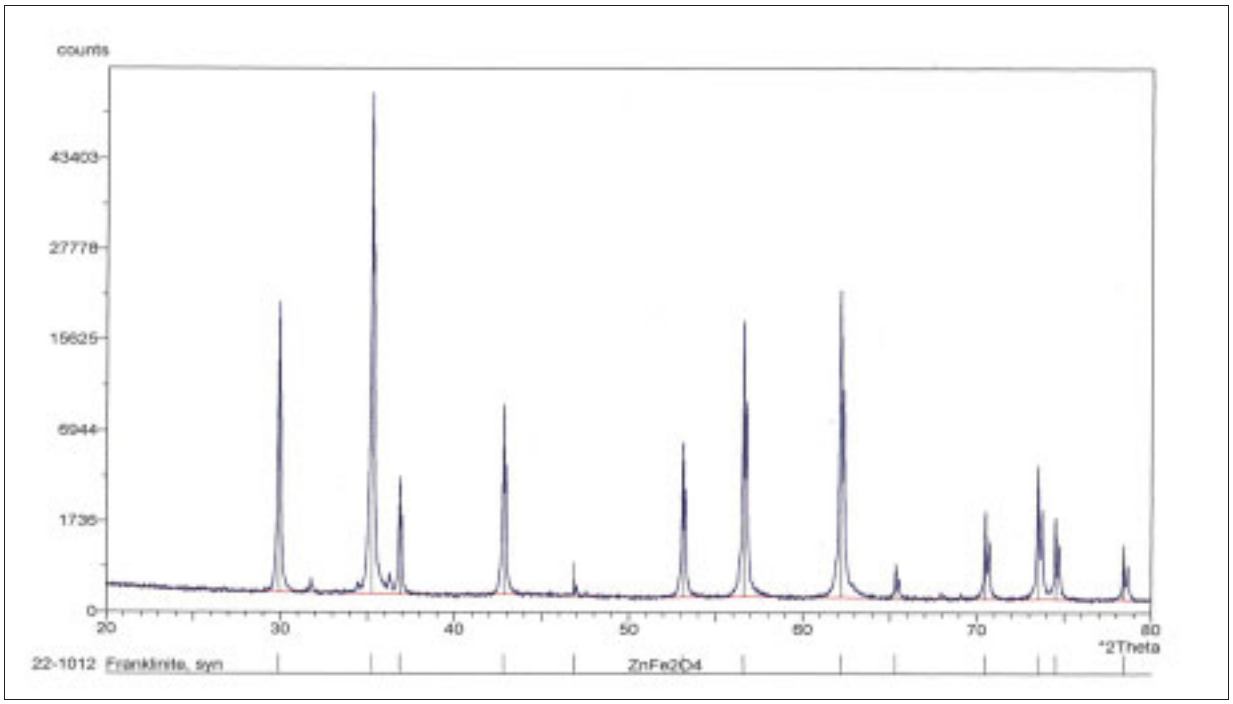

Abb. 4.8: RDA-Aufnahme synthetisch präparierter Franklinite (CuK_α-Strahlung)

Um das Reduktionsverhalten von Zinkferriten der Zusammensetzung $Zn_xFe_{3-x}O_4$ mit x<1 untersuchen zu können, erfolgte zusätzlich die Präparation von synthetischem $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$. Gemäß Gleichung (6) wurden dazu Zinkoxid, Eisen(III)-oxid und Eisenpulver im stöchiometrischen Verhältnis gemischt.

$$0{,}2\ ZnO + 1{,}27\ Fe_2O_3 + 0{,}26\ Fe \quad \leftrightarrow \quad Zn_{0,2}\ Fe_{2,8}\ O_4 \qquad (6)$$

Nach Homogenisierung der Mischung folgte die thermische Behandlung im Rohrofen unter Argonzufuhr, um Oxidationsvorgänge durch Luftsauerstoff während der

Temperaturbehandlung zu verhindern. Die thermische Behandlung wurde bei Temperaturen von 600° und 1000°C über jeweils vier Stunden mit zwischenzeitlicher Homogenisierung vorgenommen. Durch die Berechnung der Gitterkonstanten aus den experimentell ermittelten Beugungsmaxima des erzeugten Produkts, die im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben wird, konnte die Bildung einer reinen Zinkferritphase mit der Zusammensetzung $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ nachgewiesen werden.

Neben dem Reduktionsverhalten von Zinkferriten ist auch die Ermittlung der Stabilität von Zinkoxid neben Magnetit unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken von Interesse, da die Erzeugung dieser Verbindungen bei der Reduktion von Franklinit angestrebt wird. Zur Überprüfung der thermodynamischen Bedingungen, die zu einer gleichzeitigen Bildung von Zinkoxid und Magnetit führen, wurde zunächst eine Mischung aus Zinkoxid, Eisen(III)-oxid und Eisenpulver nach Gleichung (7) hergestellt.

$$4{,}5\ ZnO + 4\ Fe_2O_3 + Fe \quad \leftrightarrow \quad 3\ Fe_3O_4 + 4{,}5\ ZnO \qquad (7)$$

Anschließend erfolgte die thermische Behandlung der Mischung unter variierenden Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen sowie die Analyse der entstehenden Phasen.

Den Untersuchungen zur Reduktion synthetischer Materialien folgten Reduktionsversuche an Elektroofenstäuben, wobei in allen Versuchsreihen ein Gemisch der Elektroofenstäube FSW 1 und FSW 2 mit einem Mischungsverhältnis 1:1 eingesetzt wurde.

4.3.3.3 Charakterisierung der Reduktionsprodukte

Die Durchführung der röntgenographischen Untersuchungen zur Charakterisierung der Reduktionsprodukte erfolgte unter Verwendung von CuK_α-Strahlung (40kV,50mA) mit schrittweiser Messung (step scan) über einen Winkelbereich 2Θ von 15 bis 80°. Die Schrittweite betrug 0.02°, die Meßzeit pro Schritt (step) wurde auf 15 Sekunden festgelegt. Die Lage der gemessenen Interferenzmaxima erlaubt dabei nicht nur die Bestimmung der im Reduktionsprodukt auftretenden Mineralphasen sondern ermöglicht

darüber hinaus die Berechnung der Gitterkonstanten der jeweiligen Mineralphasen. Anhand der von *Schaefer et al.* [50] ermittelten Abhängigkeiten kann für Zinkferrite durch Bestimmung der Gitterkonstante auf ihre Zusammensetzung geschlossen werden. Die Berechnung von Gitterkonstanten kubischer Kristallsysteme sollen im folgenden näher beschrieben werden.

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern bei der Röntgendiffraktometrie wird durch die Bragg'sche Gleichung (8) beschrieben.

$$\lambda = 2\, d \cdot \sin \Theta \qquad (8)$$

Diese sagt aus, daß Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge λ an einer Netzebenenschar mit dem Abstand d unter dem Glanzwinkel Θ (Einfallswinkel) reflektiert werden. Unter dem Netzebenenabstand d versteht man dabei den Abstand der mit Atomen belegten parallelen Ebenen im Kristallgitter mit konstantem Abstand.

Die Netzebenenabstände d können über die Gitterparameter des jeweiligen Kristallsystems definiert werden. Für kubische Kristallsysteme gelten dabei die Abhängigkeiten gemäß Gleichung (9).

$$d_{(h,k,l)} = a \bullet \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (9)$$

Die Variablen h,k,l (Millersche Indizes) kennzeichnen die Lage der Netzebenen im Kristallgitter. Die Gitterkonstante a ist ein Maß für die Abmessung der kubischen Elementarzelle.

Bei der Röntgendiffraktometrie werden die Interferenzmaxima der vorliegenden Verbindungen in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2Θ erfaßt und graphisch mit denen reiner mineralischer Verbindungen, die in sogenannten Reflexlisten zusammengefaßt sind, verglichen. So ist eine Zuordnung der gemessenen Interferenzmaxima zu den in der Probe enthaltenen Mineralphasen möglich. Bei Kenntnis der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung können mit der Bragg'schen Gleichung (8) die Netzebenenabstände d der jeweils identifizierten Minerale ermittelt werden. Mit der

Kenntnis von d und den zugehörigen Millerschen Indizes (h,k,l), die für zahlreiche Minerale in Abhängigkeit von 2Θ in Reflexlisten [55] katalogisiert sind, ist nach Gleichung (9) auch die Bestimmung der Gitterkonstante a möglich. [56]

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zur Reduktion von Zinkferriten erfolgte die Bestimmung der Gitterkonstanten der nachgewiesenen kubischen Mineralphasen im Reduktionsprodukt in der beschriebenen Vorgehensweise. Die für jeden Netzebenenabstand mit den zugehörigen Millerschen Indizes berechneten Werte für die Gitterkonstante a wurden arithmetisch gemittelt und die Standardabweichung bestimmt.

Bei der Röntgendiffraktometrie treten gerätebedingt geringe systematische Verschiebungen der gemessenen Beugungswinkel (2Θ) auf. Da jedoch Abweichungen zwischen Soll- und Ist-Werten der Beugungswinkel zu einer fehlerbehafteten Berechnung der Gitterkonstanten führen, wurden die gerätebedingten Verschiebungen der Winkellage in regelmäßigen Abständen durch Messung eines zertifizierten Standards mit definierter Reflexliste untersucht. Bei dem verwendeten Eichpräparat handelte es sich um Lanthanhexaborid (LaB_6) [57]. Die ermittelten Abweichungen der 2Θ-Winkellagen wurden als Korrektur bei der Gitterkonstantenberechnung berücksichtigt.

Neben der Bestimmung von Gitterkonstanten wurden die Reduktionsprodukte zusätzlich anhand ihres Laugeverhaltens mit Schwefelsäure charakterisiert. Das ermittelte Zinkausbringen erlaubt dabei eine Aussage über die Umwandlung der unlöslichen Zinkferrite in leicht lösliche Zinkverbindungen durch die reduzierende Behandlung. Die Laugungsversuche mit jeweils 10g Probematerial wurden unter definierten Bedingungen, die im folgenden als Standardbedingungen bezeichnet werden, bei pH 4 und 20°C mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l über eine Dauer von 120 Minuten durchgeführt. Die Laugung erfolgte in einem offenen Glasbehälter unter Einsatz eines kunststoffbeschichteten Propellerrührers. Zur Einhaltung eines konstanten pH-Wertes während der gesamten Laugedauer wurde ein Titrationsapparat verwendet, der durch Steuerung über die kontinuierlich erfaßten pH-Werte eine exakte Dosierung des erforderlichen Säurevolumens ermöglicht.

4.3.3.4 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks bei der Reduktion synthetischer Materialien

Um das Reduktionsverhalten von Zinkferriten bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks zu ermitteln, wurden die synthetisch präparierten Franklinite einer reduzierenden Behandlung unter verschiedenen CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen bei einer konstanten Temperatur von 750°C unterzogen. Gemäß der Gleichgewichtsreaktion (10) bestimmt das Mischungsverhältnis von CO und CO_2 bei gegebener Temperatur den Sauerstoffpartialdruck $p_{O2.}$

$$CO + 0{,}5\ O_2 \leftrightarrow CO_2; \qquad \Delta G° = -277106 + 83{,}55 \cdot T\ [J \cdot mol^{-1}] \qquad (10)$$

Damit ergibt sich die Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks vom eingestellten CO- und CO_2-Durchsatzverhältnis im Einsatzgemisch und der Gleichgewichtkonstanten K_p der Reaktion in Gleichung (11).

$$p_{O2} = [(p_{CO} / p_{CO2}) \cdot K_p]^{-2} = [(V_{CO} / V_{CO2}) \cdot K_p]^{-2} \qquad \text{mit } \ln K_p = \Delta G° / (- R \cdot T) \qquad (11)$$

Die Charakterisierung der Reduktionsprodukte erfolgte, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits beschrieben, durch Röntgendiffraktometrie, wobei die Gitterkonstante aller identifizierten Mineralphasen mit kubischer Kristallstruktur berechnet wurde. In **Tabelle 4.5** sind die bei der Reduktion synthetischer Franklinite entstehenden Mineralphasen, die berechneten Gitterkonstanten und die nach *Schaefer et al. [50*] resultierenden Zusammensetzungen der Zinkferrite in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis für eine Behandlungsdauer von drei Stunden zusammengefaßt.

Ausgehend von reinem Franklinit mit der Formel $ZnFe_2O_4$ führt die Reduktion unter Bedingungen, die nach Abbildung 4.5 bei Berücksichtigung der Phasenbreite von Wüstit ($Fe_{0,89}O$ bis $Fe_{0,95}O$) an der Phasengrenze zwischen Franklinit und Wüstit liegen, also bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 erwartungsgemäß zur Bildung von Zinkoxid und Wüstit. Bei niedrigeren CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen entsprechend höheren Sauerstoffpartialdrücken konnten in den Reduktionsprodukten neben freiem Zinkoxid auch Zinkferrite mit unterschiedlichen Zinkgehalten sowie eine Mischkristall-

Tab. 4.5: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von synthetischem Franklinit (750°C; 3h)

		Gitterkonstante a [Å]			
V_{CO} / V_{CO2}	ZnO	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	x
0,540	+	-	4,302 ± 0,0004	-	-
0,340	+	12,846 ± 0,0009	-	8,415 ± 0,0008	0,40
0,300	+	12,845 ± 0,0014	-	8,414 ± 0,0005	0,39
0,275	+	12,842 ± 0,0013	-	8,413 ± 0,0007	0,37
0,265	+	12,847 ± 0,0014	-	8,415 ± 0,0008	0,40
0,262	+	12,857 ± 0,0288	-	8,416 ± 0,0004	0,41
0,250	+	-	-	8,417 ± 0,0010	0,43
0,100	+	-	-	8,422 ± 0,0005	0,50
0,075	+	-	-	8,425 ± 0,0006	0,56
0,050	+	-	-	8,426 ± 0,0003	0,57
Ausgangsmaterial				8,441 ± 0,0006	1,00

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

phase mit der Zusammensetzung $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ ($0,085 \leq y \leq 0,17$) durch Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden. Die als Eisen-Zink-Oxid [55] bezeichnete Mischkristallphase aus $Fe_{0,85}O$ und ZnO wird von *Claude et al.* [58] als metastabile Phase beschrieben, die sich durch Reduktion bei hohen Temperaturen (900°C) bildet und sich bei langsamer Abkühlung (<30°C / h) in Wüstit und Magnetit mit jeweils geringen Zinkanteilen zersetzt. Genaue thermodynamische Daten über das System $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ sind aus der Literatur jedoch nicht bekannt. Die Mischkristallbildung zwischen Wüstit und Zinkoxid wird von anderen Autoren bestätigt [39],[59],[60],[61],[62]. Nach *Itoh et al.* [59],[60] existieren bei Temperaturen von 1100K Wüstit (FeO) mit 0,18 Molanteilen Zinkoxid und Zinkoxid mit 0,16 Molanteilen Wüstit nebeneinander. Die von *Claude et. al* [58] untersuchte und in ihrer Zusammensetzung genau definierte Mischkristallphase stellt hierbei jedoch eine Besonderheit dar, da ihre Gitterkonstante mit 12,84 Å genau das Dreifache der Gitterkonstante des Wüstits sowie der von anderen Autoren untersuchten zinksubstituierten Wüstite [61] beträgt. Zur genauen

Abgrenzung dieser Mischkristallphase von weiteren auftretenden zinksubstituierten Wüstitphasen wird diese im weiteren als Eisen-Zink-Oxid bezeichnet.

Die Eisen-Zink-Oxide werden nur bis zu Sauerstoffpartialdrücken, die einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,262 entsprechen, gebildet. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken wurde lediglich Zinkferrit neben Zinkoxid im Reduktionsprodukt identifiziert. Die Zinkanteile x in den Zinkferriten bleiben bei Änderung der CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse im Bereich von 0,34 bis 0,262 nahezu konstant. Es stellt sich in diesem Bereich somit ein Gleichgewicht zwischen zinkarmen Spinellen mit der Zusammensetzung von $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ und $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ neben ZnO ein. Bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks durch Verringerung des CO/CO_2-Volumenstromverhältnisses werden zinkreichere Spinelle erzeugt, wobei der Zinkanteil kontinuierlich mit dem Sauerstoffpartialdruck ansteigt.

Die thermische Behandlung einer Mischung aus ZnO, Fe_2O_3 und Eisenpulver bei 750°C unter variierenden Sauerstoffpartialdrücken führt zu vergleichbaren Produkten wie die Reduktion der synthetischen Franklinite, nämlich bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 ebenfalls zu Wüstit und Zinkoxid (**Tabelle 4.6)**. Im Gegensatz zur Reduktion reiner Franklinite sind jedoch zusätzlich Zinkferrite im Produkt nachweisbar. Das Auftreten der Spinellphase kann darauf zurückgeführt werden, daß nach dreistündiger thermischer Behandlung der Zink-Eisen-Mischung unter dem gegebenen CO/CO_2-Volumenstrom noch keine Gleichgewichtseinstellung erreicht wurde. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß Spinelle bei weiterer Erhöhung der Reaktionszeit auf sechs Stunden nicht mehr im Produkt nachgewiesen werden konnten.

Bei abnehmendem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis wurde ebenso wie bei der Reduktion synthetischer Franklinite die als Eisen-Zink-Oxid bezeichnete Mischkristallphase der Form $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ neben Zinkferrit und Zinkoxid gebildet. Das Eisen-Zink-Oxid ist dabei bis zu CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,265 im Reduktionsprodukt röntgenographisch nachweisbar. Bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,54 bis 0,265 führt die Reduktion der Zink-Eisen-Mischung zur Bildung von zinkarmen Spinellen nahezu gleicher Zusammensetzung. Mit zunehmenden Sauerstoffpartialdruck reichern sich die erzeugten Spinelle kontinuierlich mit Zink an. Diese Beobachtungen bestätigen die bereits bei der Reduktion

Tab. 4.6: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei Reduktion einer $ZnO/Fe_2O_3/Fe$-Mischung (750°C; 3h)

		Gitterkonstante a [Å]			
V_{CO} / V_{CO2}	ZnO	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	x
0,540	+	-	4,298 ± 0,0038	8,413 ± 0,0141	0,37
0,340	+	12,841 ± 0,0436	-	8,412 ± 0,0003	0,35
0,300	+	12,877 ± 0,0971	-	8,413 ± 0,0004	0,37
0,275	+	12,836 ± 0,0047	-	8,411 ± 0,0013	0,34
0,265	+	12,841 ± 0,0021	-	8,411 ± 0,0005	0,34
0,262	+	-	-	8,416 ± 0,0003	0,41
0,250	+	-	-	8,415 ± 0,0006	0,40
0,100	+	-	-	8,420 ± 0,0007	0,46
0,075	+	-	-	8,422 ± 0,0008	0,50
0,050	+	-	-	8,422 ± 0,0004	0,50

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

synthetischer Franklinite beschriebene Annahme, daß im genannten Bereich ein Gleichgewicht zwischen Zinkoxid, Eisen-Zink-Oxid und zinkarmem Spinell existiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reduktion sowohl des synthetischen Franklinits als auch der Zink-Eisen-Mischung verdeutlichen, daß die gewählten Reduktionsbedingungen entgegen den Aussagen des thermodynamischen Zustandsdiagramms für das System Zn-Fe-O (Abbildung 4.5), das Wechselwirkungen zwischen den gebildeten eisen- und zinkhaltigen Phasen unberücksichtigt läßt, nicht zu einer Bildung von freiem Zinkoxid neben Magnetit führen. Selbst niedrige Sauerstoffpartialdrücke nahe der Phasengrenze zwischen Magnetit und Wüstit tragen bei Temperaturen von 750°C nicht zur Entstehung zinkfreier Spinelle bei. Vielmehr entspricht die zinkärmste mögliche Spinellphase der ungefähren Zusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, die bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen zwischen 0,34 und 0,25 stabil ist. Werden dagegen höhere Sauerstoffpartialdrücke durch Verminderung des CO-

Anteils im Gasgemisch eingestellt, verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten höherer Zinkanteile im Ferrit.

Neben der röntgenographischen Ermittlung der gebildeten Mineralphasen soll die Laugung der Reduktionsprodukte mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen weitere Aussagen über die Vorgänge bei der Reduktion von Frankliniten ermöglichen. Das prozentuale Zink- und Eisenausbringen bei Laugung der reduzierten synthetischen Franklinite in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis während der Reduktion (750°C; 3h) zeigt **Abbildung 4.9**.

Der Kurvenverlauf läßt sich in drei Bereiche einteilen. Ausgehend von einem Ausbringen für Zink von 1,4% bei Laugung der unbehandelten synthetischen Franklinite ist bei Steigerung des CO-Anteils im Reduktionsgasgemisch zunächst eine starke Zunahme des Zinkausbringens zu verzeichnen. Es folgt ein Bereich mit flacherem Kurvenanstieg bis das maximale Laugeausbringen für Zink von ca. 65% bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,262 erreicht ist. Die weitere Erhöhung des CO-Anteils im Gasgemisch führt anschließend zu einer stetigen Abnahme des Zinkausbringens auf 51%. Im Gegensatz dazu hat die Reduktion mit zunehmendem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis ein nahezu linear ansteigendes Eisenausbringen ausgehend vom Wert Null bei Laugung der unreduzierten synthetischen Franklinite auf etwa 5% bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 zur Folge. Der fortschreitende Anstieg der Eisenlöslichkeit erklärt sich dabei durch die vermehrte Bildung von Wüstiten, die sich im zuvor freigesetztem Zinkoxid lösen und mit diesem gelaugt werden. Die Löslichkeit von Wüstit in Zinkoxid wird in der Literatur von *Itoh et al.* [59] und *Bates et al.* [63] beschrieben, wobei sich nach *Itoh et al.* 15,4 Mol% FeO in ZnO bei 1100K lösen. In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ergibt sich demnach bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 für das vorliegende Zink-/Eisen-Verhältnis und den durch Laugung ermittelten Anteil freien Zinkoxides von 51% eine Einbindung von 4,6% Wüstit im Zinkoxidgitter.

Wie die Ermittlung der Gitterkonstanten ergab, wird bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,25 neben Zinkoxid ein zinkarmer Ferrit mit der Zusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ erzeugt, so daß sich bei schwefelsaurer Laugung des Reduktionsproduktes mit dem vorliegenden Zink-/Eisenverhältnis von 1:2 insgesamt ein

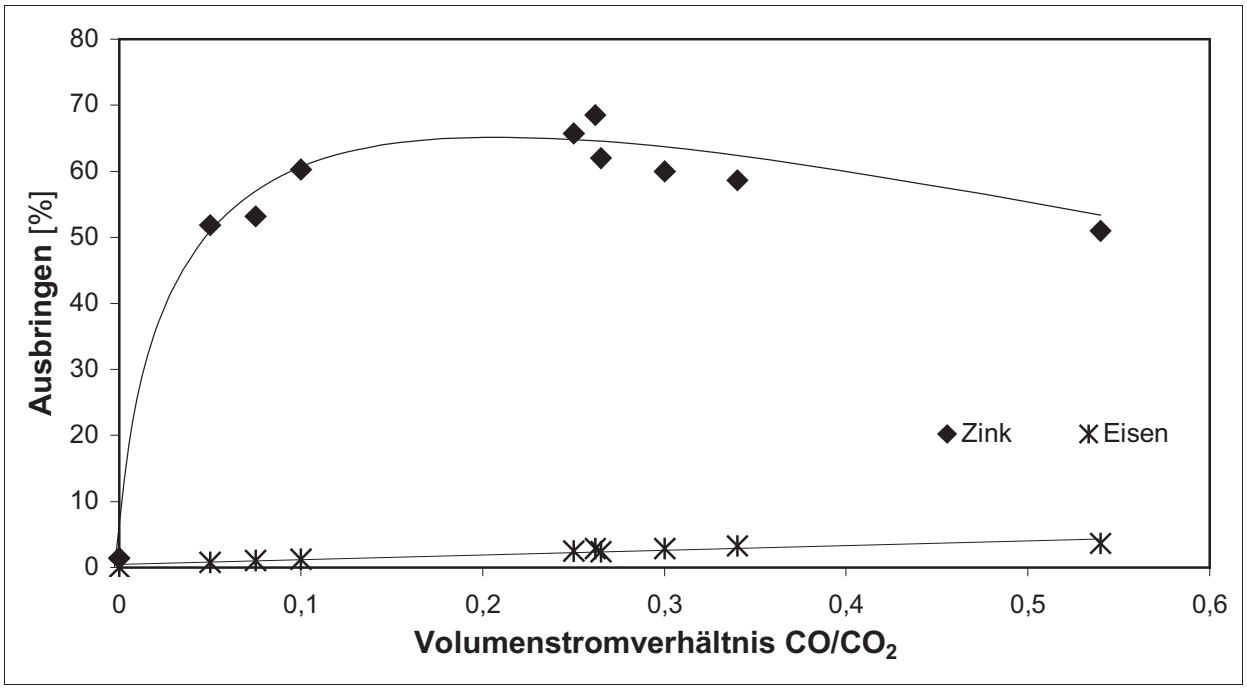

Abb. 4.9: Zink- und Eisenausbringen bei Laugung reduzierter synthetischer Franklinite mit Schwefelsäure
(Reduktion 750°C; 3h / Laugung 20°C; pH 4; 100g/l;120 min)

theoretischen Zinkausbringen von 69% ergeben müßte. Die Abweichung zwischen dem experimentell ermitteltem und theoretisch möglichem Zinkausbringen von 4% resultiert dabei aus dem Einschluß von freiem Zinkoxid in der Ferritphase, wie mineralogische Untersuchungen mittels Auflichtmikroskopie an polierten Anschliffen des betreffenden Reduktionsproduktes vor und nach der Laugung zeigen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in **Abbildung 4.10** und **4.11** anhand der jeweiligen mikroskopischen Aufnahmen des reduzierten synthetischen Franklinits und des unter Standardbedingungen gelaugten Reduktionsproduktes deutlich.

In Abbildung 4.10 ist die gebildete Ferritphase als großes Korn zu erkennen, das in den Rändern und Zwickeln Zinkoxid mit grauem Erscheinungsbild aufweist. Zusätzlich ist das Korn von Adern durchzogen, die ebenfalls auf Zinkoxid schließen lassen. Darüber hinaus befinden sich in direkter Umgebung Partikeln, die als reines Zinkoxid zu identifizieren sind. In der mikroskopischen Aufnahme des gelaugten Reduktionsproduktes zeigt sich ebenfalls Zinkferrit als großes Partikel. Hier ist jedoch deutlich die Porosität des Kornes zu erkennen, die durch Laugung des Zinkoxides aus

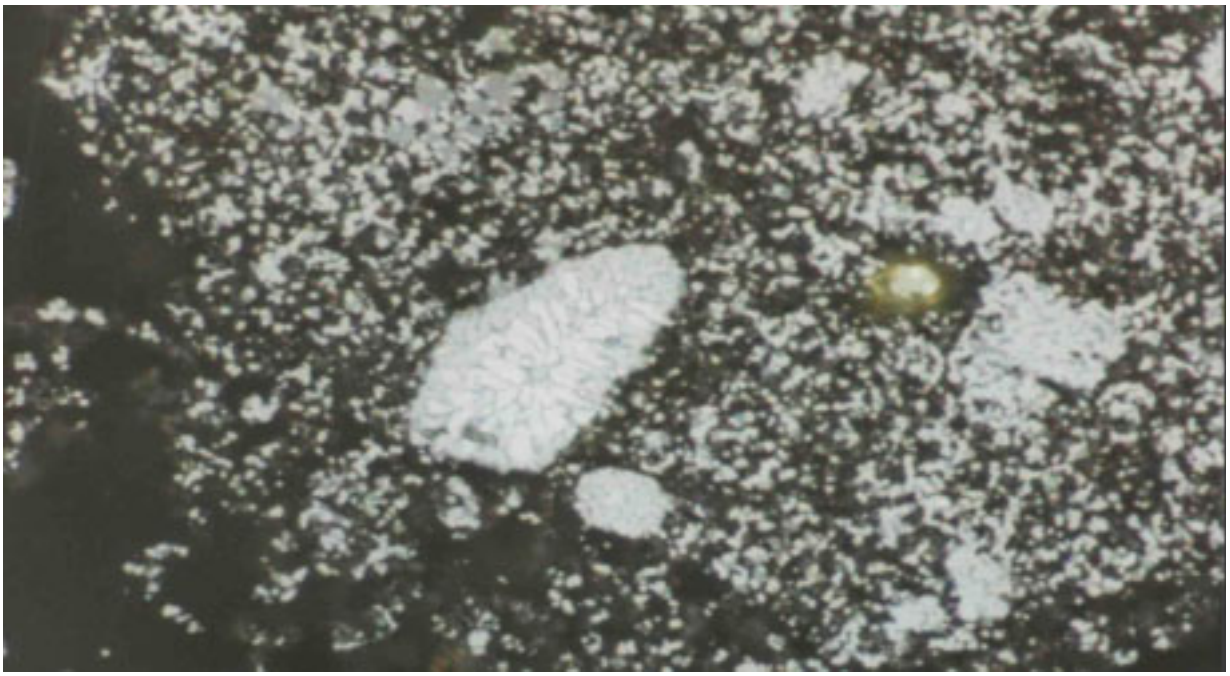

Abb. 4.10: Mikroskopische Aufnahme eines Zinkferritpartikels mit Einschlüssen von Zinkoxid nach der Reduktion von Franklinit (CO/CO_2 = 0,54), lange Bildkante ≅ 150 µm (Ölimmersion N II)

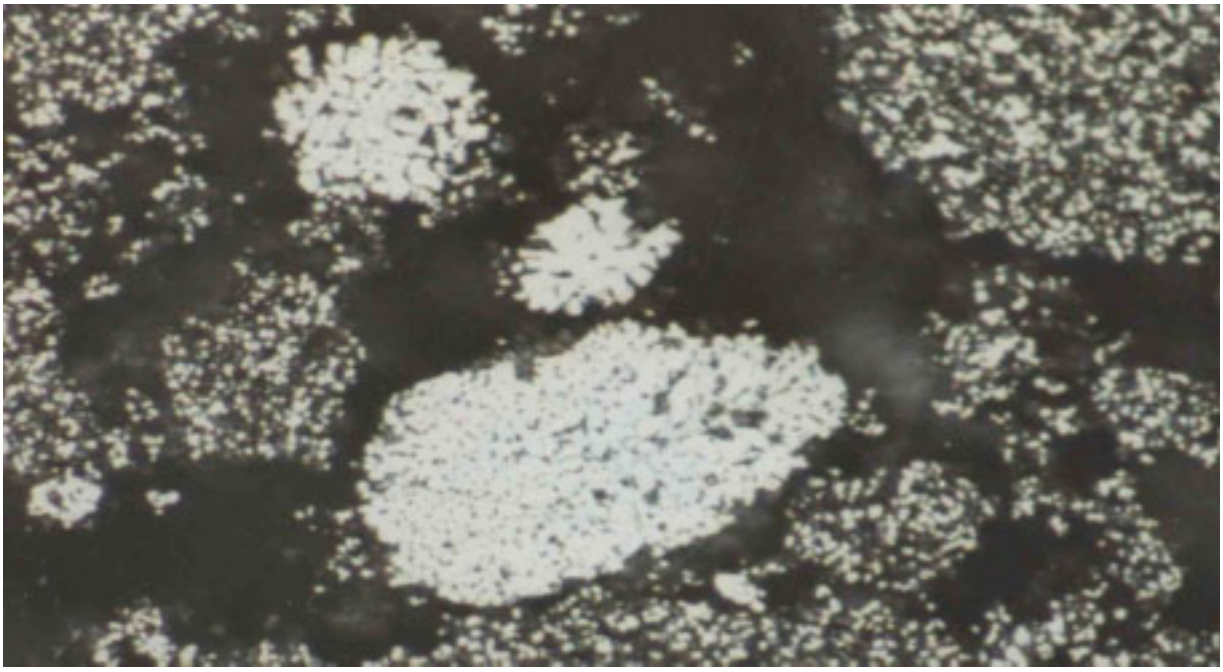

Abb. 4.11: Mikroskopische Aufnahme eines porösen Zinkferritpartikels nach der schwefelsauren Laugung reduzierten Franklinits unter Standard-bedingungen, lange Bildkante ≅ 85 µm (Ölimmersion, N II)

den Adern und Zwickeln hervorgerufen wird. Feine Linien mit grauem Erscheinungsbild kennzeichnen aber auch hier verbleibendes Zinkoxid als Einschluß im Ferritpartikel. Zinkoxid als Einzelkorn ist im Laugungsrückstand nicht mehr nachzuweisen.

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung verdeutlichen, daß die Franklinite bei ihrer Reduktion Zinkoxid ausscheiden, das sich auf der Oberfläche und auf den Rändern der verbleibenden Phase absetzt. Wird das Reduktionsprodukt gelaugt, kann das für die Schwefelsäure zugängliche Zinkoxid gelöst werden; die von der restlichen eisenhaltigen Phase umschlossenen Anteile bleiben vom Laugemittel jedoch unberührt. Der Einschluß von Zinkoxid konnte mikroskopisch nicht nur in den gebildeten Ferritphasen sondern auch in der bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 erzeugten Wüstitphase ($Fe_{1-x}O$) nachgewiesen werden, so daß das experimentell ermittelte Zinkausbringen für alle Reduktionsprodukte geringfügig von dem theoretisch möglichen Ausbringen abweicht.

Zur weitergehenden Deutung der Vorgänge bei der Reduktion synthetischer Franklinite sind auch die Veränderungen der Intensitäten der gemessenen Interferenzmaxima aller identifizierten Mineralphasen von Interesse. Sie sind ein Maß für den Massenanteil einer Phase im Gemisch. Um eine eindeutige Zuordnung zu gewährleisten, wurde für jede Phase jeweils ein isolierter Reflex ausgewählt, der nicht durch benachbarte Reflexe in seiner Intensität beeinflußt wird. Es ist jedoch anzumerken, daß die gemessenen Reflexintensitäten durch die Größe der vorliegenden Kristallite sowie durch Texturen beeinflußt werden können, Aussagen über tendenzielle Veränderungen aber dennoch möglich sind. **Tabelle 4.7** enthält die Intensitäten der ausgewählten Reflexe jeder identifizierten Mineralphase für CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse von 0,05 bis 0,54. Zusätzlich sind in **Abbildung 4.12** die relativen Intensitäten der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis dargestellt. Die relative Intensität I/I_0 berechnet sich dabei aus dem Verhältnis der Reflexintensität der jeweiligen Mineralphase (I) im Reduktionsprodukt zu der des Franklinits im synthetischen Ausgangsmaterial (I_0).

Die Reflexintensitäten des Zinkoxides steigen mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck zunächst kontinuierlich an und zeigen im weiteren Verlauf keine wesentlichen Änderungen. Dagegen verlaufen die Reflexintensitäten der Zinkferrite bis zu einem

Tab. 4.7: Reflexintensität der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von synthetischem Franklinit (750°C; 3h)

	Reflexintensität [Counts]			
V_{CO} / V_{CO2}	**ZnO**	**$Fe_{0,85-y}Zn_yO$**	**$Fe_{1-x}O$**	**$Zn_xFe_{3-x}O_4$**
0,540	1303	-	14256	-
0,340	1347	6480	-	3446
0,300	1204	4956	-	3552
0,265	1018	4058	-	2884
0,262	1089	566	-	6209
0,250	1369	-	-	9006
0,100	1163	-	-	10181
0,075	1156	-	-	10201
0,050	936	-	-	8742
Reflex (h k l)	1 0 2	4 4 2	2 0 0	2 2 0

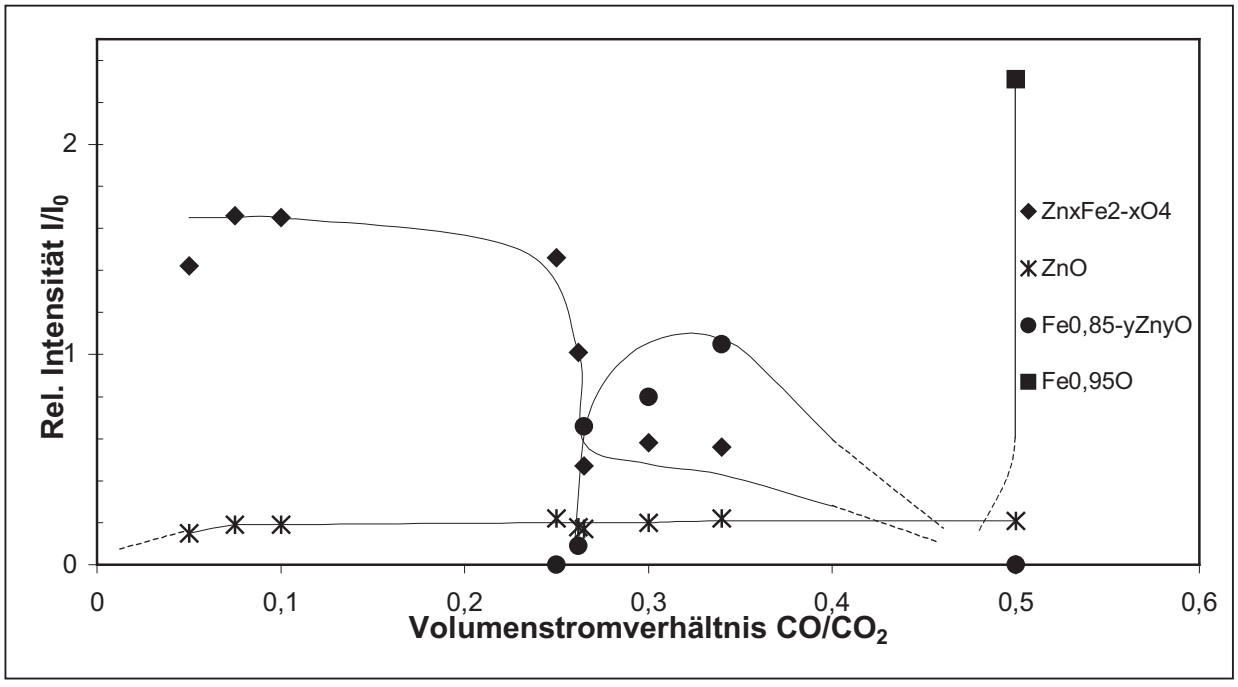

Abb. 4.12: Relative Intensität I/I_0 der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von synthetischem Franklinit (750°C; 3h)

CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,25 mit leicht abnehmender Tendenz. Bei weiterer Erhöhung des CO/CO_2-Volumenstromverhältnisses im Reduktionsgasgemisch auf 0,265 unterliegen die Reflexintensitäten der Zinkferrite einer sprunghaften Abnahme zugunsten der Bildung der Mineralphase $Fe_{0,85-y}Zn_yO$, deren Reflexintensität in diesem Bereich ebenso sprunghaft ansteigt. Bis zu einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 setzt sich der Anstieg der Reflexintensität der Eisen-Zink-Oxidphase fort. Mit der einsetzenden Bildung von Wüstit bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich zwischen 0,34 und 0,54 fällt die Reflexintensität der Eisen-Zink-Oxidphase zusammen mit der des Zinkferrits kontinuierlich auf Null ab.

Die mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Ergebnisse lassen sich widerspruchsfrei wie folgt deuten. Die Steigerung des zur Reduktion eingesetzten CO/CO_2-Volumenstromverhältnisses auf 0,25 bewirkt die Abnahme des Zinkanteils in den gebildeten Spinellen sowie die Zunahme der Reflexintensitäten des Zinkoxides im Reduktionsprodukt und des Zinkausbringens bei schwefelsaurer Laugung unter Standardbedingungen infolge der Ausscheidung von Zinkoxid. Bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen $\geq 0{,}262$ unterliegt das Zinkausbringen einer abnehmenden Tendenz; diese ist auf die beginnende und rasch auf Kosten der Spinellphase fortschreitende Bildung der Mischkristallphase mit der allgemeinen Zusammensetzung $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ ($0{,}085 \leq y \leq 0{,}17$) zurückzuführen. Das ermittelte Zinkausbringen läßt darauf schließen, daß das in der Mischkristallphase enthaltene Zink so gebunden vorliegt, daß es durch Laugung mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen nicht in Lösung gebracht werden kann. Unter der Annahme einer Mischkristallbildung mit der Zusammensetzung von $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ und damit einer vollständigen Sättigung der Eisen-Zink-Oxidphase mit Zinkoxid ergibt sich gegenüber der zinkarmen Ferritphase $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ ein erhöhter Zinkbedarf, der durch das zuvor freigesetzte Zinkoxid gedeckt werden muß. Folglich führt die zunehmende Bildung dieser Phase bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,262 bis 0,34 zu einer kontinuierlichen Abnahme des Zinkoxid-Anteils im Reduktionsprodukt verbunden mit einem verminderten Löseausbringen von Zink.

Das mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 erzeugte Reduktionsprodukt ist unter Berücksichtigung der mikroskopisch nachgewiesenen Zinkoxideinschlüsse durch ein Zinkausbringen von rund 55% bei schwefelsaurer Laugung unter

Standardbedingungen gekennzeichnet, weist aber röntgenographisch neben Zinkoxid keine weiteren zinkhaltigen Mineralphasen auf. Unter Bezug auf das von *Muan* und *Osborn* [64] entwickelte Phasendiagramm für das System Fe/O in Abbildung A.7, Anhang A führt die Reduktion unter dem eingestellten Sauerstoffpartialdruck von $p_{O2}=10^{-19}$ bar bei der Versuchstemperatur von 750°C zur Ausbildung einer Wüstitphase mit der Zusammensetzung $Fe_{0,91}O$. Wird von einer Mischkristallbildung zwischen Zinkoxid und Wüstit ausgegangen, wie sie in der Literatur [39],[59],[60],[61] beschrieben wird, läßt das zur Reduktion eingesetzte Eisen-/Zink-Verhältnis von 2:1 sowie das ermittelte Zinkausbringen von 55% auf die Bildung einer Mischkristallphase mit der Zusammensetzung $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$ schließen, wobei 18,4 Mol% des Zinkoxides im Wüstitgitter gelöst wurden. Diese Überlegungen werden durch Untersuchungsergebnisse von *Itoh et.al.* [59] bestätigt, der eine maximale Löslichkeit von Zinkoxid im Wüstitgitter bei Temperaturen von 1100K mit 18,64 Mol% angibt. Auch Untersuchungen von *Lykasov et al.* [61] belegen die Existenz einer Mischkristallphase der Zusammensetzung $Fe_{0,75}Zn_{0,17}O$ entsprechend einer Löslichkeit von 18 Mol% Zinkoxid in Wüstit. Bezogen auf die vorliegende Reduktionsergebnisse hat sich Zinkoxid demnach bis zur Sättigungsgrenze in der gebildeten Wüstitphase gelöst und ist bei nachfolgender Laugung mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen nicht löslich.

Zusammenfassend lassen die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen und der schwefelsauren Laugung unter Standardbedingungen folgende Rückschlüsse auf die Vorgänge bei der Reduktion synthetischer Franklinite in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zu (T=750°C; t=3h):

1. **V_{CO} / V_{CO2} = 0,05 bis 0,25** ($p_{O2} = 10^{-16,97}$ bis $10^{-18,37}$ bar):
   Freisetzung von ZnO unter Bildung zinkarmer Ferrite $Zn_xFe_{3-x}O_4$ mit $x \leq 0,57$.

2. **V_{CO} / V_{CO2} = 0,25** ($p_{O2} = 10^{-18,37}$ bar):
   Fortschreitende ZnO-Freisetzung mit Gleichgewichtseinstellung bei $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$.

3. **V_{CO} / V_{CO2} = 0,262** ($p_{O2} = 10^{-18,41}$ bar):
   Beginnende Ausbildung der Mischkristallphase $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ mit y = 0,17 und Abbau der Zinkferrite.

4. **V_{CO} / V_{CO2} = 0,265 bis 0,34** ($p_{O2} = 10^{-18,42}$ bis $10^{-18,63}$ bar):
   Existenz der Mischkristallphasen $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ und $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ mit y = 0,17 nebeneinander.

5. **V_{CO} / V_{CO2} = 0,54** ($p_{O2} = 10^{-19,04}$ bar):
   Vollständige Umwandlung der eisenhaltigen Mineralphasen in zinkhaltigen Wüstit mit der Zusammensetzung $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$ durch Lösung von Zinkoxid im Wüstitgitter bis zur Sättigungsgrenze (18,4 Mol% ZnO in FeO).

4.3.3.5 Einfluß der Reduktionsdauer bei der Reduktion synthetischer Materialien

Um den Einfluß der Reduktionsdauer auf synthetische Franklinite und Zink-/Eisenoxid-Mischungen zu ermitteln, wurden Versuche unter Variation der Reduktionsdauer und des Sauerstoffpartialdrucks bei 750° C durchgeführt. Die Analyse der erzeugten Reduktionsprodukte erfolgte ebenfalls mittels Röntgendiffraktometrie; durch Laugungstests wurde darüber hinaus die Überführung der ferritisch gebundenen Zinkanteile in lösliche Zinkoxide überprüft. In **Tabelle 4.8** sind die bei der Reduktion synthetischer Franklinite entstehenden Mineralphasen, die berechneten Gitterkonstanten und die nach *Schaefer et al.* [50] resultierenden Zusammensetzungen der Zinkferrite in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer für unterschiedliche CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse zusammengefaßt.

Tab. 4.8: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer und dem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von synthetischem Franklinit (750°C)

			Gitterkonstante a [Å]			
Zeit [h]	V_{CO}/V_{CO2}	**ZnO**	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	**x**
0,16	0,54	+	-	-	8,426 ± 0,0020	0,58
0,33		+	-	-	8,420 ± 0,0010	0,46
1		+	-	4,302 ± 0,0004	-	-
2		+	-	4,303 ± 0,0001	-	-
3		+	-	4,302 ± 0,0004	-	-
6		+	-	4,303 ± 0,0003	-	-
0,16	0,34	+	-	-	8,440 ± 0,0013	1
0,33		+	-	-	8,420 ± 0,0006	0,46
1		+	12,849 ± 0,0138	-	8,412 ± 0,0004	0,36
2		+	12,845 ± 0,0163	-	8,411 ± 0,0007	0,34
3		+	12,846 ± 0,0009	-	8,415 ± 0,0008	0,40
6		+	12,845 ± 0,0010	-	8,415 ± 0,0007	0,40
1	0,30	+	12,857 ± 0,0243	-	8,415 ± 0,0006	0,40
2		+	12,848 ± 0,0016	-	8,415 ± 0,0007	0,40
3		+	12,845 ± 0,0014	-	8,414 ± 0,0005	0,39
6		+	12,846 ± 0,0014	-	8,414 ± 0,0005	0,39
0,16	0,275	+	-	-	8,440 ± 0,0014	1
0,33		+	-	-	8,421 ± 0,0007	0,48
1		+	12,858 ± 0,0269	-	8,415 ± 0,0003	0,40
2		+	12,836 ± 0,0027	-	8,409 ± 0,0019	0,30
3		+	12,842 ± 0,0013	-	8,413 ± 0,0013	0,37
0,16	0,25	+	-	-	8,438 ± 0,0011	0,92
0,33		+	-	-	8,426 ± 0,0023	0,58
1		+	-	-	8,417 ± 0,0008	0,42
2		+	-	-	8,417 ± 0,0010	0,42
3		+	-	-	8,417 ± 0,0009	0,42
6		+	-	-	8,415 ± 0,0005	0,40
1	0,10	+	-	-	8,421 ± 0,0007	0,48
2		+	-	-	8,422 ± 0,0008	0,50
3		+	-	-	8,422 ± 0,0005	0,50
6		+	-	-	8,423 ± 0,0004	0,52

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

Wie die Untersuchungsergebnisse in Tabelle 4.8 verdeutlichen, sind bei kurzen Reduktionszeiten von zehn beziehungsweise zwanzig Minuten zunächst nur Zinkoxid und Zinkferrit als Mineralphasen in den erzeugten Reduktionsprodukten nachzuweisen. Die Bildung anderer Mineralphasen läßt sich erst bei der Reduktionsdauer von mehr als zwanzig Minuten beobachten. So setzt die Bildung der Wüstitphase bei Reduktion des Franklinits mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 bei Behandlungszeiten von mehr als zwanzig Minuten ein. Bei einstündiger Reduktionszeit sind im Reduktionsprodukt neben Zinkoxid nur noch Wüstite zu finden, die Zinkferrite haben sich demnach vollständig umgewandelt. Auch bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,34 und 0,275 führen erst Reduktionszeiten von mehr als zwanzig Minuten zur Ausbildung der Eisen-Zink-Oxidphase. Anders als bei Reduktion mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 bleibt hier jedoch die Zinkferritphase neben Eisen-Zink-Oxid existent.

Bei Betrachtung der Zinkanteile der durch Reduktion von Frankliniten entstandenen Spinellphasen in Abhängigkeit von der Reduktionszeit wird deutlich, daß Reduktionszeiten von bis zu zwanzig Minuten unabhängig vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck zur Bildung von Spinellen mit Zinkanteilen x von rund 0,5 bis 0,6 führen. Bei längeren Reduktionszeiten werden dagegen Spinelle mit geringeren Zinkanteilen ($x \approx 0,4$) erzeugt, deren Zusammensetzung bei weiterer Erhöhung der Reduktionszeit auf bis zu sechs Stunden bei gleichbleibendem Sauerstoffpartialdruck nahezu unverändert bleibt. Demnach ist bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Reduktionsgasgemisch von 0,25 bis 0,34 bereits nach einstündiger Behandlungszeit das Gleichgewicht für Spinelle mit Zinkanteilen x von rund 0,40 erreicht.

Die ermittelten Reflexintensitäten aller identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer in **Tabelle 4.9** und die in den **Abbildungen 4.13** bis **4.15** dargestellten zugehörigen relativen Intensitäten für ausgewählte CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse zeigen bei einer Reduktionsdauer von zwei und einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 zunächst einen sprunghaften Anstieg der Reflexintensität für Wüstit bei gleichzeitig vollständigem Rückgang der Ferritphase, während die Intensität bei drei- und sechsstündiger Reduktionsdauer auf nahezu gleich hohem Niveau verbleibt und somit von einer Gleichgewichtseinstellung auszugehen ist.

Tab. 4.9: Reflexintensitäten der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer und dem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von synthetischem Franklinit (750°C)

		Reflexintensität [Counts]			
Zeit [h]	V_{CO}/V_{CO2}	**ZnO**	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$
0,16	0,54	734	-	-	7656
0,33		1005	-	-	7744
1		1176	-	5776	-
2		1239	-	13877	-
3		1303	-	14256	-
6		1156	-	12837	-
0,16	0,34	534	-	-	9604
0,33		1069	-	-	8154
1		1459	1560	-	6939
2		1136	2430	-	3516
3		1347	6480	-	3446
6		1296	8668	-	1082
1	0,30	1129	497	-	6856
2		1102	3919	-	3881
3		1204	4956	-	3552
6		1347	5791	-	2362
0,16	0,275	534	-	-	8874
0,33		1089	-	-	8705
1		1253	1030	-	5761
2		1116	6084	-	1436
3		1318	7797	-	829
0,16	0,25	581	-	-	8317
0,33		999	-	-	7656
1		1289	-	-	7939
2		1376	-	-	9025
3		1369	-	-	9006
6		1340	-	-	8208
1	0,10	1232	-	-	9761
2		1239	-	-	9880
3		1163	-	-	10181
6		1136	-	-	9101
Reflex (h k l)		1 0 2	4 4 2	2 0 0	2 2 0

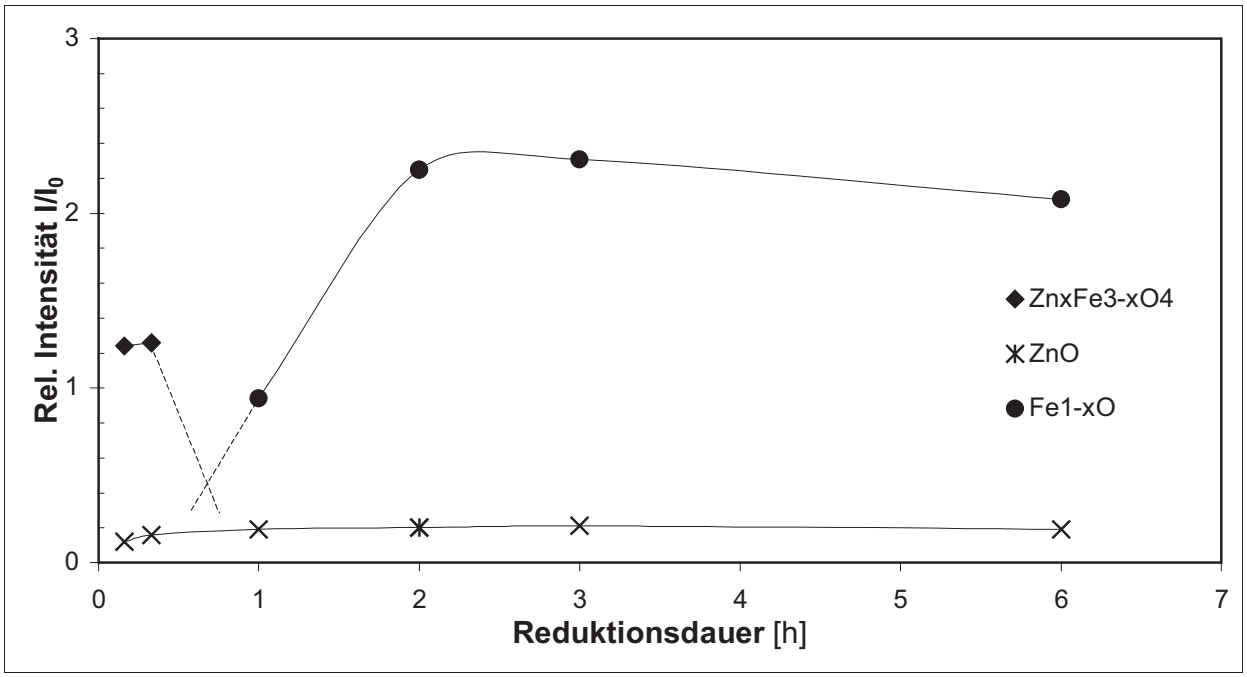

Abb. 4.13: Relative Intensität I/I_0 der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei der Reduktion von synthetischem Franklinit mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 (750°C)

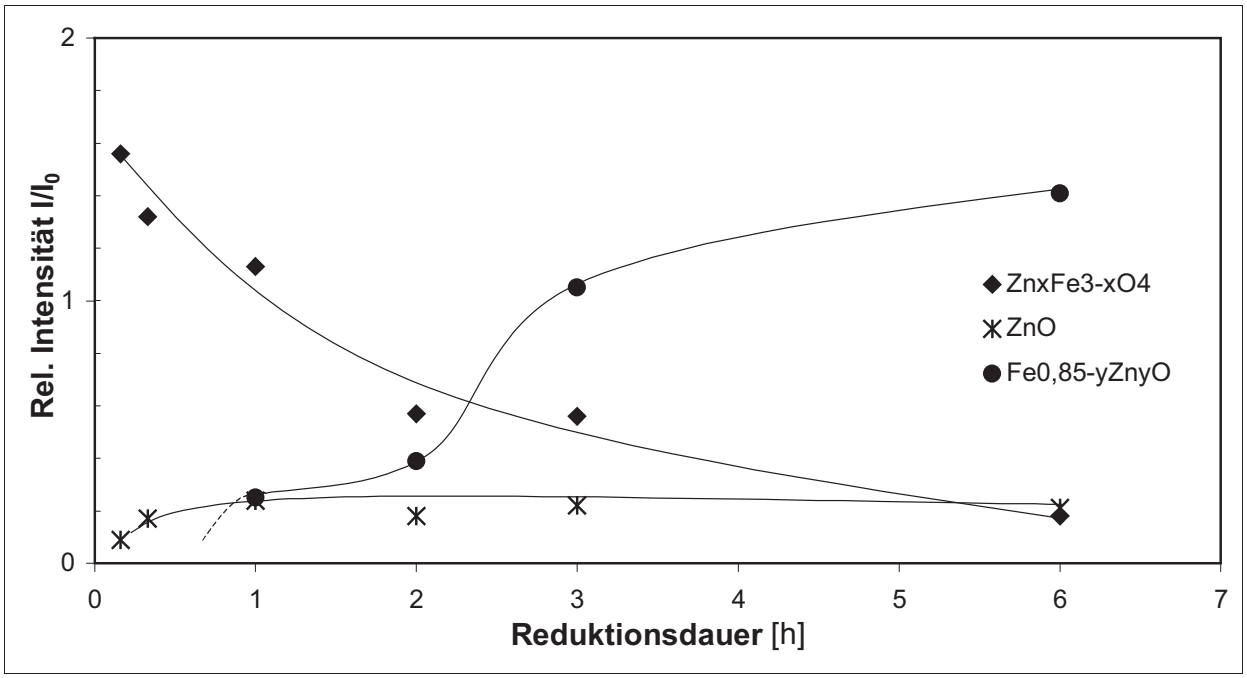

Abb. 4.14: Relative Intensität I/I_0 der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei der Reduktion von synthetischem Franklinit mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 (750°C)

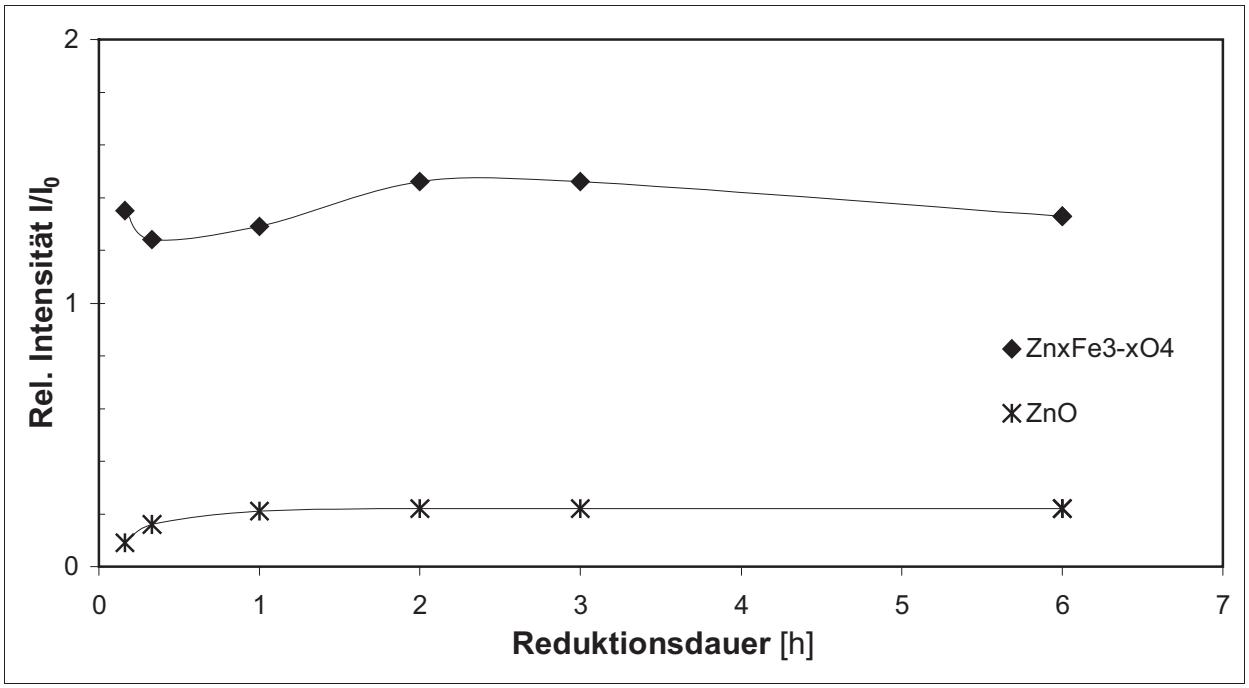

Abb. 4.15: Relative Intensität I/I_0 der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei der Reduktion von synthetischem Franklinit mit einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,25 (750°C)

Die Reflexintensität des Zinkoxides verläuft nur bis zu einstündigen Reduktionszeiten steigend, da, wie die ermittelten Gitterkonstanten bestätigen, innerhalb dieser Zeit eine Freisetzung von Zinkoxid aus Franklinit unter Ausbildung zinkarmer Ferrite erfolgt, die im weiteren Reduktionsverlauf zugunsten der Wüstitphase vollständig abgebaut werden. Wie die Untersuchungsergebnisse im vorhergehenden Abschnitt belegen, vermag die gebildete Wüstitphase wiederum Zinkoxid bis zur Sättigungsgrenze von 18,4 Mol% zu lösen und somit vermehrt das zuvor freigesetzte Zinkoxid wieder zu binden.

Bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,34 bis 0,275 ergeben sich übereinstimmende Veränderungen der Reflexintensitäten für alle identifizierten Mineralphasen. Bei der Spinellphase in Abbildung 4.14 ist mit ansteigender Reduktionszeit eine deutliche Abnahme der zugehörigen Reflexintensität zu beobachten, die auf einen allmählichen Abbau der Zinkferrite schließen läßt. Im Gegensatz dazu führen längere Reduktionszeiten zu einem erheblichen Anstieg der Reflexintensität der Eisen-Zink-Oxidphase. Die gegenläufigen Veränderungen verdeutlichen dabei die schrittweise Umwandlung von Zinkferrit in Eisen-Zink-Oxid im

Verlauf der Reduktion. Darüber hinaus zeigt der gleichzeitig nahezu konstante Verlauf der Reflexintensität von Zinkoxid im Bereich ein- bis sechsstündiger Reduktionszeit, daß die Umwandlung der Zinkferrite in Eisen-Zink-Oxid zu keiner Freisetzung von Zinkoxid führt. Unter Bezug auf die Untersuchungsergebnisse zum Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks ist jedoch davon auszugehen, daß es zur Ausbildung einer Eisen-Zink-Oxidphase mit der Zusammensetzung $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ kommt, die aufgrund eines höheren Zinkbedarfs gegenüber dem zinkarmen Ferrit ein Teil des zuvor freigesetzten Zinkoxides wieder bindet. Ausgeprägte Änderungen der Intensität für Zinkoxid sind lediglich bis zu Reduktionszeiten von einer Stunde erkennbar, wobei sich die Intensitätszunahme mit der bereits gezeigten Abnahme der Zinkanteile x in den gebildeten Spinellen bei Abwesenheit anderer zinkhaltiger Phasen begründen läßt. Innerhalb einer einstündigen Reduktionsdauer erfolgt somit die Freisetzung von Zinkoxid aus Franklinit bis zur Ausbildung von Ferriten mit einer Gleichgewichtszusammensetzung von $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$, die nachfolgend zugunsten von Eisen-Zink-Oxid kontinuierlich abgebaut werden.

Entsprechend den vorhergehenden Beobachtungen steigen zunächst auch die Reflexintensität von Zinkoxid bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,25 (Abbildung 4.15) und 0,10 im Falle kurzer Reduktionszeiten von bis zu einer Stunde an und verlaufen bei weiterer Erhöhung der Behandlungszeiten konstant. Im Gegensatz zu höheren CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen bleiben jedoch die der Zinkferritphase entsprechenden Intensitäten in ihrer Tendenz nahezu unverändert, da die Ausbildung anderer eisenhaltiger Phasen unterbleibt. Die Ausscheidung von Zinkoxid aus der Franklinitphase erfolgt demnach auch hier bereits innerhalb einer einstündigen Reduktionsdauer, wobei die resultierende zinkarme Ferritphase mit einer dem jeweiligen Sauerstoffpartialdruck entsprechenden Gleichgewichtszusammensetzung bei weiterer Erhöhung der Reduktionsdauer unverändert im Gleichgewicht neben der Zinkoxidphase vorliegt.

Die Ergebnisse der Laugungsversuche für die reduzierten synthetischen Franklinite zeigen die **Abbildungen 4.16a** und **4.16b**. Um die Übersichtlichkeit der Untersuchungsergebnisse zu gewährleisten, wurde die Abhängigkeit des Zink- und Eisenausbringens von der Reduktionsdauer für CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse von 0,54 bis 0,30 und von 0,275 bis 0,10 getrennt voneinander in zwei Diagrammen erfaßt.

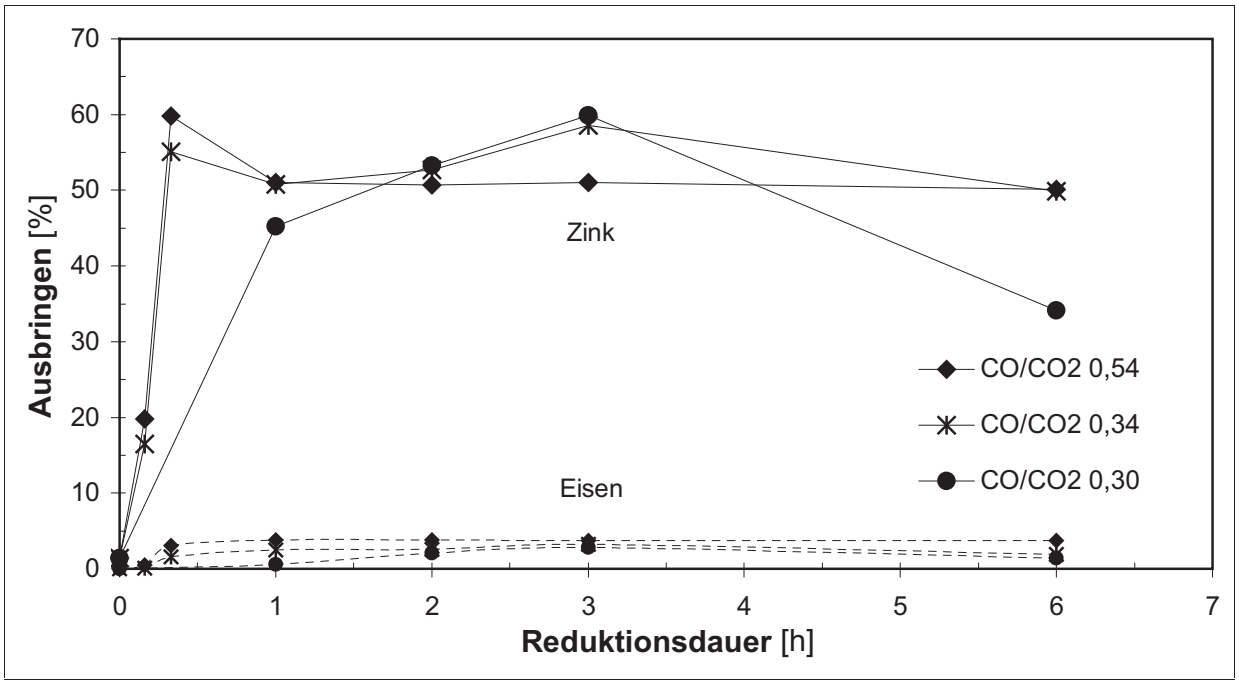

Abb. 4.16a: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei Laugung reduzierter synthetischer Franklinite mit Schwefelsäure (Reduktion 750°C; / Laugung 20°C; pH 4; 100 g/l;120 min)

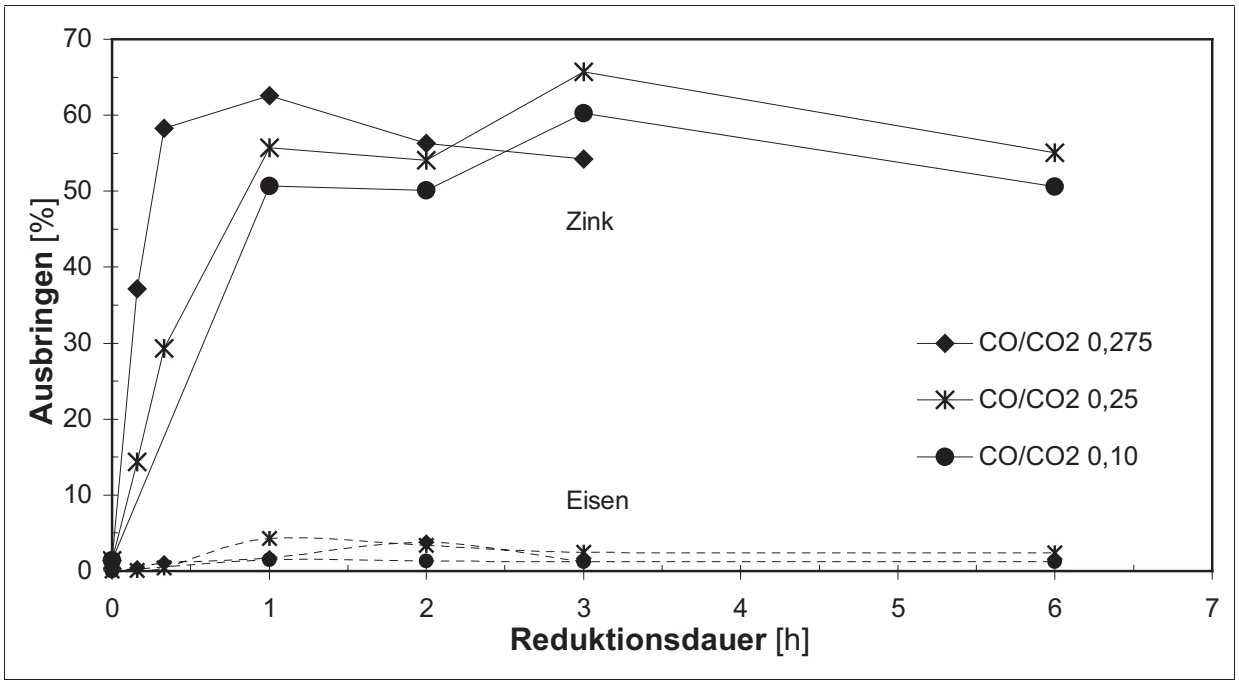

Abb. 4.16b: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei Laugung reduzierter synthetischer Franklinite mit Schwefelsäure (Reduktion 750°C; / Laugung 20°C; pH 4; 100 g/l;120 min)

Das Laugeausbringen für Zink steigt unabhängig vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck bei Reduktionszeiten von bis zu einer Stunde sprunghaft an. Der Vergleich mit den in Tabelle 4.9 aufgeführten Reflexintensitäten für Zinkoxid zeigt einen deutlichen Zusammenhang, da auch hier eine sprunghafte Zunahme im Bereich zwischen zehnminütiger und einstündiger Reduktionsdauer verzeichnet werden konnte. Bei weiterer Erhöhung der Reduktionsdauer bleibt das Zinkausbringen innerhalb einer gewissen Toleranz unverändert, es variiert dabei je nach eingestelltem Sauerstoffpartialdruck zwischen einem Mittelwert von 50% bis 65%. Die zu erwartende Abnahme des Zinkausbringens mit fortschreitender Reduktionsdauer durch die zunehmende Einbindung von Zinkoxid in die Wüstit- beziehungsweise Eisen-Zink-Oxidphase ist aufgrund der erheblichen Meßwertschwankungen nicht klar zu erkennen.

Auch das Eisenausbringen zeigt unabhängig vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck bei Reduktionszeiten zwischen einer und sechs Stunden einen nahezu konstanten Verlauf. Eine Zunahme des Eisenausbringens ist lediglich im Bereich zwischen zehnminütiger und einstündiger Reduktionsdauer zu beobachten. Entsprechend der Untersuchungsergebnisse im vorhergehenden Abschnitt zeigt die Eisenlöslichkeit auch bei Variation der Reduktionsdauer eine deutliche Abhängigkeit zum eingestellten Sauerstoffpartialdruck, die sich durch die Löslichkeit der sich zunehmend bildenden Wüstite im Zinkoxidgitter deuten läßt.

Zusammenfassend lassen die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen und der schwefelsauren Laugung unter Standardbedingungen die nachfolgend aufgeführten Rückschlüsse auf die Vorgänge bei der Reduktion synthetischer Franklinite in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer zu:

1. **t ≤ 20 min**:
   Freisetzung von Zinkoxid und Ausbildung einer zinkarmen Spinellphase $Zn_xFe_{3-x}O_4$ mit $x \leq 0{,}58$ unabhängig vom eingestellten CO/CO_2-Volumenstromverhältnis.

2. **t < 1 h**:
   Fortschreitende ZnO-Freisetzung unabhängig vom eingestellten CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bis zum Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$.

3. **t ≥ 1h**:
   - Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,10 bis 0,262 keine Phasenänderung (Gleichgewichtseinstellung).
   - Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,275 bis 0,34 Bildung der Mischkristallphase $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ mit y = 0,17 neben Zinkferrit.
   - Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 vollständige Umwandlung der zinkarmen Ferrite in zinkhaltige Wüstite mit der Zusammensetzung $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$ durch Lösung von Zinkoxid im Wüstitgitter bis zur Sättigungsgrenze (18,4 Mol% ZnO in FeO).

4. **t ≥ 2h**:
   - Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,275 bis 0,34 Zunahme der Mischkristallphase $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ mit y = 0,17 unter Einbindung von Zinkoxid bei fortschreitender Abnahme der Zinkferritphase.

   - Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 Zunahme der zinkhaltigen Wüstitphase ($Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$) bis zur Gleichgewichtseinstellung nach t = 2h.

4.3.3.6 Ergänzende Untersuchungen

Die vorhergehenden Untersuchungen zur Reduktion von Zinkferriten in Abhängigkeit von Sauerstoffpartialdruck und Reduktionsdauer verdeutlichen, daß die Reduktion nicht zur Bildung von Magnetit, sondern zu einem zinkarmen Spinell im Gleichgewicht mit Zinkoxid führt. In der Literatur werden diese Beobachtungen durch Untersuchungen

verschiedener Autoren bestätigt (vgl. [35],[36]). Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche zur Reduktion von synthetischem Frankliniten bei 750°C unter variierenden Sauerstoffpartialdrücken zeigen eine Gleichgewichtseinstellung bei einem Zink/Eisen-Verhältnis von 0,11 bis 0,15 im entstehenden Spinell, entsprechend einer Zusammensetzung zwischen $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ und $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$. Die Spinellphase liegt dabei im Gleichgewicht mit Zinkoxid und je nach Reduktionsbedingungen auch mit Eisen-Zink-Oxid vor. Während die Bildung von Spinellen mit Zinkanteilen x<0,3 durch Reduktion von Spinellen mit höheren Zinkanteilen nicht erreicht wird, läßt sich die Mischkristallreihe $ZnFe_2O_4$ – Fe_3O_4 aus den Komponenten Zinkoxid, Hämatit und Eisen bei 1000°C im Argonstrom jedoch lückenlos und phasenrein herstellen [50]. Es wird ein Gleichgewicht vermutet, das die Existenz von Spinellen mit Zinkanteilen x<0,3 in Gegenwart von freiem Zinkoxid unterbindet. Dieses Gleichgewicht ermöglicht die vollständige Umsetzung von Zinkoxid bei der Präparation von $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ aus Zinkoxid, Hämatit und Eisen und verhindert die Ausscheidung von Zinkoxid unter Bildung von $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ durch die Reduktion von $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$. Um diese Annahme zu bestätigen, wurden ergänzende Untersuchungen durchgeführt, die die Reduktion von Spinellen mit der Zusammensetzung $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ umfaßten. Die Präparation von Zinkferrit $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ wurde im Abschnitt 4.2.3.2 bereits näher beschrieben. Die Ergebnisse zur Reduktion dieses Zinkferrits bei 750°C in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis im Reduktionsgasgemisch für dreistündige Reduktionszeiten sind in **Tabelle 4.10** anhand der Gitterkonstanten der erzeugten Mineralphasen zusammengefaßt.

Tab. 4.10: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion von $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ (750°C; 3h)

			Gitterkonstante a [Å]			
V_{CO}/V_{CO2}	**Zeit** [h]	**ZnO**	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	**x**
1,0	3	-	-	4,295 ± 0,0004	-	-
0,5		-	-	4,293 ± 0,0007	-	
0,34		-	-	-	8,406 ± 0,0007	0,22
Ausgangsmaterial					8,405 ± 0,0019	0,21

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

Die Reduktion von $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ führt bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 nicht zur Bildung eines zinkfreien Spinells und Zinkoxid. Wie die Gitterkonstante der im Reduktionsprodukt identifizierten Spinellphase verdeutlicht, hat die reduzierende Behandlung nicht zur Abnahme des Zinkanteils beigetragen. Die Reduktion unter niedrigen Sauerstoffpartialdrücken durch Einstellung von CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen bis zu 1 bewirkt im Gegensatz dazu die Umwandlung des Zinkferrits in Wüstit, die Freisetzung von Zinkoxid konnte dabei röntgenographisch nicht nachgewiesen werden. Wie bereits durch die vorhergehenden Untersuchungsergebnisse belegt werden konnte, ist davon auszugehen, daß es zur Mischkristallbildung zwischen Wüstit ($Fe_{1-x}O$) mit Zinkoxid kommt, wobei das gesamte vorlaufende Zink aufgrund des vorliegenden Eisen-/Zink-Verhältnisses im Wüstitgitter gelöst wird.

Die Ergebnisse der Laugungstests in **Tabelle 4.11** verdeutlichen ebenfalls, daß die Reduktion zinkarmer Spinelle keine Freisetzung von löslichem Zinkoxid bewirkt. Auch die durch niedrige Sauerstoffpartialdrücke erzeugten Mineralphasen weisen bei anschließender Laugung erwartungsgemäß nur geringes Zinkausbringen auf, so daß die Annahme einer geringen Löslichkeit von Zinkoxid durch Mischkristallbildung mit Wüstit bestätigt wird.

Tab. 4.11: Zink- und Eisenausbringen bei Laugung reduzierter Zinkferrite ($Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$) mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen (Reduktion 750°C; 3h)

V_{CO}/V_{CO2}	**Zinkausbringen** [%]	**Eisenausbringen** [%]
1	1,2	0,9
0,5	0,6	0,2
0,34	0,2	0

Weitere Untersuchungen umfaßten die mechanische Behandlung ausgewählter Reduktionsprodukte zur Freilegung der bereits mikroskopisch nachgewiesenen Einschlüsse von Zinkoxid. Die Freilegung des Zinkoxideinschlüsse durch Feinvermahlung des Reduktionsproduktes sollte dabei das theoretisch mögliche Zinkausbringen bei nachfolgender Laugung mit Schwefelsäure unter

Standardbedingungen ermöglichen. Es wurde dazu die Mahlung eines zinkferrithaltigen und eines wüstithaltigen Reduktionsproduktes untersucht.

Zur Feinvermahlung der reduzierten Franklinite kamen eine Labor-Scheiben-Schwingmühle sowie eine Labor-Fliehkraftmühle zum Einsatz; die Fliehkraftmahlung erfolgte dabei als Naßmahlung. Die Parameter wurden wie folgt festgelegt:

Labor-Scheiben-Schwingmühle

Diskontinuierliche Trockenmahlung

Mahlbehälter:	Wolframcarbid (WC+Co), 100 ml
Mahlkörper:	Kollissenstein, Wolframcarbid (WC+Co)
Mahlgutmasse:	12,5 g

Labor – Fliehkraftmühle

Diskontinuierliche Naßmahlung

Mahlbehälter:	Achat, 250 ml
Kugelfüllgrad:	30 %
Mahlkörper:	Wolframcarbid, 3mm ∅
Mahlgutmasse:	10g
H_2O-Einsatz:	40 ml
Suspensionsdichte:	250 g/l
Drehzahl:	530 U/min

Tabelle 4.12 zeigt zunächst den Einfluß der mechanischen Beanspruchung durch Schwingmahlung auf den Mineralbestand des zinkferrithaltigen Reduktionsproduktes anhand der ermittelten Gitterkonstanten.

Die dreißigminütige Schwingmahlung des Reduktionsproduktes führt zu einer Festkörperreaktion, erkennbar an der Erhöhung des Zinkanteils im Zinkferrit. Offensichtlich bewirkt der ins Mahlgut eingebrachte Energiebetrag eine thermische Beanspruchung des Materials, die verbunden mit der sauerstoffhaltigen Luftatmosphäre während der Mahlung eine Gleichgewichtseinstellung zugunsten höher zinkhaltiger Ferrite und damit den Einbau des Zinkoxides ins Spinellgitter fördert. Dagegen bleibt die

Tab. 4.12: Veränderung der Mineralphasen und Gitterkonstanten bei Mahlung von reduziertem synthetischem Franklinit (Reduktion V_{CO}/V_{CO2} = 0,265; 1h)

Mühlentyp	**Mahldauer** [min]	**ZnO**	**Gitterkonstante** [Å] $Zn_xFe_{3-x}O_4$	**x**
Scheiben-Schwingmühle	1	+	8,418 ± 0,0005	0,44
	5	+	8,419 ± 0,0010	0,45
	30	+	8,424 ± 0,0044	0,54
Ausgangsmaterial		+	8,418 ± 0,0004	0,44

Gitterkonstante der Spinellphase nach fünfminütiger Schwingmahlung nahezu unverändert.

Auch die in **Tabelle 4.13** dargestellten Ergebnisse der Laugungstests zeigen ein erheblich vermindertes Zinkausbringen bei Laugung der durch dreißigminütige Schwingmahlung beanspruchten Zinkferrite gegenüber dem unbehandelten Reduktionsprodukt. Demgegenüber sind ein- und fünfminütige Beanspruchungszeiten in der Schwingmühle mit dem erwarteten Anstieg des Zinkausbringens von rund 4% bei der nachfolgenden Laugung mit Schwefelsäure verbunden. Kurze Beanspruchungszeiten ermöglichen somit die Freilegung der Zinkoxideinschlüsse ohne thermische Beanspruchung des Materials.

Die Veränderung wüstithaltiger Reduktionsprodukte durch Schwingmahlung und Fliehkraftmahlung verdeutlicht **Tabelle 4.14** anhand der röntgenographischen Untersuchungsergebnisse. Danach sind zunächst keine Änderungen im Mineralbestand und in den zugehörigen Gitterkonstanten durch die mechanische Beanspruchung zu verzeichnen. Die Ergebnisse der Laugungstests in **Tabelle 4.15** zeigen dagegen eine Steigerung des Zinkausbringens bei Laugung des durch Schwingmahlung behandelten Reduktionsproduktes mit Schwefelsäure gegenüber dem Ausgangsmaterial. Es kann auch hier davon ausgegangen werden, daß die mechanische Beanspruchung in der Scheiben-Schwingmühle zu einer Freilegung des zuvor in der Wüstitphase eingeschlossenen Zinkoxides führt. Als nachteilig muß jedoch die gleichzeitig

Tab. 4.13: Zink- und Eisenausbringen bei Laugung gemahlener reduzierter synthetischer Franklinite mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen (Reduktion V_{CO}/V_{CO2} = 0,265; 1h)

Mühlentyp	**Mahldauer** [min]	**Zn-Ausbringen** [%]	**Fe-Ausbringen** [%]
Scheiben-Schwingmühle	1	72,3	1,6
	5	70,9	1,6
	30	45,2	1,7
Ausgangsmaterial		68,3	1,3

Tab. 4.14: Veränderung der Mineralphasen und Gitterkonstanten bei Mahlung reduzierter synthetischer Franklinite (Reduktion V_{CO}/V_{CO2}= 0,54; 3h)

Mühlentyp	**Mahldauer** [min]	**ZnO**	**Gitterkonstante** [Å] **$Fe_{1-x}O$**
Scheiben-Schwingmühle	5	+	4,304 ± 0,0014
Fliehkraftmühle	60	+	4,303 ± 0,0004
Ausgangsmaterial		+	4,302 ± 0,0004

+ nachweisbar

Tab. 4.15: Zink- und Eisenausbringen bei Laugung gemahlener reduzierter synthetischer Franklinite mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen (Reduktion V_{CO}/V_{CO2} = 0,54; 3h)

Mühlentyp	**Mahldauer** [min]	**Zn-Ausbringen** [%]	**Fe-Ausbringen** [%]
Scheiben-Schwingmühle	5	55,8	13,1
Fliehkraftmühle	60	51,8	2,3
Ausgangsmaterial		51,0	3,7

auftretende vermehrte Eisenlöslichkeit gewertet werden, die eine spätere selektive Laugung des Zinkoxides und eine elektrolytische Weiterverarbeitung der Laugelösung erschwert. Im Gegensatz zur Schwingmahlung kann nach einstündiger nasser Fliehkraftmahlung keine Steigerung des Zinkausbringens bei Laugung mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen festgestellt werden.

Da die Reduktion synthetischer Franklinite mit CO/CO_2-haltigen Reduktionsgasen bei keiner der vorhergehenden Versuchsreihen zur Bildung zinkfreier Spinelle führte, wurde in einem weiteren Versuch eine andere Reduktionsmethode überprüft. Die mögliche Carbidbildung bei Verwendung kohlenstoffhaltiger Reduktionsgase sollte dabei als Ursache für die unvollständige Reduktion von Franklinit ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund erfolgte die Reduktion von synthetischem Franklinit im Argonstrom bei 750°C durch die Zugabe von Hämatit und Eisenpulver als Reduktionsmittel gemäß Gleichung (12).

$$3\ ZnFe_2O_4 + Fe + Fe_2O_3 \quad \leftrightarrow \quad 3\ ZnO + 3\ Fe_3O_4 \qquad (12)$$

Nach dreistündiger thermischer Behandlung der Mischung aus Franklinit, Hämatit und Eisen konnte die Bildung von Zinkferrit mit der Zusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ neben Zinkoxid röntgenographisch nachgewiesen werden. Damit weist die gebildete Spinellphase die bereits bekannte Gleichgewichtszusammensetzung bei Reduktion in entsprechender CO/CO_2-Gasatmosphäre auf.

4.3.3.7 Schlußfolgerungen für die Reduktion synthetischer Franklinite

Durch Reduktionsversuche an synthetischen Frankliniten bei 750°C mit reduzierenden CO/CO_2-Gasgemischen konnte die Abhängigkeit der gebildeten Mineralphasen vom Sauerstoffpartialdruck und der Reduktionsdauer ermittelt werden. Die Variation des Sauerstoffpartialdrucks führt dabei erwartungsgemäß zu einer Änderung des Mineralbestandes im Reduktionsprodukt, so daß abhängig vom eingestellten CO/CO_2-Volumenstromverhältnis im Reduktionsgas neben Zinkoxid und zinkarmem Ferrit auch die Mischkristallphase Eisen-Zink-Oxid ($Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$) und ein zinksubstituierter Wüstit ($Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$) im reduzierten Franklinit identifiziert wurden. Die Ausbildung der

zinkarmen Ferrite unter Abscheidung von Zinkoxid bis zur Gleichgewichtszusammensetzung vollzieht sich bei der eingestellten Reduktionstemperatur von 750°C bereits innerhalb einer einstündigen Reduktionsdauer. Bei Erhöhung der Reduktionsdauer im Bereich zwischen ein und sechs Stunden schließt sich je nach Sauerstoffpartialdruck ein Abbau der Ferritphase zugunsten der übrigen eisenhaltigen Mineralphasen an.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der erzeugten Spinellphasen wurde die Einstellung eines Gleichgewichtes im Bereich von $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ bis $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ beobachtet. Die Einstellung niedrigster Sauerstoffpartialdrücke ermöglichte bei 750°C keine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung zinkfreier Spinelle (Magnetite), vielmehr kam es hierbei zu einer vollständigen Umwandlung von Zinkferrit zu zinksubstituiertem Wüstit. Auch wenn die Präparation der Mischkristallreihe $Zn_xFe_{3-x}O_4$ phasenrein und lückenlos möglich ist, stößt die Bildung von Magnetit durch Reduktion der Mischkristalle bei 750°C in reduzierender CO/CO_2-Atmosphäre unabhängig von ihrer Ausgangszusammensetzung in Gegenwart von Zinkoxid an eine natürliche Barriere. Untersuchungen zur Reduktion von Zinkferriten mit der Zusammensetzung $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ bestätigten die Annahme, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen Zinkferrite mit Zinkanteilen $x<0,3$ neben Zinkoxid nicht existent sind. Daher führt die reduzierende Behandlung von $Zn_{0,3}Fe_{2,7}O_4$ oder $Zn_{0,2}Fe_{2,8}O_4$ zu keiner weiteren Abspaltung von Zinkoxid.

Zusammenfassend läßt sich aus den Untersuchungsergebnissen zur Reduktion von synthetischen Frankliniten bei 750°C in reduzierender CO/CO_2-Atmosphäre das in **Abbildung 4.17** dargestellte Phasendiagramm ableiten. Der Reduktionsgrad im thermodynamischen Gleichgewicht ist dabei als Inhalt von insgesamt 3 Mol zwei- und dreiwertigen Metalls dargestellt. Ausgehend von einem Mol Franklinit $ZnFe_2O_4$ mit 2 Mol Fe^{3+} und 1 Mol Zn^{2+} wird im Verlauf der Reduktion der Fe^{3+}-Inhalt zugunsten des Fe^{2+}-Inhalts stetig gesenkt. Hierbei wird laugbares Zinkoxid ausgeschieden und sowohl der Zinkgehalt als auch die Masse der verbleibenden Ferritphase entsprechend verringert. Als zinkärmster Ferrit wird $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ erhalten. Bis zum Erreichen dieses Punktes werden Zinkoxid und Zinkferrit nebeneinander im System gefunden. Bei weiterer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks bildet sich die in der Literatur als Eisen-

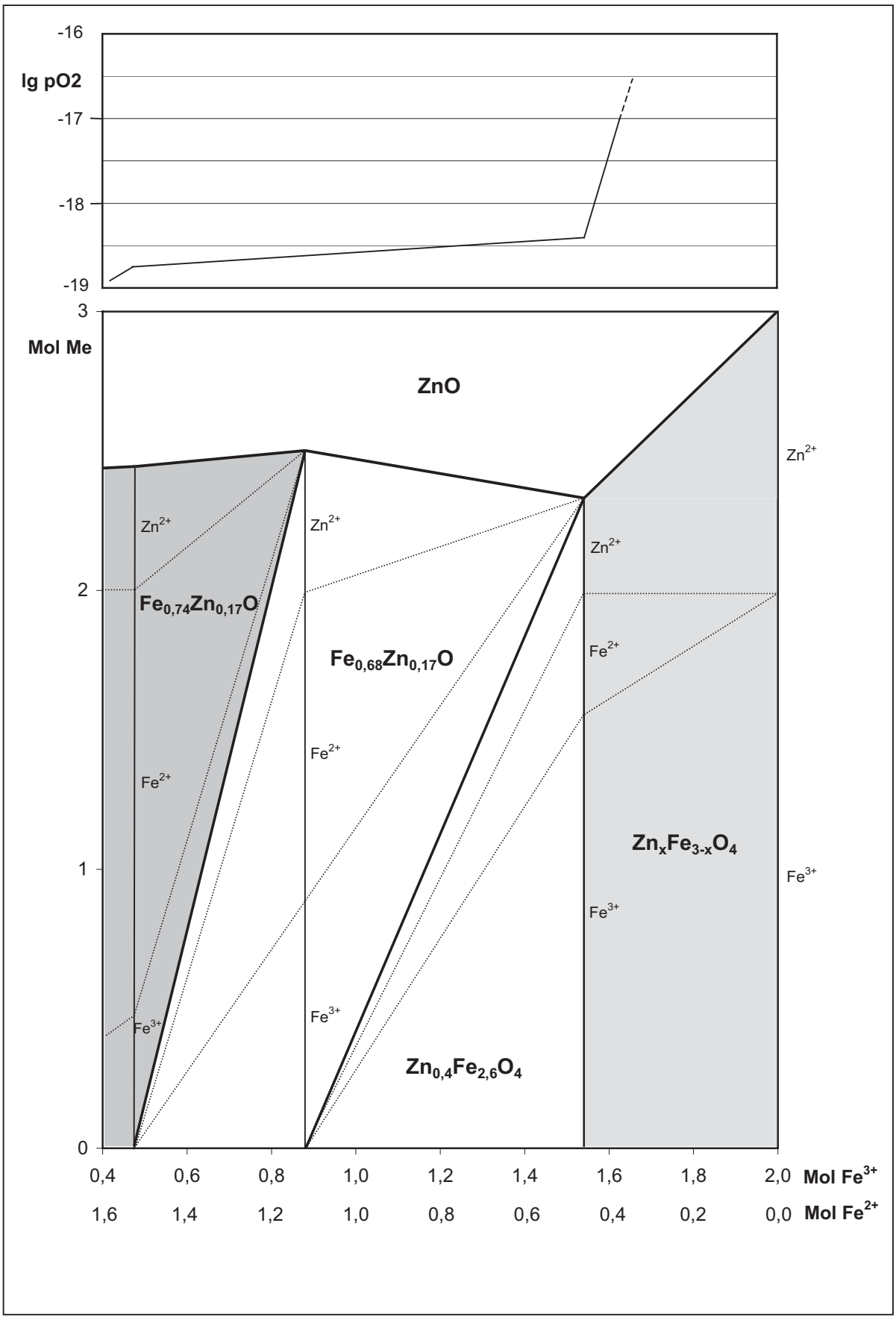

Abb. 4.17: Phasendiagramm für das System Zn/Fe/O bei 750°C

Zink-Oxid bezeichnete metastabile Phase der Zusammensetzung $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ mit 0,30 Mol Fe^{3+} und 0,38 Mol Fe^{2+} je Formeleinheit. Die Masse dieser Mischkristallphase steigt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck auf Kosten der Spinellphase $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$. Bei Reduktionsbedingungen, die einen Fe^{3+}-Inhalt zwischen 0,88 Mol und 1,54 Mol im System ergeben, liegen die drei Phasen Zinkoxid, Eisen-Zink-Oxid und Zinkferrit nebeneinander vor. Der im Vergleich zur Ferritphase höhere Zinkbedarf der Eisen-Zink-Oxidphase wird dabei aus dem freien Zinkoxid gedeckt. Demzufolge sinkt der laugbare Zinkanteil bei abnehmendem Sauerstoffpartialdruck in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Nach Erreichen eines Fe^{3+}-Inhalts von 0,88 Mol im System kommt es zur Ausbildung von Wüstit $Fe_{0,91}O$ unter Abbau von Eisen-Zink-Oxid ($Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$). Die gebildete Wüstitphase kann dabei bis zur Sättigungsgrenze 18,4 Mol% Zinkoxid im Kristallgitter entsprechend einer Zusammensetzung von $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$ lösen. Der Abbau von Eisen-Zink-Oxid setzt sich bis zu einem Fe^{3+}-Inhalt im System von 0,48 Mol fort, so daß bei Reduktionsbedingungen, die einen Fe^{3+}-Inhalt zwischen 0,48 Mol und 0,88 Mol im System ergeben, zinksubstituierter Wüstit neben Eisen-Zink-Oxid und Zinkoxid existiert. Aufgrund des geringeren Zinkbedarfs der Wüstitphase gegenüber Eisen-Zink-Oxid kommt es mit zunehmender Wüstitbildung zu einem leichten Anstieg des laugbaren Zinkanteils. Nach Erreichen eines Fe^{3+}-Inhalts von 0,48 Mol im System existiert nur noch die Wüstitphase neben Zinkoxid. Entsprechend der Phasenbreite von Wüstit würde die weitere Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks zur Abnahme des Sauerstoffgehaltes im zinksubstituierten Wüstit gemäß einer Zusammensetzung von $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O_{1-x}$ führen.

Aus dem Phasendiagramm sind Art, Menge und Zusammensetzung der in Abhängigkeit vom Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Inhalt erhaltenen Phasen für ein Zn/Fe-Verhältnis von 1:2 im Gesamtsystem ersichtlich. Ergibt beispielsweise ein Gemisch aus ZnO, Fe_2O_3 und Fe durch Tempern bei 750°C im Vakuum ein Produkt mit 1,5 Mol Fe^{3+}, 0,5 Mol Fe^{2+} und 1 Mol Zn^{2+}, kann ein Dreiphasengemisch aus Zinkferrit, Eisen-Zink-Oxid und Zinkoxid vorhergesagt werden. Die Ferritphase erhält dann 0,29 Mol Zn^{2+}, 0,43 Mol Fe^{2+} und 1,45 Mol Fe^{3+}. Diese 2,17 Mol Metallionen entsprechen dann 2,17/3 = 0,72 Mol Zinkferritphase im Gesamtsystem. Die Zusammensetzung der Zinkferrite folgt aus dem

Molverhältnis Zn^{2+} : Fe^{2+} : Fe^{3+} von 0,29 : 0,43 : 1,45 = 0,4 : 0,6 : 2,0 entsprechend $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$. In gleicher Weise ergeben sich 0,18 Mol $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ und 0,68 Mol ZnO.

Soll das Reaktionsprodukt aus obigem Beispiel dagegen durch Reduktion von Franklinit ($ZnFe_2O_4$) erzeugt werden, ist bei 750°C ein Sauerstoffpartialdruck von $10^{-18,4}$ bar über dem Material bis zum Erreichen des Gleichgewichtes einzustellen. Dies verdeutlicht der obere Abschnitt von Abbildung 4.17, in dem der Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck der experimentell ermittelten Reduktionsprodukte dargestellt ist.

Die starke Steigerung des Sauerstoffgleichgewichtspartialdrucks im Bereich von $0,4 \leq x \leq 1$ für $Zn_xFe_{3-x}O_4$, entsprechend einem Inhalt von 1,54 bis 2,0 Mol Fe^{3+}, begründet sich dabei in der Abnahme der Aktivität von Fe^{2+} in der Spinellphase. Die Extrapolation auf x = 1, also $a_{Fe2+} = 0$ entsprechend $ZnFe_2O_4$, ergibt einen Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck von etwa 10^{-10} bar und stimmt in guter Näherung mit dem aus dem Phasendiagramm von *Muan* und *Osborn* [64] für das System Fe/O (Abbildung A.7, Anhang A) bei 750°C zu entnehmenden Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck überein. Die Tatsache, daß der Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck in diesem System zwischen Fe_2O_3 (100% Fe_2O_3) und Fe_3O_4 (67% Fe_2O_3) konstant bleibt, ist darauf zurückzuführen, daß im genannten Bereich die Phasen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 in verschiedenen Mengenverhältnissen nebeneinander vorliegen, die Aktivität an Fe^{2+} aber unverändert bleibt, da Fe_3O_4 der einzig mögliche Spinell im System Fe/O mit $a_{Fe2+} = 1/3$ ist. Im System Zn/Fe/O ist a_{Fe2+} dagegen variabel, da die für die Bildung der Spinellphase fehlenden Me^{2+}-Ionen durch Zn^{2+}-Ionen ergänzt werden können.

Im anschließenden Bereich mit einem Inhalt von 1,54 bis 0,88 Mol Fe^{3+} nimmt der Sauerstoffgleichgewichtspartialdruck von $10^{-18,4}$ bar auf etwa $10^{-18,6}$ bar und damit nur geringfügig ab. Die Aktivitäten von Fe^{2+} in den beiden vorherrschenden Phasen $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ und $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ bleibt demnach nahezu konstant, während sich ihre Mengenverhältnisse verschieben. Erst mit der Bildung von Wüstit bei Fe^{3+}-Inhalten von weniger als 0,88 Mol ist wieder eine Abnahme des Sauerstoffgleichgewichtspartialdrucks mit steigendem Fe^{2+}-Inhalt zu erwarten, da die Wüstitphase bei 750°C je nach Sauerstoffpartialdruck entsprechend dem Phasendiagramm von *Muan* und *Osborn* [64] 11% bis 22% Fe_2O_3 enthalten kann, die

Aktivität an Fe^{2+} mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck also zunimmt. Diese Eigenschaft zeigt auch zinksubstituierter Wüstit [61].

Die Spinellphase im System Zn/Fe/O hat in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck einen weiten Existenzbereich von ca. 10^{-10} bis $10^{-18,6}$ bar, an den sich zu niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken hin der Existenzbereich der Wüstitphase anschließt. Die Phasengrenze zwischen Spinell- und Wüstitphase liegt für 750°C demnach bei einem Sauerstoffpartialdruck von $10^{-18,6}$ bar und deckt sich mit dem aus thermodynamischen Berechnungen erhaltenen Phasendiagramm (Abbildung 4.5), in dem die Phasengrenze für 750°C bei lg (p_{CO}/p_{CO2}) = -0,43 entsprechend $10^{-18,8}$ bar angegeben wird.

4.3.3.8 Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks bei der Reduktion von Elektroofenstäuben

In Anlehnung an die Untersuchungen zur Reduktion von synthetischen Frankliniten erfolgte die Reduktion von Elektroofenstäuben mit variierenden Sauerstoffpartialdrücken, wobei als Versuchsmaterial ein Gemisch der bereits charakterisierten Elektroofenstäube FSW 1 und FSW 2 eingesetzt wurde. Die bei der Teilreduktion der zinkferrithaltigen Elektroofenstaubmischung entstehenden Mineralphasen in Abhängigkeit vom eingestellten CO/CO_2-Volumenstromverhältnis zeigt **Tabelle 4.16**.

Abweichend von den Untersuchungsergebnissen bei Reduktion von reinen Frankliniten führt die Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,34 bis 0,25 zur Bildung von Wüstit, während die Entstehung von Eisen-Zink-Oxiden $Fe_{0,85-y}Zn_yO$ unter den eingestellten Reduktionsbedingungen nicht nachweisbar ist. Nach dem Phasendiagramm in Abbildung 4.5 ist unter Berücksichtigung der Phasenbreite des Wüstits ($Fe_{0,89}O$ bis $Fe_{0,95}O$) die Entstehung von Wüstit bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen <0,54 thermodynamisch nicht zu erklären. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß Nebenbestandteile des komplex zusammengesetzten Staubgemisches zu einer Verschiebung der für das reine System Zn/Fe/O ermittelten Phasengrenzen beitragen.

Tab. 4.16: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei Reduktion der Elektroofenstaubmischung (750°C; 3h)

		Gitterkonstante a [Å]			
V_{CO} / V_{CO2}	ZnO	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	x
0,540	+	-	4,305 ± 0,0030	8,415 ± 0,0012	0,40
0,340	+	-	4,304 ± 0,0030	8,419 ± 0,0010	0,45
0,300	+	-	4,305 ± 0,0030	8,420 ± 0,0006	0,46
0,275	+	-	4,305 ± 0,0037	8,420 ± 0,0008	0,46
0,265	+	-	4,304 ± 0,0036	8,418 ± 0,0004	0,44
0,262	+	-	4,306 ± 0,0060	8,421 ± 0,0008	0,48
0,250	+	-	4,306 ± 0,0060	8,422 ± 0,0004	0,50
0,100	+	-	-	8,427 ± 0,0006	0,59
Ausgangsmaterial:					
	+	-	-	8,440 ± 0,0022	1,00

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

Wie aufgrund der vorhergehenden Untersuchungsergebnisse bei der Reduktion synthetischer Franklinite zu erwarten war, zeigt auch die Zusammensetzung der erzeugten Zinkferrite $Zn_xFe_{3-x}O_4$ bei Teilreduktion des Elektroofenstaubgemisches mit abnehmendem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis einen deutlichen und kontinuierlichen Anstieg des Zinkanteils x. Im Bereich von 0,34 und 0,262 sind ebenso erwartungsgemäß Zinkferrite mit nahezu konstantem Zinkanteil zu beobachten. Der zinkärmste Spinell mit der Zusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ wurde bei einem Sauerstoffpartialdruck, der einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 entspricht, erzeugt. Abweichend von den Ergebnissen bei Einsatz synthetischer Materialien findet bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,54 demnach keine vollständige Umwandlung der Zinkferrite in Wüstit statt.

Das bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstäube mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen ermittelte Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis im Reduktionsgasgemisch zeigt **Abbildung 4.18**.

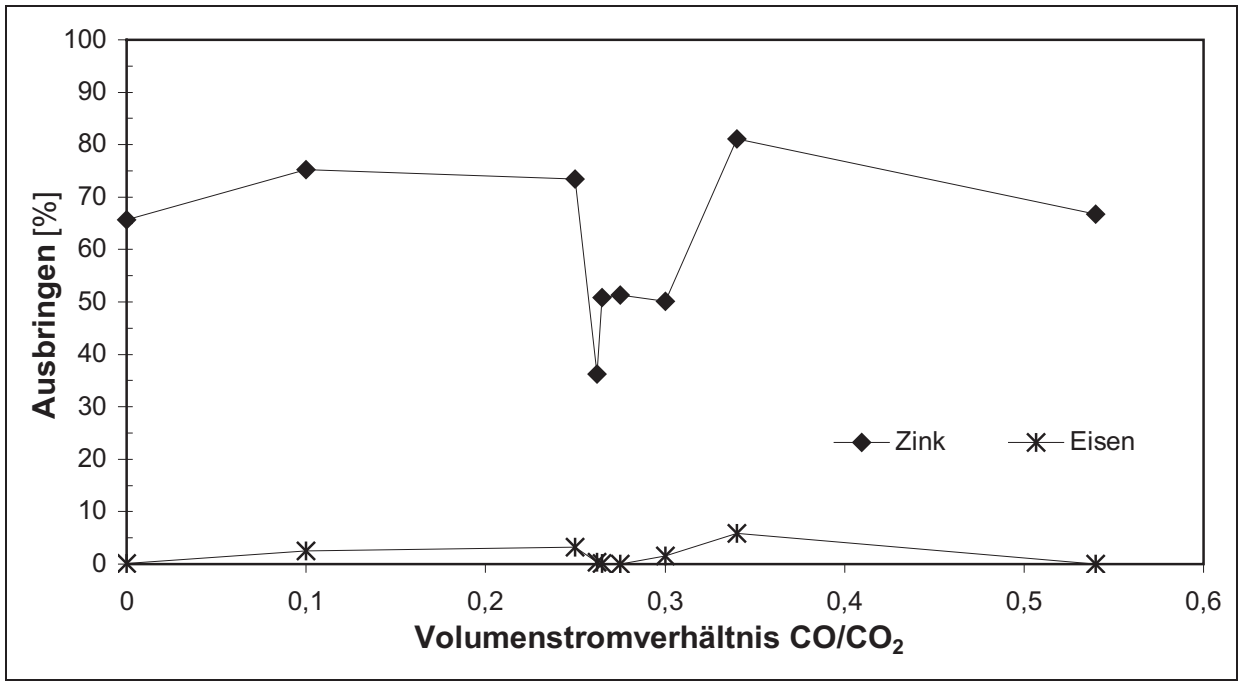

Abb. 4.18: Zink- und Eisenausbringen bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure
(Reduktion 750°C; 3h / Laugung 20°C; pH 4; 100g/l;120 min)

Danach führt die Teilreduktion der Stäube bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,10 zunächst zu einem Anstieg des Zinkausbringens. Bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,262 bis 0,30 sinkt das Zinkausbringen jedoch auf Werte, die das Ausbringen bei Laugung unreduzierter Stäube unterschreiten. Erst durch Einstellung von CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,34 bis 0,54 läßt sich das Zinkausbringen wieder steigern. Bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 zeigt sich das insgesamt höchste Zinkausbringen von 81%, das dem Ausbringen bei Laugung des unter gleichen Bedingungen reduzierten Franklinits bei Berücksichtigung der im Ausgangsmaterial vorliegenden freien Zinkoxide entspricht. Auch das Eisenausbringen unterliegt keiner kontinuierlichen Änderung, wie es bei Laugung reduzierter Franklinite zu beobachten war. Die Änderungen des Zink- und Eisenausbringens in Abhängigkeit vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck verlaufen jedoch nahezu parallel.

Die Reflexintensitäten der in den Reduktionsprodukten identifizierten Mineralphasen (**Tabelle 4.17**) und die zugehörigen relativen Intensitäten (**Abbildung 4.19**) sinken für

Tab. 4.17: Reflexintensitäten der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung (750°C; 3h)

	Reflexintensität [Counts]			
V_{CO} / V_{CO2}	**ZnO**	**$Fe_{0,85-y}Zn_yO$**	**$Fe_{1-x}O$**	**$Zn_xFe_{3-x}O_4$**
0,54	3733	-	4529	1274
0,34	3758	-	2304	2852
0,30	3295	-	2200	2470
0,275	3329		1980	2540
0,265	3091	-	1901	2938
0,262	3114	-	1096	2809
0,25	3516	-	441	3170
0,10	3469		-	3906
Ausgangsmaterial	2657	-	-	2656
Reflex (h k l)	1 0 2	4 4 2	2 0 0	2 2 0

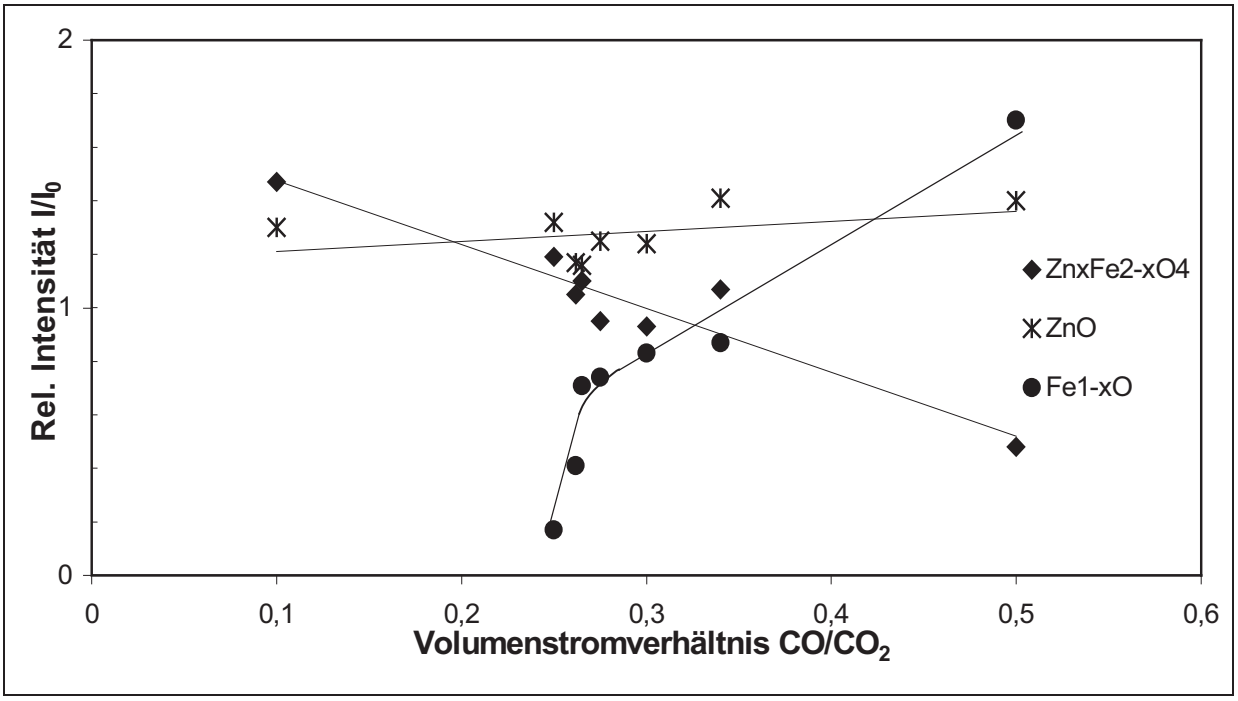

Abb. 4.19: Relative Intensität I/I_0 der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit vom CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei der Reduktion der Elektroofenstaubmischung (750°C; 3h)

die Spinellphase und steigen für die Wüstitphase mit zunehmendem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis an, während sie für die Zinkoxidphase nahezu konstant bleiben. Dies steht im Widerspruch zu dem sprunghaft verminderten Zinkausbringen bei Laugung der Elektroofenstaubmischungen, die bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,262 bis 0,30 reduziert wurden. Da in diesem Bereich die röntgenographisch nachgewiesene Zinkoxidphase unter den üblichen Bedingungen bei pH 4 nur unzureichend ausgelaugt wird, kann nur auf eine chemische oder strukturelle Veränderung der Phase geschlossen werden. Eine mögliche Verdampfung von Zink durch die Bildung von Zinkverbindungen mit hohem Dampfdruck ist hierbei vollständig auszuschließen, da die Zinkgehalte der Reduktionsprodukte dem des Ausgangsmaterials entsprachen.

4.3.3.9 Einfluß der Reduktionsdauer bei der Reduktion von Elektroofenstäuben

Die Untersuchungen zum zeitlichen Reduktionsverhalten von synthetischen Frankliniten unter variierenden Sauerstoffpartialdrücken wurden auf die Reduktion der Elektroofenstaubmischung übertragen. Die bei der teilreduzierenden Behandlung der Elektroofenstaubmischung entstehenden Mineralphasen sind anhand ihrer Gitterkonstanten in **Tabelle 4.18** aufgeführt.

Die Teilreduktion der Elektroofenstäube führt bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,54 bis 0,25 zur Bildung von Wüstit neben Zinkferrit und Zinkoxid. Wie bei der Reduktion von reinem Franklinit bereits beobachtet werden konnte, setzt die Wüstitbildung erst bei einer Reduktionsdauer von mehr als zwanzig Minuten ein. Bei Einstellung kürzerer Reduktionszeiten sind im Reduktionsprodukt röntgenographisch nur zinkreiche Spinelle neben Zinkoxid nachzuweisen. Die aufgeführten Gitterkonstanten der Spinellphase für CO/CO_2 -Volumenstromverhältnisse von 0,34 bis 0,54 verdeutlichen, daß zehnminütige Behandlungszeiten nur begrenzt zu einer Veränderung des Zinkanteils im Spinell beitragen. Erst bei Reduktionszeiten von zwanzig Minuten sind deutliche Veränderungen in der Ferritzusammensetzung festzustellen. Zweistündige Behandlungszeiten führen bei Teilreduktion der Elektroofenstäube zur Bildung von Spinellen, deren Zusammensetzung auch bei Reduktionszeiten von bis zu sechs Stunden nahezu unverändert bleibt. Im Gegensatz

Tab. 4.18: Entstehende Mineralphasen und ihre Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer und dem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung (750°C)

			Gitterkonstante a [Å]			
Zeit [h]	V_{CO}/V_{CO2}	**ZnO**	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$	**x**
0,16	0,54	+	-	-	8,441 ± 0,0019	1
0,33		+	-	-	8,435 ± 0,0028	0,46
1		+	-	4,302 ± 0,0056	8,415 ± 0,0016	0,40
2		+	-	4,305 ± 0,0033	8,416 ± 0,0014	0,41
3		+	-	4,305 ± 0,0030	8,415 ± 0,0012	0,40
6		+	-	4,305 ± 0,0036	8,413 ± 0,0006	0,37
0,33	0,34	+	-	-	8,439 ± 0,0041	0,97
1		+	-	4,304 ± 0,0081	8,422 ± 0,0010	0,50
2		+	-	4,304 ± 0,0028	8,420 ± 0,0007	0,46
3		+	-	4,304 ± 0,0030	8,419 ± 0,0010	0,45
6		+	-	4,303 ± 0,0023	8,419 ± 0,0007	0,45
1	0,30	+	-	4,303 ± 0,0075	8,423 ± 0,0007	0,52
2		+	-	4,304 ± 0,0031	8,420 ± 0,0013	0,46
3		+	-	4,305 ± 0,0030	8,419 ± 0,0006	0,45
6		+	-	4,304 ± 0,0031	8,419 ± 0,0006	0,45
0,33	0,275	+	-	-	8,435 ± 0,0021	0,68
1		+	-	4,304 ± 0,0091	8,425 ± 0,0006	0,56
2		+	-	4,304 ± 0,0053	8,421 ± 0,0012	0,48
3		+	-	4,305 ± 0,0037	8,420 ± 0,0008	0,46
0,33	0,25	+	-	-	8,441 ± 0,0036	1
1		+	-	4,305 ± 0,0068	8,421 ± 0,0008	0,48
2		+	-	4,304 ± 0,0035	8,423 ± 0,0004	0,52
3		+	-	4,306 ± 0,0060	8,422 ± 0,0004	0,50
6		+	-	4,306 ± 0,0057	8,423 ± 0,0009	0,52
1	0,10	+	-	-	8,430 ± 0,0005	0,63
2		+	-	-	8,428 ± 0,0004	0,61
3		+	-	-	8,427 ± 0,0006	0,59
6		+	-	-	8,428 ± 0,0004	0,61

+ nachweisbar / - nicht nachweisbar

dazu war die Einstellung dieses Gleichgewichts bei der Reduktion reiner synthetischer Franklinite bereits bei einstündigen Reduktionszeiten zu verzeichnen. Die Gleichgewichtseinstellung bei Teilreduktion von Elektroofenstäuben erfolgt damit erst unter Anwendung längerer Reduktionszeiten. Die Gleichgewichtszusammensetzung der Ferrite weist darüber hinaus geringfügig höhere Zinkanteile als bei Reduktion der synthetischen Materialien auf. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Zinkgehalt der Spinellphase im Reduktionsprodukt durch den in den Stäuben bereits vorliegenden Anteil an freiem Zinkoxid beeinflußt wird. Um diese Annahme zu überprüfen, erfolgte die Teilreduktion eines zinkoxidfreien Laugungsrückstandes, der durch Laugung bereits teilreduzierter Elektroofenstäube mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen erzeugt wurde. Die Teilreduktion der Elektroofenstäube und des Laugungsrückstandes wurde unter gleichen Bedingungen bei 750°C vorgenommen. Das eingestellte CO/CO_2-Volumenstromverhältnis im Reduktionsgasgemisch betrug 0.34, die Reduktionsdauer wurde auf zwei Stunden festgelegt. Nach röntgenographischer Analyse wiesen die erzeugten Ferrite in beiden Reduktionsprodukten jedoch identische Gitterkonstanten auf. Somit kann hier nicht davon ausgegangen werden, daß das in den Elektroofenstäuben enthaltene freie Zinkoxid zur Bildung von Zinkferriten mit höherem Zinkanteil beiträgt.

Das Zink- und Eisenausbringen bei Laugung reduzierter Elektroofenstäube mit Schwefelsäure unter Standardbedingungen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer für verschiedene CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse zeigen **Abbildung 4.20a** und **4.20b**. Die Veränderungen des Zinkausbringens bei der Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube in Abhängigkeit von der Reduktionszeit weichen tendenziell von denen bei der Laugung reduzierter synthetischer Franklinite ab. Darüber hinaus führt die Laugung größtenteils zu einem geringerem Zinkausbringen als die Laugung unreduzierter Elektroofenstäube. Das Laugeausbringen variiert dabei je nach Reduktionsdauer und Sauerstoffpartialdruck in einem weiten Bereich zwischen 30% und 85%; die Deutung der Versuchsergebnisse ist nicht ohne weiteres möglich. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt erwähnt wurde, könnte es neben der Bildung von Mischkristallen zwischen Zinkoxid und Wüstit auch zur Überführung der in den Stäuben vorliegenden leichtlöslichen Zinkoxide in schwerlösliche Verbindungen aufgrund verschiedener Begleitkomponenten in der Elektroofenstaubmischung gekommen sein.

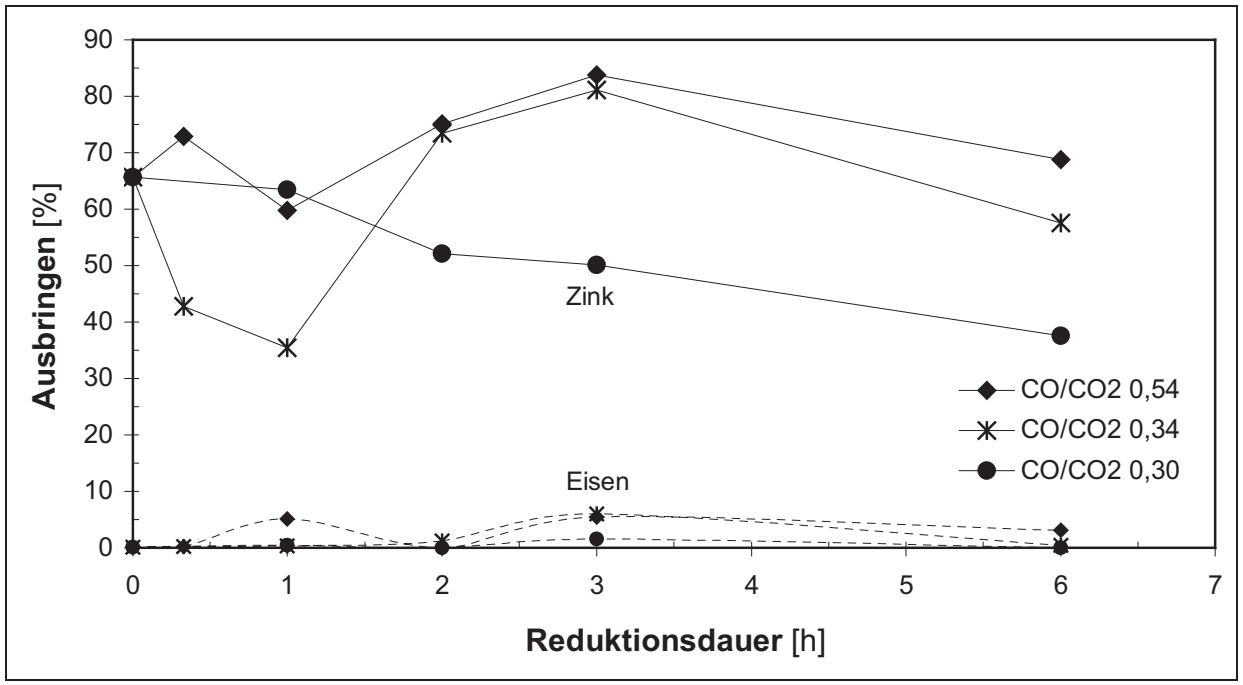

Abb. 4.20a: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (Reduktion 750°C; / Laugung 20°C; pH 4; 100 g/l;120 min)

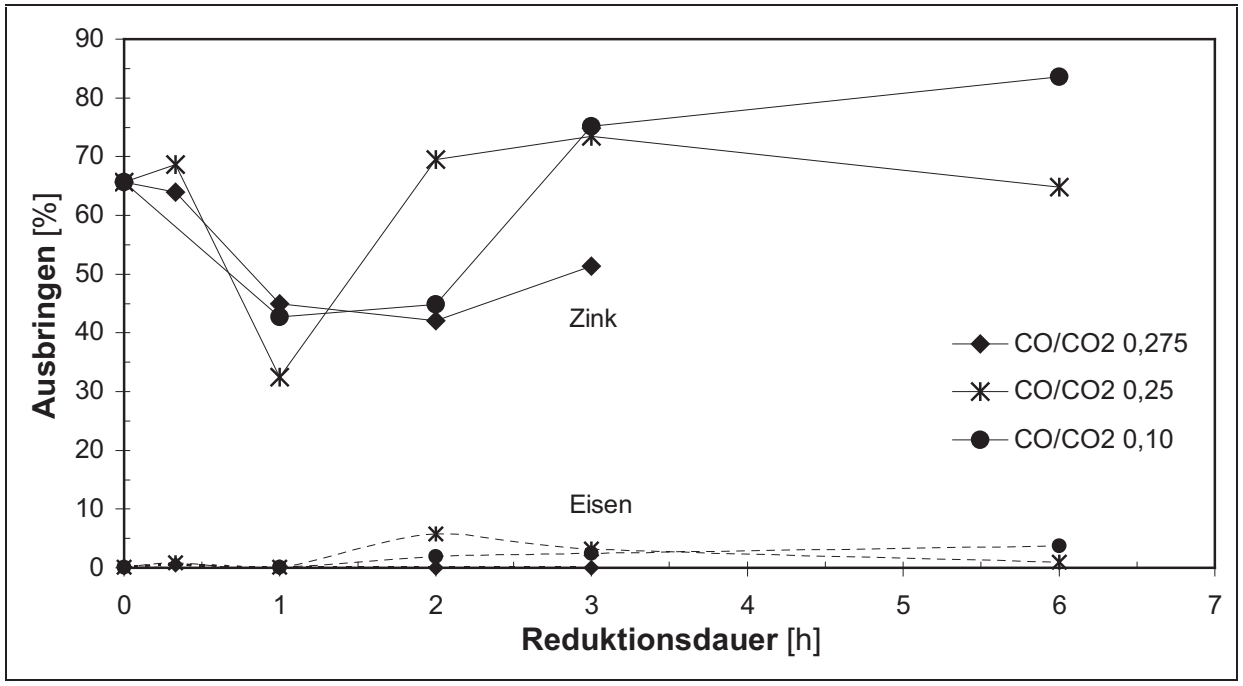

Abb. 4.20b: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (Reduktion 750°C; / Laugung 20°C; pH 4; 100 g/l;120 min)

Das Eisenausbringen bei Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube zeigt in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer keine nennenswerten Veränderungen. Ein Anstieg des Laugeausbringens für Eisen ist lediglich im Bereich zwischen zwanzigminütiger und einstündiger Reduktionszeit zu verzeichnen.

Die in **Tabelle 4.19** aufgeführten Reflexintensitäten aller identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer für verschiedene CO/CO_2-Volumenstromverhältnisse zeigen, daß die Bildung der Wüstitphase bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen im Bereich von 0,25 bis 0,54 erst bei Reduktionszeiten von mehr als zwanzig Minuten einsetzt. Zwischen ein- und zweistündiger Reduktionszeit ist darüber hinaus eine starke Zunahme der Reflexintensität des Wüstits zu beobachten; längere Reduktionszeiten führen dagegen zu einer nur noch schwach ausgeprägten Zunahme. Die Reflexintensitäten des Zinkoxides in Abhängigkeit von der Reduktionszeit zeigen lediglich bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,54 und 0,34 einen Anstieg, während die Änderungen bei den übrigen Volumenstromverhältnissen eher schwach ausgebildet sind oder keinen nennenswerten Trend erkennen lassen. Die Reflexintensitäten der Spinellphase zeigen im Bereich zwischen zwanzigminütiger und einstündiger Reduktionszeit eine deutliche Abnahme, bei Reduktionszeiten von über einer Stunde treten wesentliche Veränderungen aber nicht mehr auf. Die kontinuierlich starke Abnahme der Reflexintensitäten über die gesamte Reduktionszeit von sechs Stunden, wie sie bei Reduktion reiner Franklinite bei CO/CO_2-Volumenstromverhältnissen von 0,275 bis 0,34 festgestellt werden konnte, ist bei der Reduktion von Elektroofenstäuben nicht gegeben.

Tab. 4.19: Reflexintensitäten der identifizierten Mineralphasen in Abhängigkeit von der Reduktionsdauer und dem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis bei Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung (750°C)

		Reflexintensität [Counts]			
Zeit [h]	V_{CO}/V_{CO2}	**ZnO**	$Fe_{0,85-y}Zn_yO$	$Fe_{1-x}O$	$Zn_xFe_{3-x}O_4$
0,16	0,54	2970	-	-	4516
0,33		3306	-	-	4160
1		2841	-	2107	1764
2		3684	-	4212	1183
3		3733	-	4529	1274
6		4212	-	5055	1246
0,33	0,34	3170	-	-	4173
1		2694	-	829	2788
2		3931	-	2007	2884
3		3758	-	2304	2852
6		4109	-	2285	2992
1	0,30	3114	-	773	3588
2		3215	-	1764	2777
3		3295	-	2200	2470
6		3481	-	2007	2673
0,33	0,275	3894	-	-	4570
1		3318	-	458	3648
2		3147	-	1529	2830
3		3329	-	1980	2540
0,33	0,25	3881	-	-	4816
1		3025	-	441	3376
2		3588	-	784	3283
3		3516	-	818	3170
6		3181	-	276	3576
1	0,10	3125	-	-	3832
2		3226	-	-	3881
3		3469	-	-	3906
6		3684	-	-	4045
Ausgangsmaterial		2657	-	-	2656
Reflex (h k l)		1 0 2	4 4 2	2 0 0	2 2 0

Zusammenfassend lassen die Untersuchungsergebnisse zur Teilreduktion ferrithaltiger Elektroofenstäube in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und der Reduktionsdauer verglichen mit den Ergebnissen zur Reduktion synthetischer Materialien und dem daraus abgeleiteten Phasendiagramm in Abbildung 4.17 folgende Übereinstimmungen und Abweichungen erkennen:

1. Bei Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung liegt der Zinkanteil x der gebildeten Spinellphasen im Gleichgewicht geringfügig höher im Bereich von $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ bis $Zn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$.

2. Die Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung führt in einem weiten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks zur Bildung von Wüstit, wohingegen Eisen-Zink-Oxid in keinem Reduktionsprodukt röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Die Abwesenheit dieser metastabilen Phase deutet auf mögliche Einflüsse verschiedener Begleitkomponenten in der Elektroofenstaubmischung hin.

3. Die übrigen Grenzen sind im Phasendiagramm für das System Zn/Fe/O nur unwesentlich verschoben.

4. Die optimalen Reduktionsbedingungen, die durch hohes Zinkausbringen bei nachfolgender Laugung mit Schwefelsäure gekennzeichnet sind, ergeben sich für die Teilreduktion der Elektroofenstaubmischung bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 und einer dreistündigen Reduktionsdauer.

4.4 Abtrennung der Alkalichloride

Die Elektroofenstäube enthalten Alkalichloride, die bei Laugung mit Schwefelsäure zu einer Verunreinigung der gewonnenen Zinksulfatlösung führen, so daß vor der eigentlichen hydrometallurgischen Zinkgewinnung eine Abtrennung der Alkalichloride erforderlich wird. Um den bei der Zinkelektrolyse geforderten Grenzgehalt an Chloriden von 100 mg Cl^- / l [65] einhalten zu können, sollte ein Restgehalt von 0,025% Cl^- im Feststoff nicht überschritten werden. Unter Berücksichtigung des Chloridgehaltes im Ausgangsmaterial von rund 2,0 % ist zur Erzielung der geforderten Produktreinheit folglich eine Chlorid-Abtrennung von mindestens 98,8% notwendig.

Da es sich bei den vorliegenden Chloridverbindungen im wesentlichen um die leichtlöslichen Salze NaCl und KCl (ca. 3,5%) handelt, ist ihre Entfernung durch einfaches Laugen mit Wasser möglich. Die Untersuchungen zur Abtrennung der Alkalichloride konzentrierten sich sowohl auf nicht teilreduzierte als auch auf teilreduzierte Elektroofenstäube. Im Hinblick auf die verfahrenstechnische Umsetzung wurde das Laugungsverhalten der Elektroofenstaubmischung aus FSW 1 und FSW 2 in loser Schüttung und in Form von Pellets ermittelt.

4.4.1 Abtrennung von Alkalichloriden aus nicht teilreduzierten Elektroofenstäuben

In verschiedenen Versuchsreihen wurden durch Variation von Laugetemperatur, Laugedauer sowie Feststoffkonzentration die optimalen Laugeparameter zur Erzielung eines chloridfreien Vorstoffes für die anschließende Zinklaugung festgestellt. Die Untersuchungsergebnisse zur Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser bildeten dabei die Grundlage für weitere Versuche an teilreduzierten Stäuben.

4.4.1.1 Einfluß der Laugetemperatur

Zur Bestimmung der optimalen Laugetemperatur, die zur geforderten Abtrennung der Chloride aus der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung geeignet ist, wurde das

pulverförmige Versuchsmaterial über 60 Minuten mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l unter Variation der Laugetemperatur mit Wasser gelaugt. Die Laugung erfolgte dabei in einem beheizten Rührbehälter unter Rückflußkühlung. Nach Abtrennung der ungelösten Bestandteile wurde die erzeugte Salzlösung durch potentiometrische Titration mit 0,1 molarer Silbernitratlösung ($AgNO_3$) auf Chlorid analysiert. Das ermittelte Chloridausbringen in Abhängigkeit von der Laugetemperatur ist in **Abbildung 4.21** dargestellt.

Erwartungsgemäß ist eine vollständige Lösung der chloridischen Verbindungen bereits bei einer Laugetemperatur von 20°C möglich. Inwieweit eine sechzigminütige Laugedauer zur vollständigen Salzabtrennung erforderlich ist, zeigen Untersuchungen zum Einfluß der Laugedauer.

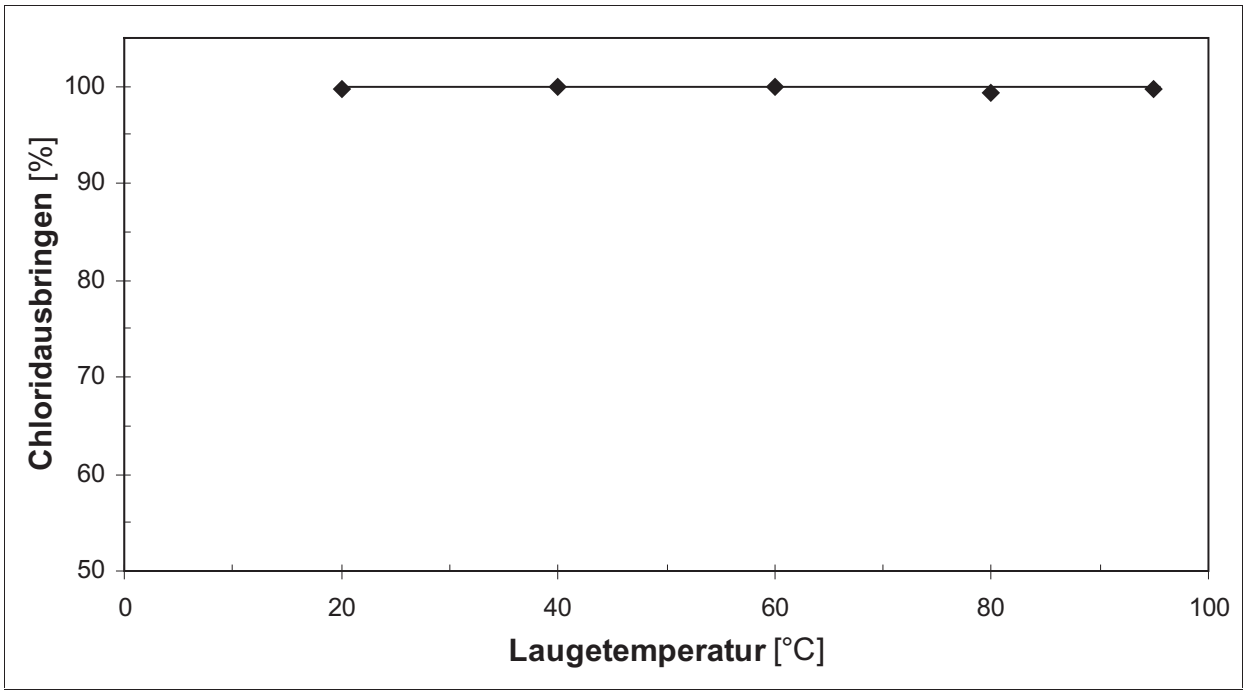

Abb. 4.21: Chloridausbringen in Abhängigkeit von der Temperatur bei Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser (60 min; 100 g/l)

4.4.1.2 Einfluß der Laugedauer

Um den Einfluß der Laugedauer auf das Chloridausbringen zu ermitteln, wurde die nicht teilreduzierte Elektroofenstaubmischung bei 20°C mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l in einem offenen Rührreaktor gelaugt. Nach Abtrennung der ungelösten Bestandteile erfolgte die Analyse der Laugelösung auf Chloride in der bereits genannten Weise. Das ermittelte Chloridausbringen in Abhängigkeit von der Laugedauer sowie die gleichzeitige Änderung des pH-Wertes zeigt **Abbildung 4.22**. Wie die Versuchsergebnisse verdeutlichen, läßt sich bereits nach zehnminütiger Laugedauer eine vollständige Abtrennung der Chloride durch Waschen der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser erzielen. Innerhalb der ersten Laugeminuten ist zusätzlich eine rasche Änderung des pH-Wertes zu beobachten. Beginnend bei einem pH-Wert von 5,6 bei vollständiger Suspendierung der Filterstäube in Wasser, steigt der pH-Wert bereits nach einer Minute auf 6,9. Es folgt ein flacher Kurvenverlauf, der nach einstündiger Laugedauer bei pH 7,1 abschließt. Während sich der Anstieg des pH-Wertes mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Auflösung der in den

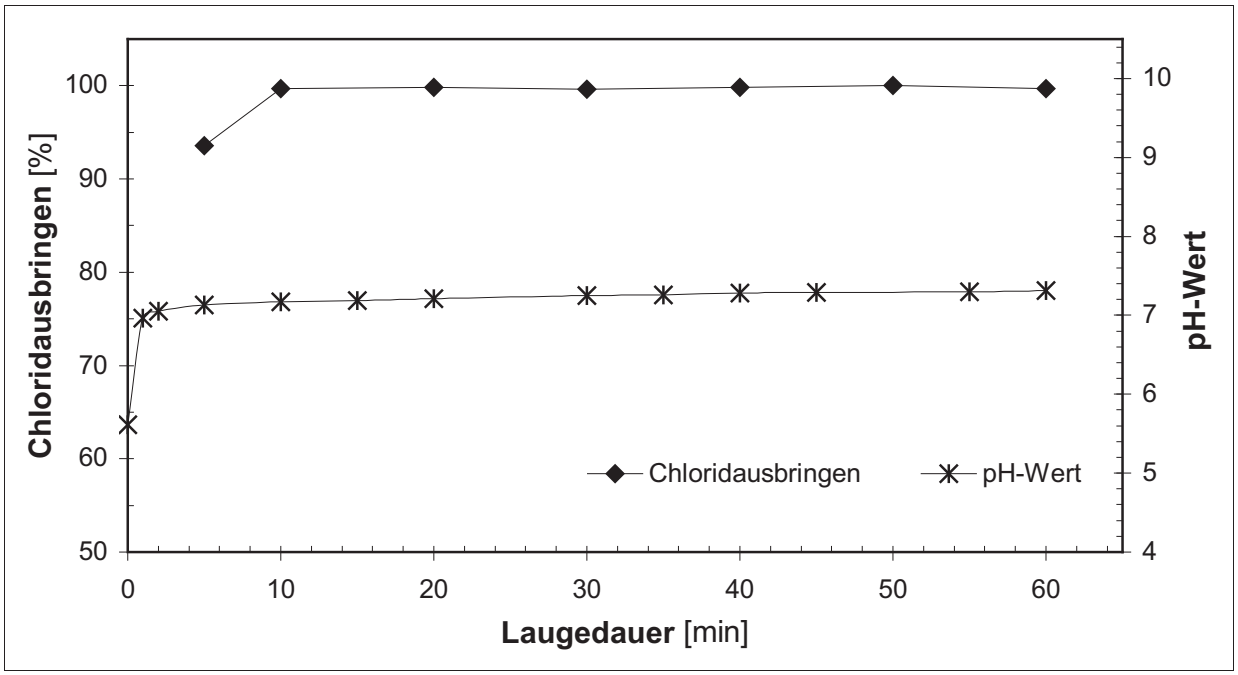

Abb. 4.22: Chloridausbringen und Änderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Laugedauer bei Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser (20°C; 100 g/l)

Stäuben vorliegenden Calciumoxide zurückführen läßt, deutet der schwach saure Anfangs-pH-Wert auf wasserlösliche Mineralphasen hin, die in wäßriger Lösung sauer reagieren. Es könnte sich dabei um Kaliumzinkchloride ($KZnCl_3$) handeln, die in nachfolgenden Untersuchungen röntgenographisch als wasserlösliche Bestandteile der Elektroofenstäube nachgewiesen werden konnten.

4.4.1.3 Einfluß der Feststoffkonzentration

Im Hinblick auf die spätere verfahrenstechnische Umsetzung ist die Erhöhung der Feststoffkonzentration bei der Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser von besonderem Interesse, da die Größe der einzusetzenden Laugungsreaktoren maßgeblich vom Suspensionsvolumen beeinflußt wird. Die Feststoffkonzentration sollte dabei jedoch nur so hoch gewählt werden, daß eine ausreichende Suspendierung des Feststoffs im Laugemittel durch Rühren möglich bleibt. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Erhöhung der Feststoffkonzentration mit einer Zunahme der Chloridkonzentration in der Laugelösung verbunden ist, die den Laugungsrückstand nach der Fest-Flüssig-Trennung aufgrund der verbleibenden Restfeuchte erheblich belasten kann. Daher muß der Laugungsrückstand anschließend einer Waschstufe zugeführt werden.

Um den Einfluß der Feststoffkonzentration auf das Chloridausbringen bei Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser zu bestimmen, wurde unter Variation der Feststoffkonzentration bei 20°C jeweils zehn Minuten gelaugt. Das ermittelte Chloridausbringen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration zeigt **Abbildung 4.23**. Danach sind bei der Laugung der nicht teilreduzierten Staubmischung Feststoffkonzentrationen bis zu 600 g/l zur vollständigen Abtrennung der chloridischen Verbindungen geeignet. Die weitere Anhebung führt zu einer extrem viskosen Suspension, die mittels Rührlaugung nur noch schwer zu behandeln ist.

Anhand der vorhergehenden Untersuchungsergebnisse sind als optimale Verfahrensparameter bei Laugung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube mit Wasser eine Laugetemperatur von 20°C, eine Laugedauer von zehn Minuten sowie eine Feststoffkonzentration von 600 g/l zur vollständigen Entfernung der Chloride

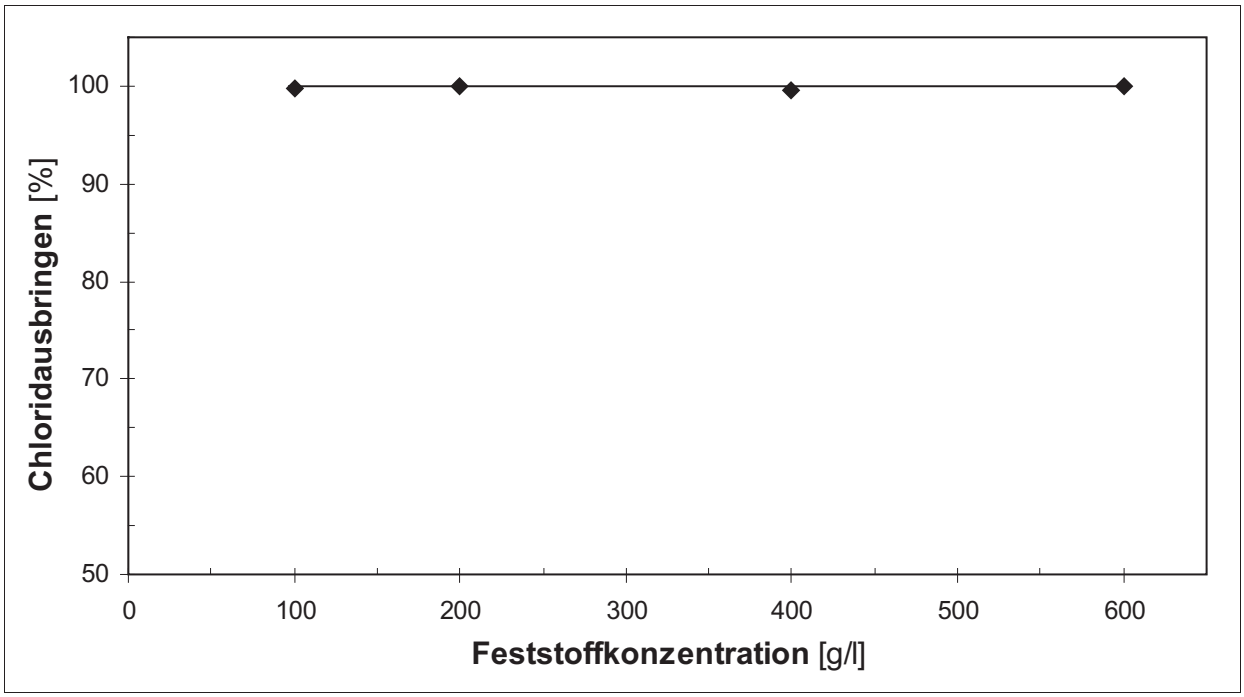

Abb. 4.23: Einfluß der Feststoffkonzentration auf das Chloridausbringen bei Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser (20°C; 10min)

einzustellen. Neben den Alkalichloriden werden weitere Staubinhaltsstoffe in Lösung gebracht. **Tabelle 4.20** gibt einen Überblick über die ermittelten Metallkonzentrationen in der erzeugten Salzlösung sowie das Ausbringen der gelösten Bestandteile.

Die Analyse der erzeugten Salzlösung verdeutlicht, daß neben den Alkalichloriden zusätzlich Calcium sowie geringfügig Cadmium und Zink gelöst wurden. Der wasserlösliche Anteil in den Elektroofenstäuben beträgt damit unter den festgelegten Laugebedingungen insgesamt 4,7%. Durch Eindampfen der Salzlösung und anschließende Analyse des Kristallisates mittels Röntgendiffraktometrie wurden die aus der Salzlösung kristalllisierten Verbindungen ermittelt. Neben Natrium- und Kaliumchlorid konnten dabei zusätzlich Calciumsulfat und Kaliumzinkchlorid ($KZnCl_3$) identifiziert werden. Die zugehörige RDA-Aufnahme ist Abbildung A.5 im Anhang A zu entnehmen.

Tab. 4.20: Konzentration der Kationen und Anionen in der Filtratlösung bei Laugung der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser (20°C; 10 min; 600 g/l)

Element	**Konzentration** [mg/l]	**Massenausbringen** [%]
Calcium (Ca)	1600	8,6
Kalium (K)	6010	100
Natrium (Na)	4170	77,3
Magnesium (Mg)	18	0,5
Cadmium (Cd)	0,5	0,2
Zink (Zn)	0,4	0,0002
Chlorid (Cl^-)	11.200	100
Sulfat (SO_4^{2-})	4970	59,2
pH-Wert:	8,5	

4.4.2 Abtrennung von Alkalichloriden aus teilreduzierten Elektroofenstäuben

Auch die bei 750°C teilreduzierte Elektroofenstaubmischung weist Alkalichloride mit einem Gehalt von nahezu 3,5% auf, die in Anlehnung an die vorhergehenden Untersuchungen durch Laugung mit Wasser unter Einstellung der ermittelten optimalen Laugeparameter vollständig abgetrennt werden sollen. Einen weiteren Schwerpunkt bilden dabei Untersuchungen zum Chloridausbringen bei der Laugung stückigen Materials mit Wasser.

4.4.2.1 Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube mit Wasser

Zur Herstellung des Versuchsmaterials wurde die Elektroofenstaubmischung zunächst bei 750°C unter einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 über drei Stunden in loser Schüttung teilreduziert. Es folgte die Laugung der teilreduzierten Staubmischung mit Wasser bei 20°C und einer Feststoffkonzentration von 600 g/l. Die Laugung wurde nach zehn Minuten bei Erreichen einer konstanten Leitfähigkeit beendet. Nach Filtration

der Suspension und Überspülen des Filterrückstandes mit destilliertem Wasser in einer Menge, die dem eingesetzten Laugemittelvolumen entsprach, wurde die erzeugte Salzlösung einer Vollanalyse unterzogen. **Tabelle 4.21** zeigt die ermittelten Konzentrationen aller wasserlöslichen Bestandteile der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung im Filtrat (ohne Waschwasser) und das daraus resultierende prozentuale Massenausbringen.

Auch bei Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube wird unter den gewählten optimalen Laugebedingungen eine vollständige Abtrennung der Alkalichloride erzielt. Neben Chloriden, Sulfaten, Alkalien und Calcium konnten in der Laugelösung auch die Metalle Silizium, Zink, Eisen und Magnesium in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Im Gegensatz zur Laugung unbehandelter Elektroofenstäube werden damit zusätzlich die Metalle Silizium und Eisen in geringem Umfang gelöst. Die Reduktion beeinflußt die Eluierbarkeit dieser Metalle mit Wasser unbedeutend. Der Massenanteil wasserlöslicher Verbindungen im teilreduzierten Elektroofenstaub wurde mit insgesamt 4,9% ermittelt.

Tab. 4.21: Konzentration der Kationen und Anionen in der Filtratlösung bei der Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser (20°C; 10 min; 600 g/)

Element	**Konzentration** [mg/l]	**Massenausbringen** [%]
Kalium (K)	6960	100
Natrium (Na)	5150	93,1
Calcium (Ca)	232	1,4
Silizium (Si)	40	0,8
Zink (Zn)	11	0,005
Eisen (Fe)	4	0,003
Magnesium (Mg)	3	0,09
Chlorid (Cl^-)	13.260	100
Sulfat (SO_4^{2-})	4010	51,4
pH-Wert:	9,5	

Der Massenanteil wasserlöslicher Verbindungen in der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung verdeutlicht, daß zur Abtrennung der chloridischen Verbindungen durch Laugung mit Wasser ein Laugungsrückstand von nahezu 95% verbleibt. Für die nachfolgende Fest-Flüssig-Trennung hat die Bewältigung des hohen Feststoffanteils einen erheblichen apparativen Aufwand zur Folge. Darüber hinaus ist die erforderliche Nachreinigung des Feststoffes durch Waschen mit Wasser zu berücksichtigen, mit dem die vollständige Entfernung des durch die Restfeuchte verbleibenden Chloridanteils im Filterkuchen angestrebt wird. Da der Waschprozeß direkt in der Filtriereinheit erfolgt, erhöht sich der apparative Aufwand entsprechend. Die mit der Fest-Flüssig-Trennung verbundenen Schwierigkeiten bei der Laugung von Elektroofenstäuben mit Wasser haben zu der Überlegung geführt, durch Agglomeration der Staubmischung den verfahrenstechnischen Aufwand für die im Anschluß an den Laugungsprozeß erforderliche Fest-Flüssig-Trennung zu senken.

An die Agglomerate werden besondere Anforderungen gestellt. Sie sollten einerseits eine ausreichende mechanische Festigkeit aufweisen, um ihre Zerstörung bei der nachfolgenden Behandlung durch Reduktion und Laugung auszuschließen, andererseits sollte ihre Porosität so hoch sein, daß ein vollständiges Durchströmen mit dem Laugemittel zur Abtrennung aller chloridischen Verbindungen ermöglicht wird. Die Untersuchungen zur Abtrennung von Alkalichloriden aus der agglomerierten Elektroofenstaubmischung werden im folgenden für die Preß- und Aufbauagglomeration detailliert vorgestellt.

4.4.2.2 Laugung von teilreduzierten Filterstaubpreßlingen mit Wasser

Zur Herstellung der Filterstaubpreßlinge wurden jeweils 2,5 g der unbehandelten Elektroofenstaubmischung in einer Stempelpresse mit verschiedenen Stempeldrücken brikettiert. Die erzeugten runden Preßlinge wiesen einen Durchmesser von 12 mm und eine Höhe von 7 mm auf. Der Preßagglomeration schloß sich eine reduzierende Behandlung an. Die dreistündige Teilreduktion der Filterstaubpreßlinge erfolgte bei 750°C unter einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis im Reduktionsgas von 0,34. In dem nachfolgenden Laugungsprozeß wurden die Preßlinge unter schwacher Umwälzung des Wassers bei 20°C und mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l

gelaugt. Während der gesamten Laugedauer wurde die Leitfähigkeit der Laugelösung überprüft; nach Erreichen einer konstanten Leitfähigkeit wurde die Laugung beendet. Nach dem Abtrennen der Preßlinge aus der Lösung wurden diese mit einer dem eingesetzten Laugemittelvolumen entsprechenden Menge destilliertem Wasser überspült und auf ihren Restgehalt an Chloriden hin analysiert. **Abbildung 4.24** zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Leitfähigkeit bei Laugung teilreduzierter Filterstaubpreßlinge mit Wasser für verschiedene Stempeldrücke. Zur besseren Darstellung werden die Ergebnisse abweichend von den Versuchseinstellungen lediglich bis zu einer Laugedauer von 240 Minuten wiedergegeben.

Die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit in der Laugelösung läßt Aussagen über den Reaktionsfortschritt bei Abtrennung der Alkalichloride aus den Elektroofenstäuben zu, da die Zunahme der gelösten Ionen unmittelbar mit einem Anstieg der Leitfähigkeit in der wäßrigen Lösung verbunden ist. Die Kurvenverläufe in Abbildung 4.24 verdeutlichen dabei, daß die Auslaugung der Alkalichloride aus Filterstaubpreßlingen mit Wasser zunächst schnell voranschreitet und nach einer Laugedauer von 120 Minuten nahezu abgeschlossen ist. Im Gegensatz dazu war bei Laugung des feinkörnigen Materials eine Laugedauer von zehn Minuten ausreichend. Vergleichbare Ergebnisse konnten bei Laugung unreduzierter Elektroofenstäube beobachtet werden. Durch Agglomeration der Elektroofenstäube ist somit eine deutlich höhere Laugedauer zur Abtrennung der wasserlöslichen Bestandteile erforderlich. Die zur Herstellung der Preßlinge eingestellten Stempeldrücke zeigen dabei einen unerwarteten Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Laugung. Ein hoher Preßdruck begünstigt das Alkalichloridausbingen, obwohl unter diesen Bedingungen eine geringere Porosität der Preßlinge zu erwarten wäre. Es wird vermutet, daß die Reduktion bei 750°C eine entscheidende Strukturveränderung der Preßlinge bewirkt.

In welchem Maße eine Abtrennung der chloridischen Verbindungen bei Laugung teilreduzierter Filterstaubpreßlinge erzielt werden konnte, verdeutlicht **Tabelle 4.22** anhand der ermittelten Chloridgehalte in den jeweils verbleibenden Laugungsrückständen nach einer Laugedauer von 1200 beziehungsweise 1230 Minuten.

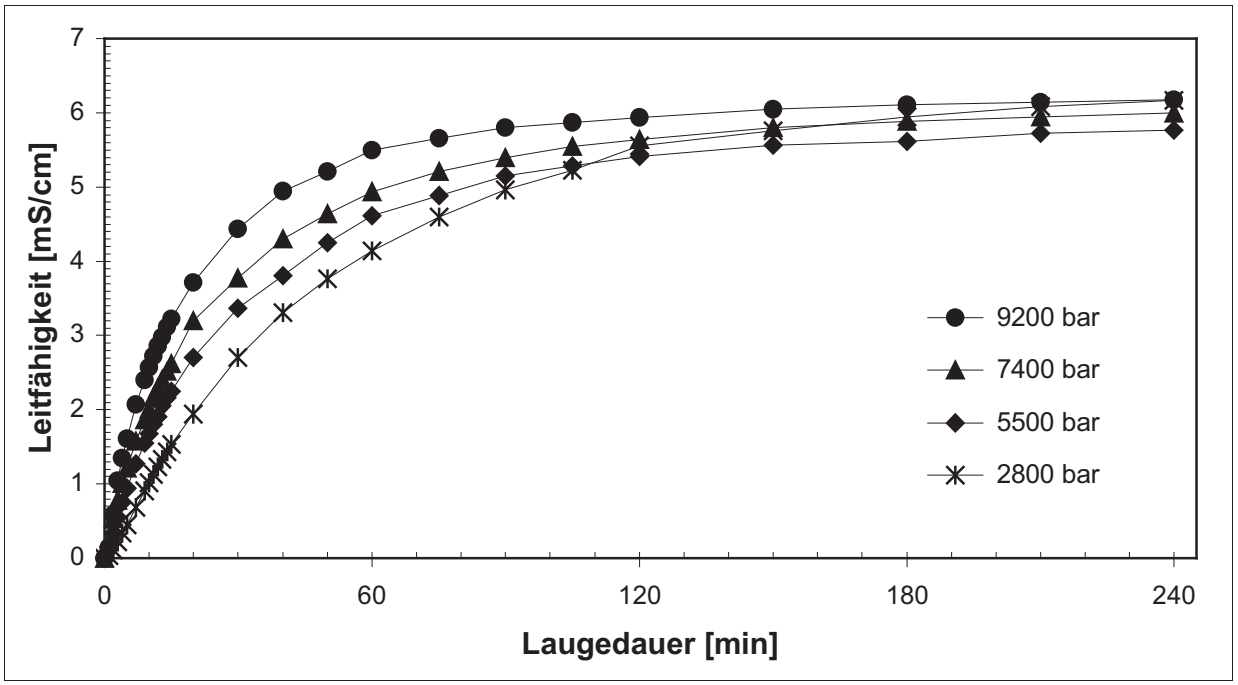

Abb. 4.24: Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Preßdruck bei Laugung teilreduzierter Filterstaubpreßlinge mit Wasser (20°C; 100g/l)

Tab. 4.22: Chloridausbringen und Chloridgehalte im trockenen Laugungsrückstand nach der Laugung teilreduzierter Filterstaubpreßlinge mit Wasser (20°C; 100 g/l)

Preßdruck [bar]	**Laugedauer** [min]	**Chloridgehalt Laugungsrückstand** [%]	**Chloridausbringen** [%]
2800	1230	0,09	96,3
5500	1200	0,06	97,6
7400	1200	0,08	96,7
9200	1200	0,07	97,1

Demnach führt die Laugung der agglomerierten und teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Wasser nicht zu einer vollständigen Abtrennung der Chloride, wie sie bei Laugung des staubförmigen Materials erzielt werden konnte. Ein Grund dafür könnte in dem unvollständigen Durchströmen der Preßlinge mit Wasser aufgrund ungleichmäßig verteilter Poren zu sehen sein, so daß ein ungelaugter Anteil an Chloriden im Feststoff verbleibt. Als weiterer Grund sind die in der Restfeuchte

gelösten Chloride in Höhe von 2,2 g/l unter Voraussetzung einer Feststoffkonzentration von 100 g/l zu berücksichtigen. Die Restfeuchte eines Preßlings, der mit einem Preßdruck von 5500 bar erzeugt wurde, beträgt nach der Filtration rund 11% bezogen auf die Masse des feuchten Rückstands. Demnach enthält die Restfeuchte unter diesen Bedingungen 27 mg Cl^- je 100 g Feststoff, entsprechend 0,027% Cl^-, so daß der maximal zulässige Restgehalt an Chloriden (0,025%) allein durch die Restfeuchte ausgeschöpft wird.

Bedingt durch die Materialform ist die Nachreinigung des Laugungsrückstandes anders als bei Filtration des staubförmigen Materials durch einfaches Überspülen mit Wasser nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden weitere Untersuchungen zur vollständigen Abtrennung der Chloride, die eine dreistufige Laugung von teilreduzierten Filterstaubpreßlingen mit Wasser umfaßten, durchgeführt. Die Laugedauer wurde dabei für jede Prozeßstufe auf 120 Minuten, die Feststoffkonzentration erneut auf 100 g/l festgelegt.

Die gemessene zeitliche Änderung der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen für jede Laugestufe enthält **Abbildung 4.25**. Die Kurvenverläufe zeigen für jede Laugestufe zunächst eine kontinuierliche Zunahme der Leitfähigkeit mit fortschreitender Laugedauer. Während in der ersten Stufe Leitfähigkeiten bis zu 6,2 mS/cm auftreten, liegen diese in der zweiten und dritten Prozeßstufe bei 0,5 mS/cm und 0,2 mS/cm. Der überwiegende Teil der Alkalichloride wird demnach bereits in der ersten Laugestufe löst.

Das anhand der Chloridkonzentration in den Laugelösungen ermittelte Chloridausbringen für jede Laugestufe in **Tabelle 4.23** bestätigt diese Untersuchungsergebnisse. In der ersten Laugestufe beträgt das Chloridausbringen bereits 90,4%, während in der dritten Prozeßstufe lediglich 1,3% der gesamten vorlaufenden Chloride ausgebracht werden. Betrachtet man das auf den Vorlauf der jeweiligen Prozeßstufe ermittelte Chloridausbringen, so wird in der dritten Stufe jedoch noch ein Wert von 41,2% erreicht. Insgesamt liegt das Chloridausbringen mit 98,6% bei einer Laugedauer von 3 x 120 Minuten höher als bei einstufiger Laugung über einen Zeitraum von 1200 Minuten. Der Chloridgehalt des gesamten verbleibenden Rückstandes hat sich gegenüber der einstufigen Laugung auf 0,031% halbiert, so daß

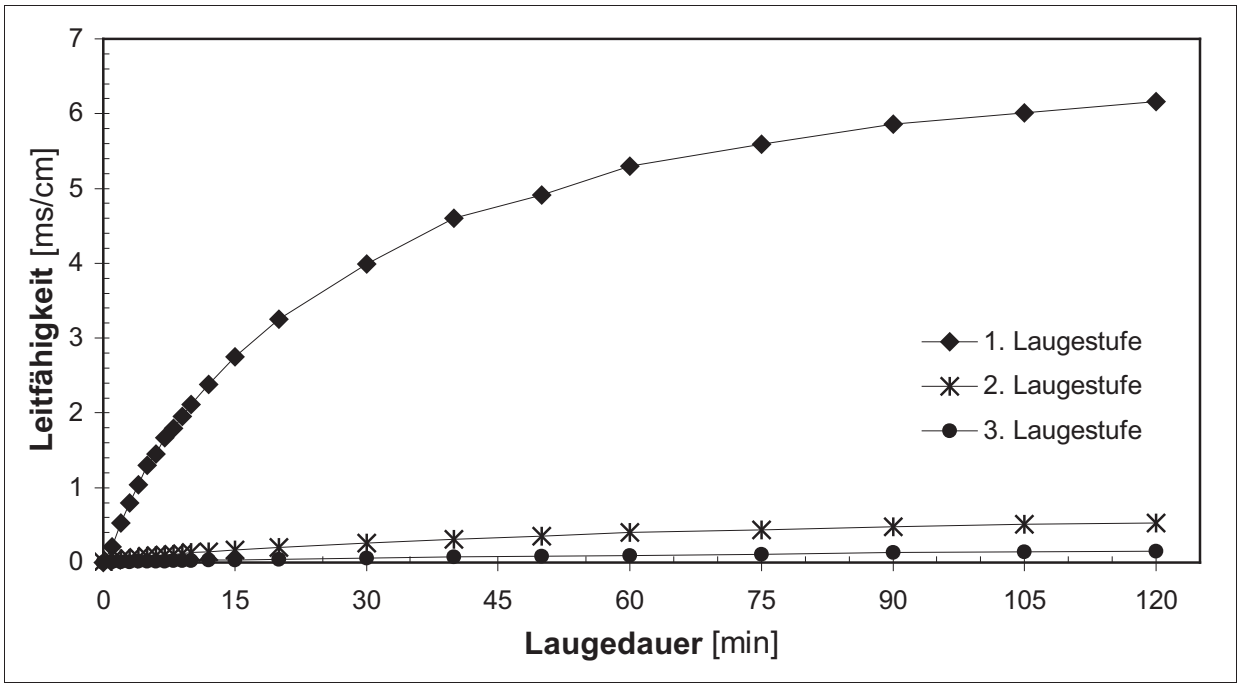

Abb. 4.25: Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit bei dreistufiger Laugung von teilreduzierten Filterstaubpreßlingen (5500 bar) mit Wasser (20°C; 100 g/l)

Tab. 4.23: Chloridausbringen und Chloridgehalt im Laugungsrückstand bei dreistufiger Laugung teilreduzierter Filterstaubpreßlinge mit Wasser (20°C; 100 g/l; 120 min)

	Chloridgehalt Laugungsrückstand [%]	**Chloridausbringen** [%]	
		gesamt	bezogen auf Vorlauf
1. Laugestufe	-	90,4	90,4
2. Laugestufe	-	6,9	71,6
3. Laugestufe	0,031	1,3	41,2
		Σ 98,6	

die mehrstufige Laugung einen geeigneten Weg zur vollständigen Abtrennung der Chloride aus teilreduzierten Filterstaubpreßlingen darstellt.

4.4.2.3 Laugung von teilreduzierten Filterstaubgranulaten mit Wasser

Zum Verstücken der feinkörnigen Elektroofenstäube wurde neben der Preßagglomeration auch die Anwendung der Aufbauagglomeration untersucht. Kennzeichnend für die Aufbauagglomeration sind Abrollvorgänge, bei denen feinstkörnige Stoffe ausgehend von Agglomeratkeimen bei definierter Feuchtigkeitszugabe in einem umlaufenden Reaktor (Teller, Trommel, Konus) in kugelförmige Agglomerate, sogenannte Granulate oder Pellets überführt werden. Die Granulierung der Elektroofenstaubmischung erfolgte dabei auf einem Pelletierteller. Dieser besteht prinzipiell aus einem rotierenden, flachen Zylinder mit einstellbarer Neigung, der von vorn mit dem Einsatzmaterial und der Pelletierflüssigkeit beschickt wird. Durch die Drehbewegung des geneigten Tellers werden die Feststoffteilchen und die bereits agglomerierten Teilchen (Agglomeratkeime) bis zur höchsten Stelle des Tellers mitgerissen und rollen von dort auf dem schräg stehenden, nierenförmig ausgebildeten Materialbett nach unten ab. Die größten Pellets werden nach Erreichen des angestrebten Durchmessers über den Rand des Tellers ausgetragen. Die Größe der erzeugten Pellets wird im wesentlichen durch die Geometrie des Pelletiertellers und die eingestellten Betriebsbedingungen beeinflußt. Dazu zählen der Neigungswinkel des Tellers, die Tellerdrehzahl, das Verhältnis der Höhe des Tellerrandes zum Tellerdurchmesser, Art und Ort der Flüssigkeitszugabe sowie die Kornfeinheit und das Kornspektrum des eingesetzten Feststoffes. Neben der Agglomeratgröße sind weitere durch den Granuliervorgang beeinflußbare Agglomerateigenschaften wie Agglomeratform, Porosität und Feuchtigkeit zu nennen. [66],[67]

Der zur Granulierung der Elektroofenstaubmischung eingesetzte Pelletierteller ist ein Eigenbau des Instituts für Aufbereitung und Deponietechnik, TU Clausthal. Der Tellerdurchmesser beträgt 0,4 m, die Tellerrandhöhe 0,095 m. Die Tellerneigung ist stufenlos zwischen 0 und 90° einstellbar. Der Antrieb des Pelletiertellers erfolgt mittels eines Schleifkontaktelektromotors im Drehzahlbereich von 0 bis 70 min^{-1}. Die Beschickung des Tellers mit dem Aufgabegut wird über eine Vibrationsrinne vorgenommen, die Zugabe der Pelletierflüssigkeit durch Bedüsung.

Die Granulierung der Stäube wurde bei Tellerneigungen von 25°, 35° und 40° untersucht. Die Ermittlung der erforderlichen Tellerdrehzahl erfolgte zunächst in

Anlehnung an *Heinze* [67] über die Berechnung der kritischen Drehzahl n_{krit} nach Gleichung (13). Als kritische Drehzahl wird dabei die Drehzahl bezeichnet, bei der die gebildeten Granulate durch die Zentrifugalkraft an den Tellerrand gedrückt werden.

$$n_{krit} = \frac{42,3}{\sqrt{D}} \cdot \sqrt{\sin\beta} \quad [min^{-1}] \qquad (13)$$

D: Tellerdurchmesser [m]

β : Winkel der Tellerneigung

Da die zur Granulierung erforderliche Abrollbewegung bei Zentrifugation der Materialschüttung verhindert wird, werden Pelletierteller im allgemeinen mit Drehzahlen von $n \approx 0,75\ n_{krit}$ betrieben. Die Berechnung der optimalen Tellerdrehzahl für die jeweils eingestellten Tellerneigungen wurde in gleicher Weise vorgenommen. Die erforderliche Füllmasse des Pelletiertellers mit Aufgabegut läßt sich über die Tellerneigung und -drehzahl bestimmen. Als Füllmasse wurde die Masse Aufgabegut festgelegt, die bei den neigungsabhängigen Betriebsbedingungen gerade noch auf dem Pelletierteller verbleibt. Es ergaben sich damit die in **Tabelle 4.24** aufgeführten Einstellungen zur Untersuchung der Granulierung von Elektroofenstäuben.

Tab. 4.24: Neigungsabhängige Betriebseinstellungen zur Tellergranulierung der Elektroofenstaubmischung

Tellerneigung	**Tellerdrehzahl** [min^{-1}]	**Füllmasse** [g]	**Granulatfeuchte** [%]
25°	33	800	10,6
35°	38	2500	7,0
40°	41	3400	12,3
Tellerdurchmesser : 0,4 m			

Die unter den genannten Betriebseinstellungen erzeugten Granulate sind in **Abbildung 4.26** anhand ihrer Korngrößenverteilung dargestellt. Die Einstellung einer Tellerneigung von 25° führte zur Bildung von gleichmäßigen und sehr feinkörnigen Granulaten mit einem mittleren Durchmesser x_{50} von 1,7 mm. Die Erhöhung der Tellerneigung auf 35° ergab dagegen Granulate verschiedener Größe, ein Klassiereffekt fand demnach nicht statt. Der mittlere Granulatdurchmesser x_{50} des breiten Kornsprektrums wurde zu

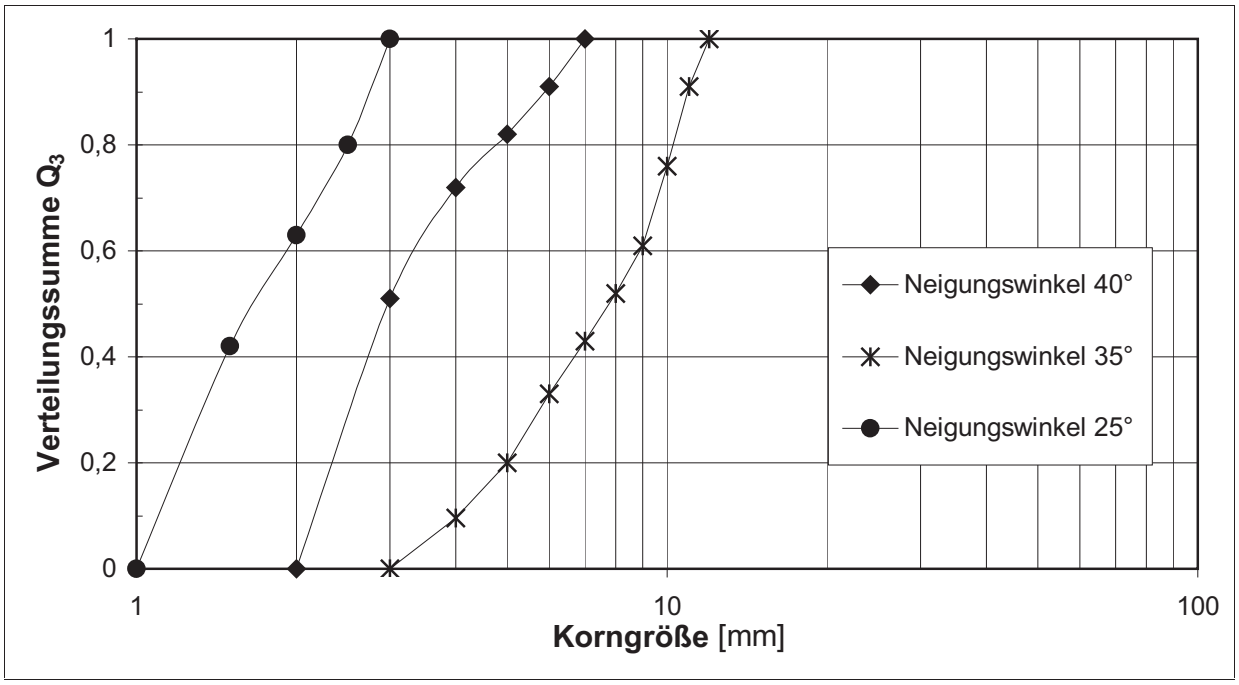

Abb. 4.26: Korngrößenverteilung der unter verschiedenen Tellerneigungen erzeugten Filterstaubgranulate

7,8 mm ermittelt. Bei weiterer Erhöhung der Tellerneigung auf 40° konnte dagegen ein guter Klassiereffekt beobachtet werden, der die Erzeugung von Granulaten mit einem engem Kornsprektrum und einem mittleren Durchmesser x_{50} von 2,9 mm ermöglichte.

Die erzeugten Filterstaubgranulate wurden nachfolgend bei 750°C über drei Stunden bei einem CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 teilreduziert. Es folgte eine Laugung der teilreduzierten Granulate mit Wasser bei 20°C mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l unter schwacher Wasserumwälzung, um eine Zerkleinerung der Granulate zu vermeiden. Anhand der kontinuierlichen Leitfähigkeitsmessung konnte die zeitliche Veränderung der Ionenkonzentration in der wäßrigen Lösung überprüft und die Laugung nach Erreichen konstanter Werte beendet werden. Nach Abtrennung der Granulate durch Filtration wurden diese auf dem Filter mit destilliertem Wasser überspült und auf ihren Chloridgehalt hin analysiert. Das Volumen des Waschlösung entsprach dabei dem zur Laugung eingesetzten Lösungsvolumen. **Abbildung 4.27** zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Leitfähigkeit bei Laugung der teilreduzierten Filterstaubgranulate mit Wasser in Abhängigkeit von den Betriebseinstellungen bei der Tellergranulierung. Die Darstellung

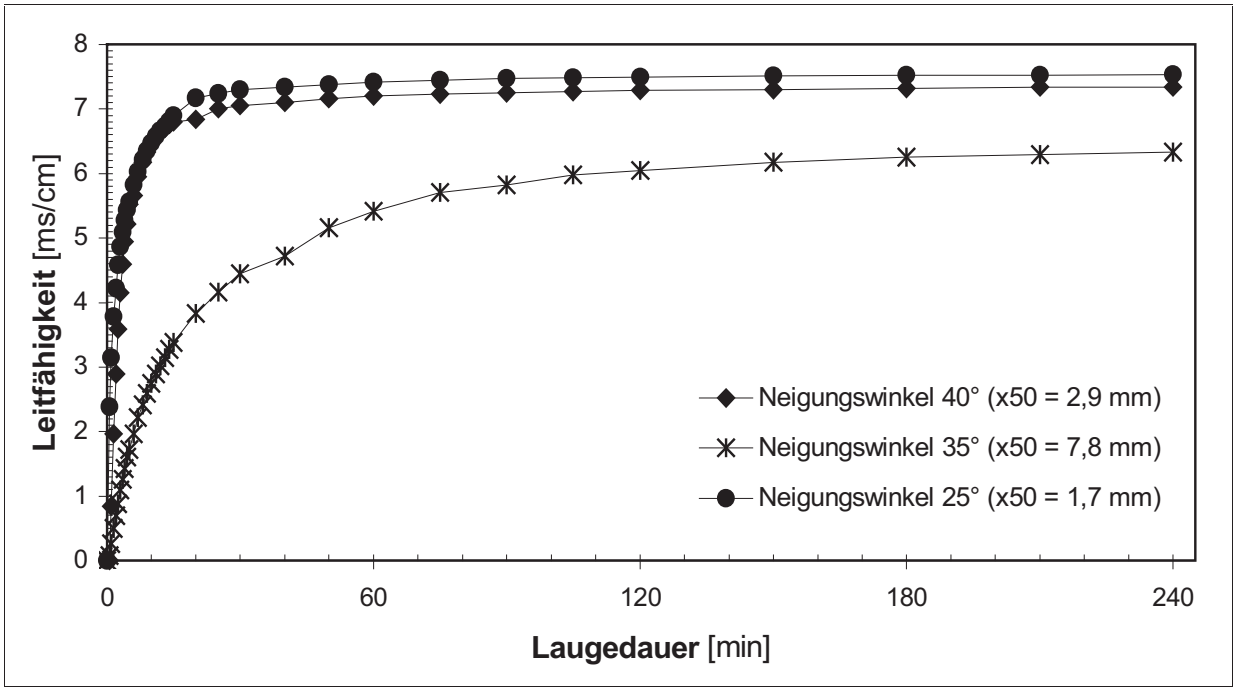

Abb. 4.27: Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit bei Laugung teilreduzierter Filterstaubgranulate mit Wasser in Abhängigkeit von der Tellerneigung (20°C; 100g/l)

beschränkt sich dabei abweichend von den Versuchsbedingungen auf eine Laugedauer von bis zu 240 Minuten.

Für alle hergestellten Granulate führt die Laugung mit Wasser zunächst zu einem starken Anstieg der Ionenkonzentration, der auf eine schnelle Auflösung der enthaltenen Salzbestandteile schließen läßt. Während die wäßrigen Lösungen der unter Tellerneigungen von 25° und 40° erzeugten Granulate bereits nach zwölf- bzw. vierzehnminütiger Laugedauer 90% der jeweils gemessenen maximalen Leitfähigkeit aufweisen, wird dieser Punkt bei Laugung der unter einer Tellerneigung von 35° hergestellten Granulate erst bei einer Laugedauer von 120 Minuten erreicht, wobei die gemessenen Leitfähigkeitswerte insgesamt niedriger ausfallen als bei Laugung der übrigen Granulate. Die geringeren Absolutwerte sind auf eine unvollständige Abtrennung der wasserlöslichen Bestandteile zurückzuführen. Diese Annahme wird durch die in **Tabelle 4.25** aufgeführten Chloridgehalte der gelaugten Filterstaubgranulate bestätigt. Beim Vergleich mit den ebenfalls aufgeführten mittleren Granulatdurchmessern x_{50} zeigt sich zudem ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Granulatgröße und Chloridausbringen. Da sich mit zunehmender Granulatgröße auch der Diffusionsweg des Laugemittels und der Alkalichloride vergrößert, ist von einer

Tab. 4.25: Chloridausbringen und Chloridgehalte im Laugungsrückstand bei Laugung teilreduzierter Filterstaubgranulate mit Wasser (20°C; 100 g/l)

Tellerneigung	x_{50}	Laugedauer	Chloridgehalt Laugungsrückstand	Chlorid-ausbringen
	[mm]	[min]	[%]	[%]
25°	1,7	420	0,06	97,6
35°	7,8	420	0,20	91,5
40°	2,9	1320	0,09	95,9

entsprechend höheren erforderlichen Laugedauer bei gleichzeitig schlechterem Laugeausbringen auszugehen. Somit kann die erzielte Korngröße als wesentliche Ursache für die verschlechterte Chlorid-Laugung der bei einer Tellerneigung von 35° erzeugten Granulate angesehen werden.

Es wird deutlich, daß die Laugung der teilreduzierten Granulate mit Wasser unabhängig von den Betriebseinstellungen bei der Granulierung zu keiner vollständigen Abtrennung der chloridischen Verbindungen führt. Vergleichbare Ergebnisse zeigten auch die Laugungsversuche an Filterstaubpreßlingen, hierbei konnten jedoch die Chloridgehalte durch Anwendung mehrstufiger Prozeßführung erheblich reduziert werden. In Anlehnung an diese Ergebnisse folgten weitergehende Untersuchungen zur mehrstufigen Laugung von Filterstaubgranulaten mit dem Ziel, chloridfreie Rückstände zu erzeugen. Dazu wurden die unter einer Tellerneigung von 40° hergestellten Filterstaubgranulate einer dreistufigen Laugung mit Wasser bei 20°C und einer Feststoffkonzentration von 100 g/l unterzogen; die Dauer jeder Laugestufe wurde auf 120 Minuten beschränkt. Die Restfeuchte der Granulate betrug nach Filtration der Laugelösung 12,3%. **Abbildung 4.28** zeigt zunächst die zeitliche Änderung der gemessenen Leitfähigkeit für jede Laugestufe. Bereits in der ersten Laugestufe erreicht die Leitfähigkeit bei fünfzehnminütiger Laugedauer einen nahezu konstanten Verlauf mit hohen Absolutwerten. In den folgenden Laugestufen lassen sich dagegen nur noch geringe Leitfähigkeiten, die auf eine sehr niedrige Ionenkonzentration hinweisen, verzeichnen. Die Leitfähigkeitsverläufe deuten darauf hin, daß der überwiegende Anteil der laugbaren Verbindungen bereits in der ersten Behandlungsstufe in Lösung gebracht wird.

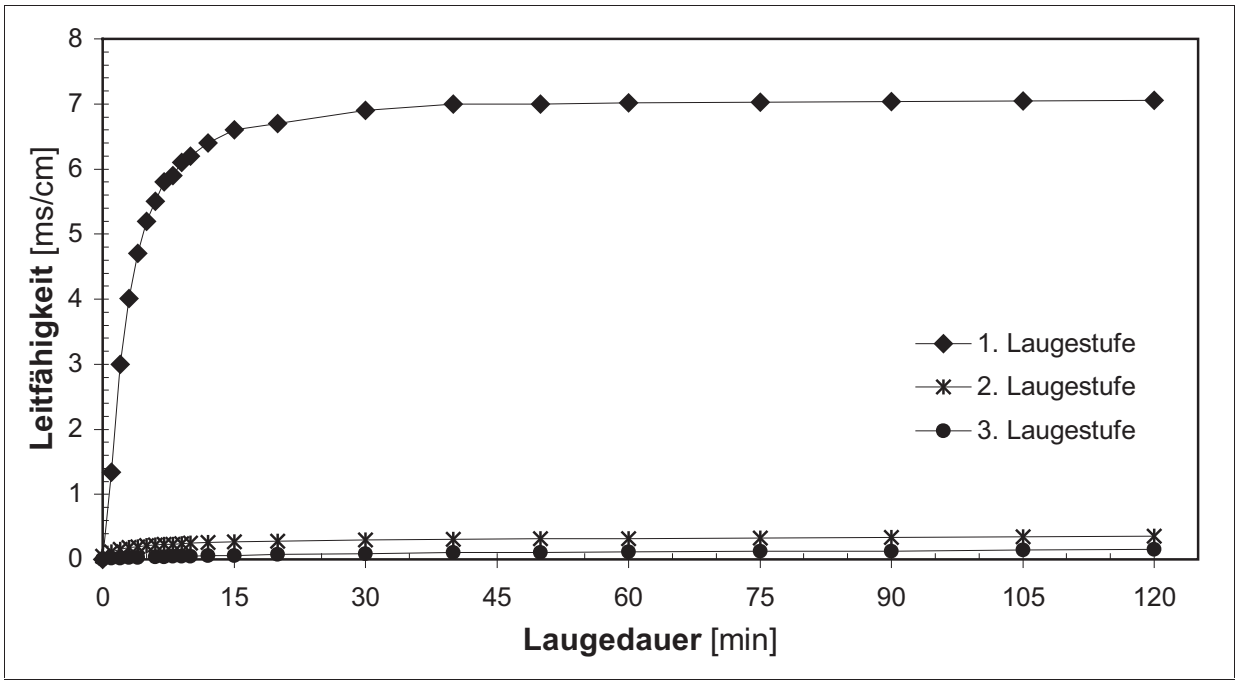

Abb. 4.28: Zeitliche Änderung der Leitfähigkeit bei dreistufiger Laugung von teilreduzierten Filterstaubgranulaten (Tellerneigung 40°) mit Wasser (20°C; 100 g/l)

Diese Annahme wird durch die in **Tabelle 4.26** angegebenen Werte für das Chloridausbringen in jeder Laugestufe bestätigt. Das Chloridausbringen erreicht in der ersten Laugestufe 92,1% und bestimmt damit das Gesamtergebnis. Wird das Chloridausbringen auf den Vorlauf der jeweiligen Prozeßstufe bezogen, so trägt insbesondere die dritte Laugestufe nur geringfügig zur Abtrennung der Chloride bei. Die bei dreistufiger Laugung von Filterstaubpreßlingen erzielte Reduzierung des Chloridgehaltes im Laugungsrückstand um mehr als 50% wird bei mehrstufiger Laugung von Filterstaubgranulaten nicht erreicht. Da die mehrstufige Laugung auf eine Reduzierung der durch die Restfeuchte eingetragenen Chloride abzielt, bei den teilreduzierten Granulaten jedoch keine wesentliche Verbesserung in der Chlorid-Abtrennung ermöglicht, muß das verminderte Chloridausbringen auf die geringe Porosität der Agglomerate zurückgeführt werden. Die geringe Porosität bewirkt dabei, daß die Agglomerate nur unvollständig vom Laugemittel durchströmt werden, wobei ein Teil der chloridischen Verbindungen dem direkten Angriff des Laugemittels nicht ausgesetzt wird. Nach *Heinze* [67] ist die Porosität der Granulate von den Stoffeigenschaften und insbesondere vom Granuliervorgang selbst abhängig. Die durch die Fallhöhe der Granulate bedingten mechanischen Kräfte wirken sich dabei entscheidend auf die Kornverfestigung und damit auf die Porosität aus. So nimmt diese

Tab. 4.26: Chloridausbringen und Chloridgehalt im Laugungsrückstand bei dreistufiger Laugung von teilreduzierten Filterstaubgranulaten (Tellerneigung 40°) mit Wasser (20°C; 100 g/l; 120 min)

	Chloridgehalt Laugungsrückstand [%]	**Chloridausbringen** [%]	
		gesamt	bezogen auf Vorlauf
1. Laugestufe	-	92,1	92,1
2. Laugestufe	-	4,0	50,0
3. Laugestufe	0,08	0,6	16,2
		Σ 96,7	

ab, wenn die Fallhöhe steigt. Die Fallhöhe selbst wird über die Tellerneigung und den Tellerdurchmesser bestimmt. Eine Zunahme der Fallhöhe wird dabei durch hohe Neigungswinkel sowie große Tellerdurchmesser bewirkt. Mit Hilfe von Einbauten lassen sich die Fallhöhen bei großen Tellerdurchmessern jedoch senken. Damit ergeben sich weitere Optimierungsmöglichkeiten bei der Granulierung von Elektroofenstäuben, die zur Erzeugung von Granulaten mit ausreichender Porosität führen. Grundsätzlich hat sich die Agglomeration der Elektroofenstäube als geeignete Möglichkeit zur Umgehung des beschriebenen Filtrationsproblems bei Abtrennung der Alkalichloride erwiesen.

4.5 Laugung von Zink

Die Laugung von Zink aus Elektroofenstäuben soll in Anlehnung an die herkömmliche hydrometallurgische Zinkgewinnung mit Schwefelsäure erfolgen. Ziel dabei ist es, durch Einstellung optimaler Bedingungen den als Zinkoxid vorliegenden Anteil vollständig zu lösen und eine Zinksulfatlösung zu erzeugen, die in ihrer Konzentration und Reinheit den Anforderungen einer elektrolytischen Zinkgewinnung entspricht. Zur Ermittlung der optimalen Laugeparameter wie Säureeinsatz und Feststoffkonzentration wurden zunächst Untersuchungen an der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung vorgenommen, die zuvor einer Laugung mit Wasser zur Abtrennung der chloridischen Verunreinigungen unterzogen wurde. Die Untersuchungsergebnisse dienten als Grundlage für weitere Untersuchungen, die eine Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure umfaßten.

4.5.1 Laugung von nicht teilreduzierten Elektroofenstäuben

Reines Zinkoxid löst sich bereits bei geringen Säurekonzentrationen von 0,1 g H_2SO_4/l, entsprechend pH-Werten von 3 bis 4. Die Laugung von stabilen Zinkferriten erfordert dagegen Säurekonzentrationen von 50-150 g H_2SO_4 /l zumeist unter Anwendung hoher Temperaturen [17]. Aus diesem Grund verläuft die Laugung von gerösteter Zinkblende bei der klassischen hydrometallurgischen Zinkgewinnung zweistufig. In der ersten Stufe, der sogenannten Neutrallaugung, wird dabei unter Anwendung niedriger Säurekonzentrationen zunächst Zinkoxid aus dem Röstgut gelöst, während in der zweiten Stufe unter hohem Säureüberschuß und hohen Temperaturen auch die Laugung der Zinkferrite erfolgt, die zu einer erheblichen Verunreinigung der Zinksulfatlösung mit Eisen führt und weitergehende, aufwendige Reinigungsschritte erfordert. Die Laugung von Zink aus Elektroofenstäuben verfolgt zur Umgehung des Eisenproblems lediglich die Lösung des Zinkoxides bei pH 3 bis 4 bei einstufiger Verfahrensführung. Die Untersuchungen zum Einfluß des Säureeinsatzes auf das Zink- und Eisenausbringen werden im folgenden näher vorgestellt.

4.5.1.1 Einfluß des Säureeinsatzes

Um den Einfluß der Säureanfangskonzentration auf das Zink- und Eisenausbringen bei Laugung von Elektroofenstäuben mit Schwefelsäure zu ermitteln, wurde die alkalichloridfreie Staubmischung aus FSW 1 und FSW 2 bei 20°C unter Variation des Säureeinsatzes bei Feststoffkonzentrationen von 100 g/l gelaugt. Die Laugung erfolgte in einem abgeschlossenen Rührwerksreaktor (500 ml) unter Rückflußkühlung, wobei zunächst die gesamte Lösung mit der gewünschten Säurekonzentration vorgelegt und die entsprechende Feststoffmenge zügig zudosiert wurde. Durch kontinuierliche pH-Wert-Erfassung erfolgte die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes, bei Erreichen konstanter Werte wurde die Laugung beendet. Nach Abtrennung der Zinksulfatlösung mittels Saugfiltration wurde der verbleibende Rückstand mit einer dem Laugemittelvolumen entsprechenden Menge destillierten Wassers überspült. Die Analyse der Zinksulfatlösung erfolgte mittels ICP-AES, wobei die ermittelten Metallkonzentrationen auf das Laugemittelvolumen ohne Berücksichtigung der Spülwassermengen umgerechnet wurden. **Abbildung 4.29** verdeutlicht zunächst die zeitlichen Änderungen der pH-Werte bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure für verschiedene Säureeinsätze.

Die gemessenen pH-Werte der Laugelösungen steigen beginnend von der Feststoffzugabe zum Zeitpunkt t=0 bis zu einer Laugedauer von 10 Minuten unabhängig vom jeweiligen Säureeinsatz stark an. Mit weiterer Zunahme der Laugedauer sind die Änderungen des pH-Wertes nur noch gering. Bei Laugung mit einer Säureanfangskonzentration von 50g H_2SO_4/l wird bereits nach zehn Minuten ein konstanter pH-Wert von 2,9 erreicht. Für die übrigen Säurekonzentrationen stellt sich nach einer Laugedauer von bis zu neunzig Minuten ein nahezu konstanter pH-Wert im Bereich zwischen 5,0 und 5,5 ein. Im Bereich zwischen pH 3 und 4 zeigt sich für die entsprechenden Säureanfangskonzentrationen zudem ein flacherer Kurvenverlauf. Die Änderung der Kurvenanstiegs bei pH 3 deutet auf die beginnende Hydroxidfällung der gelösten dreiwertigen Eisenionen hin. Die Fällung von Eisenhydroxid verbunden mit einer Abnahme der OH^--Ionenkonzentration ist bei einem pH-Wert von etwa 4 beendet, so daß die zeitliche Änderung des pH-Wertes im weiteren Verlauf wieder zunimmt. Titrationskurven, die die Änderung des pH-Wertes saurer Eisen(III)-sulfatlösungen bei Neutralisation mit Natronlauge verdeutlichen, weisen identische Verläufe auf [68].

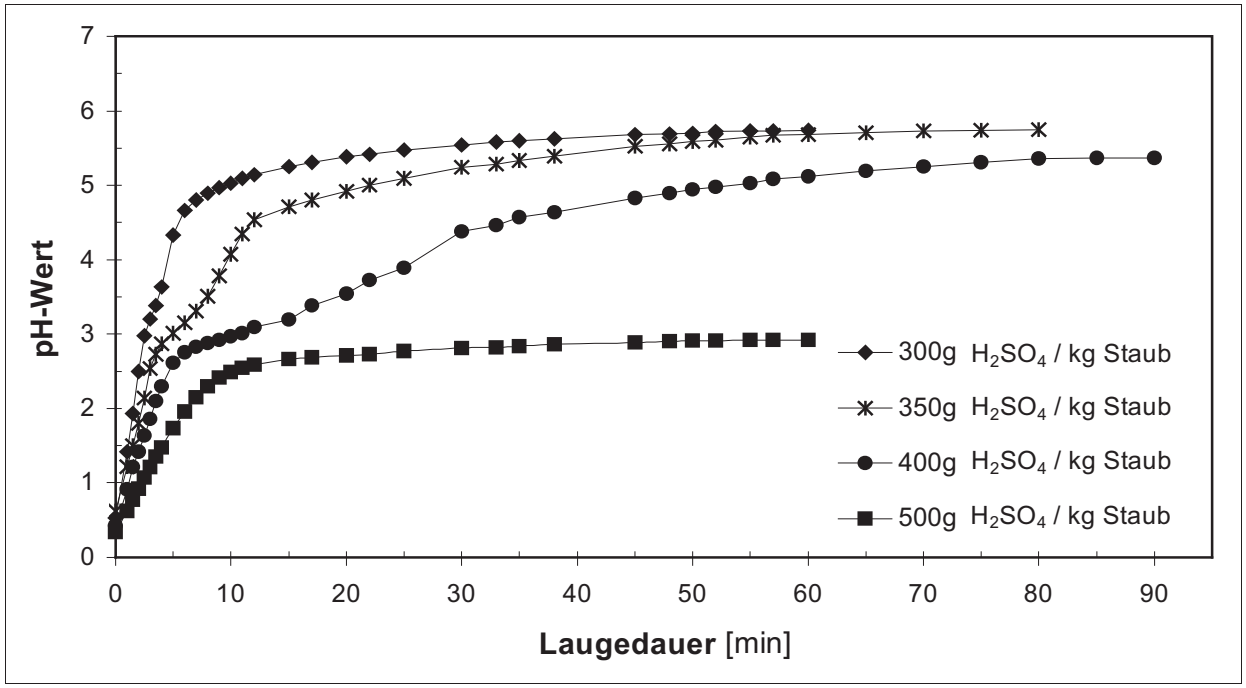

Abb. 4.29: pH-Wert in Abhängigkeit von der Laugedauer für verschiedene Säureeinsätze bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C; Feststoffkonz.100 g/l)

Abbildung 4.30 zeigt das ermittelte Löseausbringen für Zink und Eisen in Abhängigkeit vom H_2SO_4-Einsatz bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung. Eine Erhöhung des Säureeinsatzes führt danach grundsätzlich zu einem verbesserten Laugeausbringen für Zink. Während bei einem H_2SO_4-Einsatz von 300 g / kg Staub lediglich 26% des vorlaufenden Zinks gelöst werden und daher von einem Reagenzmangel auszugehen ist, steigt das Zinkausbringen bei Einsatz einer Säuremenge von 500 g / kg Staub auf 73%. Erwartungsgemäß nimmt auch das Eisenausbringen mit steigendem Säureeinsatz zu. So erreicht das Eisenausbringen bedingt durch einen Säureüberschuß bei einem Einsatz von 500 g H_2SO_4 / kg Staub mit 1,5% den höchsten Wert innerhalb der Versuchsreihe. Da sich bei diesem Reagenzeinsatz nach fortschreitender Laugedauer ein konstanter pH-Wert von 3 einstellt, wird das Löseausbringen für Eisen durch die beginnende Ausfällung als Eisen(III)-hydroxid begrenzt. Werden zu Beginn der Laugung 400 g H_2SO_4 / kg Staub eingesetzt, vermindert sich das Eisenausbringen bereits auf 0,1 % verbunden mit einem Löseausbringen für Zink von 64%. Es stellen sich bei einem Säureeinsatz von 400 g / kg Staub somit optimale Prozeßbedingungen für eine selektive Zinklaugung ein.

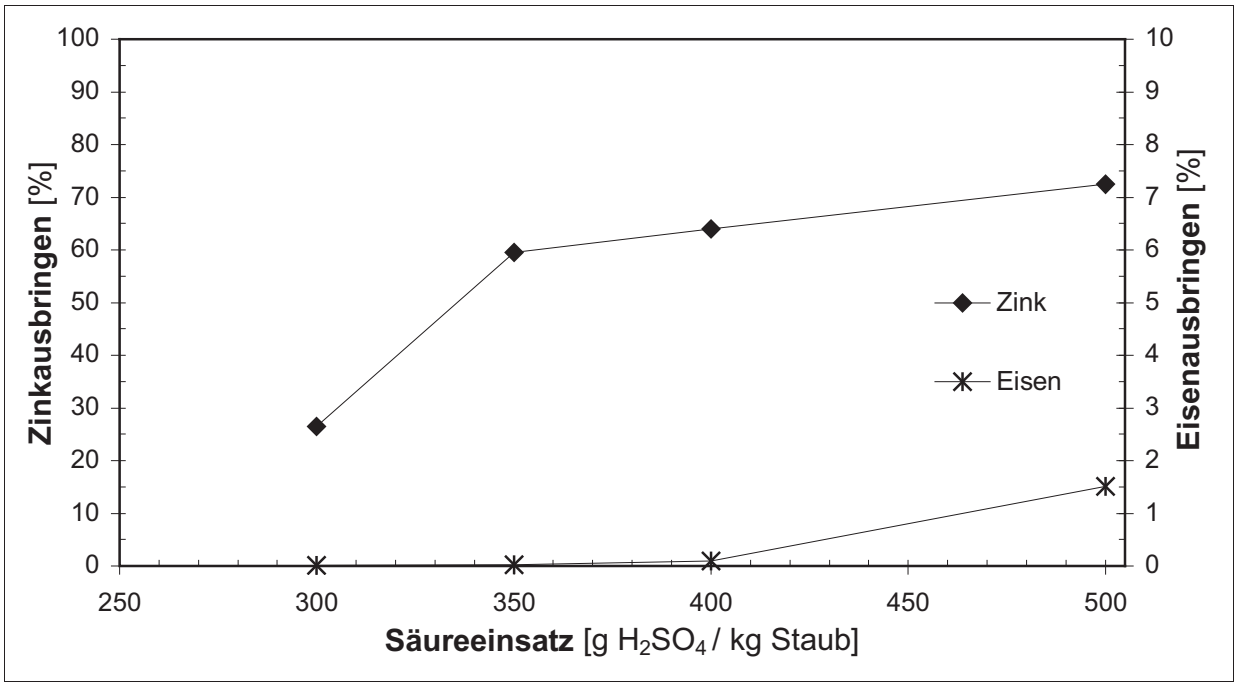

Abb. 4.30: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit vom Reagenzeinsatz bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C; Feststoffkonz. 100 g/l; 120 min)

Untersuchungen von *Pearson* [69] zur schwefelsauren Laugung hoch zinkhaltiger Elektroofenstäube (36% Zn) bestätigen diese Ergebnisse. Durch Laugung des Versuchsmaterials mit Schwefelsäure bei pH 2 konnten zwar 85-90% des vorlaufenden Zinks ausgebracht werden, die gleichzeitig erreichten hohen Eisenkonzentrationen erschwerten jedoch die Weiterverarbeitung der Lösung, da die Entfernung des Eisens durch Fällung als Hydroxid erhebliche Probleme bei Filtration der Suspension verursachte. Als Schlußfolgerung wird von *Pearson* [69] die einstufige neutrale Laugung mit Schwefelsäure bei pH 4 favorisiert, die bezüglich der von ihm untersuchten Elektroofenstäube eine selektive Laugung von Zink mit einem Ausbringen von 80% ermöglicht.

Wie Berechnungen anhand der ermittelten Gitterkonstante des Spinells in einem späteren Kapitel noch zeigen werden, beträgt der Anteil des Zinkoxides in der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung rund 68% bezogen auf den Gesamtzinkgehalt. Die zur Laugung des Zinkoxides stöchiometrisch erforderliche Menge an Schwefelsäure beträgt damit 390g je kg Feststoff. Ein Vergleich mit den erzielten Versuchsergebnissen verdeutlicht, daß das theoretisch mögliche

Zinkausbringen verbunden mit der vollständigen Laugung des Zinkoxid-Anteils bei einem Säureeinsatz von 400g je kg Feststoff unter den gegebenen Bedingung nahezu erreicht wurde. Der geringfügige Mehrbedarf an Laugemittel resultiert dabei aus der Laugung weiterer Metalle wie beispielsweise Kupfer, Cadmium und Magnesium.

Die Zink- und Eisenkonzentrationen der erzeugten Zinksulfatlösungen in Abhängigkeit vom Säureeinsatz enthält **Tabelle 4.27**. Mit Zunahme des Säureeinsatzes ist ein erheblicher Anstieg der Eisenlöslichkeit verbunden, die zu einer Verunreinigung der erzeugten Zinksulfatlösung führt. Die Tabellenwerte zeigen darüber hinaus, daß bei Einstellung einer Feststoffkonzentration von 100 g/l auch unter hohem Säureeinsatz lediglich Zinkkonzentrationen von <30 g/l erreicht werden können. Wird jedoch ein Einsatz der Laugelösung in der elektrolytischen Zinkgewinnung angestrebt, sind weitaus höhere Zinkkonzentrationen notwendig, da abhängig vom jeweiligen Elektrolysebetrieb Zinkonzentrationen von bis zu 150 g/l gefordert werden [17],[65],[70],[71],[72]. Demnach sollte mit höheren Feststoffkonzentrationen oder mehrstufig gelaugt werden.

Tab. 4.27: Zink- und Eisenkonzentrationen der erzeugten Lösungen in Abhängigkeit vom Reagenzeinsatz bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaub-mischung mit Schwefelsäure (20°C, Feststoffkonz. 100 g/l; 120 min)

Säureeinsatz [g H_2SO_4 / kg Staub]	**Zn - Konzentration** [g/l]	**Fe - Konzentration** [mg/l]
300	10,3	4,2
350	23,2	4,9
400	24,9	25,8
500	28,3	392,6

4.5.1.2 Einfluß der Feststoffkonzentration

Die Erhöhung der Feststoffkonzentration ist bei der schwefelsauren Laugung der Elektroofenstaubmischung neben einer Zunahme der Zinkkonzentration in der erzeugten Zinksulfatlösung gleichzeitig mit einer Durchsatzsteigerung verbunden. Die

Feststoffkonzentration kann dabei soweit angehoben werden, wie eine gleichmäßige Suspendierung des Feststoffs im Laugemittel durch Rühren gewährleistet bleibt. Um den Einfluß der Feststoffkonzentration auf das Löseausbringen für Zink zu ermitteln, erfolgten Laugungsversuche bei Raumtemperatur mit Feststoffkonzentrationen von 200 g/l und 400 g/l. Der Säureeinsatz wurde dabei in Anlehnung an die vorhergehenden Versuchsergebnisse auf 400g H_2SO_4 / kg Staub festgelegt. **Abbildung 4.31** zeigt zunächst die zeitliche Änderung des pH-Wertes der Laugelösungen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung.

Aus den gewählten Säureeinsätzen und den daraus folgenden Säurekonzentrationen ergeben sich zu Laugungsbeginn pH-Werte von 0 bis –0,5, so daß bei Erreichen von pH 4 etwa 99,99% der vorgelegten Säure umgesetzt sind. Für Feststoffkonzentrationen von 200 g/l und 400 g/l wird die Laugung daher nach einer zehnminütigen Laugedauer als abgeschlossen betrachtet. Weiterhin ist der Einfluß der Eisenhydroxidfällung auf den Verlauf des pH-Wertes erkennbar, und zwar um so stärker, je niedriger die Feststoffkonzentration gewählt wurde. Eine hohe Feststoffkonzentration steigert demnach nicht nur die Raum-Zeit-Ausbeute des Laugungsreaktors, sondern auch die Selektivität der Zinklaugung. Würde die Laugung mit einer Feststoffkonzentration von 100 g/l bereits nach zehn Minuten abgebrochen werden, wäre die Zinksulfatlösung für eine Elektrolyse unzulässig hoch mit Eisen belastet. Während bei einer Feststoffkonzentration von 400 g/l bereits nach zehn Minuten ein pH-Wert von 4 und eine nahezu eisenfreie Zinksulfatlösung erreicht wird, muß die Laugedauer im ersten Fall deutlich erhöht werden. Der Einfluß der Feststoffkonzentration auf das Zink- und Eisenausbringen bei 90minütiger Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure wird durch **Abbildung 4.32** deutlich.

Die Erhöhung der Feststoffkonzentration führt danach zu einer geringen Abnahme des Zinkausbringens, die Absolutwerte fallen jedoch lediglich von 64% auf rund 59% ab. Das Eisenausbringen verbleibt im Vergleich dazu nahezu konstant bei 0,1%. Die Steigerung auf 400 g/l ist daher uneingeschränkt möglich. Wie der **Tabelle 4.28** entnommen werden kann, wurden bei Einstellung einer Feststoffkonzentration von 400 g/l Zinkkonzentrationen von rund 92 g/l erzielt. Nachteilig wirkt sich jedoch die gleichzeitige Aufkonzentrierung von Eisen auf bis zu 105 mg/l aus; bei einem Einsatz in

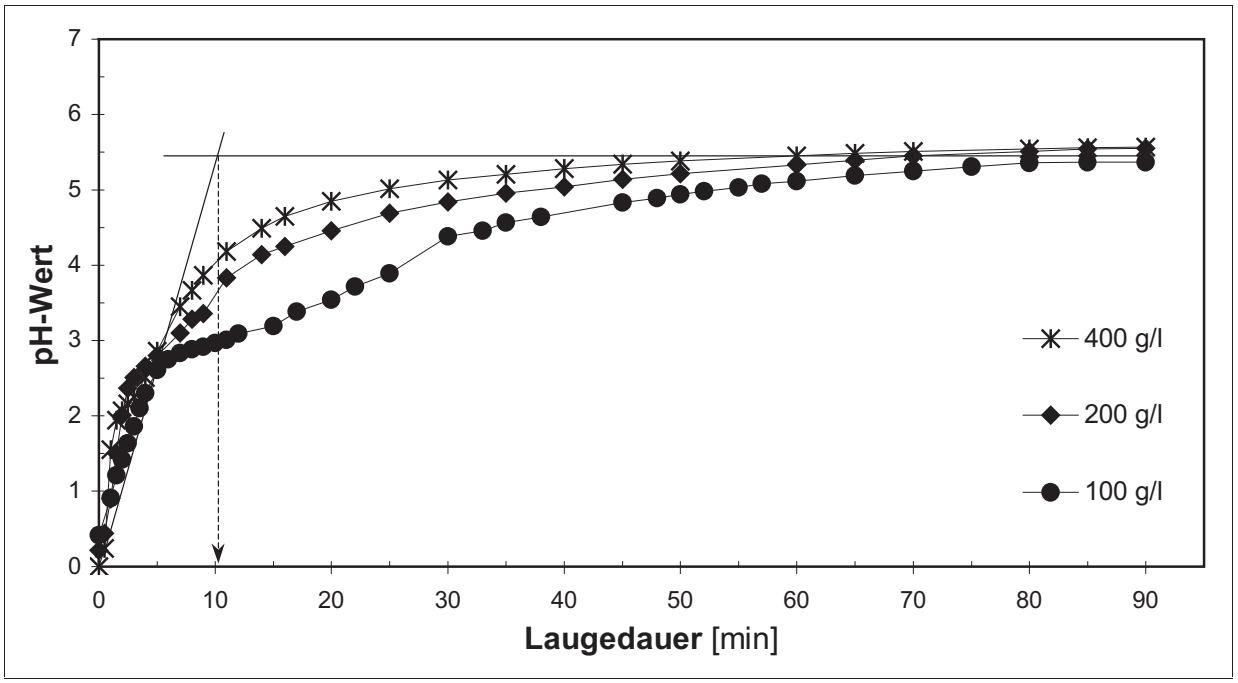

Abb. 4.31: pH-Wert in Abhängigkeit von der Laugedauer für verschiedene Feststoffkonzentrationen bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C; 400g H_2SO_4 / kg Staub)

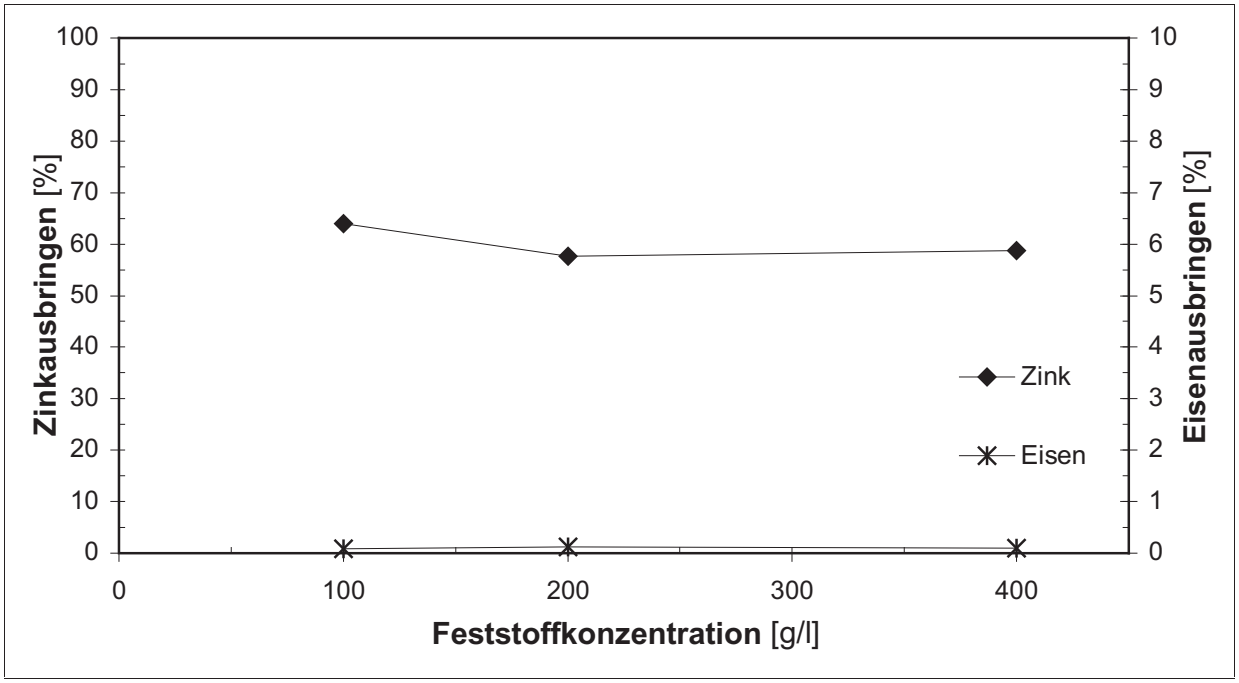

Abb. 4.32: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C; 400g H_2SO_4 / kg Staub; 90 min)

Tab. 4.28: Zink- und Eisenkonzentrationen der erzeugten Lösungen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei Laugung der chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C, 400g H_2SO_4 / kg Feststoff; 90 min)

Feststoffkonzentration	Zn - Konzentration	Fe - Konzentration
[g/l]	[g/l]	[mg/l]
100	24,9	25,8
200	44,9	62,4
400	91,6	104,7

der elektrolytischen Zinkgewinnung darf die maximale Eisenkonzentration nur 20-30 mg/l betragen [17],[72]. Die Abtrennung des gelösten Eisenanteils ist durch Fällung als Hydroxid möglich, nähere Ausführungen hierzu folgen in Abschnitt 4.5.2.

Bei Erhöhung der Feststoffkonzentration ist bedingt durch die hohen Zinkkonzentrationen in der Laugelösung ein gründliches Nachwaschen des Filterkuchens im Anschluß an die Fest-Flüssig-Trennung notwendig. Bei einer Restfeuchte von 30% (bezogen auf die feuchte Rückstandsmasse) und einer Rückstandsmasse von 70% (bezogen auf den Vorlauf) würden ohne Waschen des Filterkuchens erhebliche Mengen des gelösten Zinks über die Restfeuchte in den Laugungsrückstand verschleppt. Dem Waschprozeß im Anschluß an die Laugung kommt demnach eine große Bedeutung zu, wenn Verluste von Zink auch im Hinblick auf die Weiterverarbeitung des Laugungsrückstandes vermieden werden sollen. Um die Wirksamkeit einer Nachreinigung des Laugungsrückstandes durch Spülen mit Wasser zu verdeutlichen, wurden 400 g der chloridfreien Elektroofenstaubmischung bei 20°C mit einem Säureeinsatz von 400g H_2SO_4 / kg Feststoff unter Einstellung einer Feststoffkonzentration von 400 g/l gelaugt, einer Saugfiltration unterzogen und viermal mit jeweils 250 ml $H_2O_{dest.}$ überspült. Die jeweiligen Filtratlösungen wurden auf ihre Zinkkonzentrationen hin analysiert. Aus **Abbildung 4.33** wird die ermittelte kontinuierliche Abnahme der Zinkkonzentrationen in den Waschlösungen deutlich.

Mit Abnahme der Zinkkonzentration in den Waschlösungen verringert sich die aufgrund der Restfeuchte in den Rückstand verschleppte Zinkmenge. Unter den bereits genannten Randbedingungen wie 30% Restfeuchte bei einer Rückstandsmasse von

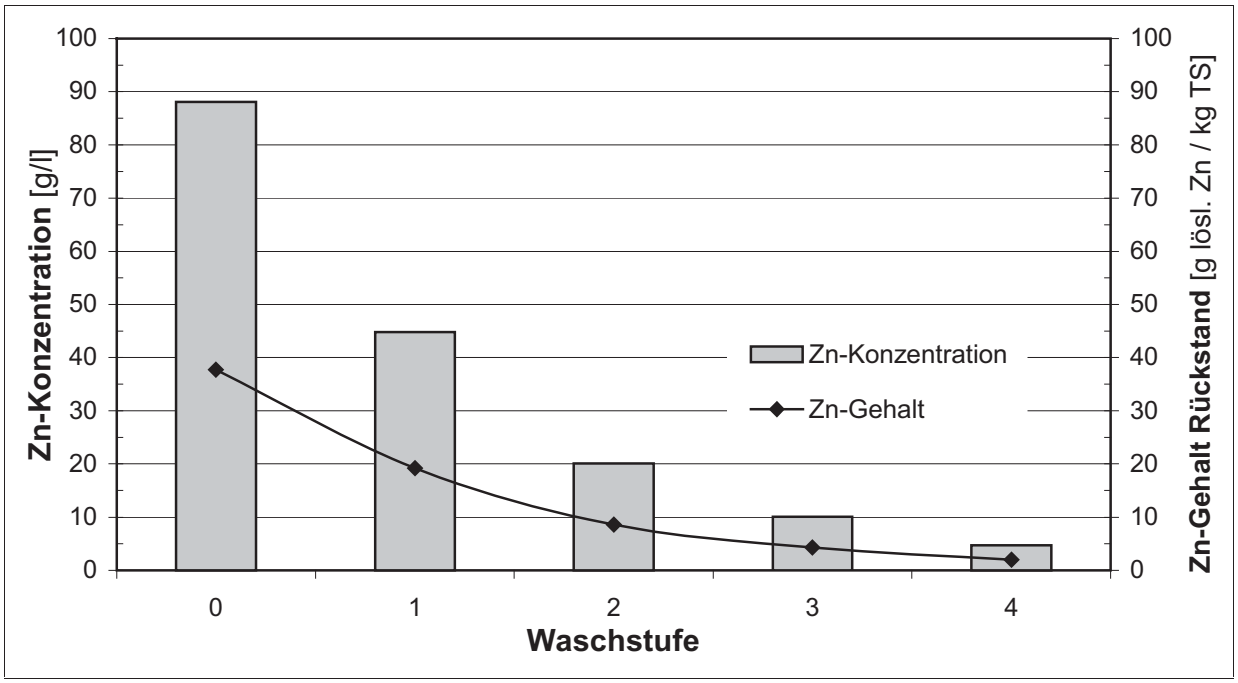

Abb. 4.33: Zinkkonzentration in den Waschlösungen und durch Restfeuchte bedingter Gehalt löslichen Zinks im Laugungsrückstand bei mehrstufigem Waschen mit Wasser

70% verbleiben je kg Feststoff (TS) ohne Waschen 38 g des bereits gelösten Zinks im Laugungsrückstand. Nach der ersten Waschstufe vermindert sich der Schleppverlust von Zink auf 19 Zink je kg Feststoff (TS) und nach der vierten Waschstufe auf lediglich 2 g je kg Feststoff (TS). Damit können durch Waschen des Laugungsrückstandes mit einer dem Laugemittelvolumen entsprechenden Menge an destilliertem Wasser rund 95% des gelösten Zinks aus dem Rückstand entfernt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Zinkkonzentration ist durch Kreislaufführung der Laugelösung gegeben. Dabei wird der chloridfreie Elektroofenstaub unter den festgelegten Bedingungen zunächst mit frischer Säurelösung gelaugt und die nach der Fest-Flüssig-Trennung verbleibende Zinksulfatlösung nach Einstellung der erforderlichen Säureanfangskonzentration erneut zur Laugung chloridfreier Stäube eingesetzt. Es findet eine Aufkonzentrierung mit Zinksulfat ohne Verminderung des Löseausbringens statt. Die Konzentrationszunahme an störenden Begleitelementen in der Laugelösung ist hierbei jedoch ebenso zu berücksichtigen wie das gründliche Waschen des Laugungsrückstandes mit Wasser, da

durch die erzielbaren hohen Zinkkonzentrationen von bis zu 180 g/l erhebliche Schleppverluste an Zink auftreten können.

4.5.1.3 Beurteilung der Laugungsprodukte

Bei der schwefelsauren Laugung nicht teilreduzierter aber chloridfreier Elektroofenstäube werden neben Zink und Eisen weitere Staubinhaltsstoffe in Lösung gebracht. **Tabelle 4.29** ermöglicht einen Überblick über die Konzentrationen und das zugehörige Massenausbringen aller Metalle, die mittels ICP-AES in der Laugelösung nachgewiesen wurden. Zusätzlich sind die Metallgehalte im verbleibenden Laugungsrückstand aufgeführt. Danach weist die Zinksulfatlösung mit 2 g/l eine hohe Calciumkonzentration auf, es finden sich darüber hinaus Mangan, Magnesium und Silizium in Konzentrationen von >0,5 g/l. Für Cadmium wird ein Ausbringen von 81,7% erreicht, aufgrund des geringen Gehaltes im Vorlauf sind die auftretenden Cadmium-konzentrationen jedoch auf <0,1 g/l begrenzt. Insbesondere Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei stellen störende Begleitelemente für die nachfolgende elektrolytische Zinkgewinnung dar, die eine Nachbehandlung der Laugelösung erforderlich machen.

Der Massenanteil des Laugungsrückstandes bezogen auf die zur Laugung eingesetzte Feststoffmenge beträgt 68,8%. Der Rückstand enthält als Hauptbestandteile nahezu das gesamte vorlaufende Eisen, das als unlöslicher Franklinit gebundene Zink sowie Blei in sulfatischer Form. Mit Ausnahme von Calcium und Mangan sind die übrigen Metalle lediglich mit Gehalten <1% nachweisbar.

Tab. 4.29: Konzentration, Massenausbringen in der Lauge und Gehalt aller Metalle im Laugungsrückstand nach Laugung der nicht teilreduzierten chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure
(20°C; 400g H_2SO_4 / kg Feststoff; Feststoffkonz. 400g/l; 90 min)

Element	Konzentration [mg/l]	Massenausbringen [%]	Gehalt im Rückstand [%]
Zink (Zn)	91.600	58,7	23,4
Calcium (Ca)	2090	22,1	2,7
Magnesium (Mg)	581	31,6	0,5
Mangan (Mn)	580	11,5	1,6
Natrium (Na)	508	62,1	0,1
Silizium (Si)	246	7,0	1,2
Kupfer (Cu)	135	18,7	0,2
Aluminium (Al)	126	13,7	0,3
Eisen (Fe)	105	0,1	38,0
Cadmium (Cd)	88	81,7	< 0,01
Blei (Pb)	18	0,2	3,3
Nickel (Ni)	2	3,1	0,03
Chrom (Cr)	0,5	0,05	0,3

4.5.2 Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube

Zur Beurteilung der Teilreduktion von Elektroofenstäuben wurde die Überführung der schwerlöslichen Zinkferrite in lösliche Zinkverbindungen bereits anhand von Laugungstests überprüft. Die Laugung erfolgte dabei unter Einstellung definierter Parameter (pH4, 20°C, 100g Feststoff/l), die einen direkten Vergleich mit dem Laugeverhalten nicht teilreduzierter Stäube ermöglichten. Auf diese Weise konnten die Reduktionsbedingungen ermitteln werden, die zu einem maximalen Zinkausbringen bei nachfolgender Laugung mit Schwefelsäure unter den festgelegten Laugebedingungen führen. In den folgenden Versuchsreihen wurde die Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung verfahrenstechnisch optimiert, wobei zur Teilreduktion des

pulverförmig vorliegenden Staubgemisches ein CO/CO_2-Volumenstromverhältnis von 0,34 und eine Reduktionsdauer von drei Stunden gewählt wurde.

4.5.2.1 Einfluß des pH-Wertes

Um den Einfluß des pH-Wertes auf das Löseausbringen für Zink und Eisen bei Laugung der teilreduzierten und chloridfreien Elektroofenstaubmischung zu ermitteln, wurde abweichend von dem Vorgehen bei Laugung der nicht teilreduzierten Stäube zu Versuchsbeginn nicht die gesamte Säuremenge vorgelegt, sondern durch kontinuierliche Säurezugabe über die gesamte Laugedauer hinweg ein konstanter pH-Wert in der Laugelösung eingestellt. Die Säurezugabe erfolgte dabei pH-wertgesteuert vollautomatisch unter Anwendung eines Titroprozessors. **Abbildung 4.34** zeigt das ermittelte Zink- und Eisenausbringen bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Mit Absenkung des pH-Wertes läßt sich bei Laugung teilreduzierter Elektroofenstäube ein nur geringfügig höheres Zinkausbringen erreichen. Im Gegensatz dazu erfährt das Eisenausbringen eine erhebliche Steigerung von rund 6% bei pH 4 auf nahezu 13% bei pH 2,5. Der Anstieg der Eisenlöslichkeit kann dabei zweifelsfrei durch Absenken des pH-Wertes unter den Wert zur Fällung von Fe^{3+} (pH 2,8 – 3,5, [68]) erklärt werden. Die im Vergleich zur Laugung nicht teilreduzierter Stäube auftretenden hohen Absolutwerte für das Löseausbringen von Eisen sind im Gegensatz dazu mit dem erhöhten Anteil an zweiwertigem Eisen (Fällungs-pH-Bereich 7,0-8,9 [68]) im Reduktionsprodukt aufgrund der Wüstitbildung zu begründen (vgl. 4.3.3.4).

Wie bereits bei Laugung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube festgestellt wurde, trägt ein erhöhter Säureeinsatz und die damit verbundene Absenkung des pH-Wertes nicht zu der gewünschten selektiven Abtrennung von Zink bei. Die starke Zunahme des Eisenausbringens steht auch bei Laugung teilreduzierter Stäube in keinem wirtschaftlich sinnvollen Verhältnis zum geringfügig gesteigerten Löseausbringen für Zink, so daß sich nur die Einstellung von pH 4 hinsichtlich einer selektiven Laugung von Zink als geeignet erweist. Der Säurebedarf wurde dabei mit 550 g H_2SO_4 / kg Feststoff ermittelt,

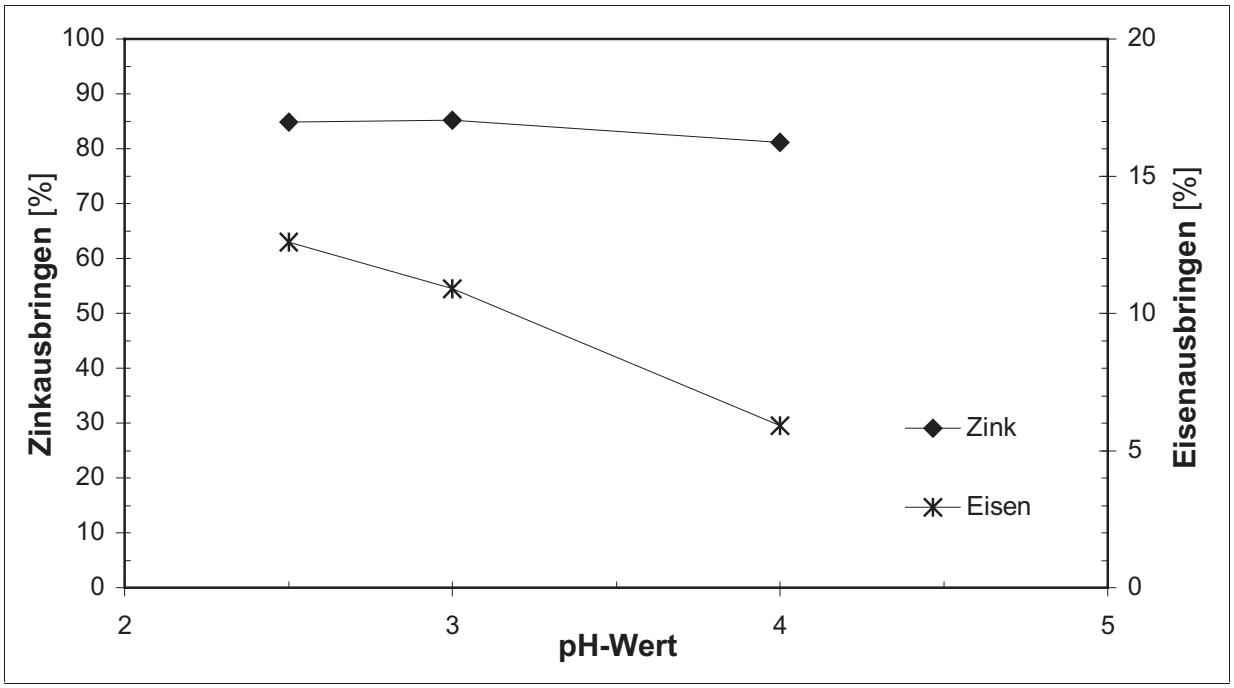

Abb. 4.34: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (20°C; Feststoffkonz.100 g/l; 2h / Reduktion: V_{CO}/V_{CO2}=0,34; 3h)

so daß er bedingt durch den höheren Anteil freien Zinkoxides in den teilreduzierten Stäuben höher als der bei Laugung unbehandelter Stäube ermittelte optimale Säureeinsatz liegt.

4.5.2.2 Einfluß der Feststoffkonzentration

Die Erhöhung der Feststoffkonzentration zielt nicht nur auf die Steigerung des Durchsatzes ab, sondern gleichzeitig auch auf eine Erhöhung der Zinkkonzentration in der erzeugten Laugelösung. Wie **Abbildung 4.35** verdeutlicht, verbleibt das Zink- und Eisenausbringen mit zunehmender Feststoffkonzentration nahezu unverändert, entsprechend den vorhergehenden Untersuchungsergebnissen zur Laugung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube. Die Steigerung der Feststoffkonzentrationen auf über 400 g/l zur weiteren Erhöhung der Zinkkonzentration und des Durchsatzes ist aufgrund ungenügender Homogenisierung der viskosen Suspension im Labormaßstab nicht gelungen.

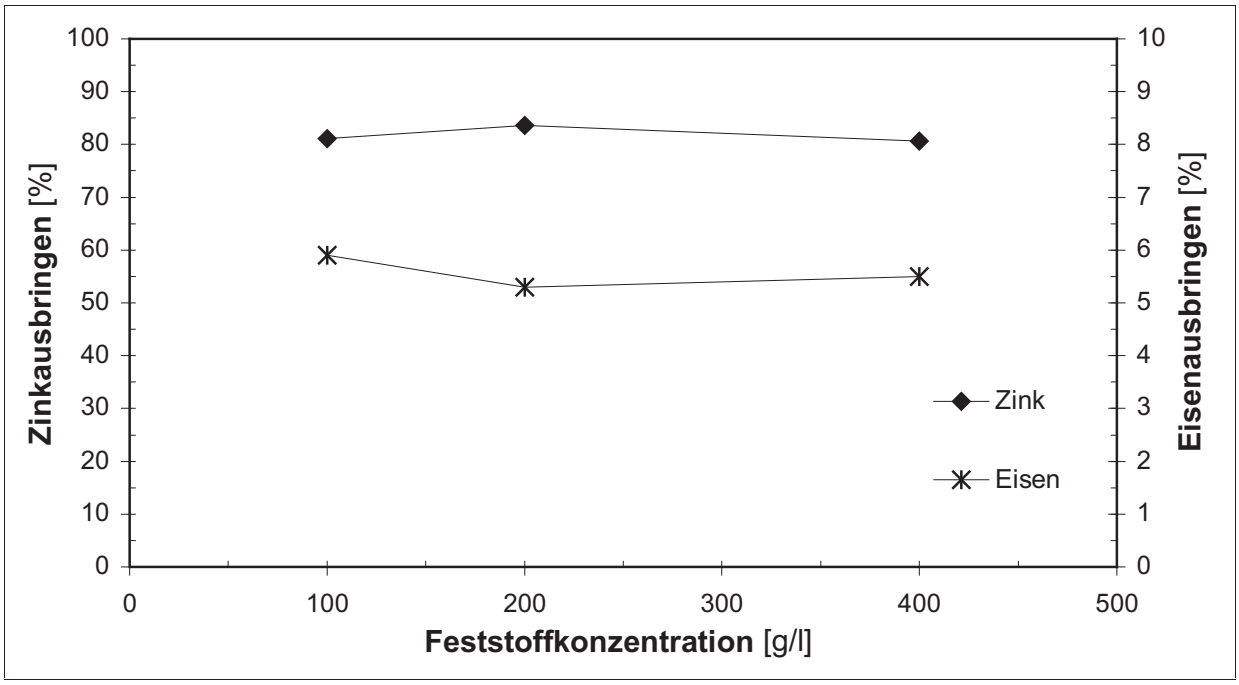

Abb. 4.35: Zink- und Eisenausbringen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure (pH 4; 20°C; 2h / Reduktion: V_{CO}/V_{CO2}=0,34; 3h)

Tabelle 4.30 zeigt die durch Erhöhung der Feststoffkonzentration in den Laugelösungen erzielbaren Zink- und Eisenkonzentrationen ohne Berücksichtigung der Spülwassermengen bei Laugung der teilreduzierten Staubmischung mit Schwefelsäure. Die Erhöhung der Feststoffkonzentration ermöglicht damit die für einen wirtschaftlichen Einsatz in elektrolytischen Gewinnungsverfahren erforderliche Steigerung der Zinksulfatkonzentration in der Laugelösung ohne Reduzierung des maximal erreichbaren Zinkausbringens. Wie schon bei den nicht teilreduzierten Stäuben steigt jedoch auch hier der erforderliche Waschaufwand mit der Konzentration der Laugelösung.

Der mit der Feststoffkonzentration steigenden Eisenkonzentration in der Laugelösung ist durch Laugung unter oxidierenden Bedingungen zu begegnen. Als Oxidationsmittel können grundsätzlich Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff, Braunstein (MnO_2) oder Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) verwendet werden; für die vorliegende Laugung von Elektroofenstäuben sollten jedoch nur solche Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff oder reiner Sauerstoff eingesetzt werden, da diese nicht zu einer Aufsalzung der Laugelösung führen. Die Oxidation von Fe^{2+} mit Sauerstoff wird durch Gleichung (14)

Tab. 4.30: Zink- und Eisenkonzentrationen der erzeugten Lösungen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure
(pH 4; 20°C; Feststoffkonz. 400 g/l / Reduktion: V_{CO}/V_{CO2}=0,34; 3h)

Feststoffkonzentration [g/l]	Zn - Konzentration [g/l]	Fe - Konzentration [g/l]
100	33,1	1,7
200	68,2	2,9
400	131,5	6,2

beschrieben.

$$2\ Fe^{2+} + ½\ O_2 + 5\ H_2O \quad \leftrightarrow \quad 2\ Fe(OH)_3 + 4\ H^+ \qquad (14)$$

Nach Neutralisation der bei der Oxidation freigesetzten Säure läßt sich das gelöste Eisen schon während der Laugung bei pH 4 vollständig als Hydroxid ausfällen. Für weitergehende Ausführungen und detaillierte Untersuchungsergebnisse zur Oxidation und Fällung von Eisen aus sauren Zinklösungen sei auf [65],[69],[73],[74],[75],[76] verwiesen.

4.5.2.3 Beurteilung der Laugungsprodukte

In **Tabelle 4.31** sind die Konzentrationen aller in der Laugelösung nachgewiesenen Metalle, das zugehörige Massenausbringen sowie die Metallgehalte im verbleibenden Rückstand bei der Laugung der teilreduzierten chloridfreien Elektroofenstaubmischung aufgeführt. Die Tabellenwerte verdeutlichen zusammenfassend den Einfluß der thermischen Vorbehandlung unter reduzierender Atmosphäre auf das Massenausbringen der in den Stäuben enthaltenen Metalle. Durch Teilreduktion der Elektroofenstäube erhöht sich bei nachfolgender Laugung mit Schwefelsäure neben dem Löseausbringen von Zink auch das Calcium-, Magnesium-, Mangan, Silizium-, Kupfer- und Nickelausbringen in besonderem Maße. Die Zunahme des Kupferausbringens wurde bereits von *Korelava et al.* [37] anhand von Laugungsversuchen an

Tab. 4.31: Konzentration, Massenausbringen in der Lauge und Gehalte aller Metalle im Laugungsrückstand nach Laugung der teilreduzierten chloridfreien Elektroofenstaubmischung mit Schwefelsäure
(pH 4; 20°C; Feststoffkonz. 400 g/l / Reduktion: V_{CO}/V_{CO2}=0,34; 3h)

Element	Konzentration [mg/l]	Massenausbringen [%]	Gehalt im Rückstand [%]
Zink (Zn)	131.500	80,6	14,9
Calcium (Ca)	8450	75,4	1,3
Eisen (Fe)	6230	5,5	50,4
Silizium (Si)	2540	69,0	0,5
Mangan (Mn)	2120	41,1	1,4
Magnesium (Mg)	1110	54,6	0,4
Kupfer (Cu)	295	33,5	0,3
Natrium (Na)	248	88,5	0,02
Blei (Pb)	79	0,9	3,8
Aluminium (Al)	54	6,7	0,4
Nickel (Ni)	38	39,1	0,03
Cadmium (Cd)	8	50,4	< 0,01
Chrom (Cr)	6	0,6	0,5

zinkferrithaltigen Materialien, die zuvor einer thermischen Behandlung unter CO/CO_2-Atmosphäre unterzogen worden waren, festgestellt. Weiterführende Angaben über Veränderungen des Löseausbringen anderer Metalle werden von *Korelava et al.* nicht gemacht. Es ist jedoch offensichtlich, daß die reduzierende Behandlung zu weiteren Strukturveränderungen der verschiedenen Metallverbindungen beiträgt, die zu einer verbesserten Löslichkeit bei Laugung mit Schwefelsäure führen. Deutliche Zunahmen im Siliziumausbringen weisen beispielsweise auf die Umwandlung der im Ausgangsmaterial enthaltenen schwerlöslichen Oxide in leichtlösliche silikatische Verbindungen hin. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten mineralogischen Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie sowie Mikroskopie liefern jedoch keine Erkenntnisse über mögliche Strukturumwandlungen oder die Bildung neuer Phasen.

Im Vergleich zur nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung vermindert sich der unlösliche Feststoffanteil nach Laugung der teilreduzierten Staubmischung auf 53,1%. Auch hier stellen Eisen, Zink und Blei die Hauptbestandteile des Rückstandes dar, es ergeben sich bedingt durch die verbesserte Zinklaugung jedoch insgesamt deutlich höhere Eisen- und niedrigere Zinkgehalte. Mit Ausnahme von Calcium und Mangan sind die übrigen Metalle ebenfalls nur mit Gehalten <1 % nachweisbar.

Während die erzielbare Zinkkonzentration einen wirtschaftlichen Einsatz der erzeugten Laugelösung in herkömmlichen elektrolytischen Zinkgewinnungsverfahren erlaubt, sind die gleichzeitig auftretenden Konzentrationen von Metallen wie Eisen, Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei als erhebliche Verunreinigungen für den Elektrolysebetrieb einzustufen. Unabhängig davon, ob teilreduzierte oder nicht teilreduzierte Elektroofenstäube zur Laugung eingesetzt wurden, ist eine gründliche Laugenreinigung vor der Zinkelektrolyse notwendig.

4.6 Laugenreinigung

Gegenwärtig werden über 80% der Weltzinkproduktion auf hydrometallurgischem Wege durch Elektrolyse hergestellt [71]. Als Elektrolyt werden dazu ausschließlich schwefelsaure Lösungen verwendet. Die Zinkelektrolyse arbeitet in einem geschlossenen Kreislaufprozeß, bei dem das im Vorlaufmaterial enthaltene Zinkoxid in schwefelsauren verarmten Elektrolyten gelöst wird und Zink in metallischer Form an Aluminiumkathoden gewonnen werden kann [65]. Gleichung (15) faßt die an Anode und Kathode ablaufenden Teilreaktionen als Gesamtreaktion der Zinkelektrolyse zusammen.

$$ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn + H_2SO_4 + ½\ O_2 \quad (15)$$

Die kathodische Abscheidung von Zink aus wäßrigen Lösungen ist trotz des negativen Standardpotentials (-0,763 V) aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung möglich. Die Wasserstoffüberspannung hängt dabei von verschiedenen Verfahrensparametern wie Badtemperatur, Säurekonzentration, Elektrodenoberfläche und Stromdichte ab [71],

[77]. Eine wichtige Voraussetzung für die Zinkabscheidung stellt auch die Reinheit des Elektrolyten dar. So können schon Spuren von Metallionen mit höheren Standardpotentialen als Zink die Wasserstoffüberspannung in unerwünschter Weise herabsetzen. Durch eine Mitabscheidung der Begleitmetalle kommt es zusätzlich zu einer verminderten Reinheit des Produktes sowie zur Bildung von Lokalelementen, die Korrosionserscheinungen an der Kathode nach sich ziehen. Detaillierte Beschreibungen der Auswirkungen von Elektrolytverunreinigungen finden sich unter anderem bei *Schmidt* [65], *Krauss* [78], *Liebscher* [79]. Nach *Pawlek* [77] lassen sich vier verschiedene Gruppen von Elektrolytverunreinigungen hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Elektrolyse unterscheiden. Zu den Verunreinigungen der *Gruppe I* zählen Metalle mit geringerem Standardpotential als Zink (K, Na, Ca, Mn, Mg, Al). Sie stören den Elektrolysevorgang zwar nicht unmittelbar, zu hohe Konzentrationen erhöhen jedoch die Viskosität des Elektrolyten und vermindern damit die Diffusionsgeschwindigkeit an den Grenzschichten der Elektroden. Zudem besteht die Gefahr einer Salzabscheidung und Krustenbildung bei hohen Konzentrationen.

Ionen der *Gruppe II* mit einem Standardpotential zwischen H^+ und Zn^{2+}, deren H_2-Überspannung größer ist als für Zink (Pb, Cd, Tl, Sn), stören die Elektrolyse unmittelbar, da sie zusammen mit Zink quantitativ abgeschieden werden und somit die Reinheit des Produktes vermindern.

Begleitelemente der Gruppe II, deren H_2-Überspannung kleiner als für Zink ist (Fe, Co, Ni), werden zunächst ebenfalls abgeschieden, anschließend aber von der Zellensäure wieder in Lösung gebracht, so daß sich insgesamt eine Verminderung der Stromausbeute ergibt.

Elektrolytverunreinigungen der *Gruppe III* (As, Sb, Se, Te, Ge) werden an den Kathoden der Elektrolysezellen metallisch abgeschieden und setzen dadurch die Wasserstoffüberspannung herab. Als Folge ergeben sich erhöhte Wasserstoffentwicklung und verminderte Zinkabscheidung.

Zusätzlich können Elemente der *Gruppe IV* (Cu, Ni, Co, As, Sb) durch die bereits erwähnte Lokalelementkorrosion zur Auflösung des abgeschiedenen Zinks und zur erhöhten Wasserstoffbildung an den Elektroden führen.

Je nach Elektrolysebetrieb werden verschiedene Anforderungen an die Reinheit der Elektrolytlösung gestellt. Aus diesem Grund finden sich auch in der Literatur lediglich Richtwerte für die zulässigen Grenzkonzentrationen störender Begleitelemente im Elektrolyten, die mehr oder weniger stark voneinander abweichen können, wie **Tabelle 4.32** verdeutlicht.

Tab. 4.32: Zulässige Grenzkonzentrationen von Verunreinigungen im Zinkelektrolyten

Element	**Grenzkonzentration** [mg/l]				
	[77]	[17][72]	[65]	[79]	[80]
Blei (Pb)	-	-	0,04	-	-
Cadmium (Cd)	1	-	0,3	2	1
Thallium (Tl)	1	-	-	-	-
Zinn (Sn)	-	-	-	-	-
Eisen (Fe)	20 / 50 *	20 - 30	-	50	20
Cobalt (Co)	1	0,1 – 1	0,1	1	0,1
Nickel (Ni)	0,05 / 0,1 *	0,05 – 3	0,1	1	0,01
Arsen (As)	0,02 / 4 *	0,01 – 1	0,05	5	0,01
Antimon (Sb)	0,02	0,02 – 1	0,05	0,5	0,05
Kupfer (Cu)	0,2 / 5 *	-	0,05	1	0,2
Selen (Se)	0,1	0,02 – 0,1	0,005	-	-
Tellur (Te)	0,1	0,001 - 0,005	-	-	-
Germanium (Ge)	0,02 / 0,1 *	0,002 – 1	0,005	0,1	0,002 – 0,05
Mangan (Mn)	60.000	-	-	-	-
Magnesium (Mg)	60.000	-	-	-	-
Aluminium (Al)	60.000	-	-	-	-
Natrium (Na)	60.000	-	-	-	-
Kalium (K)	60.000	-	-	-	-
Calcium (Ca)	60.000	-	-	-	-
Chlorid (Cl^-)	-	-	100	-	-
Fluorid (F^-)	-	-	50	-	-

* unterschiedliche Angaben

Großtechnisch erfolgt die Laugenreinigung durch Zementation mit Zinkstaub unter Zusatz von Aktivatoren in mehrstufiger Verfahrensweise. Die mehrstufige Zementation erlaubt dabei, daß die Metalle Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei nicht als Gemisch sondern in mehr oder weniger reiner Form abgeschieden werden können. So werden bei der *Heiß-kalten-Laugenreinigung* in der ersten Verfahrensstufe bei hohen Temperaturen zunächst Kupfer, Cobalt und Nickel durch Zusatz von Zinkstaub und einem Aktivator (Arsen(III)-oxid As_2O_3 oder Antimon(III)-oxid Sb_2O_3) zementiert. In der zweiten Stufe erfolgt bei niedrigeren Temperaturen die Zementation von Cadmium ebenfalls unter Einsatz von Zinkstaub und Kupfersulfat als Aktivator. Auch die *umgekehrte Laugenreinigung* arbeitet zweistufig. Hierbei wird in der ersten Reinigungsstufe bei niedrigen Temperaturen Kupfer und Cadmium mit Zinkstaub zementiert, in der zweiten Stufe zementieren bei höheren Temperaturen schließlich Cobalt und Nickel unter Zugabe von Zinkstaub und Antimon(III)-oxid als Aktivator [17]. Der Zinkstaub-Verbrauch beträgt in der Praxis 3 bis 8% der Kathodenzink-Produktion und liegt damit weitaus höher als der theoretisch erforderliche Bedarf von 0,5 bis 1,5% [17]. Der notwendige Überschuß an Zinkstaub resultiert aus dem Austrag von unverbrauchtem und mit Zementat bedeckten Zinkpartikeln sowie durch die Bildung von Deckschichten aus Zinkoxid, die von der Säure angegriffen und gelöst werden.

Die bei der Laugung der Elektroofenstäube mit Schwefelsäure erzeugten Zinksulfatlösungen weisen erhebliche Konzentrationen von Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei auf, die die zulässigen Grenzwerte für eine elektrolytische Verarbeitung der Zinklauge überschreiten. In verschiedenen Versuchsreihen wurde daher die Abtrennung dieser Verunreinigungen durch mehrstufige Zementation mit Zinkstaub in Anlehnung an das Verfahren der umgekehrten Laugenreinigung näher untersucht. Basierend auf den Ausführungen von *Pawlek* [77] erfolgten Versuche unter Anwendung des nachfolgend beschriebenen Reinigungsrezeptes.

Reinigungsrezept:

In der ersten Zementationsstufe wird die Zinklauge auf 50°C erwärmt und mit 1,5g Zinkstaub /l bei 50°C versetzt. Dadurch sollen Kupfer und Cadmium vollständig auszementieren, während Nickel und Blei nur teilweise erfaßt werden. Das gebildete Zementat wird durch Fest-Flüssig-Trennung abgeschieden.

In der zweiten Reinigungsstufe erfolgt zunächst die Erwärmung der Lösung auf 80°C bevor Sb_2O_3 in Mengen von 1mg /l Lauge und nachfolgend 3,5g Zinkstaub /l zugesetzt werden. Durch eine Fest-Flüssig-Trennung wird auch hier das Zementat aus der gereinigten Zinksulfatlösung abgeschieden.

Nach Untersuchungen von *Schmidt et al.* [81] bestimmen die Potentialdifferenz der Reaktanden, der Mischzustand des Systems, die freie Oberfläche des Zementationsmittels sowie der pH-Wert und die Temperatur als Haupteinflußgrößen die Reaktionsgeschwindigkeit der Zementation. Den größten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit übt dabei die Durchmischung zwischen Lösung, Zementationsmittel und Zementat sowie die freie Oberfläche des Zementationsmittels aus, während die übrigen Parameter eine eher untergeordnete Rolle spielen. Eine gute Durchmischung durch Rühren der Lösung bewirkt dabei eine Intensivierung des konvektiven Stofftransportes und damit die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den durchgeführten Versuchen wurde aus diesen Gründen eine intensive Durchmischung zwischen Zementat und Laugelösung durch Anwendung eines herkömmlichen Rührwerks (Propellerrührer) sichergestellt.

Eine durch Laugung der nicht teilreduzierten und chloridfreien Elektroofenstaubmischung erzeugte Zinksulfatlösung mit einer Zinkkonzentration von rund 93 g/l wurde beispielhaft nach dem vorgestellten Reinigungsrezept behandelt. Während der Zementation erfolgten Probenahmen von Lauge und Zementat in zehnminütigen Abständen; die Zementationszeit beider Reinigungsstufen wurde auf jeweils sechzig Minuten festgelegt. Bereits innerhalb einer zehnminütigen Zementationszeit konnten die Konzentrationen von Kupfer und Cadmium auf Werte <0,2 mg/l gesenkt werden, nach zwanzigminütiger Zementation wurden Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,02 mg/l erzielt. Auch für Blei zeigte sich in den ersten Minuten der Zementation eine deutliche Abnahme der Konzentration, die sich bis zur Beendigung der Zementation nach 60 Minuten abgeschwächt bis zu Endkonzentrationen von <0,5 mg/l fortsetzte. Erwartungsgemäß unterlag die Nickelkonzentration einer kaum sichtbaren Reduzierung, zur Abscheidung von Nickel wurde daher die Anwendung einer zweiten Zementationsstufe notwendig. Durch Anwendung der zweiten Zementationsstufe konnte die Nickelkonzentrationen der Zinklauge auf 1 mg/l gesenkt werden. **Tabelle 4.33** enthält zusammenfassend die

erzielten Konzentrationen der relevanten störenden Begleitmetalle in der Zinksulfatlösung nach zweistufiger Zementation mit Zinkstaub. Es ist dabei anzumerken, daß abweichend vom vorgestellten Reinigungsrezept in der zweiten Reinigungsstufe kein Antimon(III)-Oxid (Sb_2O_3) als Aktivator verwendet wurde.

Tab. 4.33: Konzentrationen der Metallverunreinigungen in der Laugelösung nach zweistufiger Zementation mit Zinkstaub
(1.Stufe: 50°C; 60 min; 1,5g Zn/l / 2.Stufe: 80°C; 60min; 3,5g Zn/l)

Element	**Konzentration** [mg/l]			**Reduzierung** [%]
	Ausgangslösung	1. Stufe	2. Stufe	
Kupfer (Cu)	150,9	< 0,02	< 0,02	> 99,9
Cadmium (Cd)	83,6	0,05	< 0,02	> 99,9
Blei (Pb)	7,8	< 0,02	< 0,02	> 99,7
Nickel (Ni)	3,3	0,32	0,16	95,2

Durch zweistufige Zementation mit Zinkstaub kann eine Reduzierung der Konzentration von Kupfer, Cadmium und Blei von über 99% erreicht werden, die für eine elektrolytische Weiterverarbeitung der Zinksulfatlösung geforderten Grenzkonzentrationen werden damit auch ohne Einsatz eines Aktivators unterschritten. Lediglich für Nickel zeigt sich bei 95%iger Abreicherung eine Überschreitung einiger der in Tabelle 4.32 genannten Grenzkonzentrationen. Die Zusammensetzung der jeweils erzeugten Zementate zeigt **Tabelle 4.34**.

Tab. 4.34: Metallgehalte der Zementate bei zweistufiger Zementation der Laugelösung mit Zinkstaub

	Gehalt [%]				
	Zink (Zn)	**Kupfer** (Cu)	**Cadmium** (Cd)	**Blei** (Pb)	**Nickel** (Ni)
Zementat 1	56,9	9,9	5,4	2,0	0,3
Zementat 2	98,1	0,3	0,9	1,2	0,6

Die Metallgehalte der jeweiligen Zementate verdeutlichen, daß unter Einsatz eines hohen Zinküberschusses zementiert wurde und sich dadurch bedingt hohe Zinkgehalte insbesondere im zweiten Zementat ergeben. Ausgehend von der Konzentration an Kupfer, Cadmium, Blei und Nickel in der Ausgangslösung (siehe Tabelle 4.33) beträgt der stöchiometrische Bedarf an Zinkstaub zur Zementation dieser Elektrolytverunreinigungen insgesamt 0,21 g/l Lösung. Zur Erzielung der erforderlichen Lösungskonzentrationen wurde mit insgesamt 5g Zinkstaub /l jedoch ein Vielfaches des stöchiometrischen Bedarfs zugesetzt. Durch Zementat-Deckschichten auf der Oberfläche der Zinkstaubpartikeln und den Einschluß der Zinkstaubpartikeln kommt es zur Verminderung der zur Zementation notwendigen reaktiven freien Oberfläche, die einen Überschuß an Zementationsmittel zur vollständigen Abscheidung der Elektrolytverunreinigungen erfordert. Eigene Untersuchungen, die unabhängig von der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Elektroofenstäuben an Zinklösungen durchgeführt wurden, zeigen jedoch erfolgversprechende Ansätze zur Lösung dieses Problems. Danach konnten durch Anwendung eines auf dem Rotor/Stator-Prinzip basierenden Rührwerkes bei der Zementation von Blei und Kupfer aus sauren Zinkchloridlösungen mit Zinkstaub Zementate mit stark verminderten Zinkgehalten bei gleichzeitig sehr guter Laugenreinigung erzielt werden. Diese Ergebnisse lassen sich dabei auf die Freilegung der vom Zementat bedeckten oder eingeschlossenen Zinkoxid-Partikeln bereits während der Zementation zurückführen, so daß ein geringerer Zinkverbrauch und verbesserte Zementatqualitäten resultieren [82]. Der Einsatz eines Rotor/Stator-Systems bietet damit auch bei Reinigung der durch Laugung von Elektroofenstäuben mit Schwefelsäure erzeugten Zinksulfatlösungen weitere Möglichkeiten zur Optimierung der Laugen- und Zementatreinheit.

4.7 Abtrennung von Bleisulfat

Die Flotation von Bleisulfat ($PbSO_4$, Anglesit) aus Rückständen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung unter Einsatz verschiedener Reagenzregime wird bereits in der Literatur [83],[84],[85] beschrieben; als besonders erfolgversprechend sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungsergebnisse von *Heinrich* und *Gock* [83] zu nennen. Die Untersuchungen umfaßten die Ermittlung eines selektiven Reagenzregimes zur Bleiflotation basierend auf Flotationsversuchen mit reinem gefällten Anglesit in Gegenwart verschiedener Metallionen (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}) im schwefelsauren Milieu. Danach zeigte Hexadecylammoniumchlorid ($C_{16}H_{33}NH_3Cl$) unter den als sammelnden und schäumenden Reagenzien eingesetzten primären Alkylaminen die eindeutig beste Selektivität [83]. Die hohe Selektivität von Hexadecylammoniumchlorid wurde in weiteren Versuche zur Flotation von Bleisulfat in Gegenwart von Hämatit (Fe_2O_3) und Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) sowie aus Laugungsrückständen zinkhaltiger Krätzen bestätigt. Hohe Bleigehalte bei gleichzeitig hohem Ausbringen von bis zu 89% können bei der Bleiflotation aus Laugungsrückständen zinkhaltiger Krätzen zudem bei pH 1,5 bis 3,0, einem Feststoffmassenanteil in der Trübe von 100 g/l und einem Sammlereinsatz von 2000 g/t erzielt werden. Da bereits bei Einstellung von pH 3 während des Konditionierens und Flotierens eine erhebliche Laugung von Zink erfolgt, schlagen die Autoren eine Verfahrenskombination aus Laugung von Zink und Flotation von Blei im schwefelsauren Milieu mit Hexadecylammoniumchlorid als Flotationsreagenz vor.

Die Untersuchungsergebnisse von *Heinrich* und *Gock* [83] bildeten die Grundlage für eigene Versuche zur Abtrennung von Bleisulfat aus dem Rückstand nach der schwefelsauren Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung. Die Versuche zielten dabei ebenfalls auf eine selektive Flotation von Bleisulfat und die damit verbundene Gewinnung eines Bleikonzentrates unter Verwendung von Hexadecylammoniumchlorid als Sammlerreagenz bei Variation der Sammlermengen und des pH-Wertes ab, wobei die Flotation nach Filtration der Zinksulfatlösung im wäßrigen Milieu erfolgte. Als Flotationszelle wurde eine 500ml – Laborrührwerkszelle vom Typ Fahrenwald-Denver, Bauart TU Clausthal eingesetzt. Alle Flotationsversuche erfolgten unter Einhaltung einer Feststoffkonzentration von 100 g/l, mit einer schrittweisen Sammlerzugabe bei einer Konditionierungszeit des Sammlers von jeweils

zwei Minuten und einer Konditionierungsdrehzahl von 2500 min^{-1}. Die Flotationszeit wurde bei einer Rotordrehzahl von 2000 min^{-1} je nach Schaumentwicklung zwischen zwei und vier Minuten variiert, die Luftzufuhr auf jeweils 50 l/h begrenzt. Die Regulierung des gewünschten pH-Wertes wurde im Verlauf der Konditionierungszeit durch Zugabe von Schwefelsäure vorgenommen. Nach Abschluß der Flotation erfolgten die Ermittlung der Massenverteilung und die Charakterisierung von Konzentrat und Flotationsrückstand durch naßchemischen Vollaufschluß und Analyse mittels ICP-AES.
Abbildung 4.36 zeigt das Bleiausbringen bei Flotation der nach schwefelsaurer Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung verbleibenden Laugungsrückstände in Abhängigkeit von der eingesetzten Sammlermenge für pH 1,5 und pH 2.

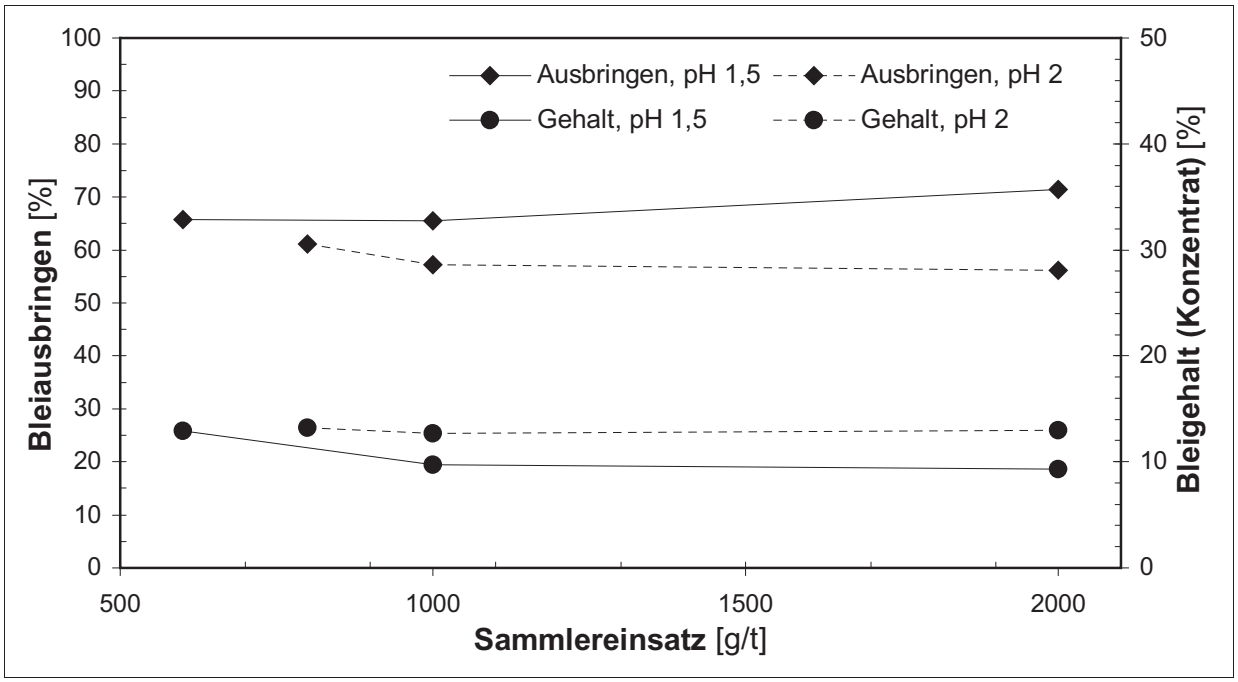

Abb. 4.36: Bleiausbringen und Bleigehalt im Konzentrat in Abhängigkeit vom Sammlereinsatz und pH-Wert bei Flotation der Laugungsrückstände aus der schwefelsauren Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung (Sammler: $C_{16}H_{33}NH_3Cl$; Feststoffkonz.: 100 g/l)

Wie den Kurvenverläufen entnommen werden kann, ist das Bleiausbringen unabhängig vom Sammlereinsatz nahezu konstant. Während bei pH 1,5 je nach eingesetzter Sammlermenge ca. 70% des vorlaufenden Bleis flotativ ausgebracht werden können, erreicht das Bleiausbringen bei pH 2,0 rund 60% und zeigt damit tendenzielle Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Heinrich* und *Gock* [83]. Trotz steigenden Bleiausbringens bei Absenken des pH-Wertes und Erhöhung der Sammlereinsätze sind die Bleigehalte der erzeugten Konzentrate konstant, so daß sich ausgehend von einem Bleigehalt im Laugungsrückstand von rund 5% und einem durch Flotation erzielbaren mittleren Bleigehalt im Konzentrat von 12% ein Anreicherungsfaktor von 2,4 ergibt.

Aussagen über die Selektivität von Hexadecylammoniumchlorid ($C_{16}H_{33}NH_3Cl$) gegenüber Zink und Eisen bei der Flotation von Bleisulfat aus Rückständen der schwefelsauren Laugungsstufe ermöglicht **Abbildung 4.37**.

Im Falle der vorliegenden eisenreichen Laugungsrückstände zeigt Hexadecylammoniumchlorid als Sammlerreagenz keine eindeutig selektiven Eigenschaften für die Flotation von Bleisulfat. So konnte im Konzentrat neben einem mittleren Zinkausbringen von 34% bei pH 1,5 und 25% bei pH 2 ebenso ein Eisenausbringen im Mittel von 20% bei pH 1,5 und 15% bei pH 2 beobachtet werden. Bedingt durch das erhöhte Ausbringen von Zink und Eisen weisen die Konzentrate Zinkgehalte von bis zu 11,8 % und Eisengehalte von bis zu 33,8 % auf, was zu einer erheblichen Verunreinigung des gewünschten Bleisulfat-Produktes führt. Das Zink- und Eisenausbringen resultiert dabei aus der Flotation von Zinkferriten, die durch Röntgendiffraktometrie neben Bleisulfat als Hauptbestandteile in den erzeugten Konzentraten nachgewiesen wurden. Eine entsprechende röntgenographische Aufnahme, die beispielhaft für alle röntgenographischen Untersuchungen den Mineralbestand eines bei pH 1,5 unter einem Sammlereinsatz von 1000 g/t erzeugten Flotationskonzentrates zeigt, ist Abbildung A.6 im Anhang A zu entnehmen. Die neben der Flotation von Bleisulfat gleichzeitig auftretende Flotation von Zink und Eisen in Form von Zinkferrit wird durch Untersuchungen von *Heinrich* und *Gock* [83] an Laugungsrückständen zinkhaltiger Krätzen bestätigt, wobei ebenfalls der röntgenographische Nachweis von Frankliniten im Konzentrat erbracht wird, zahlenmäßige Angaben über das Ausbringen von Zink und Eisen jedoch fehlen.

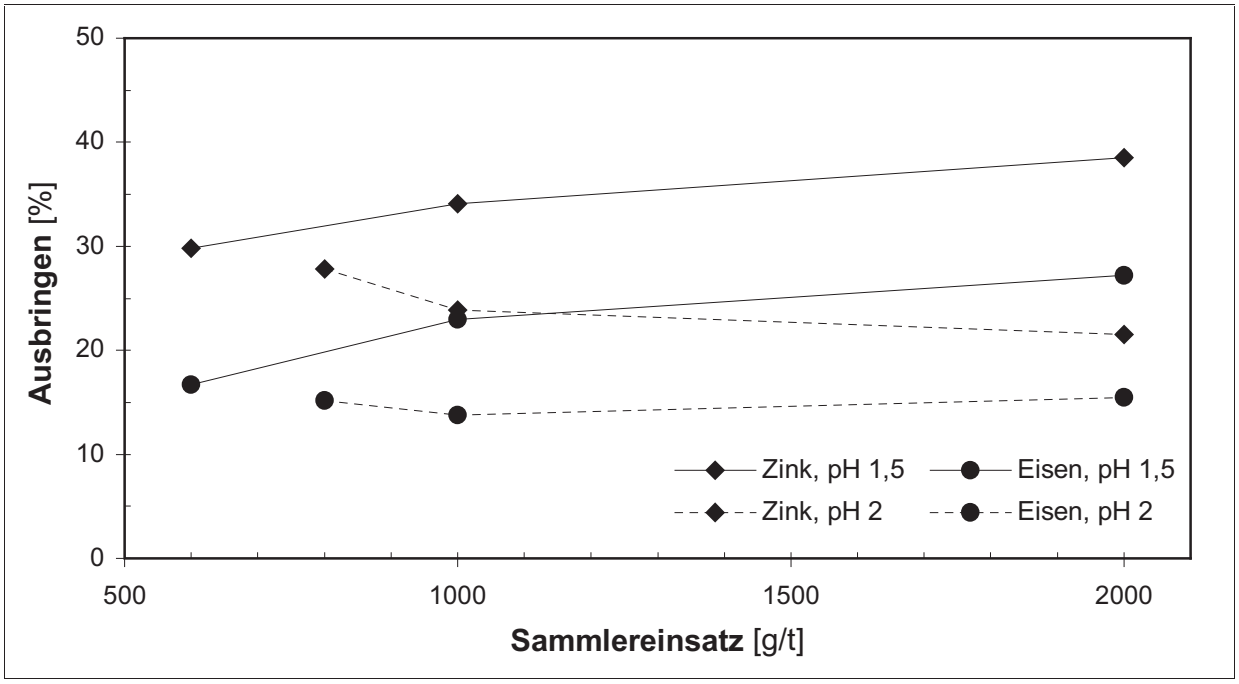

Abb. 4.37: Metallausbringen in Abhängigkeit vom Sammlereinsatz und pH-Wert bei Flotation der Laugungsrückstände aus der schwefelsauren Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung
(Sammler: $C_{16}H_{33}NH_3Cl$; Feststoffkonz.100 g/l)

In **Tabelle 4.35** sind zusammenfassend die Massen der Konzentrate und Berge mit den zugehörigen Zink-, Eisen- und Bleigehalten bei Flotation der Laugungsrückstände nach schwefelsaurer Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung für unterschiedliche Sammlereinsätze und pH-Werte bezogen auf eine Aufgabe von 100 kg aufgeführt.

Trotz unzureichender Selektivität des untersuchten Sammlerregimes bei der Flotation von Bleisulfat aus den Rückständen nach schwefelsaurer Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung bietet dieses Verfahren jedoch eine geeignete Möglichkeit zur Abtrennung des vorlaufenden Bleianteils.

Tab. 4.35: Masse und Zusammensetzung der Konzentrate und Berge bei Flotation der Laugungsrückstände nach schwefelsaurer Laugung der teilreduzierten Elektroofenstaubmischung in Abhängigkeit vom Sammlereinsatz und pH-Wert für eine Aufgabe von 100 kg
(Sammler:$C_{16}H_{33}NH_3Cl$; Feststoffkonz.:100 g/l)

	pH 1,5			**pH 2,0**		
	Sammlereinsatz [g/t]					
	600	**1000**	**2000**	**800**	**1000**	**2000**
Konzentrat						
Masse [g]	26.150	31.335	35.701	23.556	23.468	23.258
Gehalt [%]						
Zn	11,4	10,7	10,6	11,8	10,8	9,8
Fe	27,5	32,6	33,8	27,0	26,3	29,6
Pb	12,9	9,7	9,3	13,2	12,7	12,6
Berge						
Masse [g]	73850	68.665	64.299	76.444	76.532	76.742
Gehalt [%]						
Zn	9,5	9,4	9,4	9,4	10,5	10,8
Fe	48,8	49,8	50,3	46,3	50,0	49,5
Pb	2,4	2,3	2,1	2,6	2,9	3,0

5. Verfahrensvorschlag

Aus den Detailuntersuchungen zu der Reduktion von Zinkferriten, der Abtrennung von Alkalichloriden und der Erzeugung von Zinksulfatlösungen für die elektrolytische Zinkgewinnung wird nachfolgend ein Verfahrensvorschlag gemacht, der sich von den herkömmlichen Konzepten durch die Kombination pyro- und hydrometallurgischer Prozeßstufen unterscheidet.

5.1 Gesamtkonzept

Der Verfahrensvorschlag zur Aufbereitung zinkferrit- und chloridhaltiger Elektroofenstäube ist **Abbildung 5.1** zu entnehmen.

In der ersten Verfahrensstufe ist zunächst eine **Pelletierung** der Elektroofenstäube vorgesehen. Ziel dieses physikalischen Behandlungsschrittes ist es, die Staubentwicklung während der nachfolgenden Teilreduktion im Gasstrom und den verfahrenstechnischen Aufwand für die Fest-Flüssig-Trennung nach der Laugung der Alkalichloride zu senken. Die Granulierungsbedingungen sind dabei so zu wählen, daß die erzeugten Agglomerate eine mittlere Korngröße von 2 bis 3 mm bei ausreichender Porosität aufweisen, die eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit des Laugemittels zuläßt und damit eine vollständige Entfernung der Alkalichloride ermöglicht. Die Agglomerate sollten gleichzeitig über eine hohe mechanische Festigkeit verfügen, um Abrieb und Zerstörung während der Förderung und Aufschüttung auszuschließen. Wie durch Versuche zur Pelletierung nachgewiesen werden konnte, lassen sich die gewünschten Agglomerateigenschaften wie mittlere Korngröße, Porosität und Festigkeit durch gezielte Wahl der Betriebsbedingungen des Pelletiertellers, insbesondere die Tellerneigung und die Tellerdrehzahl, einstellen.

Zur Freisetzung von Zinkoxid aus den Franklinitphasen ($ZnFe_2O_4$) werden die granulierten Stäube in der nächsten Verfahrensstufe einer **Teilreduktion** bei folgenden Bedingungen unterzogen:

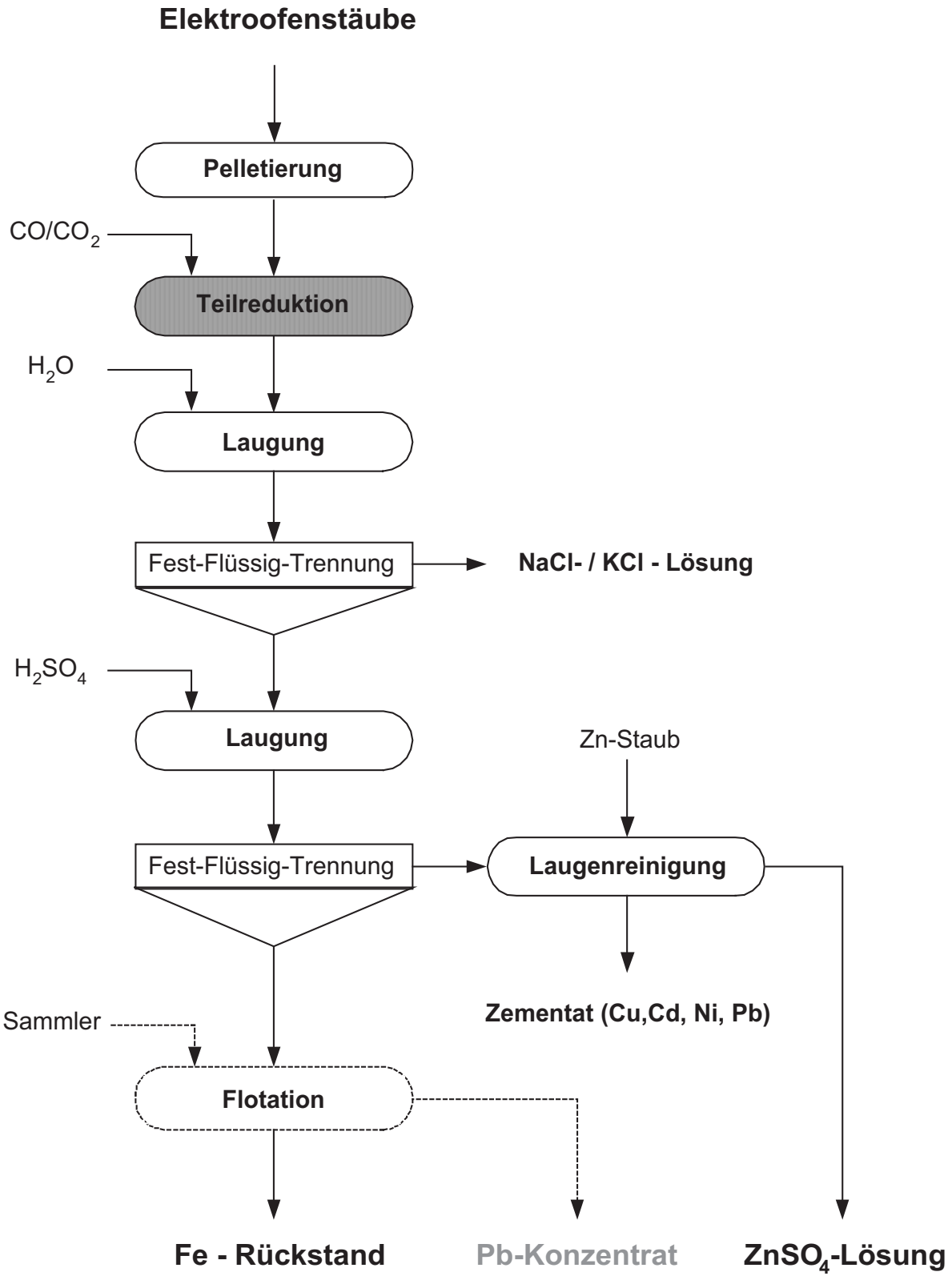

Abb. 5.1: Verfahrensvorschlag zur Aufbereitung zinkferrit- und chloridhaltiger Elektroofenstäube

- Temperatur: 750°C
- Volumenstromverhältnis: V_{CO}/V_{CO2}: 0,34
- Reduktionsdauer: 3h

Die Teilreduktion der Elektroofenstäube führt unter diesen Bedingungen zu Zinkferriten der Zusammensetzung $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ und damit verbunden zur Freisetzung von laugbarem Zinkoxid. Vor der Laugung des freien Zinkoxides mit Schwefelsäure werden die Pellets einer Laugung mit Wasser zur Abtrennung der enthaltenen Chloride unterzogen.

Die **Laugung mit Wasser** ermöglicht bei Raumtemperatur und Feststoffkonzentrationen bis zu 600 g/l eine fast vollständige Abtrennung der enthaltenen Alkalichloride. Während bei Laugung der feinkörnigen Filterstäube bereits nach zehnminütiger Laugedauer ein vollständiges Chloridausbringen erreicht werden kann, erfordert die Abtrennung der chloridischen Verbindungen aus agglomerierten und teilreduzierten Filterstäuben eine längere Laugedauer, die abhängig von der Granulatgröße und -porosität festzulegen ist. Bei Laugung der agglomerierten und teilreduzierten Elektroofenstäube mit Wasser konnten folgende optimale Verfahrensparameter gefunden werden:

- Temperatur: 20°C
- Feststoffkonzentration: ≤ 600 g/l
- Laugedauer: abhängig von der Granulatgröße und –porosität;
  bei 3-stufiger Laugung 15 min je Stufe.

Nach Abtrennung der erzeugten Alkalichloridlösung durch Fest-Flüssig-Trennung, die in einfacher Weise durch Dekantieren erfolgt, ist eine Wäsche des Laugungsrückstandes erforderlich, um einen Restgehalt an Chloriden von max. 0,025% zu gewährleisten. Die verfahrenstechnische Umsetzung einer Kombination von Laugung und Waschprozeß mit Gegenstromführung wird im nächsten Kapitel im Rahmen der verfahrenstechnischen Auslegung der einzelnen Prozeßstufen detailliert beschrieben.

Der Laugung mit Wasser schließt sich die **schwefelsaure Laugung** zur selektiven Abtrennung der löslichen Zinkverbindungen an. Als optimale Laugeparameter gelten die

Prozeßbedingungen, bei denen ein maximales Zinkausbringen bei gleichzeitig minimalem Eisenausbringen erreicht werden kann. Nach Laugungsende muß dazu ein pH-Wert von 4 erreicht werden. Die Zinkkonzentration in der Laugelösung ist über die Feststoffkonzentration oder Kreislaufführung der Laugelösung so einzustellen, daß eine Integration in die elektrolytische Zinkgewinnung ermöglicht wird. Somit sind die folgenden Bedingungen bei Laugung der teilreduzierten Elektroofenstäube mit Schwefelsäure zu berücksichtigen:

- Temperatur: 20° C
- pH: 4
- Feststoffkonzentration: 400 g/l
- Laugedauer: ≤ 2h

Die durch schwefelsaure Laugung der teilreduzierten Stäube erzeugte Laugelösung enthält neben Zinksulfat auch störende Beimengungen anderer Metalle wie Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei. Um eine elektrolytische Gewinnung des Zinks in der erforderlichen Reinheit zu gewährleisten, ist eine **Laugenreinigung** vorzunehmen. Die Abtrennung der genannten Metalle erfolgt dabei durch zweistufige Zementation mit Zinkstaub in Anlehnung an das großtechnisch eingesetzte Verfahren der umgekehrten Laugenreinigung. Dabei sind die folgenden Verfahrensbedingungen zur Erzielung optimaler Ergebnisse einzuhalten:

- Zementationsmittel: Zinkstaub, mehrfach überstöchiometrisch
- Temperatur: 50°C (1. Stufe); 80°C (2. Stufe)
- Zementationsdauer: 1h (1. Stufe); 1h (2.Stufe)

Zur weiteren Optimierung der Zementation empfiehlt sich eine starke Umwälzung von Lösung und gebildetem Zementat vorzugsweise durch Anwendung eines nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitenden Rührwerks. Die erhöhte Rührwirkung unter gleichzeitig auftretenden starken Scherkräften bewirkt dabei einen reduzierten Verbrauch an Zementationsmittel verbunden mit verbesserten Zementatqualitäten.

Nach Abschluß der naßchemischen Prozeßstufen verbleibt ein hoch eisenhaltiger Rückstand, der Restgehalte an Zink sowie das gesamte vorlaufende Blei in sulfatischer

Form enthält. Zur Abtrennung wird die **Flotation** des Bleisulfats unter Einsatz von Hexadecylammoniumchlorid als Sammlerreagenz vorgeschlagen. Für die Wahl der optimalen Betriebsbedingungen bei der Flotation von Bleisulfat sei an dieser Stelle auf Untersuchungsergebnisse von *Heinrich* und *Gock* [83] verwiesen.

5.2 Verwertungsmöglichkeiten der erzeugten Produkte

In der ersten naßchemischen Behandlungsstufe fällt eine **Alkalichloridlösung** an, die bei der Verarbeitung teilreduzierter Stäube neben hohen Konzentrationen an Natrium, Kalium, Calcium sowie Chloriden und Sulfaten auch Spuren von Silizium, Zink, Eisen und Magnesium aufweist. Eine Weiterverarbeitung der Lösung ist aufgrund des hohen Kaliumchloridanteils von über 50% insbesondere für eine Gewinnung von Schmelzsalz für die Aluminiumsekundärindustrie interessant. Neben der Kristallisation in eigens dafür errichteten Aggregaten besteht dabei grundsätzlich die Möglichkeit einer Einspeisung in industrielle Kristallisationsanlagen der Aluminium-Salzschlackenaufbereitung. In beiden Fällen ist eine Aufkonzentrierung der Einsatzlösung mit Alkalichloriden bereits im Laugungsprozeß durch Kreislaufführung des Laugemittels anzustreben. Um die geforderte Qualität der erzeugten Industriesalze nicht zu beeinträchtigen, können darüber hinaus vor der eigentlichen Kristallisation weitergehende Prozeßschritte zur Reduzierung der Sulfat- und Schwermetallfrachten notwendig werden. Der durch die Abtrennung dieser Verunreinigungen bedingte technische Mehraufwand ist dabei dem Erlös, der durch die Gewinnung eines Alkalichlorid-Mischsalzes erzielt werden kann, gegenüberzustellen. Die Möglichkeiten einer Verwertung chloridhaltiger Prozeßlösungen aus der Laugung zink-/bleihaltiger Flugstäube durch Einspeisung in industrielle Kristallisationsanlagen wurden eingehend von *Rombach* [86],[87] untersucht und diskutiert. Erfolgversprechende Pilotversuche zur Integration von Salzlösungen aus der Laugung von Wälzoxid in bestehende Anlagen der Salzschlackenaufbereitung werden zudem von *Mager* [7] beschrieben.

Neben der Kristallisation von NaCl-/KCl-Mischsalzen soll die Möglichkeit einer Verwendung der erzeugten Alkalichloridlösung durch Versatz im Salzbergbau nicht unerwähnt bleiben. Neben dem Einsatz als sogenanntes Anmachwasser zur

Konditionierung der verschiedenen Versatzmaterialien ist dabei auch das Verbringen über den Spülversatz möglich, was jedoch gesättigte Salzlösungen voraussetzt, um eine Beeinträchtigung des Wirtsgesteins zu vermeiden.

Durch schwefelsaure Laugung der sowohl teilreduzierten als auch nicht teilreduzierten chloridfreien Elektroofenstäube wird unter geeigneten Betriebsbedingungen eine **Zinksulfatlösung** erzeugt, die mit Zinkkonzentrationen von bis zu 132 g/l das Hauptprodukt des Gesamtverfahrens darstellt. Da sie nach Durchlaufen einer Laugenreinigung den Anforderungen, die seitens der elektrolytischen Zinkgewinnung an den Elektrolyten gestellt werden, entspricht, stellt die Eingliederung dieser Lösung in bestehende Elektrolyseanlagen zur Zinkgewinnung den einzigen sinnvollen Verwertungsweg dar. Hierbei sollten jedoch die Prozeßbedingungen der herkömmlichen Zinkelektrolyse besondere Beachtung finden. So werden bei herkömmlichen Zinkelektrolyseverfahren Elektrolyten mit einer Zinkkonzentration von üblicherweise 60 bis 70 g/l eingesetzt; die Zinkkonzentration des Endelektrolyten ist nur um maximal 6 bis 7g Zn/l geringer [7]. Um die Zinkkonzentration im Zulauf der Elektrolyse konstant zu halten, wird die aus dem Laugungsprozeß kommende Zinksulfatlösung dem Kreislaufelektrolyten entsprechend ihrer Zinkkonzentration, die üblicherweise zwischen 125 und 220 g/l [65] beträgt, in der Menge zugeführt, die der elektrolytisch abgeschiedenen Zinkmenge entspricht. Das äquivalente Volumen an verbrauchtem Elektrolyten wird in den Laugungsbetrieb zurückgeführt. Es ergibt sich somit ein geschlossener Kreislauf verbunden mit einem ständigen Austausch von frischem und verarmtem Elektrolyten zwischen Laugungs- und Elektrolysebetrieb, der eine ausgeglichene H_2SO_4-Bilanz gewährleistet. Als Konsequenz daraus verlangt eine ökonomisch sinnvolle Eingliederung der durch schwefelsaure Laugung von Elektroofenstäuben erzeugten Lösungen eine entsprechende räumliche Kopplung von Laugung und Elektrolyse, da sich andernfalls hohe Aufwendungen für den Transport der Lösungen ergeben würden. Die Möglichkeit zur Verwertung der erzeugten Zinksulfatlösung in bestehenden Elektrolyseanlagen wird damit nicht allein durch die erzielte Qualität, sondern wesentlich durch die Wahl des Standortes bestimmt.

Eine weitere Möglichkeit zur Verwertung von Zinksulfatlösungen bietet die Herstellung von Lithoponen, ein durch gemeinsames Fällen und Glühen hergestelltes, aus Zinksulfid und Bariumsulfat bestehendes Weißpigment. Da die Ausgangslösung bei der

Lithopone-Herstellung definierte Konzentrationen an Chloriden aufweisen muß, ist die Einschleusung insbesondere für Zinklösungen mit hohen Frachten an Alkalichloriden interessant. Als Weißpigment verliert Lithopone in heutiger Zeit jedoch zunehmend an Bedeutung [88], so daß ein Einsatz der durch schwefelsaure Laugung von Elektroofenstäuben erzeugten Zinksulfatlösungen bei der Lithopone-Herstellung aufgrund der anfallenden erheblichen Mengen nicht näher in Betracht gezogen werden sollte, selbst wenn sich dadurch der Gesamtprozeß durch Einsparung der Alkalichlorid-Abtrennung vereinfachen würde.

Die elektrolytische Verarbeitung der Zinksulfatlösung, wie sie bereits beschrieben wurde, setzt eine Feinreinigung der Lauge voraus, die durch Zementation der störenden Begleitmetalle unter Zugabe von Zinkstaub erfolgt. Die Zementation mit Zinkstaub ist bei der Primärzinkgewinnung wie die Elektrolyse selbst seit langem Stand der Technik. In der zweistufig verlaufenden Laugenreinigung werden zwei unterschiedlich zusammengesetzte Zementate gewonnen. Das Zementat der ersten Reinigungsstufe enthält das vollständig auszementierte Kupfer und Cadmium, teilweise zementiertes Nickel und Blei sowie überschüssigen Zinkstaub. Das Zementat der zweiten Reinigungsstufe besteht dagegen lediglich aus den verbliebenen Nickel- und Bleianteilen sowie dem unverbrauchten Zinküberschuß. Verfahren, die eine Aufbereitung der Laugenreinigungsrückstände getrennt nach Kupfer, Cadmium und Nickel ermöglichen, sind existent und werden in der Literatur eingehend beschrieben [77].

Bei Umgehung der Bleisulfat-Abtrennung durch Flotation verbleibt nach Aufarbeitung der Elektroofenstäube ein **Laugungsrückstand**, dessen Massenanteil bezogen auf den Gesamteinsatz teilreduzierter Elektroofenstäube 53% (TS) beträgt und durch Eisengehalte von bis zu 50% gekennzeichnet ist. Aufgrund des hohen Eisengehaltes ist eine weitere Verwertung des Laugungsrückstandes zur Realisierung einer rückstandsfreien Verfahrenstechnik anzustreben. Die Gewinnung des Eisenanteils kann dabei prinzipiell über die Rückführung in herkömmliche Prozesse der Roheisen- und Stahlgewinnung oder durch Einschleusen in pyrometallurgische Verfahren zur Verarbeitung eisenhaltiger Reststoffe erfolgen. Beide Verwertungswege zielen auf die Nutzung des Eisenanteils bei gleichzeitiger Anreicherung der enthaltenen NE-Metalle (Zn/Pb) im resultierenden Sekundärstaub ab. Nach Erreichen genügend hoher NE-

Metallgehalte stellt der Sekundärstaub einen Sekundärrohstoff für übliche NE-Metallgewinnungsverfahren dar.

Nach *Piret et al.* [89] läßt sich die Rezirkulierbarkeit eisenhaltiger Reststoffe in Anlagen der Eisen- und Stahlindustrie anhand verschiedener Kriterien beurteilen. Zum einen sind es die Einhaltung zulässiger Gehalte an NE-Metallen und anderer Verunreinigungen (Alkalimetalle) und zum anderen bestimmter physikalischer Eigenschaften des zu rezirkulierenden Materials insbesondere hinsichtlich der Kornfeinheit. Demnach ist die Rezirkulierbarkeit eines eisenhaltigen Reststoffes erst dann gegeben, wenn die Gehalte an störenden Verunreinigungen auf ein Maß reduziert sind, daß eine Rezirkulierung in eine bestimmte Prozeßstufe den Gesamtbetrieb nicht beeinträchtigt und zudem die Einhaltung von Umweltschutzanforderungen (Staubemission) durch die physikalischen Eigenschaften des zu rezirkulierenden Materials nicht erschwert wird. Bei Beurteilung der Rezirkulierbarkeit der vorliegenden Laugungsrückstände unter Berücksichtigung der genannten Kriterien ist insbesondere der Zinkgehalt, der im Falle teilreduzierter Elektroofenstäube bis zu 15% beträgt, zu diskutieren.

Zink führt bei der herkömmlichen Eisengewinnung im Hochofen durch den Kreislauf von Verdampfung und Kondensation zur starken Ansatzbildung verbunden mit Leistungseinbußen [90], so daß eine Rückführung eisenhaltiger Reststoffe über die Sinteranlage in den Hochofen lediglich bis zu Zinkgehalten von 2% akzeptiert wird. Ebenso wird die Rezirkulation durch Einblasen von eisenhaltigen Sekundärmaterialien über den Konverterboden bei der Stahlerzeugung in der Sauerstoffblasmetallurgie in hohem Maße durch den Zinkgehalt limitiert, da es zu einer Anreicherung von Zink in der Schmelze verbunden mit einer negativen Beeinflussung der gewünschten Stahlqualität kommen kann [3]. Nach Angaben von *Piret et al.* [91] ist bei der internen Rückführung von groben und feinen Stäuben aus der Konverterabgasreinigung in den Konverter ein Grenzwert von maximal 10% Zink einzuhalten, um wesentliche Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebes zu vermeiden. Damit ist die Rückführung der vorliegenden Materialien in die Stahlgewinnung über die herkömmliche Hochofen-Konverterlinie aufgrund der erhöhten Zinkgehalte auszuschließen. Es verbleibt somit lediglich die Möglichkeit, diese Stoffe zur weiteren Verwertung einem Elektrostahlwerk und damit zum Einschmelzen im Lichtbogenofen zuzuführen. Wie bereits Kapitel 3

„*Stand der Kenntnis*“ entnommen werden kann, sind aus der Literatur Untersuchungen verschiedener Autoren [25],[26],[92] bekannt, die sich mit den Möglichkeiten einer internen Staubrückführung in den Elektroofen befassen, wobei die ermittelten Ergebnisse auch Rückschlüsse auf die Rezirkulierbarkeit der zu verarbeitenden Laugungsrückstände zulassen. Wie die Untersuchungen einheitlich ergeben, führt die direkte Zugabe der Stäube zu einer starken Anreicherung des Sekundärstaubes mit Zink- und Bleioxiden, wobei ausgehend von mittleren Zinkgehalten im Einsatzmaterial Zinkgehalte im Sekundärstaub von 30% [26] und sogar 54% [25] erreicht werden können. So werden 70 bis 100% des mit dem Elektroofenstaub eingebrachten Zinks in den entstehenden Sekundärstaub überführt, das Bleiausbringen erreicht mit 80 bis 90% vergleichbar gute Ergebnisse. Eine gleichzeitige Beeinträchtigung des Schmelzprozesses sowie der resultierenden Stahl- und Schlackenqualität konnte nicht beobachtet werden, ebenso wurde keine nennenswerte Erhöhung des Gesamtstaubanfalls registriert. Als nachteilig wirkt sich bei der Staubrückführung lediglich der durch das Einschmelzen und die Reduktion der eingebrachten Metalloxide bedingte Energiemehrbedarf aus. Damit eröffnet das Einschmelzen der Laugungsrückstände bei der Stahlerzeugung im Elektroofen mögliche Perspektiven zur Verwertung des enthaltenen Eisenanteils bei gleichzeitiger Gewinnung eines angereicherten Sekundärstaubes, der zwecks Zinkgewinnung nach dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verfahrenskonzept oder, sehr hohe Zinkgehalte vorausgesetzt, in herkömmlichen Zinkhütten nach dem IS-Verfahren aufgearbeitet werden könnte. Es bleibt im konkreten Fall jedoch zu klären, in welcher Weise die Chargierung des Materials in den Lichtbogenofen erfolgt, da der feucht anfallende Rückstand nicht ohne vorhergehende Trocknung über Lanzen direkt in die Stahlschmelze injiziert werden kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Verwertung der vorliegenden Laugungsrückstände ergibt sich durch die Anwendung pyrometallurgischer Verfahren, die zur Aufarbeitung von Reststoffen aus der Eisen- und Stahlindustrie mit niedrigen bis mittleren Zinkgehalten entwickelt wurden. Es sind dabei insbesondere solche Verfahren geeignet, die eine Erzeugung verwertbarer Eisenprodukte erreichen und nicht auf eine Abtrennung des vorlaufenden Eisenanteils durch Verschlackung (Wälzprozeß) abzielen. Als pyrometallurgische Verfahren, die diese Anforderungen erfüllen, sind der Inmetco-Prozeß, die zirkulierende Wirbelschicht (ZWS-Verfahren) und das Verfahren der

Duisburger Kupferhütte (DK-Verfahren) zu nennen. Während diese Verfahren, wie bereits in den Abschnitten 3.1 und 3.2.1 näher ausgeführt wurde, bei der Aufarbeitung von zink- und halogenidhaltigen Filterstäuben verschiedene Nachteile aufweisen, könnten die Prozesse für die Verwertung der Laugungsrückstände jedoch als vorteilhaft einzuordnen sein. So erzeugen der Inmetco-Prozeß und das ZWS-Verfahren beim Einsatz herkömmlicher Materialien einen mit NE-Metallen angereicherten Sekundärstaub, dessen weitere Verwertung nach den bekannten Verfahren zur NE-Metallgewinnung aufgrund der gleichzeitigen Aufkonzentrierung mit Alkalihalogeniden begrenzt ist. Beim Einsatz der nach dem vorgeschlagenen Verfahren erzeugten Rückstände, die keine Alkalichloride mehr aufweisen und zudem durch mittlere bis niedrige Zinkgehalte gekennzeichnet sind, würde ein zink- und bleireicher Sekundärstaub resultieren, der ohne Einschränkung je nach Zinkgehalt in bestehende NE-Metallgewinnungsverfahren oder in den hier vorgeschlagenen naßchemischen Prozeß eingeschleust werden könnte. Der Vorteil einer Gewinnung des vorlaufenden Eisenanteils in Form von Eisenschwamm (Inmetco) und NE-metallfreiem Eisenoxidstaub (ZWS) bliebe davon gleichzeitig unberührt. Durch den reduzierten Gehalt an Alkalien wird ein Einsatz der Laugungsrückstände im DK-Verfahren ebenso möglich, das bedingt auch eine Verarbeitung eisenreicher Reststoffe mit Zinkgehalten von bis zu 15% [90] zuläßt. Für eine Anwendung dieses Verfahrens würden die direkte Erzeugung von Roheisen sowie die getrennte Gewinnung von Rohblei sprechen. Welche Rückstandsmengen ohne Beeinflussung des Prozesses verarbeitet werden könnten, erfordert jedoch weitere Klärung.

Zusammenfassend ist die Verwertung des Laugungsrückstandes sowohl durch den Einsatz im Lichtbogenofen bei der Elektrostahlerzeugung als auch durch Anwendung pyrometallurgischer Verfahren, die eine gleichzeitige Gewinnung von Eisen und Anreicherung von Zink aus Reststoffen der Eisen- und Stahlindustrie verfolgen, nach dem derzeitigen Stand der Kenntnis technisch möglich.

6. Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit

Ausgehend von dem vorgestellten Verfahrensvorschlag sollen an dieser Stelle die Kosten für die Aufbereitung von Elektroofenstäuben unter Berücksichtigung verschiedener Verfahrensvarianten abgeschätzt werden. Grundlage für die Ermittlung der Aufbereitungskosten bilden verfahrensspezifische Angaben über Verbrauchswerte für Einsatzstoffe und Energien sowie über die Höhe des zu investierenden Kapitals. Voraussetzung hierfür ist eine vollständige Bilanzierung aller im Verfahren auftretenden Stoffströme und die daraus resultierende verfahrenstechnische Auslegung der Anlagenaggregate.

6.1 Bilanzierung der Stoffströme

Bei der Bilanzierung der Stoffströme werden im folgenden verschiedene Verfahrensvarianten betrachtet, die eine Aufbereitung der Elektroofenstäube mit und ohne thermische Vorbehandlung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Zink-Endprodukte verfolgen. Während in Verfahrensvariante I die gereinigte Zinksulfatlösung das Endprodukt des Aufbereitungsprozesses darstellt, wird in Verfahrensvariante II zusätzlich die elektrolytische Zinkgewinnung und in Verfahrensvariante III eine Kristallisation von Zinksulfat als Endprodukt in die Stoffmengenbilanzierung einbezogen. Es ergeben sich damit die in **Abbildung 6.1** bis **6.3** dargestellten Verfahrensvarianten mit den jeweils durch Numerierung gekennzeichneten relevanten Stoffströmen. Für alle Verfahrensvarianten wurde ein bereits pelletiertes Material vorausgesetzt.

Um eine vollständige Verteilung aller Staubinhaltsstoffe bei der Bilanzierung verfolgen zu können, ist zunächst eine genaue Definition der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials erforderlich. Aus diesem Grund wurde basierend auf der Zusammensetzung der untersuchten Elektroofenstäube ein Modellmaterial definiert, in dem sich die Massenanteile aller Inhaltsstoffe unter Berücksichtigung eines vollständigen Ladungsausgleichs zu 100% ergeben. Die Zusammensetzung der Modellmaterialien, die stellvertretend zur Berechnung der Stoffströme bei der Aufarbeitung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube zugrunde gelegt

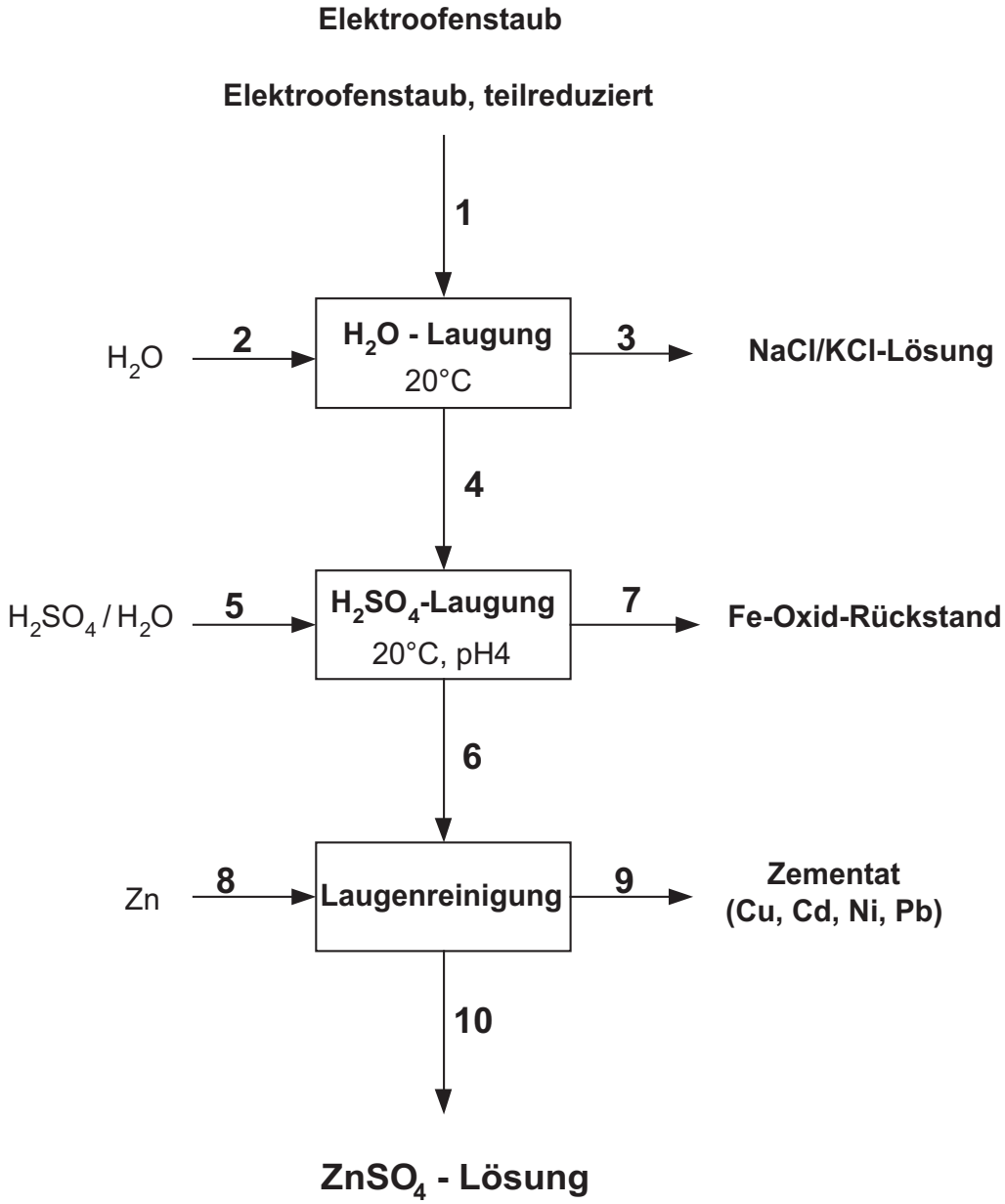

Abb. 6.1: Verfahrensvariante I zur Erzeugung einer Zinksulfatlösung bei der Aufbereitung von Elektroofenstäuben (Stoffströme 1-10)

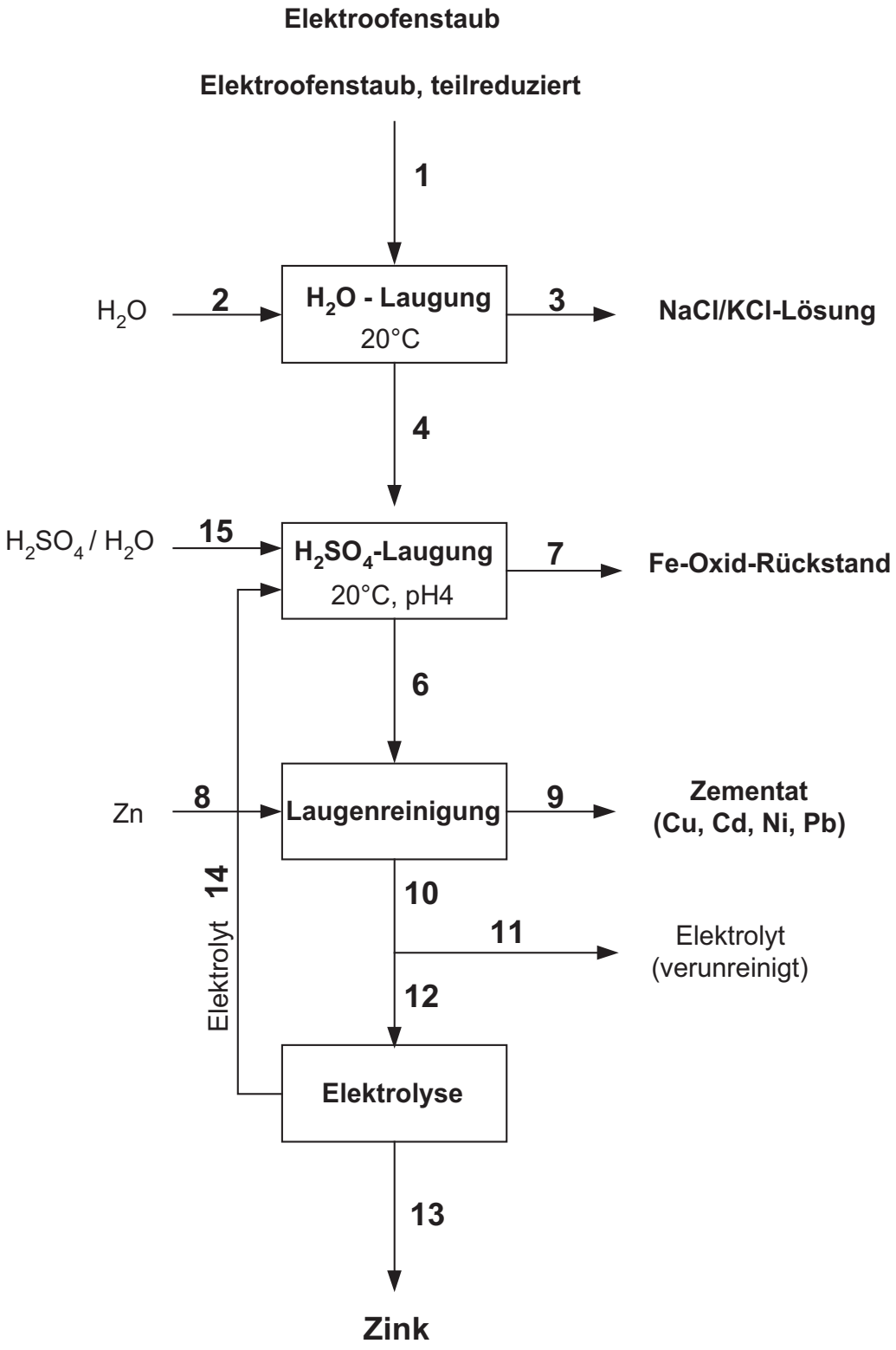

Abb. 6.2: Verfahrensvariante II zur elektrolytischen Zinkgewinnung bei der Aufbereitung von Elektroofenstäuben (Stoffströme 1-15)

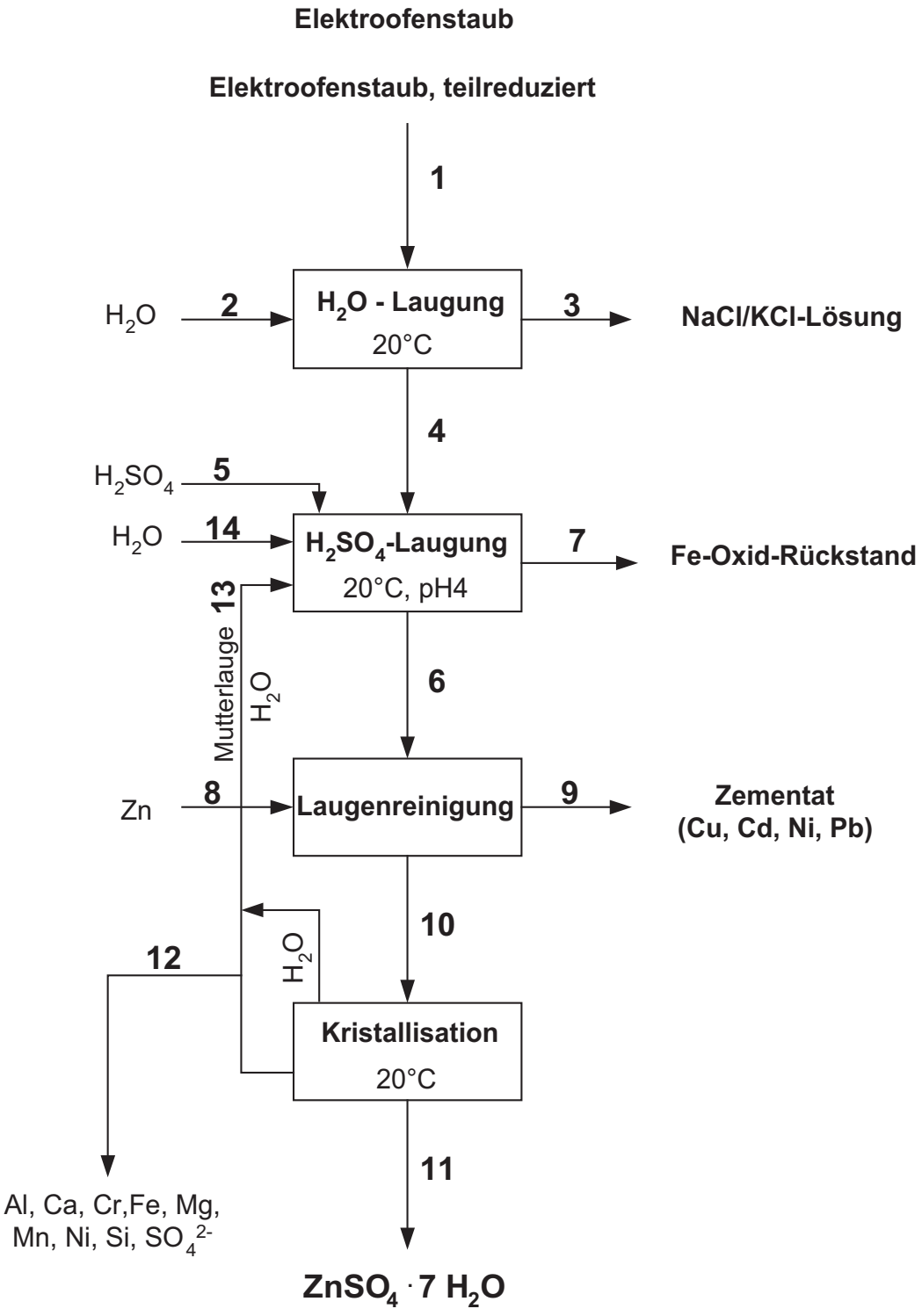

Abb. 6.3: Verfahrensvariante III zur Erzeugung kristallinen Zinksulfats bei der Aufbereitung von Elektroofenstäuben (Stoffströme 1-14)

wurden, zeigt **Tabelle 6.1**.

Tab. 6.1: Definierte Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien (Modellmaterialien) für die Stoffmengenbilanzierung

Element / Verbindung	Elektroofenstaub Gehalt [%]	Elektroofenstaub, teilreduziert Gehalt [%]
Fe^{2+}	0,8	5,1
Fe^{3+}	22,6	18,5
Zn	38,3	38,6
Pb	1,9	1,9
Ca	3,1	3,1
Mg	0,6	0,6
Mn	2,3	2,3
Al	0,2	0,2
Cr	0,5	0,5
Cu	0,3	0,3
Ni	0,08	0,08
Cd	0,07	0,07
Si	0,7	0,7
Na	1,0	1,0
K	1,0	1,0
Cl^-	2,45	2,45
SO_4^{2-}	1,3	1,3
O^{2-}	22,8	22,3
Σ	**100**	**100**
Spinellphase	48,6	39,0
ZnO	32,5	42,0
Rest	18,9	19,0
Σ	**100**	**100**

Zur Ermittlung der Elementverteilung im nicht teilreduzierten Modellstaub wurden folgende Annahmen unter Beachtung der experimentellen Ergebnisse getroffen:

- Natrium und Kalium liegen nur chloridisch gebunden vor.
- Mit Ausnahme von Fe^{3+}, Cr^{3+} , Al^{3+}und Si^{4+} sind alle Metalle zweiwertig.
- Der Anteil von Fe^{2+} im nicht teilreduzierten Staub beträgt 0,8% (experimentell).
- Der gesamte Eisenanteil (Fe^{2+} + Fe^{3+}) liegt ferritisch gebunden vor; die Zusammensetzung der Spinelle ergibt sich damit theoretisch zu $Zn_{0,93}Fe_{2,07}O_4$.
- Der nicht ferritisch gebundene Zinkanteil liegt in Form von vollständig laugbarem ZnO vor.

Zusätzlich wurden für den teilreduzierten Modellstaub folgende Festlegungen getroffen:

- Die Reduktion der Spinellphase führt, wie experimentell ermittelt, zur Bildung von $Zn_{0,45}Fe_{2,55}O_4$; dadurch bedingt erhöht sich Anteil an laugbarem ZnO auf 42%.
- Eine Reduktion anderer Verbindungen findet nicht statt.

Aufbauend auf der Zusammensetzung der Modellmaterialien und den festgelegten Randbedingungen ergeben sich die im folgenden näher ausgeführten Bilanzierungen der Massenströme bei der Aufbereitung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube bei einem Gesamteinsatz von 100kg. Die zugehörigen Einzelberechnungen können dem Anhang B entnommen werden, die Massenbilanzen jeder Verfahrensstufe sind in Anhang C zusammengefaßt.

6.1.1 Gesamtbilanz H_2O-Laugung (Verfahrensvariante I-III)

Bei der Laugung mit Wasser wird ein vollständiges Massenausbringen der Alkalichloride erreicht, zusätzlich werden Anteile der vorlaufenden Calciumsulfate gelaugt. Bedingt durch die nach der Fest-Flüssig-Trennung am Feststoff anhaftende Restfeuchte kommt es zu einer Verunreinigung des Laugungsrückstandes mit Chloriden, die zu einer späteren Beeinträchtigung der Verfahrensprodukte (Zinksulfatlösung) führen. Aus diesem Grund ist eine Begrenzung des Chloridgehaltes im Laugungsrückstand auf maximal 0,025% erforderlich, was sich in einfacher Weise

durch ausreichendes Waschen mit Wasser erzielen läßt. Der Laugungsprozeß kann dazu mehrstufig in Form einer Kaskadenspülung ausgeführt werden, wobei gleichzeitig die für eine spätere Kristallisation der Alkalichloride erforderliche Aufkonzentrierung der Salzfracht in der Waschlösung erreicht wird. Das Prinzip einer dreistufigen Kaskadenspülung bei der H_2O-Laugung verdeutlicht **Abbildung 6.4**.

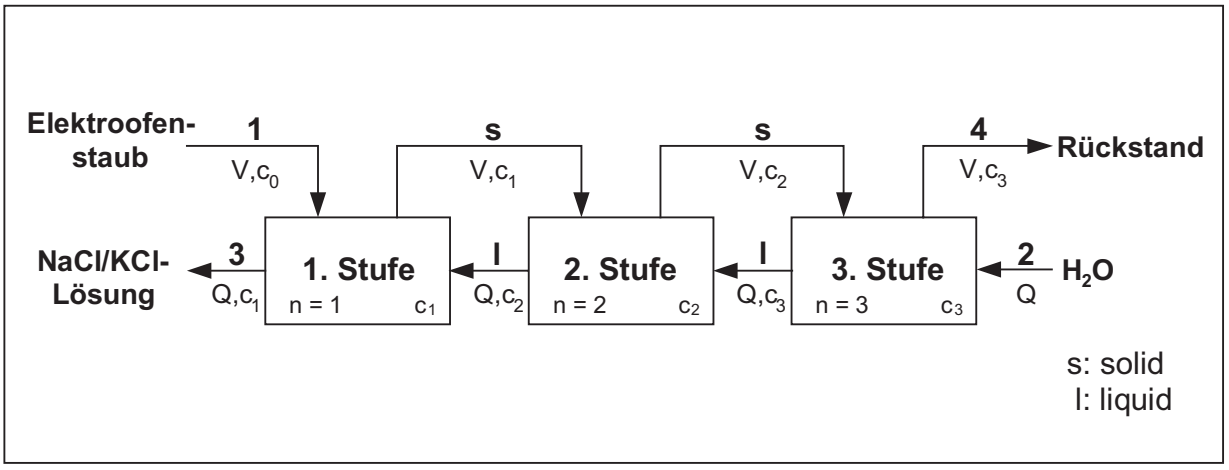

Abb. 6.4: Verfahrensprinzip der Kaskadenspülung bei der Laugung mit Wasser

Bei der Kaskadenspülung gelangt das chloridhaltige Einsatzmaterial in die erste Prozeßstufe und wird dort mit bereits chloridhaltiger Lösung gelaugt. Die hoch angereicherte Alkalichloridlösung verläßt hier den Prozeß, während die Feststoffe in den weiteren Prozeßstufen erneut einer Laugung unterzogen werden. Da in der letzten Spülstufe Frischwasser als Laugemittel eingesetzt wird, ist die Chloridkonzentration im Bad so gering, daß die Grenzgehalte an Chloriden durch die am Feststoff anhaftende Restfeuchte nicht überschritten wird. Dazu ist jedoch eine genaue Bestimmung der erforderlichen Menge an Frischwasser (Spülwasser) notwendig, die sich nach Gleichung (16) [93] ermitteln läßt.

$$Q = V \cdot \left(\frac{c_0}{c_n} \right)^{1/n} \tag{16}$$

mit: Q: Spülwasserbedarf [l/h]
V: Verschleppung durch Restfeuchte [l/h]
c_0: abzuspülende Konzentration des Störstoffes
c_n: Konzentration des Störstoffes im letzten Spülbad
n: Anzahl der Spülbäder

Bezogen auf das vorliegende Spülproblem läßt sich die Verschleppung V über die zuvor experimentell ermittelte Restfeuchte bestimmen. Zur Festlegung von c_0 wird die Annahme getroffen, daß die Pellets dem Prozeß angefeuchtet übergeben werden, so daß sich die abzuspülende Konzentration an Chloriden bei bekanntem Chloridgehalt und bekannter Feuchte ergibt. Die Konzentration an Chloriden im letzten Spülbad c_n wird über den geforderten Grenzgehalt im Laugungsrückstand von 0,025% und der anhaftenden Restfeuchte ermittelt. Daraus folgt nach Gleichung (16) bei Laugung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube mit Wasser bei einem Gesamteinsatz von je 100 kg der zur Abtrennung der Chloride bis auf den geforderten Grenzgehalt notwendige Spülmittelbedarf Q, der dem Stoffstrom 2 entspricht. **Tabelle 6.2** enthält den ermittelten Spülwasserbedarf Q für verschiedene Spülbäderanzahlen n bezogen auf das vorliegende Spülproblem. Die Tabellenwerte verdeutlichen dabei, daß eine wirtschaftliche Umsetzung der Kaskadenspülung ein Optimum zwischen der Anzahl der Spülbäder und dem Spülwassereinsatz verlangt, da beide Faktoren die Verfahrenskosten wesentlich beeinflussen. Für die weiteren Berechnungen wurde daher ein dreistufiger Waschprozeß mit einem Spülwassereinsatz von 78 l/h bzw. 77 l/h gewählt.

Tab. 6.2: Spülwasserbedarf Q in Abhängigkeit von der Spülbäderanzahl n bei der Kaskadenspülung zur Abtrennung von Chloriden aus Elektroofenstäuben

	Elektroofenstaub		**Elektroofenstaub, teilreduziert**	
n	**Q** [l/h]	**c_1** [g Cl^- / l]	**Q** [l/h]	**c_1** [g Cl^- / l]
1	1725	1,4	1725	1,4
2	170	14,3	170	14,2
3	78	31,0	77	30,8
4	53	45,6	54	45,3
5	42	57,5	43	57,1
	c_0: 146,8 g Cl^-/ l; c_n: 1,42 g Cl^-/ l; V: 16,7 l/h		c_0: 145,5 g Cl^-/ l; c_n: 1,42 g Cl^-/ l; V: 16,8 l/h	

Die Zusammensetzung der Alkalichloridlösung (Stoffstrom 3) wird durch das Laugeausbringen von NaCl, KCl und $CaSO_4$ bestimmt. Der Massenstrom ergibt sich dabei aus dem Produkt von Konzentration c_1 und Spülwassereinsatz Q bei der Laugung. Im Falle nicht teilreduzierter und teilreduzierter Stäube beträgt die Alkalichloridkonzentration in Stoffstrom 3 rund 56 g/l.

Die Rückstandmasse (Stoffstrom 4) nach Laugung der nicht teilreduzierten und teilreduzierten Elektroofenstäube wurde bereits im Zusammenhang mit der Bestimmung des Stoffstromes 1 ermittelt. Die Rückstandsmasse ist dabei durch die Masse der Salzverbindungen zu ergänzen, die mit der Restfeuchte im Rückstand verbleiben. Es ergibt sich damit die für alle Verfahrensvarianten gültige Gesamtbilanz der H_2O-Laugung, die in Anhang C, Tabelle C.1 und C.6 zusammenfassend dargestellt ist.

6.1.2 Gesamtbilanz H_2SO_4-Laugung und Laugenreinigung

Die Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung hängt von der Führung der Schwefelsäure ab und unterscheidet sich demnach für die drei vorgeschlagenen Verfahrensvarianten. Aus diesem Grund wird die schwefelsaure Laugung für jede Variante getrennt voneinander bilanziert. Die nur für Verfahrensvariante I durchgeführte Bilanzierung der Laugenreinigung läßt sich dagegen ohne Einschränkung auf die übrigen Varianten übertragen.

6.1.2.1 Gewinnung einer Zinksulfatlösung (Verfahrensvariante I)

Zur Ermittlung des Säureeinsatzes bei der H_2SO_4-Laugung (Stoffstrom 5) sind zunächst die Reaktionsgleichungen (17) und (18) zu berücksichtigen.

$$MeO + H_2SO_4 \rightarrow Me^{2+} + SO_4^{2-} + H_2O \quad (17)$$

$$Me_2O_3 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ Me^{3+} + 3\ SO_4^{2-} + 3\ H_2O \quad (18)$$

Bei Kenntnis des experimentell ermittelten Löseausbringens der Metalle sind Aussagen über den jeweiligen Reaktionsumsatz und den daraus resultierenden Säureverbrauch

möglich. Eine Ausnahme bilden Blei und Calcium, die sich zwar vollständig mit Schwefelsäure umsetzen, aufgrund der Bildung schwerlöslicher Sulfate jedoch kein oder ein geringes Löseausbringen aufweisen, so daß zur Berechnung des Säurebedarfs eine 100%ige Umsetzung berücksichtigt wurde. **Tabelle 6.3** enthält zusammenfassend das Löseausbringen der Metalle bei schwefelsaurer Laugung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube, die zusammen mit Gleichung (17) und (18) die Grundlage für die Berechnung des Säureverbrauchs und damit Stoffstrom 5 bilden. Zusätzlich ist Schwefelsäure zur Einstellung und Aufrechterhaltung von pH 4 während des Laugeprozesses zu ergänzen; die hierzu erforderliche Menge von lediglich 5 mg H_2SO_4/l wurde bei der Bilanzierung jedoch vernachlässigt.

Tab. 6.3: Laugeausbringen der Metalle bei Laugung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube mit Schwefelsäure

	Elektroofenstaub	**Elektroofenstaub, teilreduziert**
Element	**Löseausbringen** [%]	**Löseausbringen** [%]
Fe^{2+}	0,2	3
Zn^{2+}	65	85
Pb^{2+}	0 *	0,9 *
Cd^{2+}	82	50
Ca^{2+}	22 *	75 *
Mg^{2+}	32	55
Mn^{2+}	12	41
Cu^{2+}	19	34
Ni^{2+}	3	40
Al^{3+}	14	7
Cr^{3+}	0,1	0,6

* jedoch vollständige Umsetzung mit H_2SO_4

Neben Schwefelsäure ist der Verfahrensstufe zusätzlich Wasser zur Einstellung der gewünschten Suspensionsdichte und zum Nachwaschen des Laugungsrückstandes zuzuführen. Der Laugungs- und Waschprozeß wird dabei zu einer Kaskadenspülung zusammengefaßt, wie **Abbildung 6.5** verdeutlicht.

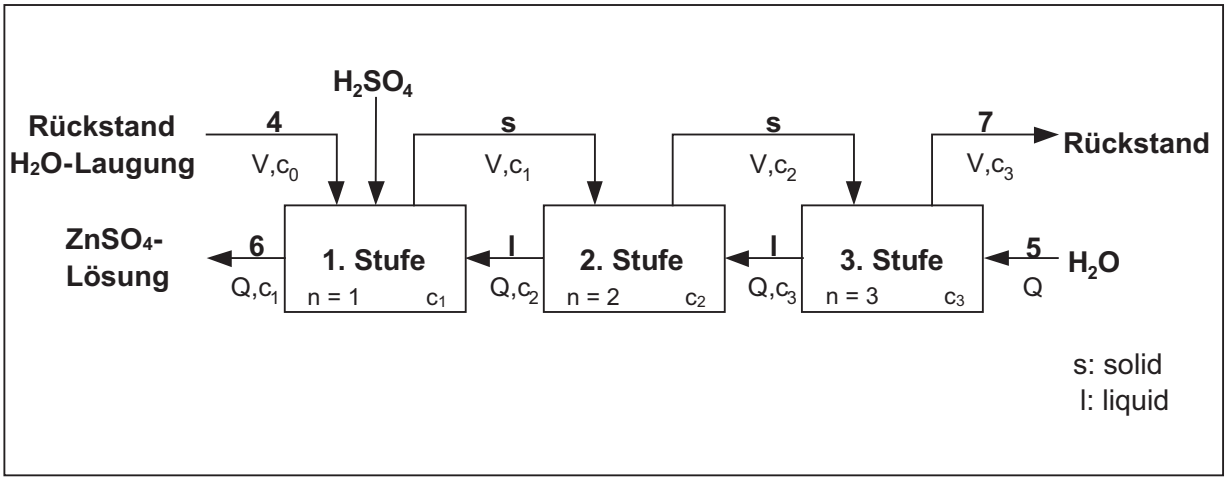

Abb. 6.5: Verfahrensprinzip der Kaskadenspülung bei der Laugung mit Schwefelsäure (Verfahrensvariante I-III)

Wird im letzten Spülbad eine maximal zulässige Zinkkonzentration c_n definiert und ist der Gehalt laugbaren Zinkoxides sowie die Feuchte des Einsatzmaterials zur Bestimmung der "abzuspülenden" Zinkkonzentration c_0 bekannt, läßt sich über die experimentell bestimmte Restfeuchte des Laugungsrückstandes (Verschleppung V) von 30% der zum Nachwaschen des Rückstandes erforderliche Spülwassereinsatz Q mit Gleichung (16) ermitteln. Beispielhaft sind in **Tabelle 6.4** die Zinkkonzentrationen der erzeugten Zinksulfatlösung sowie die durch Schleppverluste verursachten Zinkgehalte im Laugungsrückstand in Abhängigkeit vom Spülwassereinsatz und der Spülbäderanzahl dargestellt. Wie die Tabellenwerte verdeutlichen, wird durch die Erhöhung der Waschstufenanzahl und des Spülwassereinsatzes der durch die Restfeuchte bedingte Zinkverlust gesenkt, gleichzeitig nimmt jedoch die Zinkkonzentration der Zinksulfatlösung kontinuierlich ab. Für einen wirtschaftlichen Waschprozeß ist somit auch bei der H_2SO_4-Laugung das Optimum zwischen der Anzahl der Spülstufen und dem Spülwassereinsatz zu suchen.

Der Massenstrom der gelösten Komponenten in der erzeugten Laugelösung (Stoffstrom 6) ergibt sich aus der Masse der gelösten Staubinhaltsstoffe abzüglich der über die Restfeuchte ausgetragenen Mengen. Zur Bestimmung der Gesamtmenge an Lösung ist zusätzlich zu dem mit Stoffstrom 5 eingesetzten Wasser die H_2O-Bildung beim Reaktionsablauf sowie das über die 96%ige Schwefelsäure eingebrachte Wasser

Tab. 6.4: Zn-Konzentration der Produktlösung (c_1) und durch Schleppverlust bedingter Zinkanteil im Rückstand bei Variation von Spülmitteleinsatz (Q) und Spülbäderanzahl (n) bei der H_2SO_4-Laugung von Elektroofenstäuben

		Elektroofenstaub		Elektroofenstaub, teilreduziert	
n	**Q**	**c_1**	**Schleppverlust**	**c_1**	**Schleppverlust**
	[l/h]	[g Zn/l]	[g Zn / kg Rückstand (TS)]	[g Zn/l]	[g Zn / kg Rückstand (TS)]
1	100	128	184	219	180
	150	113	122	169	120
	200	95	92	136	90
2	100	217	53	284	39
	150	157	23	201	17
	200	121	13	155	10
3	100	244	15	298	8
	150	166	5	206	3
	200	125	2	157	1

zu berücksichtigen. Die Bestimmung des Laugungsrückstandes (Stoffstrom 7) erfolgt abschließend durch Bilanzierung der Massenströme 4, 5 und 6.

Die resultierende Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung ist Tabelle C.2 und C.7 im Anhang C zu entnehmen. Für die Bilanzierung wurde eine dreistufige Spülkaskade (Laugung + Waschprozeß) und eine Zinkkonzentration im letzten Spülbad (c_n) von 10 g/l festgelegt.

6.1.2.2 Gesamtbilanz Laugenreinigung

Zur Abtrennung von Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei als Zementat wird der Laugelösung Zinkstaub zugesetzt. Zur Ermittlung der erforderlichen Zinkstaubmenge (Stoffstrom 8) wird eine vollständige Zementation von Kupfer, Cadmium und Blei und eine 95%ige Zementation des vorlaufenden Nickels zugrunde gelegt. Die Berechnung erfolgt gemäß Gleichung (19).

$$Me^{2+} + Zn^{0} \quad \rightarrow \quad Me^{0} + Zn^{2+} \qquad (19)$$

Bezogen auf die im Stoffstrom 6 enthaltenen Mengen an Kupfer, Cadmium, Nickel und Blei ergibt sich damit ein notwendiger Zinkstaubeinsatz von 94,66g bzw. 163,48g (teilreduzierte Elektroofenstäube). Zur Vereinfachung der Bilanzierung wird ein überstöchiometrischer Zinkstaubbedarf unberücksichtigt gelassen. Es resultiert eine gereinigte Zinksulfatlösung (Stoffstrom 10), deren Zinkkonzentration entsprechend ansteigt. Das erzeugte Zementat (Stoffstrom 9) enthält lediglich die aus dem Stoffstrom 8 entfernten Metalle.

Die Gesamtbilanz der Zementation zeigen Tabelle C.3 und Tabelle C.8 im Anhang C.

6.1.2.3 Elektrolytische Zinkgewinnung (Verfahrensvariante II)

Die gereinigte Zinksulfatlösung (Stoffstrom 10) wird in der Verfahrensvariante II (Abbildung 6.2) einer elektrolytischen Zinkgewinnung unterzogen. Die Bilanzierung der Zinkelektrolyse erfolgt unter der Annahme einer vollständigen Abscheidung des vorlaufenden Zinks bei gleichzeitiger Bildung der äquivalenten Menge an Schwefelsäure (vgl. Gleichung (15), Abschnitt 4.6). Der verbleibende Elektrolyt (Stoffstrom 14) kann aufgrund der neu gebildeten Schwefelsäure erneut zur Laugung von chloridfreien Elektroofenstäuben eingesetzt werden. Da sich jedoch die übrigen Metalle (Mn, Mg, Ca etc.) bei Kreislaufführung des Elektrolyten weiter anreichern, muß dem Kreislauf kontinuierlich ein Teilstrom (Stoffstrom 11) entnommen werden. Im eingefahrenen Betriebszustand stellen sich dabei die in Abbildung 6.2 dargestellten Stoffströme ein.

Das Volumen des aus dem Kreislauf abzuführenden Teilstromes (Stoffstrom 11) ergibt sich durch die Anforderungen der Elektrolyse, die eine Begrenzung von Elektrolytverunreinigungen fordert, wie im Kapitel 4.6 zur Laugenreinigung bereits näher erläutert wurde. Das Volumen des abzuführenden Teilstroms wird durch den Eintrag derjenigen Elektrolytverunreinigung bestimmt, die die zulässige Grenzkonzentration zuerst erreicht. Bei Laugung der Elektroofenstäube ist dies Magnesium mit einer Grenzkonzentration von 5g/l [70]. Mit dem Teilstrom 11 werden neben Magnesium

ebenso die über die Laugestufe zusätzlich ins System eingetragenen Mengen an Fe, Mn, Ni, Ca, Cr, Al, Si abgetrennt, so daß ihre Konzentration im Kreislauf bei kontinuierlichem Betrieb konstant bleibt. Darüber hinaus erfolgt über den Teilstrom eine Ausschleusung von Zinksulfat und Wasser, so daß sich Stoffstrom 10 und 12 in ihrer Zusammensetzung unterscheiden. Die ausgeschleuste und verunreinigte Zinksulfatlösung kann bei der Herstellung von Lithopone verwertet werden.

Nach der Abscheidung von Zink im Elektrolysebad reichert sich der Elektrolyt (Stoffstrom 14) bei Abnahme des Wassergehalts mit dem Äquivalent an Schwefelsäure an, die für die Laugung von Zinkoxid wieder verbraucht wird. Die Menge an Schwefelsäure, die dem Kreislaufsystem über Stoffstrom 15 zuzuführen ist, ergibt aus der freien Schwefelsäure und den Säureverbrauchern, die den Kreislauf verlassen. Durch die Rezirkulierung der Schwefelsäure ergeben sich hohe Einsparpotentiale im Laugemitteleinsatz, die zu einer erheblichen Senkung der Verfahrenskosten beitragen.

Die Gesamtbilanz des Kreislaufsystems in Verfahrensvariante II ist zusammenfassend den Tabellen C.4 und C.9 im Anhang C zu entnehmen.

6.1.2.4 Kristallisation von Zinksulfat (Verfahrensvariante III)

Die Verfahrensvariante III (Abbildung 6.3) umfaßt die Kristallisation von Zinksulfat aus der gereinigten Zinksulfatlösung (Stoffstrom 10) in Form von $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ bei gleichzeitiger Rückführung der Mutterlauge und des verdampften Wassers (Stoffstrom 13) zur Erzielung geschlossener Stoffkreisläufe. Aufgrund der Kristallwasserbindung im Zinksulfat kommt es zu Wasserverlusten im Kreislaufsystem, die durch Zugabe einer äquivalenten Menge an H_2O (Stoffstrom 14) ausgeglichen werden müssen. Da sich zudem die übrigen Metalle bei Rezirkulierung der Mutterlauge im System anreichern können, sind diese dem Kreislauf kontinuierlich in der Menge zu entziehen (Stoffstrom 12), wie sie bei Laugung der Stäube in den Kreislauf eingetragen werden. Die Menge und Zusammensetzung der Mutterlauge verbleibt damit im stationärem Betriebszustand konstant und ist für die Bilanzierung der Stoffströme ohne Bedeutung, so daß lediglich die Rezirkulierung des Wassers bei der weiteren Bilanzierung (Stoffstrom 13)

berücksichtigt wird. Insgesamt ergeben sich damit die in Tabelle C.5 und C.10, Anhang C aufgeführten Gesamtbilanzen.

Zusammenfassend sind **Tabelle 6.5** und **6.6** die aus der vorhergehenden Stoffmengenbilanzierung resultierenden Mengen an Einsatzstoffen, Zwischen- und Endprodukten für die vorgeschlagenen Verfahrensvarianten I-III bei einem Gesamteinsatz von 100kg nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube dargestellt.

Tab. 6.5: Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte bei der Aufarbeitung von 100kg Elektroofenstaub für Verfahrensvariante I-III

Verfahrensstufe	Verfahrensvariante I	Verfahrensvariante II	Verfahrensvariante III
H_2O-Laugung			
Einsatzstoffe	95,0 l H_2O	95,0 l H_2O	95,0 l H_2O
Endprodukt	78,4l NaCl/KCl-Lösung (56,3 g/l)	78,4 l NaCl/KCl-Lösung (56,3 g/l)	78,4 l NaCl/KCl-Lösung (56,3 g/l)
Zwischenprodukt	94.654,4 g RÜ (TS)	94.654,4 g RÜ (TS)	94.654,4 g RÜ (TS)
H_2SO_4-Laugung			
Einsatzstoffe	46.790,8 g H_2SO_4	19.072,9 g H_2SO_4	46.790,8 g H_2SO_4
	152,3 l H_2O	45,8 l H_2O	49,3 l H_2O
Zwischenprodukt	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (163,3 g/l Zn)	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (163,3 g/l Zn)	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (163,3 g/l Zn)
Endprodukt	67.653,7 g RÜ (TS) (20,2% Zn)	67.653,7 g RÜ (TS) (20,2% Zn)	67.653,7 g RÜ (TS) (20,2% Zn)
Laugenreinigung			
Einsatzstoffe	94,5 g Zn-Staub	94,5 g Zn-Staub	94,5 g Zn-Staub
Zwischenprodukt	-	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (164 g/l Zn)	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (164 g/l Zn)
Endprodukte	150,7 l $ZnSO_4$-Lösung (164 g/l Zn)	116 g Zementat	116 g Zementat
	116 g Zementat		
Elektrolyse			
Zwischenprodukt	-	Kreislauf-Elektrolyt 107,6 l H_2O 27717,9 g H_2SO_4	-
Endprodukt	-	18.478,1 g Zink	-
		Elektrolyt (verunreinigt) 37,9 l H_2O 164 g/l Zn	
Kristallisation			
Zwischenprodukt	-	-	103 l H_2O (Kreislauf)
Endprodukt	-	-	108.641,5g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

RÜ: Rückstand

Tab. 6.6: Einsatzstoffe, Zwischen- und Endprodukte bei der Aufarbeitung von 100kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I-III

Verfahrensstufe	Verfahrensvariante I	Verfahrensvariante II	Verfahrensvariante III
H_2O-Laugung			
Einsatzstoffe	95,6 l H_2O	95,6 l H_2O	95,6 l H_2O
Endprodukt	78,8l NaCl/KCl-Lösung (55,9 g/l)	78,8 l NaCl/KCl-Lösung (55,9 g/l)	78,8 l NaCl/KCl-Lösung (55,9 g/l)
Zwischenprodukt	95447,3g RÜ (TS)	95447,3g RÜ (TS)	95447,3g RÜ (TS)
H_2SO_4-Laugung			
Einsatzstoffe	62.180,1 g H_2SO_4	37.155,0 g H_2SO_4	62.180,1 g H_2SO_4
	124,7 l H_2O	62,3 l H_2O	54,3 l H_2O
Zwischenprodukt	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (243,9 g/l Zn)	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (243,9 g/l Zn)	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (243,9 g/l Zn)
Endprodukt	50.823,2 g RÜ (TS) (11,8% Zn)	50.823,2 g RÜ (TS) (11,8% Zn)	50.823,2 g RÜ (TS) (11,8% Zn)
Laugenreinigung			
Einsatzstoffe	163,5 g Zn-Staub	163,5 g Zn-Staub	163,5 g Zn-Staub
Zwischenprodukt	-	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (245,2 g/l Zn)	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (245,2 g/l Zn)
Endprodukte	133,6 l $ZnSO_4$-Lösung (245,2 g/l Zn)	183,9 g Zementat	183,9 g Zementat
	183,9 g Zementat		
Elektrolyse			
Zwischenprodukt	-	Kreislauf-Elektrolyt 63,5 l H_2O 25.025,1 g H_2SO_4	-
Endprodukt	-	16.683,1 g Zink	-
		Elektrolyt (verunreinigt) 65,6 l H_2O 245,2 g/l Zn	
Kristallisation			
Zwischenprodukt	-	-	70,43 l H_2O (Kreislauf)
Endprodukt	-	-	144.071,2g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

RÜ: Rückstand

6.2 Verfahrenstechnische Auslegung

Die verfahrenstechnische Umsetzung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hydrometallurgischen Prozeßschritte zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben zeigt **Abbildung 6.6**. Für die Auslegung der erforderlichen Hauptaggregate wurde Verfahrensvariante I unter Einsatz nicht teilreduzierter und teilreduzierter Stäube berücksichtigt und die folgenden Basisdaten zugrunde gelegt:

- Kontinuierlicher Betrieb
- 330 Arbeitstage
- Durchsatz Elektroofenstaub/ Elektroofenstaub, teilreduziert:
  33.000 t/a $\Leftrightarrow$ 100 t/d $\Leftrightarrow$ 4,17 t/h
- 100%ige Kapazitätsauslastung

Der erste Verfahrensschritt zur Aufbereitung der Elektroofenstäube umfaßt die Granulierung des feinkörnigen Einsatzmaterials unter Anwendung eines **Pelletiertellers**. Für die Auslegung des Pelletiertellers wurde der Tellerdurchmesser nach Gleichung (20) [94] ermittelt.

$$\dot{m} = k \cdot D^2 \qquad (20)$$

mit

$\dot{m}$: Massendurchsatz [t/h]

k: Granulierfaktor [t/h·m^2];

D: Tellerdurchmesser [m]

Der Granulierfaktor k ist produktabhängig und beträgt je nach Art des eingesetzten Materials zwischen 0,5 und 1,2 t/h·m^2 [94]. Unter Annahme eines Granulierfaktors von 0,80 t/h·m^2, wie er von *Stieß* [94] für Flugaschen angegeben wird, ergibt sich der Tellerdurchmesser bei einem Durchsatz $\dot{m}$ von 4,17 t/h zu 2,3 m.

Wird eine selektive Reduktion der Zinkferrite angestrebt, erfolgt im Anschluß an die Pelletierung eine thermische Behandlung der granulierten Elektroofenstäube in reduzie-

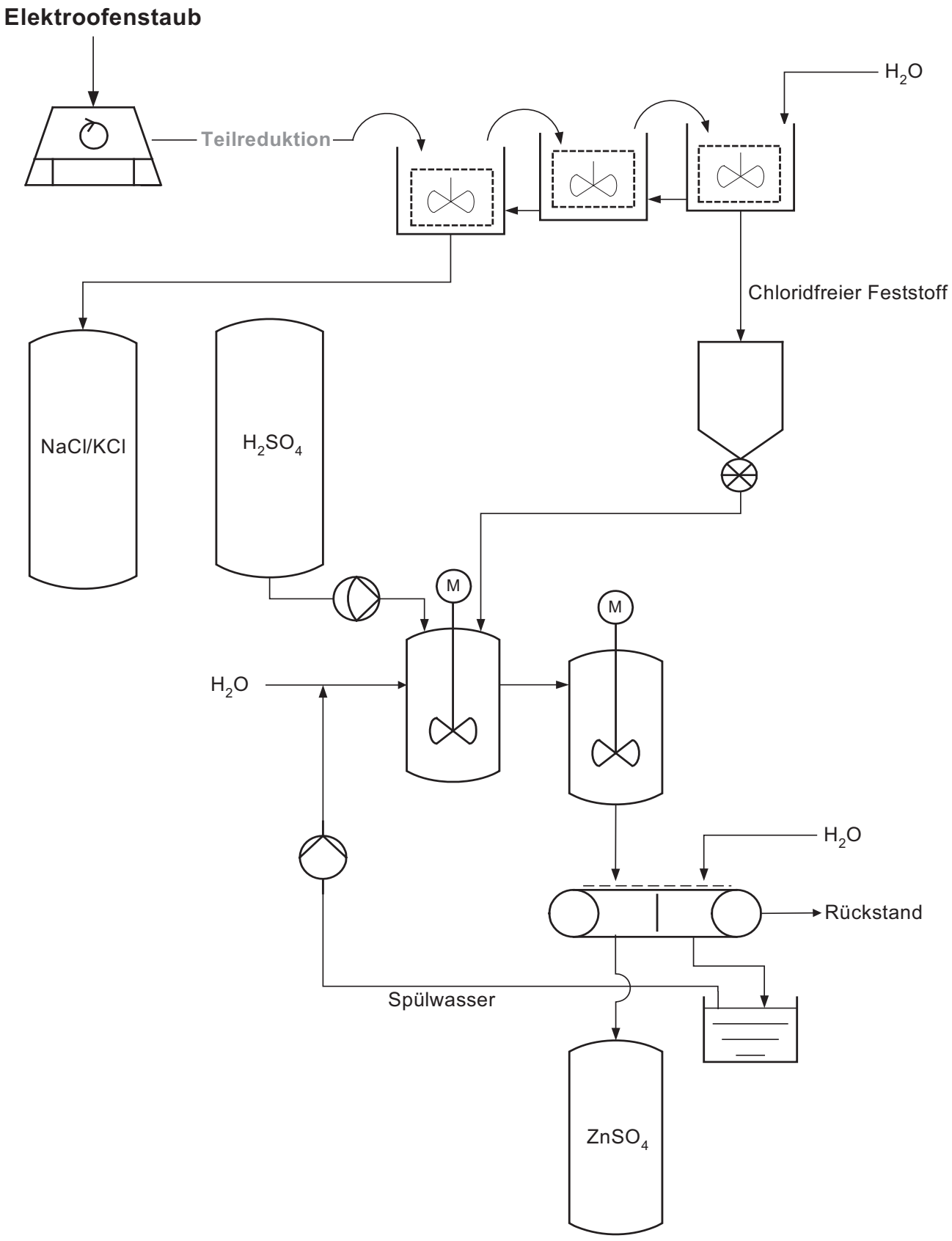

Abb. 6.6: Verfahrenstechnisches Fließbild zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben

render Atmosphäre. Auf die verfahrenstechnische Umsetzung der thermischen Prozeßstufe wird noch näher eingegangen.

Die Abtrennung der Alkalichloride durch Laugung der Staubgranulate mit H_2O wird in der dritten Verfahrensstufe als mehrstufige Kaskadenspülung ausgeführt. Das stückige Material wird dazu in Körbe chargiert und in die mit Wasser gefüllten **Spülbehälter** getaucht. Nach einer Verweildauer von 15 Minuten wird der Korb aus dem Wasserbad gehoben und dem nächsten Spülbad zugeführt. Das Material durchläuft in dieser Weise drei Spülbäder im Gegenstrom zum Laugemittel, das die kaskadenartig angeordneten Spülbehälter ausgehend vom dritten Bad gleichmäßig durchströmt. Um eine ausreichende Relativbewegung zwischen Feststoff und Laugemittel zur Einstellung günstiger Strömungsverhältnisse zu gewährleisten, wird die Spülwasserbewegung durch Einsatz geeigneter Rührwerke oder durch Einblasen von Druckluft zusätzlich intensiviert. Nach einer Gesamtverweilzeit von 45 Minuten wird der Laugungsrückstand im Beschickungskorb aus dem dritten Spülbad entnommen und gelangt über ein Vorratssilo mit Zellenradschleuse in die nächste Verfahrensstufe. Ein Stapelbehälter dient zur Bevorratung der erzeugten Alkalichloridlösung.

Zur Auslegung der Spülbehältergrößen beim Einsatz nicht teilreduzierter und teilreduzierter Stäube sind bei einem Gesamtdurchsatz von 100 t Elektroofenstaub / d und einer Verweilzeit von 45 Minuten im Spülprozeß jeweils 1,04 t Feststoff je Spülbad mit einer Schüttdichte von 1,03 g/cm^3 zu berücksichtigen. Das Lösungsvolumen beträgt in Anlehnung an die obige Massenbilanzierung je Spülbad 0,99 m^3. Unter Einbeziehung des Hohlraumvolumenanteils der Feststoffschüttung von 0,3 sowie eines durch den Chargierkorb verdrängten Wasservolumens von 0,02 m^3 ergibt sich die erforderliche Spülbehältergröße zu je 1,7 m^3.

Die schwefelsaure Laugung der chloridfreien nicht teilreduzierten und teilreduzierten Elektroofenstäube erfolgt beim kontinuierlich betriebenem Prozeß in einer Rührkesselkaskade, bestehend aus zwei hintereinander geschalteten **Rührbehältern**. Der Feststoff wird dabei aus dem Vorratssilo über eine Zellenradschleuse und eine Stachelwalze, die eine Zerkleinerung der Granulate bewirkt, eingetragen, mit Wasser im ersten Rührbehälter suspendiert und über eine Dosierpumpe mit der erforderlichen Menge an Schwefelsäure versetzt. Als Rührorgane kommen zur Erzeugung einer

homogenen Trübe Propellerrührer zum Einsatz, die auch bei der Laugung von Zinkblende in herkömmlichen Zinkgewinnungsanlagen Verwendung finden [95].

Zur Auslegung der Rührbehälter für den geforderten Gesamtdurchsatz ist zunächst eine zweistündige Laugedauer zugrunde zu legen, aus der eine Verweilzeit der Suspension von einer Stunde je Rührbehälter resultiert. Das Feststoffvolumen beträgt bei einer Masse von 3,94 t und einer Dichte von 3 g/cm^3 rund 1,3 m^3 je Rührbehälter, das Lösungsvolumen läßt sich nach der Stoffmengenbilanzierung im Falle nicht teilreduzierter Stäube zu 6,3 m^3 und im Falle teilreduzierter Stäube zu 5,6 m^3 ermitteln. Aus der Summe von Feststoff- und Lösungsvolumen ergibt sich das erforderliche Fassungsvermögen der Rührbehälter zu je 7,6 m^3 bzw. 6,9 m^3. Das aufgrund der Laugungsvorgänge abnehmende Feststoffvolumen wird dabei jedoch vernachlässigt.

Die Fest-Flüssig-Trennung der Suspension und das Nachwaschen des Laugungsrückstandes erfolgt unter Einsatz eines **Bandfilters** mit zwei Waschzonen. Zur Auslegung des Bandfilters wird für beide Verfahrensweisen eine Filterkuchenhöhe von 0,02 m und eine Entwässerungsdauer von zwei Minuten festgelegt. Für den Gesamtprozeß ohne thermische Vorbehandlung folgt unter den genannten Randbedingungen eine Filterfläche von insgesamt 4,7 m^2 zum Abtrennen und Nachwaschen des Laugungsrückstandes. Bei der Verarbeitung teilreduzierter Elektroofenstäube vermindert sich die notwendige Filterfläche aufgrund der geringeren Rückstandsmassen auf 3,6 m^2.

6.3 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse im Rahmen einer Vorkalkulation beinhaltet im wesentlichen die Ermittlung der Herstellkosten eines Verfahrens. Die Herstellkosten umfassen dabei die Kosten für die Einsatzstoffe, den Energieverbrauch und das Betriebspersonal, außerdem die durch Verzinsung und Abschreibung des investierten Kapitals entstehenden Kapitalkosten. Darüber hinaus zählen alle Aufwendungen für Reparatur und Wartung, Steuern sowie die Werksgemeinkosten zu den Herstellkosten.

Den Aufwendungen für die Herstellung stehen die Erlöse aus dem Verkauf der erzielten Produkte gegenüber.

Zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Gesamtkonzeptes zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben werden im folgenden zunächst nur die Kosten und Erlöse der hydrometallurgischen Aufarbeitung teilreduzierter Elektroofenstäube denen der hydrometallurgischen Aufarbeitung nicht teilreduzierter Stäube gegenübergestellt. Die Weiterverarbeitung der erzeugten Zinksulfatlösung (Laugenreinigung, Elektrolyse) wird dabei für beide Varianten nicht in die Wirtschaftlichkeitsanalyse einbezogen, da eine Einschleusung der Lösung in bestehende Prozeßlinien der Zinkgewinnung angestrebt wird. Die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit durch die bei *Onken* und *Behr* [96] beschriebene Methode der Zuschlagfaktoren beschränkt sich damit im folgenden zunächst nur auf die Prozeßschritte der Pelletierung, H_2O-Laugung und H_2SO_4-Laugung.

Basierend auf den Ergebnissen der verfahrenstechnischen Auslegung der Hauptapparate ergeben sich die in **Tabelle 6.7** aufgeführten Investitionskosten der naßchemischen Prozeßstufen beider Verfahrensvarianten. Die Investitionskosten umfassen dabei neben dem Investitionsbedarf für Apparate und Maschinen zusätzlich noch Kosten für Nebenpositionen, die unmittelbar mit der Errichtung und Inbetriebnahme der Anlage verbunden sind, und einen pauschalen Sicherheitszuschlag für Unvorhergesehenes, der mögliche Risiken und nicht vorhersehbare Schwierigkeiten beim Bau der Anlage berücksichtigt. Die detaillierten Kostenaufstellungen mit Angaben zu Nebenpositionen und Zuschlagfaktoren sind Anhang D zu entnehmen.

Die Apparatekosten für die Prozeßstufen Pelletierung und Laugung wurden anhand von Erfahrungswerten und allgemeinen Preisanfragen mit nachfolgender Umrechnung auf Apparategrößen gemäß der verfahrenstechnischen Auslegung für eine Anlagenkapazität von 33.000 t/a abgeschätzt. Die überschlägige Umrechnung des Anlagenpreises auf die gewünschte Kapazität erfolgte dabei nach Gleichung (21) [96]. Für den Degressionskoeffizienten wurde ein praxisüblicher Wert von 0,67 angenommen.

Tab. 6.7: Investitionskosten für die hydrometallurgischen Aufarbeitung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube

Aufbereitung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube	
Apparate und Maschinen	886.000 DM
Gebäude	575.900 DM
Sonstige Nebenpositionen	1.639.100 DM
Unvorhergesehenes	177.200 DM
Investitionsbedarf	**3.278.200 DM**
Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube	
Apparate und Maschinen	836.000 DM
Gebäude	543.400 DM
Sonstige Nebenpositionen	1.546.600 DM
Unvorhergesehenes	167.200 DM
Investitionsbedarf	**3.093.200 DM**

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^m \qquad (21)$$

mit:

P_1, P_2: Preis von Apparat 1 bzw. 2 mit einer Kapazität C_1 bzw. C_2

m: Degressionskoeffizient

Wie der Tabelle 6.7 entnommen werden kann, ergibt sich bei der hydrometallurgischen Aufarbeitung von teilreduzierten Elektroofenstäuben ein insgesamt geringeres Investitionsvolumen als bei der Aufbereitung nicht teilreduzierter Stäube. Der Anstieg des Investitionsbedarfs bei Einsatz nicht teilreduzierter Stäube ist dabei ausschließlich auf die höheren Apparatekosten bedingt durch den größeren Bandfilter zur Abtrennung der Laugungsrückstände zurückzuführen, wobei sich der erhöhte Apparatepreis auch über die Zuschlagfaktoren deutlich auf den Gesamtinvestitionsbedarf auswirkt.

Zur Ermittlung der Betriebskosten wurden die entscheidenden Kostenarten wie Material-, Energie-, Personal- sowie Kapital- und kapitalabhängige Kosten und Kosten für Verschiedenes bezogen auf eine Jahreskapazität von 33.000 t Elektroofenstaub erfaßt. Die Abschreibung des Anlagenkapitals wurde dabei auf einen Zeitraum von

zehn Jahren festgelegt. Die ermittelten Erlöse für Zink in verunreinigten Zinksulfatlösungen, wie sie im untersuchten Verfahren vor der Laugenreinigung anfallen, können mit 600 bis 860 DM/t Zinkinhalt bewertet werden (Stand 1997) [70]. Für die erzeugten Laugungsrückstände wurden Abgabekosten in Höhe von 100 DM/t angesetzt, die den derzeitigen Kosten bei Einsatz von Reststoffen im Bergeversatz entsprechen. Da derzeit keine weiteren Untersuchungen zur Verwertung der Rückstände durch Rückführung in den Stahlgewinnungsprozeß vorliegen, ist für die Wirtschaftlichkeitsanalyse des Verfahrens zunächst als „worst case“ die Deponierung des eisenhaltigen Feststoffs zugrunde zu legen. Die Ergebnisse der Betriebskostenrechnung für beide Verfahrensvarianten enthält **Tabelle 6.8**.

Tab. 6.8: Kostenvergleich zwischen der hydrometallurgischen Aufbereitung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Stäube (33.000 t/a)

	Aufbereitung nicht teilreduzierter Stäube	**Aufbereitung teilreduzierter Stäube**
Aufbereitungskosten		
Materialkosten	2.547.765 DM	3.385.647 DM
Betriebsmittel	844.728 DM	818.097 DM
Personalkosten	799.000 DM	799.000 DM
Kapitalkosten	819.550 DM	773.300 DM
Verschiedene Kosten	250.552 DM	288.802 DM
Abgabekosten	2.232.600 DM	1.677.200 DM
Allgemeine Kosten	884.030 DM	1.071.216 DM
Erlöse	9.822.560 DM	11.902.400 DM
Gewinn	**1.444.335 DM**	**3.089.138 DM**

Insgesamt ist zu erkennen, daß sich mit der hydrometallurgischen Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube betriebswirtschaftliche Gewinne in Höhe von rund 3,1 Mio. DM erwirtschaften lassen. Im Vergleich zum erzielbaren Gewinn bei naßchemischer Aufbereitung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube in Höhe von 1,4 Mio. DM kann der Gewinn durch eine vorhergehende Reduktion der enthaltenen Zinkferrite somit mehr als verdoppelt werden. Die Gewinnzunahme resultiert dabei im wesentlichen durch höhere Erlöse für Zink und geringere Entsorgungs- bzw. Abgabekosten für die mengenmäßig geringeren Laugungsrückstände, deren Verwertbarkeit darüber hinaus durch geringere Zinkgehalte verbessert wird.

Bei Betrachtung der Gewinnzuwächse muß an dieser Stelle berücksichtigt werden, daß die Kosten für die Reduktion im Rahmen der vorliegenden Wirtschaftlichkeitsanalyse nicht einbezogen wurden, so daß die Gewinnsumme um die Kosten für diesen Verfahrensschritt korrigiert werden muß. Die verfahrenstechnische Umsetzung der Teilreduktion stellt dabei den entscheidenden Kostenfaktor dar. So besteht prinzipiell die Möglichkeit einer Teilreduktion der Stäube in einer ausschließlich für diesen Zweck errichteten zentralen oder dezentralen Anlage, wobei sich sowohl die Investitionskosten für die notwendigen Anlagenaggregate als auch die Betriebskosten für Energie, Reduktionsgas und Personal direkt auf die erzielbaren Gewinne bei der weiteren hydrometallurgischen Aufarbeitung auswirken. Eine Abschätzung der notwendigen Investitionen ermöglicht hierbei ein Vergleich mit den Kosten einer nach dem Prinzip der zirkulierenden Wirbelschicht betriebenen Anlage. Nach *Rentz et. al.* [3] beträgt der Investitionsbedarf für eine ZWS-Anlage mit einer Kapazität von 240.000 t/a zur Aufbereitung zinkhaltiger Reststoffe aus der Stahlindustrie 80 bis 90 Mio. DM einschließlich der Aggregate zur Gaserzeugung, Materialvorbereitung und Abgasreinigung. Der Investitionsbedarf für eine Anlage mit einer Kapazität von 33.000 t/a gemäß der vorliegenden Aufgabenstellung ergibt nach Umrechnung gemäß Gleichung (21) 22,6 Mio. DM. Die resultierenden Kapitalkosten wären in diesem Fall so hoch, daß trotz des Erlöses für die Zinksulfatlösung und die Annahme der Elektroofenstäube insgesamt ein betriebswirtschaftlicher Verlust zu verzeichnen wäre. Zur Erzielung von Gewinnen müßten als Konsequenz daraus entweder die Annahmepreise für die Elektroofenstäube mehr als verdoppelt oder die notwendigen Investitions- und Betriebskosten zur Reduktion der Zinkferrite durch alternative Verfahrenstechniken auf ein Minimum herabgesetzt werden. Nur so können die Vorteile

der hydrometallurgischen Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube wie hohes Zinkausbringen, Reduzierung der Rückstandsmengen bei gleichzeitig verbesserten Rückstandsqualitäten auch bei Berücksichtigung der erforderlichen Reduktionskosten zu insgesamt höheren Gewinnen gegenüber der Aufarbeitung nicht teilreduzierter Stäube führen. Die Möglichkeiten zur Senkung der Reduktionskosten werden im Zusammenhang mit der Umsetzung der hydrometallurgischen Prozeßschritte als verfahrenstechnische Konsequenzen der Wirtschaftlichkeitsanalyse nachfolgend näher diskutiert.

6.4 Verfahrenstechnische Konsequenzen

Die Wirtschaftlichkeitsanalyse des Gesamtkonzeptes läßt verschiedene Rückschlüsse auf die Aufbereitung von Elektroofenstäuben zu, die anhand unterschiedlicher Varianten für die verfahrenstechnische Umsetzung im folgenden näher diskutiert werden sollen. So hat zunächst die Vorkalkulation der hydrometallurgischen Prozeßstufen gezeigt, daß mit der hydrometallurgischen Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube deutlich höhere Gewinne erwirtschaftet werden können als mit der Aufarbeitung nicht teilreduzierter Stäube. Voraussetzung hierfür ist jedoch eine klare Begrenzung der Kosten für den pyrometallurgischen Prozeßschritt der Reduktion. Eine Möglichkeit zur Senkung der Reduktionskosten bietet dabei die Teilreduktion der Elektroofenstäube mit heißen reduzierenden Abgasen direkt im Abgasreinigungssystem des Lichtbogenofens. Hierbei könnten die Stäube nach der Pelletierung in einer geeigneten Reaktionskammer dem heißen reduzierendem Abgas vor dessen Verbrennung ausgesetzt werden. Neben den geringen Investitionskosten für die Reaktionskammer und die konstruktive Änderung des Abgasreinigungssystems wären geringe Betriebskosten durch Nutzung der Abluftwärme und der reduzierenden Gasatmosphäre als Vorteile zu nennen. Sowohl die konstruktiven als auch die verfahrenstechnischen Änderungen des Abgasreinigungssystems bedürfen jedoch noch weiterer Überprüfung und eingehender Untersuchungen.

Im Falle einer Reduktion der Stäube direkt im Abgasstrom des Elektroofens sind für die Umsetzung der weiteren Verfahrensschritte zwei Verwertungsstrategien zu diskutieren,

die die Möglichkeit einer Kooperation von Stahlwerk und Zinkhütte unter Nutzung bestehender Anlagenkomponenten beinhalten.

Wie **Abbildung 6.7** verdeutlicht, wäre als **erste Verwertungsstrategie** die Durchführung der Reduktion, der Pelletierung und der H_2O-Laugung im Stahlwerk denkbar, wobei die übrigen naßchemischen Prozeßschritte wie Zinklaugung und Gewinnungselektrolyse von der Zinkhütte in bereits existierenden Anlagen übernommen werden. Die verbleibenden eisenhaltigen Rückstände werden an das Stahlwerk zur weiteren Verwertung zurückgegeben oder in bestehende Verwertungslinien integriert (vgl. 5.2). Diese Prozeßroute erfordert zunächst die Errichtung von neuen Anlagenkomponenten seitens des Stahlwerkes. Es kann dadurch jedoch ein Vorprodukt zur Verfügung gestellt werden, das für die Zinkhütten aufgrund der Chloridfreiheit und des hohen Anteils laugbaren Zinks neben dem herkömmlichen Zinkröstgut ein interessantes Einsatzmaterial zur elektrolytischen Zinkgewinnung darstellt. Auch *Zunkel* [2] sieht in der Bereitstellung nahezu chloridfreier (<0,001% Cl^-) und zinkferritarmer Elektroofenstäube eine geeignete Möglichkeit zur Integration der Zinkhütten in den Aufbereitungsprozeß dieser Reststoffe. Zudem zeigt sich in Zinkhütten ein deutlicher Trend, neben primären Rohstoffen auch vermehrt Sekundärmaterialien wie hoch zinkhaltige Stahlwerksstäube zu verarbeiten. So setzt die Ruhr-Zink GmbH bereits heute schon zu einem Drittel hochzinkhaltige Stahlwerksstäube zur Zinkgewinnung ein, wobei der Anteil bis 2002 auf 50% angehoben werden soll [97].

Als **zweite Verwertungsstrategie** auf der Grundlage einer Kooperation zwischen Stahlwerk und Zinkhütte bei einer Teilreduktion der Stäube direkt im Abgasstrom des Elektroofens bietet sich die vollständige naßchemische Aufbereitung der Elektroofenstäube im Stahlwerk mit anschließender elektrolytischer Zinkgewinnung in der Zinkhütte an. Im Gegensatz zur ersten Strategie übernimmt das Stahlwerk verbunden mit der Installierung von Neuanlagen eine übergeordnete Rolle im Aufbereitungsprozeß, die von den eigentlichen Aufgabenschwerpunkten der Stahlherstellung abweicht. Darüber hinaus sollte berücksichtigt werden, daß bedingt durch den Betriebsablauf der Elektrolyse erhebliche Kosten für den Transport von frischer und verarmter Elektrolytlösung zwischen Laugung- und Elektrolysebetrieb zur

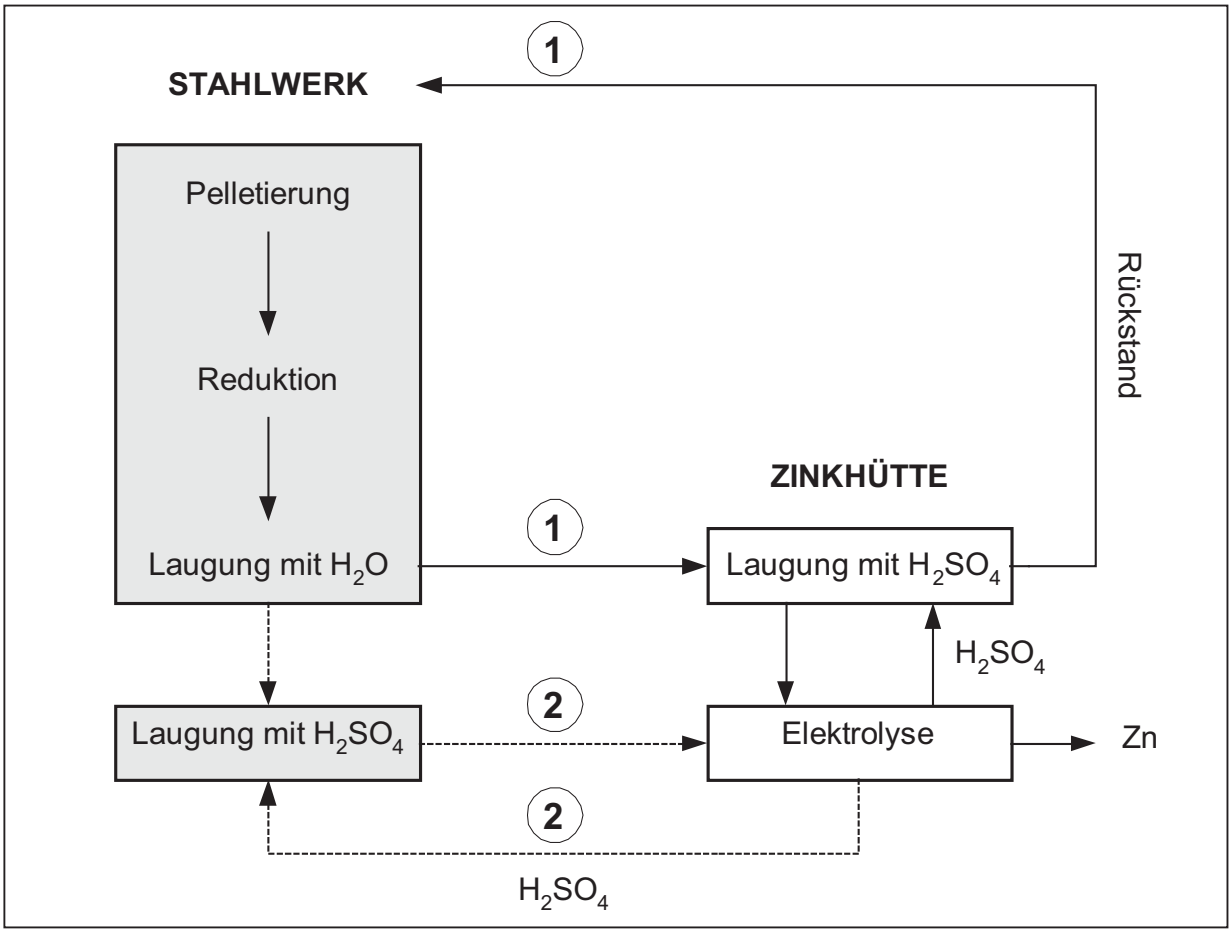

Abb. 6.7: Grundsätzliche Kooperationsmöglichkeiten von Stahlwerk und Zinkhütte bei der Aufbereitung von Elektroofenstäuben im Falle einer Reduktion der Stäube im Abgasstrom des Elektroofens (Verfahrensvariante II)

Aufrechterhaltung eines geschlossenen Kreislaufprozeßes entstehen (vgl. 5.2). Die Transportkosten ließen sich nur bei einer Kristallisation von Zinksulfat aus der Laugelösung reduzieren, da sich die Kosten dann auf den einmaligen Transport des wasserfreien Materials zur Zinkhütte beschränken, die das Kristallisat je nach Bedarf dem internen Elektrolytkreislauf zuführt. Hierbei kann jedoch nur soviel Zinksulfat eingeschleust werden, wie zur Deckung der internen Schwefelsäureverluste notwendig ist, also lediglich ein geringer Teil des erzeugten Zinksulfates.

Einer dezentralen Verwertung der Elektroofenstäube von Stahlwerk und Zinkhütte steht als **dritte Verwertungsstrategie** die Möglichkeit der Errichtung einer zentralen Aufbereitungsanlage gegenüber, in der die gesammelten Elektroofenstäube mehrerer Stahlwerke pelletiert, teilreduziert, gewaschen und mit Schwefelsäure gelaugt werden.

Die anschließende Gewinnungselektrolyse sollte wie zuvor durch Ankopplung an bestehende Elektrolyseanlagen erfolgen. Zur Reduzierung der Transportkosten wäre damit die Ansiedlung der Aufbereitungsanlage nur in direkter Nähe eines Elektrolytzinkproduzenten sinnvoll. Da die Elektroofenstäube bei dieser Variante nicht am jeweiligen Entstehungsort selbst aufgearbeitet werden, ist neben dem Vorteil der freien Standortwahl hervorzuheben, daß die Stahlwerke von der Aufbereitung und der damit verknüpften Installation von Neuanlagen entbunden werden. Für den Betreiber der zentralen Aufbereitungsanlage sind die hohen Investitionskosten für den Verfahrensschritt der thermischen Reduktion jedoch nur durch entsprechende Anlagenkapazitäten und hohe Annahmepreise gerechtfertigt. Die Wirtschaftlichkeit der ausschließlich naßchemischen Verfahrensschritte unter den festgelegten Randbedingungen ist dagegen gesichert, wie die Wirtschaftlichkeitsanalyse belegt.

Zusammenfassend stellt die erstgenannte Verwertungsstrategie der „*firmenübergreifenden Kreislaufwirtschaftskooperationen*“ [98] von Stahlwerk und Zinkhütte die ökonomisch sinnvollste Möglichkeit zur Umsetzung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Aufbereitungsverfahrens für Elektroofenstäube dar. Vorteilhaft sind dabei zum einen die geringen Betriebskosten für die reduktive Umsetzung der Zinkferrite direkt im Abgasstrom des Lichtbogenofens und zum anderen der für das Stahlwerk vergleichsweise geringfügige Investitionsumfang zur Durchführung der Pelletierung, der Schaffung des Reaktionsraumes für die Reduktion im Abgasstrom einschließlich der Pelletkühlung nach der Reduktion und für die H_2O-Laugung. Obwohl die Kosten für den Transport der teilreduzierten und chloridfreien Elektroofenstäube in bestehende Anlagen der Elektrolytzinkgewinnung als grundsätzlicher Nachteil einer dezentralen Verwertungsstrategie gewertet wurden, beschränken sie sich bei dieser Variante auf lediglich zwei Feststoff-Transporte je Aufarbeitungszyklus. Dabei sollte jedoch nicht unberücksichtigt bleiben, daß alle bislang üblichen Verwertungswege einen Transport der Reststoffe aus dem jeweiligen Stahlwerk erfordern, das die dadurch verursachten Kosten in voller Höhe trägt.

Die Grenze der Wirtschaftlichkeit des vorgestellten Aufbereitungsverfahrens ist bei einem Zinkgehalt von 22% im Einsatzmaterial gegeben, sofern bei Laugung des teilreduzierten Materials ein Zinkausbringen von 80% erzielt werden kann. Damit stellt es nach *Rentz et. al* [3] ein Verfahren zur Verwertung zinkreicher Filterstäube dar und

steht in Konkurrenz zu den in Abschnitt 3.2 bereits näher beschriebenen pyrometallurgischen Verfahren wie dem Wälzprozeß und dem Inmetco-Direktreduktionsverfahren. Es zeichnet sich als hydrometallurgisches Verwertungskonzept jedoch durch einen geringen Energiebedarf und im besonderen durch die Möglichkeit der Nutzung vorhandener Technologien bei der beschriebenen Kooperation von Stahlwerk und Zinkhütte aus.

Zusammenfassung

Die Untersuchung befaßt sich mit Filterstäuben aus Elektrostahlwerken, die durch hohe Gehalte an NE-Metallen insbesondere Zink sowie Alkalichloriden gekennzeichnet sind. In der Staubphase liegt das Zink als Zinkoxid (ZnO) beziehungsweise Zinkferrit (Franklinit, $ZnFe_2O_4$) vor. Während die Abtrennung des Zinkoxides durch schwefelsaure Laugung unter Neutralbedingungen möglich ist, läßt sich der ferritisch gebundene Zinkanteil unter diesen Voraussetzungen nicht gewinnen.

Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen Versuche zur Überführung von Zinkferriten in leichtlösliche Zinkverbindungen durch Behandlung mit heißen reduzierenden Gasen (CO/CO_2-Gemische). Durch Versuche an synthetisch hergestellten Zinkferriten wurde zunächst festgestellt, daß sich im thermodynamischen Gleichgewicht zinkarme Ferrite der Form $Zn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ unter Freisetzung von Zinkoxid ausbilden. In Abhängigkeit vom eingestellten Sauerstoffpartialdruck liegt neben der gebildeten Ferritphase zusätzlich eine schwerlösliche zinkhaltige Wüstitphase der Zusammensetzung $Fe_{0,68}Zn_{0,17}O$ vor. Unter stark reduzierenden Bedingungen werden die genannten Phasen zugunsten zinksubstituierter Wüstite der Form $Fe_{0,74}Zn_{0,17}O$ zurückgebildet. Ein Anteil des intermediär freigesetzten Zinkoxides wird dabei bis zur Sättigungsgrenze ins Kristallgitter der Wüstite eingebaut. Dieser Anteil kann durch Laugung unter Neutralbedingungen nicht mehr mobilisiert werden. Bei den untersuchten Elektroofenstäube, in denen 68% des vorlaufenden Zinks oxidisch und 32% ferritisch gebunden vorliegen, ermöglicht die Teilreduktion insgesamt eine Steigerung des Zinkausbringens von 64% auf bis zu 84%.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wird ein Verfahren zur Verwertung zink- und alkalichloridhaltiger Elektroofenstäube vorgeschlagen, bestehend aus den Verfahrensschritten Pelletierung, Teilreduktion, Laugung der Alkalichloride mit Wasser und Neutrallaugung von Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Modellrechnungen haben ergeben, daß die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens für zinkreiche Stäube gegeben ist, wenn der Verfahrensschritt der Reduktion direkt im Stahlwerk unter Nutzung heißer reduzierender Abgase erfolgt und die Zinklaugung in bestehende Verfahren der elektrolytischen Zinkgewinnung integriert wird.

Literatur

1. Internet-Angaben des Stahl-Zentrums, Düsseldorf 2001

2. Zunkel, A.D.:
EAF dust as an elektrolytic zinc resource, Recycling of metals and engineered materials - Third international Symposium, Minerals, Metals and Materials Society, Point Clear 1995, S. 579-587

3. Rentz, O., Püchert, H., Penkuhn, T., Spengler, T.:
Stoffstrommanagement in der Eisen- und Stahlindustrie: Konkretisierung des §5 Abs.1 Nr.3 BImschG, Forschungsbericht 104 06 001 im Auftrag des Umweltbundesamtes, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1996

4. Piret, N.L., Melin, A.E.:
Kriterien der Prozeßwahl für die Verarbeitung von zinkhaltigen Rücklauf- und Rückstandsmaterialien, Erzmetall 44 (1991), S. 81-96

5. Artelt, H.M., Greinacher, E., Meyer, G.:
Schwermetall- und chloridhaltige Filterstäube: Phasenanalysen und Modellversuche zum Recycling, Journal für praktische Chemie 335 (1993), S. 255-261

6. Philipp, J.A., Johann H.P., Brodersen, H.A., Theobald, W.:
Recycling in der Stahlindustrie, Stahl und Eisen 112 (1992), S. 75-86

7. Mager, K.:
Alkalihalogenid-Laugung von Wälzoxid und Kristallisation der Salzlösungen, Fortschritte in der Hydrometallurgie: Vorträge beim 34. Metallurgischen Seminar, Heft 82 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1998, S. 69-78

8. Nyirenda, R.L.:
The processing of steelmaking flue-dust: A review, Minerals Engineering 4 (1991), S. 1003-1025

9. Estel, R.:
Erfahrungen bei der Verarbeitung von Hüttenwerksreststoffen nach dem Wälzverfahren, Abfallstoffe in der Nichteisen-Metallurgie: Vorträge beim 17. Metallurgischen Seminar, Heft 47 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1985, S. 145-158

10. Arze, J.M.L.:
Hydrometallurgische Aufarbeitung Pb-, Zn-, Sn-haltiger Flugstäube, Dissertation RWTH Aachen 1992

11. Donald, J.R., Pickles, C.A.:
A review of plasma-arc processes for the treatment of electric arc furnace dusts, International Symposium: Resource conservation an enviromental technologies in metallurgical industries, Toronto 1994

12. Schneider, W.D., Schwab, B:
Zinkerzeugung aus Sekundärmaterial, Erzmetall 51 (1998), S. 266-272

13. Höffken, E., Wolf, J., Kühn, P.:
Zink-Recycling aus verzinktem Schrott im Elektrolichtbogenofen, Thyssen Technische Berichte (1992), S. 119-127

14. Informationsschrift der B.U.S. Berzelius Umwelt-Service AG, Duisburg

15. Entwurf der Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage (VersatzV) und der Verwaltungsvorschrift zur Einstufung des Einsatzes von Abfällen unter Tage als Abfallverwertung oder Abfallbeseitigung (VersatzVwV) vom 21. Februar 2001

16. Krüger, J., Sudhölter, S., Reuter, M.:
Bewertung von Konzepten der Verarbeitung Pb-Zn-haltiger Flugstäube, 5. Aachener Umwelttage - Reststoffverwertung, Aachen 1995, V.2 S. 1-12

17. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 24, Verlag Chemie, Weinheim 1994, S. 593-626

18. Harp, G., Klima, R., Steffen, R.:
Untersuchung und Bewertung der Einsatzmöglichgkeiten verschiedener Verfahren zur Aufarbeitung von Hüttenwerksrest- und –abfallstoffen, Abschlußbericht EUR 12613 DE, Kommission der Europäischen Gemeinschaften 1990

19. Pflipsen, H.-D., Florin, W., Höffken, R.:
Einsatz aufbereiteter Prozeßstäube in den TBM-Konvertern der Thyssen Stahl AG, Stahl und Eisen 109 (1989), S. 350-354

20. Planken, H.:
Von Stäuben und Schlämmen zum Roheisen, 5. Duisburger Recyclingtage, Duisburg 1991, S. 357-373

21. Strohmeier, G.:
Nutzbarmachen von Wertstoffen durch Behandlung und/oder Wiedereinsetzung von Hüttenwerksreststoffen, Radex-Rundschau (1993), S. 253-260

22. Eriksson, S.:
ScanDust, the first industrial plant using plasma technology for steel plant dust smelting, Abfallstoffe in der Nichteisen-Metallurgie: Vorträge beim 17. Metallurgischen Seminar, Heft 47 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1985, S. 159-170

23. Kohl, J.:
Aufarbeitung von Reststoffen aus der Stahlindustrie, Stahl und Eisen 112 (1992), S. 83-86

24. Bauer, K.-H., Grebe, K., Lehmkühler, H.-J., Vorwerk, H., Rosenstock, H.G., Schmauch, H.:
Aufarbeitung von Hüttenreststoffen nach dem Inmetco-Direktreduktionsverfahren, Stahl und Eisen 110 (1990), S. 89-106

25. Grund, G., Krone, K., Krüger, J.:
Aufbereitung von Hüttenwerksstäuben im Elektroofen, 2. Aachener Umwelttage - Emissionsminderung in der Energie- und Werkstofftechnik, Aachen 1992, S. I 1-16

26. Geiseler, J., Drissen, P., Treppschuh, F.:
Metallurgische Verwertung von Stäuben und Schlämmen der Stahlindustrie, Stahl und Eisen 109 (1989), S. 359-365

27. Drissen, P., Kuehn, M., Heinen, K.-H., Jung, H.-P., Steffen, B., Jensen, J.Z., Rasmussen, E.S.W.:
Economical and ecological dust recycling by melt, ATS '95 -5th European Electric Steel Congress, Paris 1995

28. Gaugl, H., Hein, K.:
Sekundärmaterialien für den Einsatz in der Zink-Hydrometallurgie, Fortschritte in der Hydrometallurgie: Vorträge beim 34. Metallurgischen Seminar, Heft 82 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1998, S.79-100

29. Caravaca, C., Cobo, A., Alguacil, F.J.:
Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes, Resources, Conservation and Recycling 10 (1994), S. 35-41

30. Wheatley, B.I.:
Production of zinc powder from arc and smelter flue dusts, Recycling of Metalliferrous Materials Conference, Birmingham 1990, S. 291-299

31. Olper, M.:
Zinc extraction from EAF dust with Ezinex Process, Elektrolyseverfahren in der Metallurgie: Vorträge beim 33. Metallurgischen Seminar, Heft 81 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1997, S. 213-222

32. Olper, M.:
The Ezinex Process, EPD Congress, Minerals, Metals and Materials Society, San Francisco 1994

33. Jha, M.C.:
A two-stage leaching process for selective recovery of zinc from steel plant dusts, Recycle and Secondary Recovery of Metals, TMS-AIME 1985, S. 143-157

34. Diaz, G., Martin, D.:
Modified Zincex Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment, Resources, Conservation and Recycling 10 (1994), S. 43-57

35. Krüger, J., Püllenberg, R.:
Das Eisenproblem bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, Erzmetall 33 (1980), S. 70-76

36. Krüger, J., Püllenberg, R.:
Überlegungen zum Eisenproblem bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, Erzmetall 34 (1981), S. 380-387

37. Karoleva, V.D., Loskutov, F.M.:
Fluosolid reduction roasting of zinc ash, Tsvetnye metally: the Soviet Journal of non ferrous metals 34 (1961), S. 33-40

38. Yamashita, S., Hata, K., Goto, S.:
Reduction roasting for effective leaching of zinc from calcine or zinc leaching residue, Zinc & Lead ’95 - An International Symposium on the Extraction and Applications of Zinc and Lead, Sendai 1995, S. 818-827

39. Turpin, D.:
Determination des relation activite-composition dans le solution solides a base de magnetite par analyse thermogravimetrique sous atmospheres controlees, Dissertation Université de Lille 1970

40. Harmer, M.:
Controlled reduction of electric arc furnace dust, in: Characterisation, Recovery and Recycling of Electric Arc Furnace Dust, Final Report, Lehigh University Bethlehem 1982, S. VI-D1 - VI-D5

41. Nyirenda, R.L.:
An appraisal of the caron zinc process when zinc ferrite is reduced to a magnetite containing product, Minerals Engineering 3 (1990), S. 319-329

42. Van Put, J.W., de Bruijn, W., Duyvesteyn, W.P.C.:
The Caron Zinc process, Production and Processing of Fine Particles, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, New York 1988

43. Hagni, A.M., Hagni, R.D.:
Significance of mineralogy of electric arc furnace (EAF) dust in pyrometallurgical treatment to render dust non-hazardous, International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, San Francisco 1994, S. 1,137-1,148

44. Li, C.-L., Tsai, M.-S.:
A crystal phase study of zinc hydroxide chloride in electric-arc-furnace dust, Journal of Materials Science 28 (1993), S. 4562-4570

45. Barin, I., Knacke, O.:
Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin 1973

46. Benner, R.L., Kenworthy, H.:
The thermodynamic properties of the ZnO-Fe_2O_3-Fe_3O_4 system at elevated temperatures, Part 2.: The thermodynamic properties as related to zinc concentrate roasting, Report of Investigations 6769, US Department of Interior, Bureau of Mines, Washington 1966

47. Evans, R.C.:
Einführung in die Kristallchemie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1976

48. Graydon, J.W., Kirk, D.W.:
The evidence for a miscibility gap in the Fe_3O_4-$ZnFe_2O_4$ system – A Review, Metallurgical Transactions B 19B (1988), S. 919-925

49. Hoyer, E.:
Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3, Verlag Chemie, Weinheim 1973

50. Schaefer, S.C., McCune, R.A.:
Electrochemical determination of thermodynamic properties an X-ray diffraction investigation of the Fe_3O_4-$ZnFe_2O_4$ system, Metallurgical Transactions B 17B (1986), S. 515-521

51. Popov, G.P., Il'inova, G.N.:
Deviations of certain ferrite solid solutions from Vegard's law, Russian Journal of Physical Chemistry, 45 (1971), S. 299-301

52. Rahman, M.M.:
Unit cell dimensions in mixed zinc ferrites and nickel ferrites, Journal of Bangladesh Academy of Sciences 4 (1980), S. 151-153

53. Miyata, N.:
Ferromagnetic crystalline anisotropy of $MeFe_2O_4$-Fe_3O_4 ferrite solid solutions, Journal of the physical society of Japan 16 (1961), S.1291-1298

54. Srivastava, C.M., Shringi, S.N., Srivastava, R.G., Nanadikar, N.G.:
Magnetic ordering and domain-wall relaxation in zinc-ferrous ferrites, Physical Review B, 14 (1976)

55. JCPDS - International Centre for Diffraction Data (ICDD), Pensylvania 1995

56. Allmann, R.:
Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga, Köln 1994

57. Standard Reference Material 660 (SRM 660), National Institute of Standard & Technology, Gaithersburg 1989

58. Claude, J.M., Zanne, M., Gleitzer, C., Aubry, J.:
Preparation and study of $Zn_xFe_{0,85-x}O$ ($0{,}085 \leq x \leq 0{,}170$), Journal of Solid State Chemistry 24 (1978), S. 395-400

59. Itoh, S., Azakami, T.:
Thermodynamic study of the zinc-iron-oxygen system at 1200 K, Materials Transactions, JIM 36 (1995), S. 1074-1080

60. Itoh, S., Azakami, T.:
Phase relations and activity of zinc oxide in solid zinc ferrite, Zinc & Lead ’95 - An International Symposium on the Extraction and Applications of Zinc and Lead, Sendai 1995, S. 787-796

61. Lykasov, A.A., D’yachuk, V.V., Sergeev, G.I.:
Solutions in zinc oxide in wüstite, Inorganic materials: a publication of the Academy of Sciences of the USSR, 21 (1985), S. 522-525

62. Jenckel, E.:
Über die bei der Reduktion der Mischungen von Eisenoxyd mit einigen anderen Oxyden auftretenden Phasen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 220 (1934), S. 377-388

63. Bates, C.H., White, W.B., Roy, R.:
The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of Mn^{2+} and Fe^{2+} in tetrahedral fields, Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 28 (1966), S. 397-405

64. Muan, A., Osborn, E.F.:
Phase equilibria among oxides in stelemaking, Addison-Wesley, Reading/Massachusetts 1965

65. Schmidt, A.:
Angewandte Elektrochemie - Grundlagen der elektrolytischen Produktionsverfahren, Verlag Chemie, Weinheim 1976

66. Gock, E., Günther, C.:
Agglomeration feinstkörniger Stoffe, in: Materialrecycling durch Abfallaufbereitung (Hrsg. K.J. Thome-Kozmiensky), EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin 1992, S. 363-383

67. Heinze, G.:
Handbuch der Agglomerationstechnik, Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2000

68. Hartinger, L.:
Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie, Band 1: Chemie, Carl Hanser Verlag, München 1976

69. Pearson, D.:
Recovery of zinc from metallurgical dusts and fumes, Process an Fundamental Considerations of selected Hydrometallurgical Systems, Society of mining Engineers of AIME, 1981, S. 153-168

70. Mitteilungen durch Herrn Michaelis, Fa. Ruhr-Zink GmbH, Datteln, 1997

71. Heinig, H.:
Zink-Gewinnungselektrolyse, Elektrolyseverfahren in der Metallurgie: Vorträge beim 33. Metallurgischen Seminar, Heft 81 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1997, S. 223-234

72. Die Welt der Metalle, Band 2: Zink, Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M. 1994

73. Awakura, Y., Iwai, M., Majima, H.:
Oxidation of Fe(II) in HCl an H_2SO_4 solutions with dissolved molecular oxygen in the presence and absence of a cupric catalyst, International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, Toronto 1986

74. Tiwari, B.L., Kolbe, J., Hayden, H.W.:
Oxidation of ferrous sulfate in acid solution by a mixture of sulfur dioxide and oxygen, Metallurgical Transactions B 10B (1979), S. 607-612

75. Dornhagen, H.:
Darstellung von Zinksulfaten für die Zinkelektrolyse unter besonderer Berücksichtigung der pH-Wert-Änderung beim Laugevorgang und der Entfernung der den Elektrolysevorgang störenden Elemente, Dissertation RWTH Aachen 1959

76. Mager, K.:
Verfahrensmöglichkeiten der Zink-Elektrolyse, Chemie-Ingenieur-Technik 45 (1973), S. 157-161

77. Pawlek, F.:
Metallhüttenkunde, Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1983

78. Krauss, C.J.:
Effects of minor elements on the production of electrolytic zinc from zinc sulphide concentrates, Zinc ’85 – International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, Tokio 1985, S. 467-481

79. Liebscher, R.:
Einfluß typischer Elektrolytverunreinigungen auf entscheidende Kennziffern der Zinkelektrolyse, Neue Hütte 14 (1969), S. 651-653

80. Krüger, J., Bernal, G.M.:
Alternative Laugenreinigung bei der Zn-Gewinnung, Fortschritte in der Hydrometallurgie: Vorträge beim 34. Metallurgischen Seminar, Heft 82 der Schriftenreihe der GDMB, Clausthal-Zellerfeld 1998, S. 279-289

81. Schmidt, H., Koschker, H.:
Gewinnung von Metallen aus Lösungen durch Zementation, Neue Hütte 34 (1989), S. 388-390

82. Untersuchungen zur Abtrennung von Kupfer und Blei aus sauren Waschlösungen durch Zementation mit Zinkstaub, interner Bericht, Institut für Aufbereitung und Deponietechnik, TU Clausthal 1998

83. Heinreich, G., Gock, E.:
Flotation von Bleiverbindungen bei der Zinklaugung, Aufbereitungstechnik 28 (1987), S. 691-698

84. Gérain, N., van Lierde, A., Vliegen, J.:
Recovery of lead from the residue of a hydrometallurgical zinc plant by flotation, EMC ’94 (Metallurgy II) - Second European Metals Conference, Freiberg, Dresden 1994

85. v. Rao, G., Schneider, F.-U., Hoberg, H.:
Zur Gewinnung von feinem Anglesit aus einem hydrometallurgischen Laugungsrückstand, Aufbereitungs-Technik 28 (1987), S. 247-254

86. Rombach, E.:
Hydrometallurgische Konditionierung von alkali-/halogenidbelasteten Pb-/Zn-Flugstäuben, Dissertation RWTH Aachen 1998

87. Rombach, E., Krüger, J.:
Aufarbeitung Zn/Pb-haltiger Flugstäube, Erzmetall 49 (1996), S. 93-102

88. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 18, Verlag Chemie, Weinheim 1979, S. 569-592

89. Piret, N.L., Müller, D.:
Beurteilungskriterien der Verarbeitung von Reststoffen mit niedrigem Zinkgehalt aus der Eisen- und Stahlproduktion (I), Erzmetall 46 (1993), S. 364-368

90. Deike, R., Hillmann, C.:
Das Verhalten von Zink beim Recycling von eisenhaltigen Stäuben und Schlämmen, Stahl und Eisen 119 (1999), S. 53-58

91. Piret, N.L., Müller, D.:
Beurteilungskriterien der Verarbeitung von Reststoffen mit niedrigem Zinkgehalt aus der Eisen- und Stahlproduktion (II), Erzmetall 46 (1993), S. 465-471

92. Jensen, J.T., Wolf, K.:
Reduction of EAF dust emissions by injecting it into the furnace, Metallurgical Plant and Technology International 20 (1977), S. 58-62

93. Schuster, H.J., Winkel, P.:
Spültechnik, in: Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitende Industrie (Hrsg. L. Hartinger), Carl Hanser Verlag, München 1977, S. 23-34

94. Stieß, M.:
Mechanische Verfahrenstechnik, Band 2, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1994

95. Brachlow, R., Beck, W.:
Rührwerke in Zinkelektrolyse-Anlagen, Aufbereitungs-Technik 14 (1973), S. 27-29

96. Onken, U., Behr, A.:
Chemische Prozeßkunde, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996

97. Hennes, W.:
Ein Unternehmen steht unter Strom – Ruhr-Zink setzt auf Recycling von Stahlwerksstaub, Aktiv 30 (2001), S. 6

98. Penkuhn, T., Püchert, H., Spengler, T., Rentz, O.:
Reststoffmanagement in der Eisen- und Stahlindustrie, Müll und Abfall 5 (1996), S. 297 – 311

99. Auskunft Fa. Maschinenfabrik G. Eirich, Hardheim, 1998

100. Auskunft Fa. Inzelmann GmbH, Hamburg, 2000

101. Auskunft, Fa. Eimco, Ratingen, 1998

Anhang

Anhangverzeichnis

Seite

Anhang A: Ergänzende Abbildungen zum Kapitel „Untersuchungen zur naßchemischen Aufbereitung zinkreicher Elektroofenstäube“ 187

Anhang B: Einzelberechnungen zur Bilanzierung der Stoffströme für die Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten 195

Anhang C: Massenbilanzen der Stoffströme bei der Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten 206

Anhang D: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten 219

Anhang A: **Ergänzende Abbildungen zum Kapitel „Untersuchungen zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben“**

Seite

A.1: RDA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 1 188
A.2: RDA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 2 189
A.3: RFA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 1 190
A.4: RFA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 2 191
A.5: RDA-Aufnahme der wasserlöslichen Mineralbestandteile der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung 192
A.6: RDA-Aufnahme des Konzentrates nach Flotation der teilreduzierten und gelaugten Elektroofenstaubmischung 193
A.7: Phasendiagramm für das System Fe/O nach Muan und Osborn [64] 194

Anhang B: **Einzelberechnungen zur Bilanzierung der Stoffströme für die Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten**

Anhang B-1: Berechnungen für nicht teilreduzierten Elektroofenstaub
Bilanzierung der Verfahrensvarianten I – III

Verfahrensvariante I: Stoffstrom 2 – 6 196
Verfahrensvariante II: Stoffstrom 11, 14 – 15 198
Verfahrensvariante III: Stoffstrom 13 - 14 200

Anhang B-2: Berechnungen für teilreduzierten Elektroofenstaub
Bilanzierung der Verfahrensvarianten I – III

Verfahrensvariante I: Stoffstrom 2 – 6 201
Verfahrensvariante II: Stoffstrom 11, 14 –15 203
Verfahrensvariante III: Stoffstrom 13 - 14 205

Anhang C: **Massenbilanzen der Stoffströme bei der Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten**

Anhang C-1:Massenbilanzen für nicht teilreduzierten Elektroofenstaub

Seite

Tab. C.1: Gesamtbilanz der H_2O-Laugung für Verfahrensvariante I – III 208
Tab. C.2: Bilanz der H_2SO_4-Laugung für Verfahrensvariante I 209
Tab. C.3: Gesamtbilanz der Laugenreinigung für Verfahrensvariante I-III 210
Tab. C.4: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit elektrolytischer Zinkgewinnung für Verfahrensvariante II 211
Tab. C.5: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit Zinksulfat-Kristallisation für Verfahrensvariante III 212

Anhang C-2: Massenbilanzen für teilreduzierten Elektroofenstaub

Tab. C.6: Gesamtbilanz der H_2O-Laugung für Verfahrensvariante I – III 214
Tab. C.7: Bilanz der H_2SO_4-Laugung für Verfahrensvariante I 215
Tab. C.8: Gesamtbilanz der Laugenreinigung für Verfahrensvariante I-III 216
Tab. C.9: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit elektrolytischer Zinkgewinnung für Verfahrensvariante II 217
Tab. C.10: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit Zinksulfat-Kristallisation für Verfahrensvariante III 218

Anhang D: **Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten**

Anhang D-1: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung von nicht teilreduzierten Elektroofenstäuben 220

Anhang D-2: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung von teilreduzierten Elektroofenstäuben 223

Anhang A: Ergänzende Abbildungen zum Kapitel „Untersuchungen zur Aufbereitung von Elektroofenstäuben“

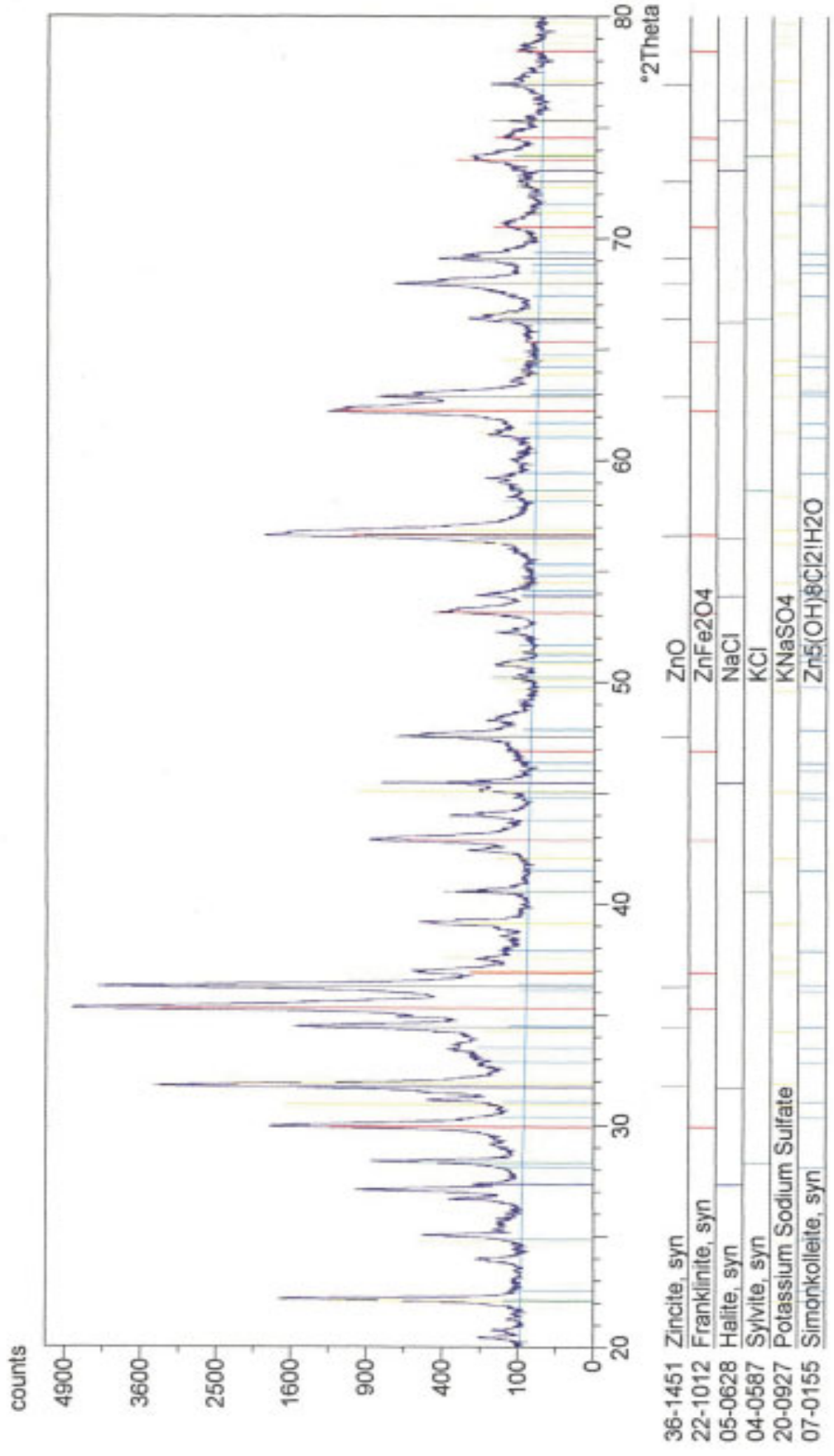

Abb. A1: RDA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 1

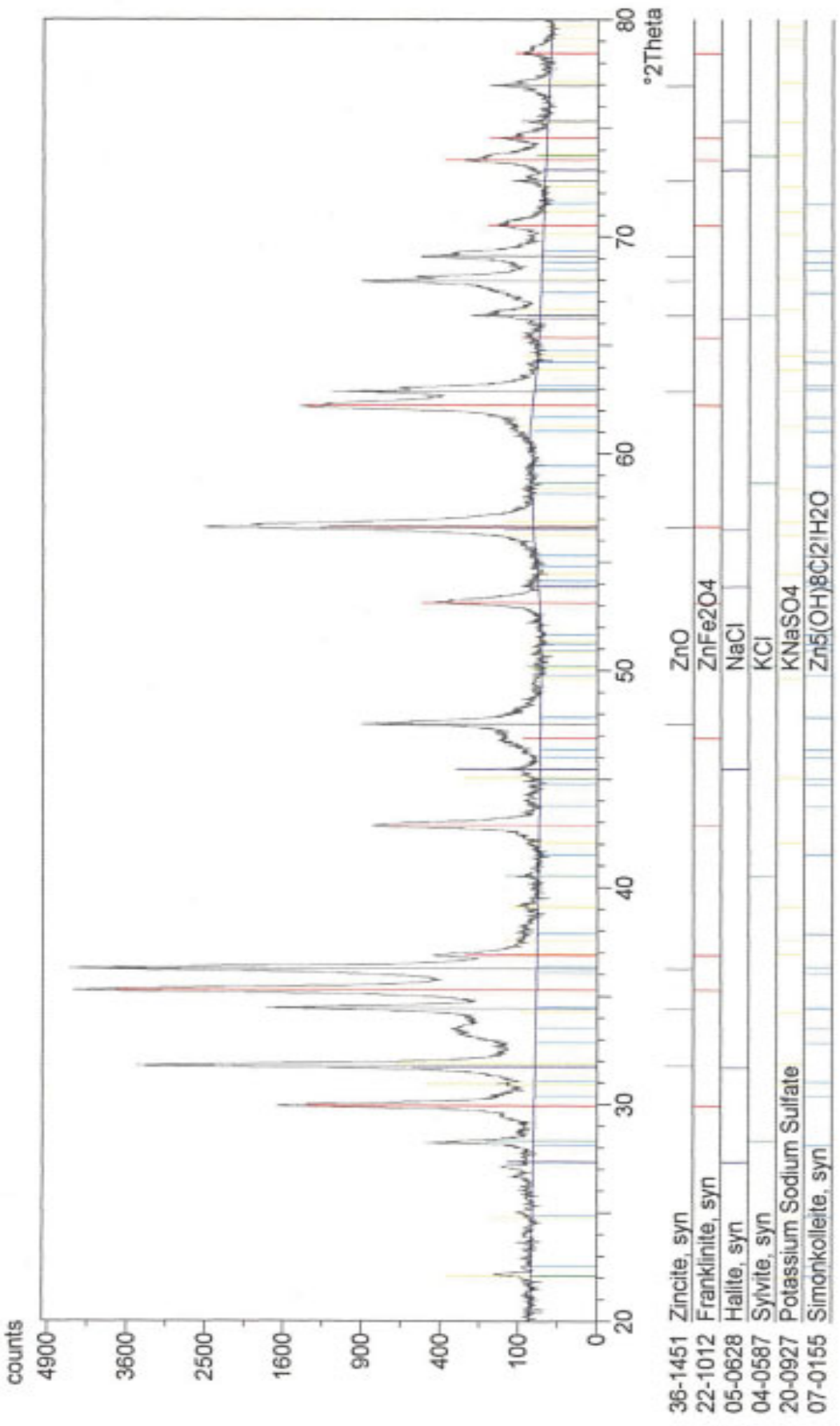

Abb. A2: RDA-Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 2

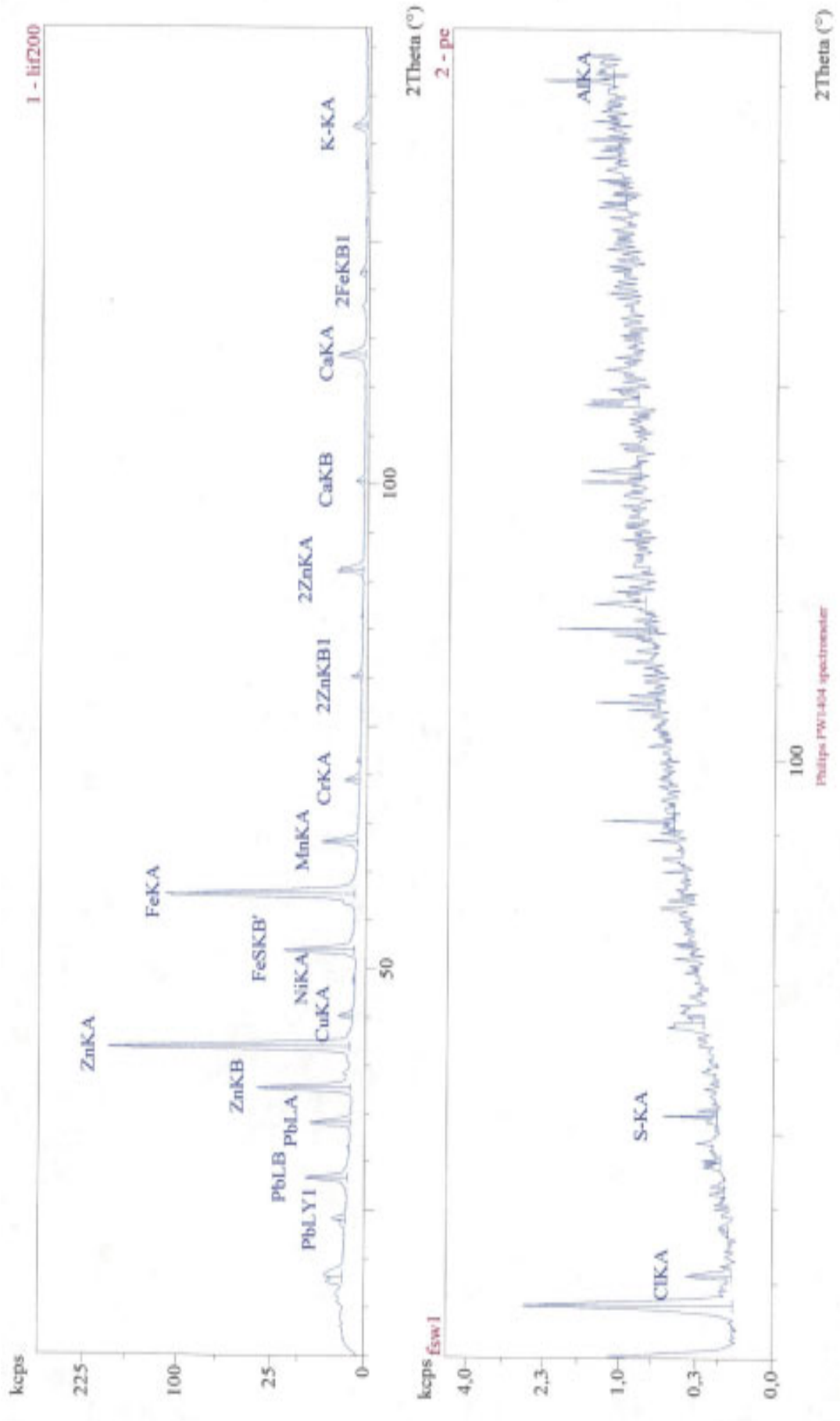

Abb. A.3: RFA – Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 1

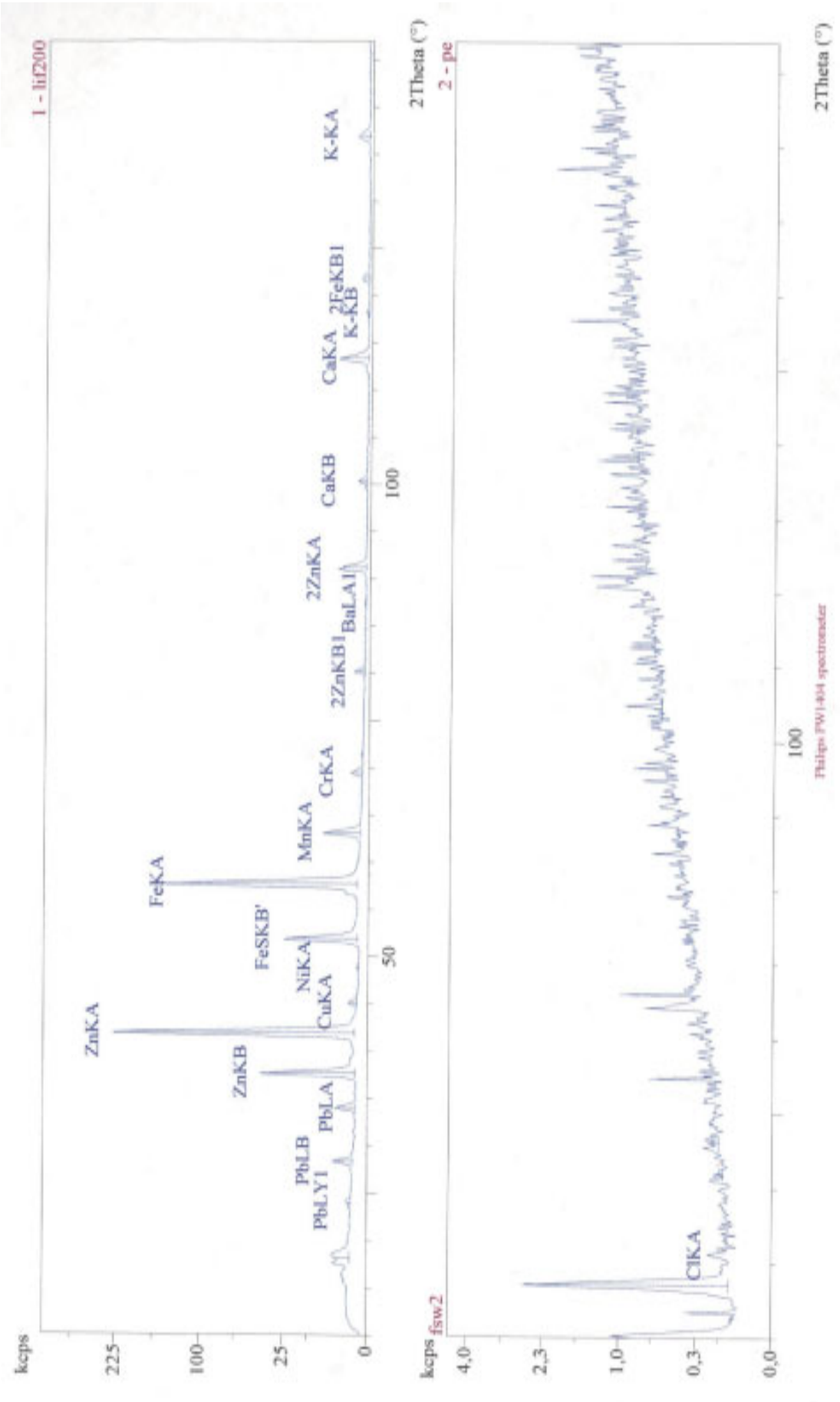

Abb. A.4: RFA – Aufnahme der Elektroofenstäube FSW 2

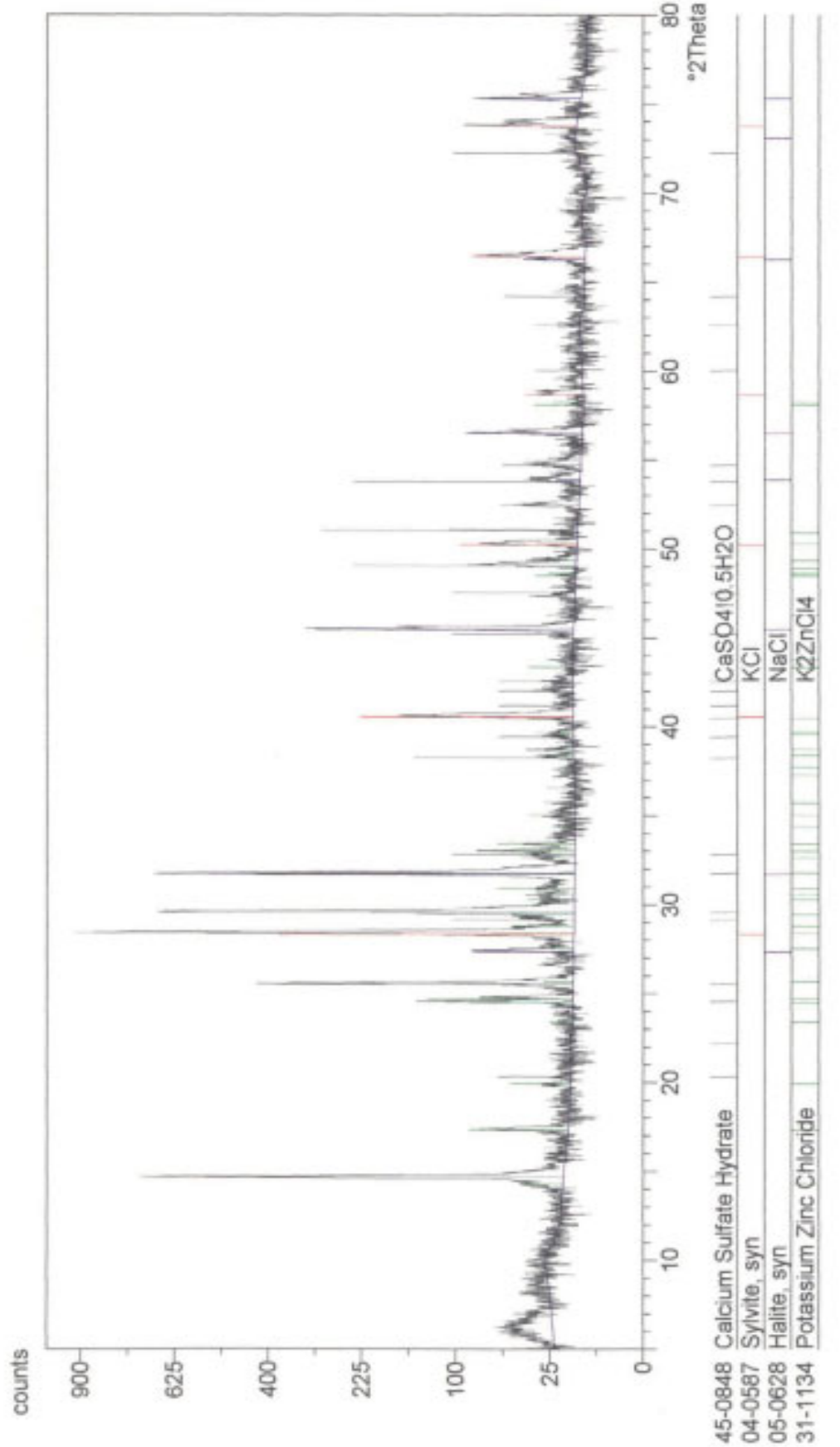

Abb. A.5: RDA-Aufnahme der wasserlöslichen Mineralbestandteile der nicht teilreduzierten Elektroofenstaubmischung

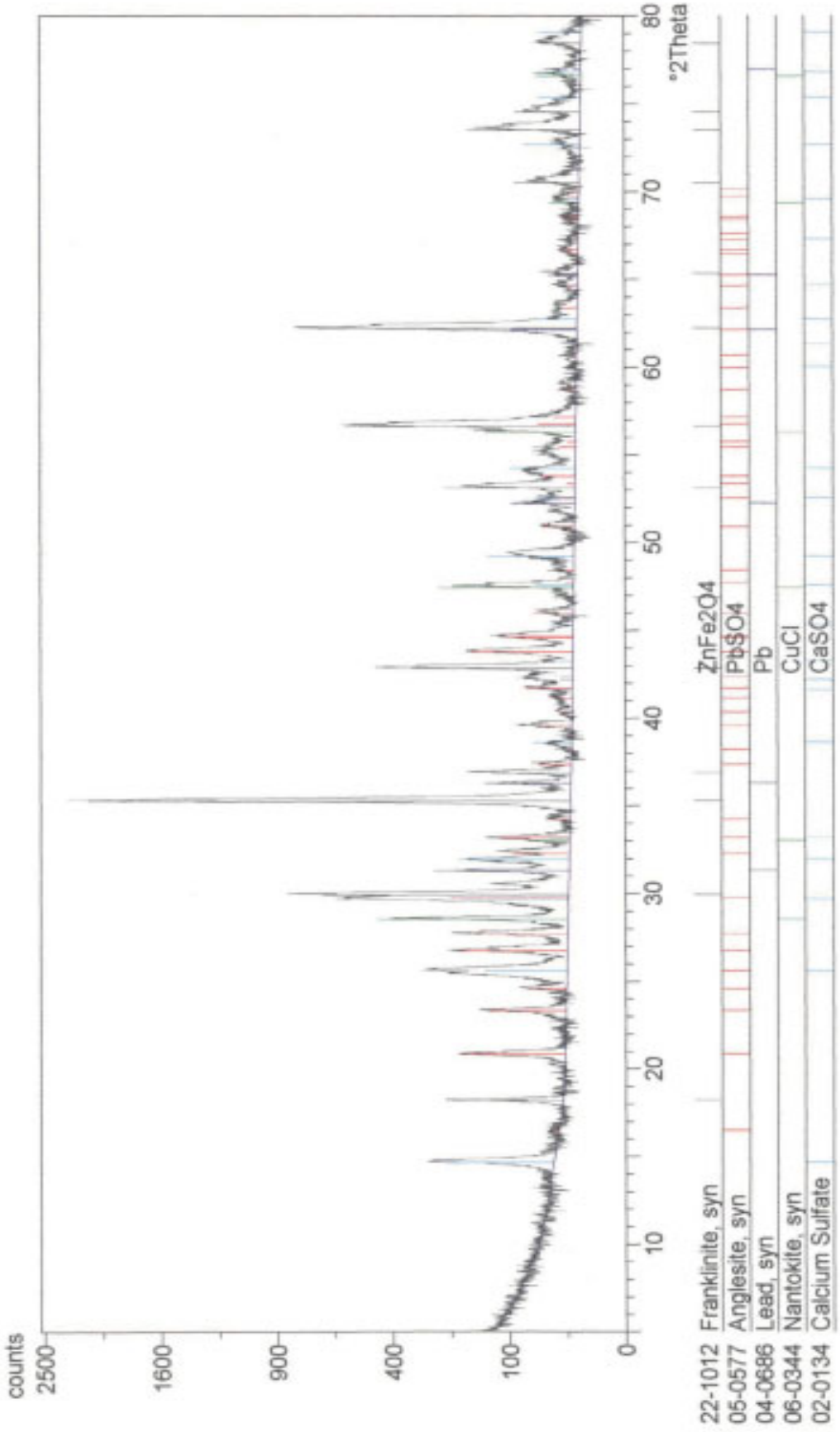

Abb. A.6: RDA-Aufnahme des Konzentrates nach Flotation der teilreduzierten und gelaugten Elektroofenstaubmischung (Sammler:$C_6H_{33}NH_3Cl$; Sammlereinsatz: 1000 g/t; pH 1,5; Feststoffkonz.: 100 g/l)

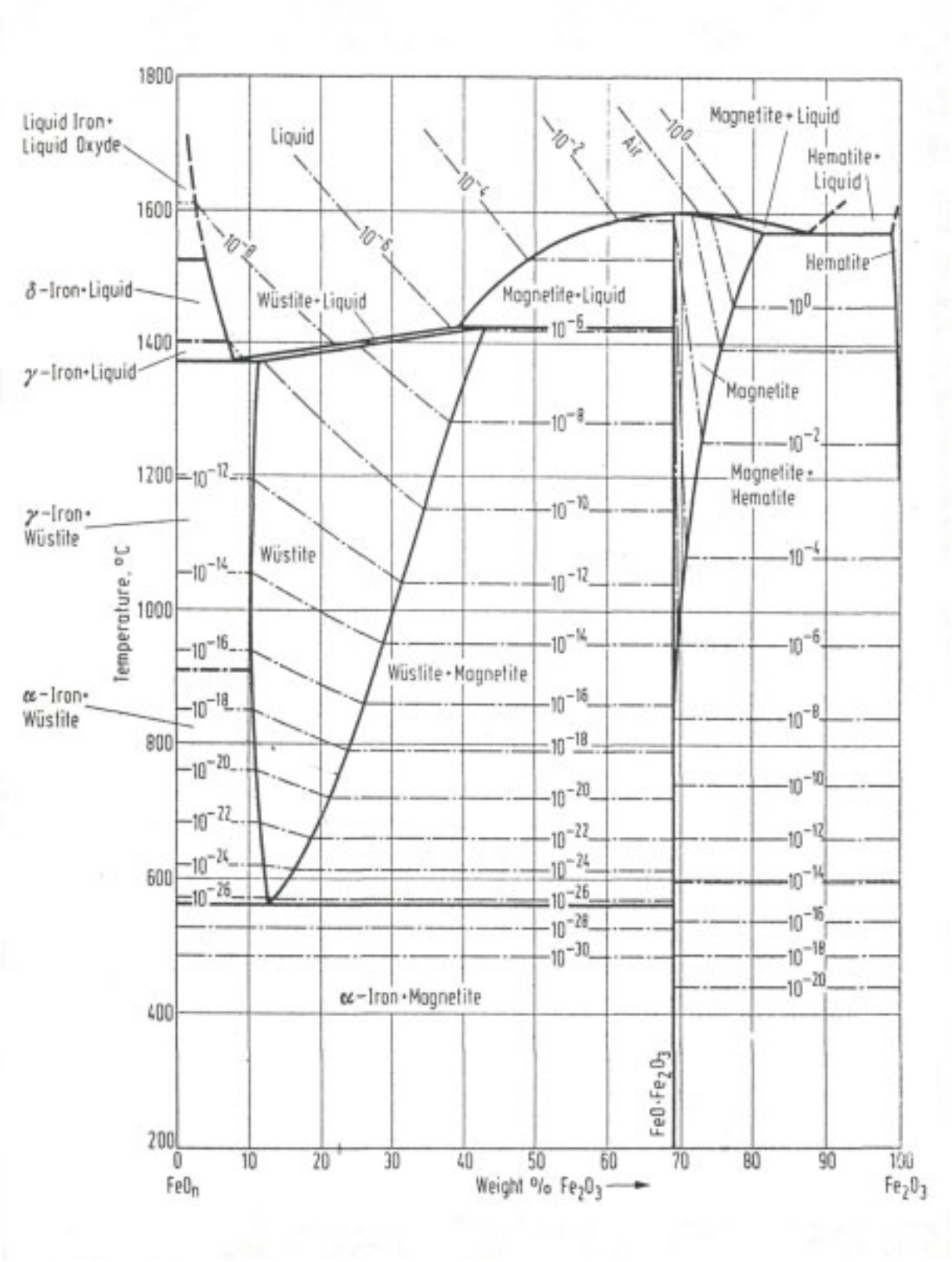

Abb. A.7: Phasendiagramm für das System Fe / O nach *Muan* und *Osborn* [64]

Anhang B: Einzelberechnungen zur Bilanzierung der Stoffströme für die Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten

Anhang B-1: Berechnungen für nicht teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg) Bilanzierung der Verfahrensvarianten I - III

Anhang B-2: Berechnungen für teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg) Bilanzierung der Verfahrensvarianten I - III

Anhang B-1: Berechnungen für nicht teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg)
Bilanzierung der Verfahrensvarianten I – III

Abkürzungen: TS: Trockensubstanz
RF: Restfeuchte

Verfahrensvariante I

Stoffstrom 2

Rückstandsmasse

Restfeuchte: 15% bezogen auf Masse des Feuchtgutes

Ausbringen NaCl/KCl:100% (4450 g)

Ausbringen $CaSO_4$: 9% (947,65 g)

$\Rightarrow$ Masse Laugungsrückstand: 94602,35g TS + 16694,53g RF (=16,695 l; ρ=1 g/cm^3)

Spülwasserbedarf Q

Anzahl der Spülbäder: 3

Gehalt Cl^- im Elektroofenstaub: 2,45%

Maximal zulässiger Chloridgehalt im Rückstand: 0,025% $\Leftrightarrow$ 23,65 g Cl^- / 94602,35 g TS

Verschleppung: V = 16,695 l/h

Abzuspülende Konzentration an Cl^-: c_0 = 2450 g Cl^- / 16,695 l = 146,75 g Cl^- /l

Konzentration an Cl^- im letzten Spülbad: c_n = 23,65 g Cl^- / 16,695 l = 1,42g Cl^- / l

$\Rightarrow$ Q = 78,346 l/h + 16,695 l/h $^{(*)}$ = 95,041 l/h $\rightarrow$ Stoffstrom 2

(*)Abzuspülende Konzentration c_0 wurde unter Annahme angefeuchteter Staubgranulate ermittelt, werden jedoch trockene Granulate eingesetzt, ist der Spülmittelbedarf um die Feuchte von 16,695 l zu ergänzen, ansonsten treten Spülwasserverluste bei Austrag des feuchten Materials auf.

Stoffstrom 3

Lösungsvolumen

Spülmitteleinsatz abzüglich ausgeschleppter Restfeuchte: 78,364 l/h → Stoffstrom 3

Masse der gelösten Ionen

Masse der über das Einsatzmaterial eingetragenen Ionen abzüglich der über die Restfeuchte ausgeschleppten Masse.

Stoffstrom 4

Rückstandsmasse

94602,35g TS (s.o.)

Masse der durch Restfeuchte eingetragenen Salze: 42,95 g NaCl/KCl; 9,14 g $CaSO_4$

⇒ 94654,44 g Laugungsrückstand (TS) → Stoffstrom 4

Stoffstrom 5

Spülwasserbedarf Q

Anzahl der Spülbäder (Laugung + Waschprozeß): 3

Restfeuchte im Rückstand nach letztem Spülbad: 30% (bezogen auf Feuchtgutmasse)

Masse Laugungsrückstand: 66992,74 g TS (*) ⇒ 28711,17 g RF (=28,711 l; ρ=1 g/cm^3)

Laugbares Zink im Einsatzmaterial: 24895 g

Feuchte des Einsatzmaterials: 15% (16,695 l)

Verschleppung: V = 28,711 l/h

Abzuspülende Konzentration an Zn: c_0 = 24895 g Zn / 16,695 l = 1491,17 g Zn / l

Konzentration an Zn im letzten Spülbad: c_n = 10 g Zn / l

⇒ Q = 152,25 l/h → H_2O in Stoffstrom 5

(*) Masse der über RF eingetragenen Verbindungen nicht berücksichtigt

Stoffstrom 6

H_2O –Bilanz

Eintrag H_2O in Verfahrensstufe:	152250,93 g	aus Stoffstrom 5
	16694,53 g	RF Rückstand H_2O-Laugung
	8595,07 g	Bildung durch Reaktion
	1850,48 g	Eintrag über 96%ige H_2SO_4
	Σ 179391,01 g	

Austrag /Verbrauch H_2O:	28711,17 g	RF Laugungsrückstand
	31,43 g	Verbrauch durch Laugung von Si
	Σ 28742,60 g	

⇒: 150648,41 g → H_2O in Stoffstrom 6

Verfahrensvariante II

Stoffstrom 11

Volumen Stoffstrom 11

Grenzkonzentration Mg für Elektrolyse: 5 g/l

Eintrag Mg bei H_2SO_4-Laugung: 189,79 g

⇒ Volumen abzuführender Teilstrom: 189,79 g / 5 $g \cdot l^{-1}$ = 37,958 l → Stoffstrom 11

Zn-Austrag über Stoffstrom 11

Zn-Konzentration in Stoffstrom 10: 163,98 g/l

Volumen Stoffstrom 11: 37,958 l

⇒ Zn-Austrag: 6224,35 g

Konzentration Fe, Mn, Ni, Ca, Cr, Al im Stoffstrom 11

Die bei H_2SO_4-Laugung in Kreislauf eingebrachten Metalle werden über Teilstrom mit V= 37,958 l vollständig wieder ausgetragen.

Eintrag bei H_2SO_4-Laugung:

Fe	Mn	Ni	Ca	Cr	Al	Si
46,26 g	272,82 g	0,12 g	616,16 g	0,49 g	27,68 g	48,43 g

⇒ Konzentration im Teilstrom 11:

Fe	Mn	Ni	Ca	Cr	Al	Si
1,22 g/l	7,19 g/l	0,003 g/l	16,23 g/l	0,01 g/l	0,73 g/l	318,17 g/l

Stoffstrom 14

H_2O-/H_2SO_4-Bilanz

Zn wird bei Elektrolyse vollständig abgeschieden ⇒ 18478,21 g Zn (282,62 Mol)

Äquivalente Menge an H_2SO_4 wird gebildet: 282,62 Mol H_2SO_4 ⇔ 27717,88 g

Äquivalente Menge an H_2O wird verbraucht: 282,62 Mol H_2O ⇔ 5091,99 g

⇒ 107598,87 g → H_2O in Stoffstrom 14

27717,88 g → H_2SO_4 in Stoffstrom 14

Stoffstrom 15

H_2SO_4-Bilanz

H_2SO_4-Bedarf bei Laugung:	46790,79 g
H_2SO_4-Bildung bei Elektrolyse:	27717,88 g

⇒ 19072,91 g → H_2SO_4 in Stoffstrom 15

H_2O –Bilanz

Eintrag H_2O in H_2SO_4-Laugung:	107598,87g	aus Stoffstrom 14
	16694,53 g	RF Rückstand H_2O-Laugung
	8595,07 g	Bildung durch Reaktion
	754,30 g	Eintrag über 96%ige H_2SO_4
	Σ 133642,77 g	

Austrag /Verbrauch H_2O:	150648,41 g	Stoffstrom 6
	28711,17 g	RF Laugungsrückstand
	31,43 g	Verbrauch durch Laugung von Si
	Σ 179391,01 g	

⇒ 45748,24 g → H_2O in Stoffstrom 15

Verfahrensvariante III

Stoffstrom 13 - 14

H_2O in Stoffstrom 10: 150648,41 g

H_2O-Austrag in Stoffstrom 11: 47646,32 g

⇒ 103002,09 g → H_2O in Stoffstrom 13

H_2O-Bedarf bei Laugung (vgl. Stoffstrom 5, Verfahrensvariante I): 152250,93 g

⇒ 49248,84 g → H_2O in Stoffstrom 14

Anhang B-2: Berechnungen für teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg)
Bilanzierung der Verfahrensvarianten I - III

Abkürzungen: TS: Trockensubstanz
RF: Restfeuchte

Verfahrensvariante I

Stoffstrom 2

Rückstandsmasse

Restfeuchte: 15% bezogen auf Masse des Feuchtgutes

Ausbringen NaCl/KCl:100% (4450 g)

Ausbringen $CaSO_4$: 1,4% (147,41 g)

$\Rightarrow$ Masse Laugungsrückstand: 95402,59 g TS + 16835,75 g RF (=16,836 l; ρ=1 g/cm^3)

Spülwasserbedarf Q

Anzahl der Spülbäder: 3

Gehalt Cl^- im teilreduzierten Elektroofenstaub: 2,45%

Maximal zulässiger Chloridgehalt im Rückstand: 0,025% $\Leftrightarrow$ 23,85 g Cl^- / 95402,59 g TS

Verschleppung: V = 16,836 l/h

Abzuspülende Konzentration an Cl^-: c_0 = 2450 g Cl^- / 16,836 l = 145,52 g Cl^- / l

Konzentration an Cl^- im letzten Spülbad: c_n = 23,85 g Cl^- / 16,836 l = 1,42 g Cl^- / l

$\Rightarrow$ Q = 78,786 l/h + 16,836 l/h $^{(*)}$ = 95,622 l/h $\rightarrow$ Stoffstrom 2

(*)Abzuspülende Konzentration c_0 wurde unter Annahme angefeuchteter Staubgranulate ermittelt, werden jedoch trockene Granulate eingesetzt, ist der Spülmittelbedarf um die Feuchte von 16,695 l zu ergänzen, ansonsten treten Spülwasserverluste bei Austrag des feuchten Materials auf.

Stoffstrom 3

Lösungsvolumen

Spülmitteleinsatz abzüglich ausgeschleppter Restfeuchte: 78,786 l/h → Stoffstrom 3

Masse der gelösten Ionen

Masse der über das Einsatzmaterial eingetragenen Ionen abzüglich der über die Restfeuchte ausgeschleppten Masse.

Stoffstrom 4

Rückstandsmasse

95402,59 g TS (s.o.)

Masse der durch Restfeuchte eingetragenen Salze: 43,31 g NaCl/KCl; 1,43 g $CaSO_4$

⇒ 95447,33 g Laugungsrückstand (TS) → Stoffstrom 4

Stoffstrom 5

Spülwasserbedarf Q

Anzahl der Spülbäder (Laugung + Waschprozeß): 3

Restfeuchte im Rückstand nach letztem Spülbad: 30% (bezogen auf Feuchtgutmasse)

Masse Laugungsrückstand: 50193,71 g TS (*) ⇒ 21511,59 g RF (=21,512 l; ρ=1 g/cm^3)

Laugbares Zink im Einsatzmaterial: 32810 g

Feuchte des Einsatzmaterials: 15% (16,836 l)

Verschleppung: V = 21,512 l/h

Abzuspülende Konzentration an Zn: c_0 = 32810 g Zn / 16,836 l = 1948,83g Zn / l

Konzentration an Zn im letzten Spülbad: c_n = 10 g Zn / l

⇒ Q = 124,72 l/h → H_2O in Stoffstrom 5

(*) Masse der über RF eingetragenen Verbindungen nicht berücksichtigt

Stoffstrom 6

H_2O –Bilanz

Eintrag H_2O in Verfahrensstufe:	124720,77 g	aus Stoffstrom 5
	16835,75 g	RF Rückstand H_2O-Laugung
	11421,76 g	Bildung durch Reaktion
	2459,06 g	Eintrag über 96%ige H_2SO_4
	Σ 155437,34 g	

Austrag /Verbrauch H_2O:	21511,59 g	RF Laugungsrückstand
	309,82 g	Verbrauch durch Laugung von Si
	Σ 21821,41 g	

⇒ 133615,93 g → H_2O in Stoffstrom 6

Verfahrensvariante II

Stoffstrom 11

Volumen Stoffstrom 11

Grenzkonzentration Mg für Elektrolyse: 5 g/l

Eintrag Mg bei H_2SO_4-Laugung: 327,84 g

⇒ Volumen abzuführender Teilstrom: 327,84 g / 5 $g \cdot l^{-1}$ = 65,568 l → Stoffstrom 11

Zn-Austrag über Stoffstrom 11

Zn-Konzentration in Stoffstrom 10: 245,17 g/l

Volumen Stoffstrom 11: 65,568 l

⇒ Zn-Austrag: 16075,31 g

Konzentration Fe, Mn, Ni, Ca, Cr, Al im Stoffstrom 11

Die bei H_2SO_4-Laugung in Kreislauf eingebrachten Metalle werden über Teilstrom mit V= 65,568 l vollständig wieder ausgetragen.

Eintrag bei H_2SO_4-Laugung:

Fe	Mn	Ni	Ca	Cr	Al	Si
703,36 g	936,82 g	1,59 g	2277,84 g	2,98 g	13,91 g	479,83 g

⇒ Konzentration im Teilstrom 11:

Fe	Mn	Ni	Ca	Cr	Al	Si
10,73 g/l	14,29 g/l	0,02 g/l	37,74 g/l	0,05 g/l	0,21 g/l	7,32 g/l

Stoffstrom 14

H_2O-/H_2SO_4-Bilanz

Zn wird bei Elektrolyse vollständig abgeschieden ⇒ 16683,05 g Zn (255,17 Mol)

Äquivalente Menge an H_2SO_4 wird gebildet: 255,17 Mol H_2SO_4 ⇔ 25005,09 g

Äquivalente Menge an H_2O wird verbraucht: 255,17 Mol H_2O ⇔ 4596,90 g

⇒ 63451,03 g → H_2O in Stoffstrom 14

25025,09 g → H_2SO_4 in Stoffstrom 14

Stoffstrom 15

H_2SO_4-Bilanz

H_2SO_4-Bedarf bei Laugung:	62180,08 g
H_2SO_4-Bildung bei Elektrolyse:	25025,09 g

⇒ 37154,99 g → H_2SO_4 in Stoffstrom 15

H_2O –Bilanz

Eintrag H_2O in H_2SO_4-Laugung:	63451,03g	aus Stoffstrom 14
	16835,75 g	RF Rückstand H_2O-Laugung
	11421,76 g	Bildung durch Reaktion
	1469,41 g	Eintrag über 96%ige H_2SO_4
	Σ 93177,95 g	

Austrag /Verbrauch H_2O:	133615,93g	Stoffstrom 6
	21511,59 g	RF Laugungsrückstand
	309,82 g	Verbrauch durch Laugung von Si
	Σ 155437,34g	

⇒ 62259,39 g → H_2O in Stoffstrom 15

Verfahrensvariante III

Stoffstrom 13 - 14

H_2O in Stoffstrom 10: 133615,93 g

H_2O-Austrag in Stoffstrom 11: 63185,68 g

⇒ 70430,25 g → H_2O in Stoffstrom 13

H_2O-Bedarf bei Laugung (vgl. Stoffstrom 5, Verfahrensvariante I): 124720,77 g

⇒ 54290,52 g → H_2O in Stoffstrom 14

Anhang C: Massenbilanzen der Stoffströme bei der Aufbereitung nach unterschiedlichen Verfahrensvarianten (Einsatz: 100 kg)

Anhang C-1: Massenbilanzen für nicht teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg)

Tab. C.1: Gesamtbilanz der H_2O-Laugung bei Einsatz von 100 kg nicht teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I – III

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**			
	1 (Elektroofenstaub)	**2** (Wasser)	**3** (NaCl/KCl-Lösung)	**4** (Rückstand H_2O-Laugung)
Fe^{3+}	22600	-	-	22600
Fe^{2+}	800	-	-	800
Zn	38300	-	-	38300
Ca	3100	-	276,31	2823,69 (2,69g durch RF)
Mn	2300	-	-	2300
Pb	1900	-	-	1900
Si	700	-	-	700
Mg	600	-	-	600
Cr	500	-	-	500
Cu	300	-	-	300
Al	200	-	-	200
Ni	80	-	-	80
Cd	70	-	-	70
Na	1000	-	990,35	9,65 (RF)
K	1000	-	990,35	9,65 (RF)
Cl^-	2450	-	2426,35	23,65 (RF)
SO_4^{2-}	1300	-	662,20	637,8 (6,45g durch RF)
O^{2-}	22800	-	-	22800
H^+	-	-	-	-
H_2O	-	95041	78346	16695 (RF)

Tab. C.2: Bilanz der H_2SO_4-Laugung bei Einsatz von 100 kg nicht teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**			
	4 (Rückstand H_2O-Laugung)	**5** (Schwefelsäure, Wasser)	**6** (Zinklauge)	**7** (Rückstand H_2SO_4-Laugung)
Fe^{3+}	22600	-	-	22600
Fe^{2+}	800	-	46,26	753,74
Zn	38300	-	24607,9	13692,1
Ca	2823,69 (2,69 durch RF)	-	56,34	2207,53
Mn	2300	-	272,82	2027,18
Pb	1900	-	3,76	1896,24
Si	700	-	48,43	651,57
Mg	600	-	189,79	410,21
Cr	500	-	0,49	499,51
Cu	300	-	56,34	243,66
Al	200	-	27,68	172,32
Ni	80	-	2,37	77,63
Cd	70	-	56,74	13,26
Na	9,65 (RF)	-	9,54	0,11
K	9,65 (RF)	-	9,54	0,11
Cl^-	23,65 (RF)	-	23,38	0,27
SO_4^{2-}	637,8 (6,45 durch RF)	45828,94	39225,23	7241,5
O^{2-}	22800	-	-	15166,78
H^+	-	961,85	-	-
H_2O	16695 (RF)	15225,93	150648,41	28711,17 (RF)

Tab. C.3: Gesamtbilanz der Laugenreinigung bei Einsatz von 100 kg nicht teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I-III

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom** / Angaben in **[g]**			
	6 ($ZnSO_4$-Lösung, verunreinigt)	**8** (Zinkstaub)	**9** (Zementat)	**10** ($ZnSO_4$-Lösung, rein)
Fe^{3+}	-	-	-	-
Fe^{2+}	46,26	-	-	46,26
Zn	24607,9	94,66	-	24702,56
Ca	56,34	-	-	56,34
Mn	272,82	-	-	272,82
Pb	3,76	-	3,76	-
Si	48,43	-	-	48,43
Mg	189,79	-	-	189,79
Cr	0,49	-	-	0,49
Cu	56,34	-	53,34	-
Al	27,68	-	-	27,68
Ni	2,37	-	2,25	0,12
Cd	56,74	-	56,74	-
Na	9,54	-	-	9,54
K	9,54	-	-	9,54
Cl^-	23,38	-	-	23,83
SO_4^{2-}	39225,23	-	-	39225,23
O^{2-}	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-
H_2O	150648,41	-	-	150648,41

Tab. C.4: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit elektrolytischer Zinkgewinnung bei Einsatz von 100 kg nicht teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante II (→ Stoffstrom 4, 6, 7, 8, 9, 10 wie Verfahrensvariante I)

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**					
	10 ($ZnSO_4$-Lösung, rein)	**11** (Elektrolyt, verunreinigt)	**12** (Elektrolyt)	**13** (Zink)	**14** (Kreislauf-Elektrolyt)	**15** (Schwefelsäure, Wasser)
Fe^{3+}	-	-	-	-	-	-
Fe^{2+}	46,26	46,26	-	-	-	-
Zn	24702,56	6224,35	18478,08	18478,08	-	-
Ca	56,34	56,34	-	-	-	-
Mn	272,82	272,82	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-
Si	48,43	48,43	-	-	-	-
Mg	189,79	189,79	-	-	-	-
Cr	0,49	0,49	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-
Al	27,68	27,68	-	-	-	-
Ni	0,12	0,12	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-
Na	9,54	9,54	-	-	-	-
K	9,54	9,54	-	-	-	-
Cl^-	23,83	23,83	-	-	-	-
SO_4^{2-}	39225,23	12077,13	27148,10	-	27148,10	18680,84
O^{2-}	-	-	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-	569,78	392,07
H_2O	150648,41	37958	112690,41	-	107598,87	45748,24

Tab. C.5: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit Zinksulfat-Kristallisation bei Einsatz von 100 kg nicht teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante III (→ Stoffstrom 4, 6, 7, 8, 9, 10 und H_2SO_4 in Stoffstrom 5 wie Verfahrensvariante I)

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**				
	10 ($ZnSO_4$-Lösung, rein)	**11** (Kristallisat)	**12** (Teilstrom, verunreinigt)	**13** (Kreislauf-Wasser)	**14** (Wasser)
Fe^{3+}	-	-	-	-	-
Fe^{2+}	46,26	-	46,26	-	-
Zn	24702,43	24702,43	-	-	-
Ca		-	56,34	-	-
Mn		-	272,82	-	-
Pb		-	-	-	-
Si		-	48,43	-	-
Mg		-	189,79	-	-
Cr		-	0,49	-	-
Cu		-	-	-	-
Al		-	27,68	-	-
Ni		-	0,24	-	-
Cd		-	-	-	-
Na		-	9,54	-	-
K		-	9,54	-	-
Cl^-		-	23,83	-	-
SO_4^{2-}	39225,23	36292,70	2932,53	-	-
O^{2-}	-	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-	-
H_2O	150648,41	47646,32		103002,09	49248,84

Anhang C-2: Massenbilanzen für teilreduzierten Elektroofenstaub (Einsatz: 100 kg)

Tab. C6: Gesamtbilanz der H_2O-Laugung bei Einsatz von 100 kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrenvariante I – III

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**			
	1 (Elektroofenstaub, teilreduziert)	**2** (Wasser)	**3** (NaCl/KCl-Lösung)	**4** (Rückstand H_2O-Laugung)
Fe^{3+}	18500	-	-	18500
Fe^{2+}	5100	-	-	5100
Zn	38600	-	-	38600
Ca	3100	-	42,98	3057,02 (0,42 durch RF)
Mn	2300	-	-	2300
Pb	1900	-	-	1900
Si	700	-	-	700
Mg	600	-	-	600
Cr	500	-	-	500
Cu	300	-	-	300
Al	200	-	-	200
Ni	80	-	-	80
Cd	70	-	-	70
Na	1000	-	990,27	9,73 (RF)
K	1000	-	990,27	9,73 (RF)
Cl^-	2450	-	2426,15	23,85 (RF)
SO_4^{2-}	1300	-	103	1197 (1,01durch RF)
O^{2-}	22300	-	-	22300
H^+	-	-	-	-
H_2O	-	95622	78786	16856 (RF)

Tab. C.7: Bilanz der H_2SO_4-Laugung bei Einsatz von 100 kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**			
	4 (Rückstand H_2O-Laugung)	**5** (Schwefelsäure, Wasser)	**6** ($ZnSO_4$-Lösung, verunreinigt)	**7** (Rückstand H_2SO_4-Laugung)
Fe^{3+}	18500	-	-	18500
Fe^{2+}	5100	-	703,36	4396,64
Zn	38600	-	32594,88	6005,12
Ca	3057,02 (0,42 durch RF)	-	2277,42	779,18
Mn	2300	-	936,82	1363,18
Pb	1900	-	16,99	1883,01
Si	700	-	479,83	220,17
Mg	600	-	327,84	272,16
Cr	500	-	2,98	497,02
Cu	300	-	101,33	198,67
Al	200	-	13,91	186,09
Ni	80	-	31,79	48,21
Cd	70	-	34,77	35,23
Na	9,73 (RF)	-	9,67	0,06
K	9,73 (RF)	-	9,67	0,06
Cl^-	23,85 (RF)	-	23,69	0,16
SO_4^{2-}	1097 (1,01durch RF)	60900,84	57816,02	4281,82
O^{2-}	22300	-	-	12156,41
H^+	-	1278,17	-	-
H_2O	16856 (RF)	124720,77	133615,93	21511,59 (RF)

Tab. C.8.: Gesamtbilanz der Laugenreinigung bei Einsatz von 100 kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante I-III

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**			
	6 ($ZnSO_4$-Lösung, verunreinigt)	**8** (Zinkstaub)	**9** (Zementat)	**10** ($ZnSO_4$-Lösung, rein)
Fe^{3+}	18500	-	-	-
Fe^{2+}	703,36	-	-	703,36
Zn	32594,88	163,48	-	32758,36
Ca	2277,42	-	-	2277,42
Mn	936,82	-	-	936,82
Pb	16,99	-	16,99	-
Si	479,83	-	-	479,83
Mg	327,84	-	-	327,84
Cr	2,98	-	-	2,98
Cu	101,33	-	101,33	-
Al	13,91	-	-	13,91
Ni	31,79	-	30,20	1,59
Cd	34,77	-	34,77	-
Na	9,67	-	-	9,67
K	9,67	-	-	9,67
Cl^-	23,69	-	-	23,69
SO_4^{2-}	57816,02	-	-	57816,02
O^{2-}	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-
H_2O	133615,93	-	-	133615,93

Tab. C.9: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit elektrolytischer Zinkgewinnung bei Einsatz von 100 kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante II (→ Stoffstrom 4, 6, 7, 8, 9, 10 wie Verfahrensvariante I)

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom /** Angaben in **[g]**					
	10 ($ZnSO_4$-Lösung, rein)	**11** (Elektrolyt, verunreinigt)	**12** (Elektrolyt)	**13** (Zink)	**14** (Kreislauf-Elektrolyt)	**15** (Schwefelsäure, Wasser)
Fe^{3+}	-	-	-	-	-	-
Fe^{2+}	703,36	703,36	-	-	-	-
Zn	32758,36	16075,31	16683,05	16683,05	-	-
Ca	2277,42	2277,42	-	-	-	-
Mn	936,82	936,82	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-
Si	479,83	479,83	-	-	-	-
Mg	327,84	327,84	-	-	-	-
Cr	2,98	2,98	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-
Al	13,91	13,91	-	-	-	-
Ni	1,59	1,59	-	-	-	-
Cd	-	-	-	-	-	-
Na	9,67	9,67		-	-	-
K	9,67	9,67	-	-	-	-
Cl^-	23,69	23,69	-	-	-	-
SO_4^{2-}	57816,02	33305,36	24510,66	-	24510,66	36391,22
O^{2-}	-	-	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-	514,42	763,77
H_2O	133615,93	65568	68047,93	-	63451,03	62259,39

Tab. C.10: Gesamtbilanz der H_2SO_4-Laugung mit Zinksulfat-Kristallisation bei Einsatz von 100 kg teilreduzierter Elektroofenstäube für Verfahrensvariante III (→ Stoffstrom 4, 6, 7, 8, 9, 10 und H_2SO_4 in Stoffstrom 5 wie Verfahrensvariante I)

Stoff	**Lfd. Nr. Stoffstrom** / Angaben in **[g]**				
	10 ($ZnSO_4$-Lösung, rein)	**11** (Kristallisat)	**12** (Teilstrom, verunreinigt)	**13** (Kreislauf-Wasser)	**14** (Wasser)
Fe^{3+}	-	-	-	-	-
Fe^{2+}	703,36	-	703,36	-	-
Zn	32758,36	32758,36	-	-	-
Ca	2277,42	-	2277,42	-	-
Mn	936,82	-	936,82	-	-
Pb	-	-	-	-	-
Si	479,83	-	479,83	-	-
Mg	327,84	-	327,84	-	-
Cr	2,98	-	2,98	-	-
Cu	-	-	-	-	-
Al	13,91	-	13,91	-	-
Ni	1,59	-	1,59	-	-
Cd	-	-	-	-	-
Na	9,67	-	9,67	-	-
K	9,67	-	9,67	-	-
Cl^-	23,69	-	23,69	-	-
SO_4^{2-}	57816,02	48128,43	9687,59	-	-
O^{2-}	-	-	-	-	-
H^+	-	-	-	-	-
H_2O	133615,93	63185,68	-	70430,25	54290,52

Anhang D: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung nicht teilreduzierter und teilreduzierter Elektroofenstäube

Anhang D.1: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube

Anhang D.2: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube

Anhang D.1: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung nicht teilreduzierter Elektroofenstäube

Anlagenkapazität: 33.000 t/a

Arbeitstage: 330/a

1. Kapitalbedarf

	Zuschlagfaktor		
Apparate und Maschinen			
1 Pelletierteller		[99]	45.000 DM
3 Rührbehälter (VA gummiert) á 2 m^3		[100]	54.000 DM
3 Chargierkörbe mit Hebevorrichtung			60.000 DM
1 Stapelbehälter (Kunststoff),5 m^3			5.000 DM
1 Zellenradschleuse			3.000 DM
1 Lagerbehälter (GFK), 50 m^3			40.000 DM
2 Rührbehälter (VA) á 8 m^3		[100]	90.000 DM
1 Lagerbehälter (VA) für H_2SO_4, 100 m^3		[100]	109.000 DM
1 Dosierpumpe für H_2SO_4			10.000 DM
1 Bandfilter mit 2 Waschzonen, 4,7 m^2		[101]	330.000 DM
1 Lagerbehälter (VA),150 m^3		[100]	140.000 DM
	1,00		886.000 DM
Apparatemontage	0,15		132.900 DM
Rohrleitungen und Armaturen	0,60		531.600 DM
Meß- und Regeltechnik	0,35		310.100 DM
Elektrotechnik	0,20		177.200 DM
Bauleistungen	0,65		575.900 DM
Verschiedenes (Isolierung,Feuerschutz)	0,15		132.900 DM
Planung (Engineering)	0,40		354.400 DM
Unvorhergesehenes	0,20		177.200 DM
Gesamtsumme Investitionen:			**3.278.200 DM**

2. Aufbereitungskosten, Erlös

	Einheitspreis	
Abschreibung des Anlagenkapitals (10 J.)		327.820 DM
Summe Zinsen, Reparatur, Wartung, Steuern/Versicherungen, Werksgemeinkosten (15% d. Anlagenkapitals)		491.730 DM
1 Kapitalkosten		**819.550 DM**
1,5 Facharbeiter (5 Schichten)		660.000 DM
0,5 Chemielaborant		49.000 DM
0,5 Betriebsleiter		90.000 DM
2 Personalkosten		**799.000 DM**
Schwefelsäure, 96%ig (15.441t)	165 DM / t	2.547.765 DM
3 Materialkosten		**2.547.765 DM**
Elektrische Energie (5000 MWh)	0,12 DM/kWh	600.000 DM
Trinkwasser (81.576 m^3)	3 DM/m^3	244.728 DM
4 Betriebsmittel		**844.728 DM**
Verschiedenes (5% von Σ1-4)		250.552 DM
Abgabe Laugungsrückstand (22326 t)	100 DM/t	2.232.600 DM
5 Kosten für Verschiedenes		**2.483.152 DM**
Aufbereitungskosten, gesamt (Σ 1-5)		**7.494.195 DM**

Annahme Filterstaub	100 DM/t TS	3.300.000 DM
$ZnSO_4$-Lösung (8153,2 t Zn)	800 DM/t Zn	6.522.560 DM
Alkalichloridlösung		0 DM
Erlös		**9.822.560 DM**
Verkaufskosten (5% vom Erlös)		491.128 DM
Generalia (4% vom Erlös)		392.902 DM
Forschungskosten		-
Allgemeine Kosten		**884.030 DM**
Gewinn		**1.444.335 DM**

Gewinn = Erlöse – Herstellkosten – allgemeine Kosten

Anhang D.2: Wirtschaftlichkeitsanalyse für die Aufbereitung teilreduzierter Elektroofenstäube

Anlagenkapazität: 33.000 t/a

Arbeitstage: 330/a

1. Kapitalbedarf

	Zuschlagfaktor		
Apparate und Maschinen			
1 Pelletierteller		[99]	45.000 DM
3 Rührbehälter (VA gummiert) á 2 m^3		[100]	54.000 DM
3 Chargierkörbe mit Hebevorrichtung			60.000 DM
1 Stapelbehälter (Kunststoff),5 m^3			5.000 DM
1 Zellenradschleuse			3.000 DM
1 Lagerbehälter (GFK), 50 m^3			40.000 DM
2 Rührbehälter (VA) á 8 m^3		[100]	90.000 DM
1 Lagerbehälter (VA) für H_2SO_4, 100 m^3		[100]	109.000 DM
1 Dosierpumpe für H_2SO_4			10.000 DM
1 Bandfilter mit 2 Waschzonen, 3,6 m^2		[101]	280.000 DM
1 Lagerbehälter (VA),150 m^3		[100]	140.000 DM
	1,00		836.000 DM
Apparatemontage	0,15		125.400 DM
Rohrleitungen und Armaturen	0,60		501.600 DM
Meß- und Regeltechnik	0,35		292.600 DM
Elektrotechnik	0,20		167.200 DM
Bauleistungen	0,65		543.400 DM
Verschiedenes (Isolierung,Feuerschutz)	0,15		125.400 DM
Planung (Engineering)	0,40		334.400 DM
Unvorhergesehenes	0,20		167.200 DM
Gesamtsumme Investitionen:			**3.093.200 DM**

2. Aufbereitungskosten, Erlös

	Einheitspreis	
Abschreibung des Anlagenkapitals (10 J.)		309.320 DM
Summe Zinsen, Reparatur, Wartung, Steuern/Versicherungen, Werksgemeinkosten (15% d. Anlagenkapitals)		463.980 DM
1 Kapitalkosten		**773.300 DM**
1,5 Facharbeiter (5 Schichten)		660.000 DM
0,5 Chemielaborant		49.000 DM
0,5 Betriebsleiter		90.000 DM
2 Personalkosten		**799.000 DM**
Schwefelsäure, 96%ig (20519,1 t)	165 DM / t	3.385.647 DM
3 Materialkosten		**3.385.647 DM**
Elektrische Energie (5000 MWh)	0,12 DM/kWh	600.000 DM
Trinkwasser (72.699 m^3)	3 DM/m^3	218.097 DM
4 Betriebsmittel		**818.097 DM**
Verschiedenes (5% von Σ1-4)		288.802 DM
Abgabe Laugungsrückstand (16772 t)	100 DM/t	1.677.200 DM
5 Kosten für Verschiedenes		**1.966.002 DM**
Aufbereitungskosten, gesamt (Σ 1-5)		**7.742.046 DM**

Annahme Filterstaub	100 DM/t TS	3.300.000 DM
$ZnSO_4$-Lösung (10753 t Zn)	800 DM/t Zn	8.602.400 DM
Alkalichloridlösung		0 DM
Erlös		**11.902.400 DM**
Verkaufskosten (5% vom Erlös)		595.120 DM
Generalia (4% vom Erlös)		476.096 DM
Forschungskosten		-
Allgemeine Kosten		**1.071.216 DM**
Gewinn		**3.089.138 DM**

Gewinn = Erlöse – Herstellkosten – allgemeine Kosten

Lebenslauf

Claudia Henn, geb. Palm

Geburtstag:	20. November 1969
Geburtsort:	Northeim

Schulausbildung

1976 – 1982	Besuch der Grundschule in Westerhof und Orientierungsstufe in Kalefeld
1982 – 1989	Besuch des Gymnasiums in Bad Gandersheim; Abschluß: Hochschulreife

Studium

Okt. 1989	Aufnahme des Studiums an der Technischen Universität Clausthal im Studiengang Chemieingenieurwesen
März 1992	Vordiplom
März 1996	Abschluß des Studiums als Diplom - Ingenieurin

Berufliche Tätigkeiten

April - Juli 1996	Geprüfte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Aufbereitung und Deponietechnik der TU Clausthal
Aug.1996 - Sept.1999	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Aufbereitung und Deponietechnik der TU Clausthal
seit Feb. 2000	Projektingenieurin im Bereich Anlagenplanung bei der Fa. Haarmann & Reimer GmbH in Holzminden