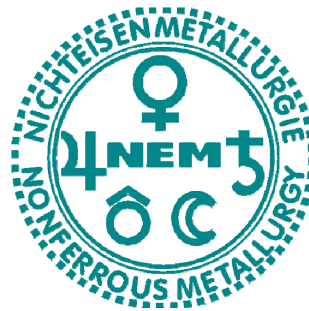


# Recycling refraktärmetallhaltiger Reststoffe

Dipl.-Ing. Thomas Angerer



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der montanistischen Wissenschaften

an der Montanuniversität Leoben

Leoben, März 2013

## **EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

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

---

Datum

---

Dipl.-Ing. Thomas Angerer

## Danksagung

Allen voran gilt der Dank Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Möglichkeit der Verfassung meiner Dissertation, die Mitarbeit am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, die wissenschaftliche Anleitung und Hilfestellung und die Nutzung der Ressourcen und Forschungsinfrastruktur des Lehrstuhls.

Gleichzeitig danke ich dem stellvertretenden Institutsvorstand des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes Herrn Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. tech. Josef Draxler für seine Diskussionsbereitschaft, sowie für die Zweitbegutachtung der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt dem Projektleiter des Research Studios Austria „Recycling von Sondermetallen“ Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Stefan Luidold für die vorbildhafte Betreuung, seine Hilfestellung und die tatkräftige Unterstützung im Rahmen dieser Arbeit.

Vielen herzlichen Dank den Damen des Sekretariats, Frau Claudia Pelka, Frau Tanja Moser und Frau Verena Zirngast, sowie den Labor- und Technikum-Mitarbeitern Herrn Ing. Andreas Sprung, Erich Troger und Thomas Link, die bei der praktischen Ausführung der Versuche maßgeblich beteiligt waren.

Gedankt sei auch den Kollegen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie, von denen jeder Einzelne seinen Beitrag zu einem sehr angenehmen Arbeitsklima geleistet hat und meinem gesamten Freundeskreis, welcher in der zuweilen sehr stressigen Zeit meines Doktoratsstudiums immer für eine erfrischende Abwechslung sorgte.

Meinen wohl emotionalsten Dank entbiete ich meiner Familie, speziell meiner Oma und meinem Vater. Nur durch ihre Unterstützung ist es mir möglich gewesen meinen akademischen Werdegang über das Bakkalaureats-, Master- und schlussendlich das Doktoratsstudium zu vollenden.

DANKE!!!

## Kurzfassung

Diese Dissertation beschäftigt sich im Rahmen des Research Studios Austria „Recycling von Sondermetallen“ mit der Aufarbeitung wolframhaltiger Reststoffe, insbesondere mit den bei der Verarbeitung von Hartmetallen anfallenden Weichschrotten. Kern der wissenschaftlichen Arbeit bildet die Entwicklung eines neuen Verfahrensweges zur indirekten Wiedergewinnung von Wolfram und den Bindemetallen, im Speziellen Cobalt.

Im ersten Teil dieser Abhandlung erfolgt eine genaue Betrachtung der Wolframstoffströme. Ausgehend von den primären Lagerstätten werden über die wolframhaltigen Zwischen- bis hin zu den Endprodukten die Primär- bzw. Sekundärproduktion sowie der Wolframverbrauch analysiert. Ergänzend dazu kommt es zur Darstellung der Herstellungsverfahren von den Rohstoffen sowie des Endproduktes – die Hartmetallwerkstoffe.

Des Weiteren werden die bereits angewandten Technologien, im Besonderen aber auch die Neuerungen im Bereich des Hartmetallrecyclings, betrachtet, untereinander verglichen, nach ihrer technischen Machbarkeit untersucht und bezüglich wirtschaftlicher bzw. verfahrenstechnischer Gesichtspunkte charakterisiert.

Im praktischen Teil dieser Doktorarbeit wird anhand der durchgeführten Versuche und verfahrenstechnischen Optimierungsmaßnahmen die sukzessive Ausarbeitung des neuen Konzeptes beschrieben. Die wissenschaftliche Aufbereitung der experimentellen Ergebnisse erfolgte hierbei teilweise unter Zuhilfenahme des statistischen Auswerteprogramms MODDE 7<sup>®</sup>. Eine eingehende Betrachtung der Laboranlagen sowie die Darstellung der Stoffströme im Prozessablauf vervollständigen die Ausführung der Verfahrensentwicklung.

Die abschließende Ergebnisdiskussion und die Gesamtdarstellung des Verfahrens sowie die Differenzierung zu den anderen Verwertungsprozessen bilden die Basis für die umfassende Charakterisierung der neuen Recyclingtechnologie.

## **Abstract**

This thesis was written as part of a project of the Research Studios Austria "Recycling von Sondermetallen". The focus of the scientific work is the processing of tungsten containing residues, especially hard metals soft scrap. Main parts are the development of a new indirect recycling process for the recovery of tungsten and the binder metals, in particular cobalt.

The first part of this paper is a detailed survey of the tungsten material flows. Based on the primary deposits over the tungsten containing intermediate to the final products, the primary and secondary production and accordingly the consumption of tungsten were analyzed. In addition to this, the manufacturing processes of the raw materials and the finished product – the hard metals – were represented.

Furthermore, established and new developed recovery technologies for the treatment of hard metal scraps were discussed, among themselves compared, examined according to their technical feasibility and characterized in terms of economic and procedural aspects.

In the practical part of this doctor thesis, on the basis of the experiments and procedural optimization, the successive development of the new concept is described. The processing of experimental results were partially provided with the help of the statistical analysis program Modde 7<sup>®</sup>. An extensive description of the laboratory facilities and the presentation of the material flows in the process sequence complete the execution of the development process.

The final discussion of the results and the overall presentation of the flow sheet as well as the differentiation to other technologies form the basis for the comprehensive characterization of this new recycling process.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Refraktärmetall Wolfram.....	1
1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften von Wolfram.....	2
1.3 Wolframverbrauch und Anwendungsgebiete.....	5
1.4 Hartmetalle und ihre Anwendungsgebiete.....	6
2. Primäre Gewinnung von Wolfram und Wolframkarbid .....	8
2.1 Primärmetallurgie von Wolfram .....	8
2.2 Herstellung von Wolframkarbid .....	11
2.3 Hartmetallproduktion .....	12
3. Wolframrecycling aus Hartmetallreststoffen.....	15
3.1 Verfahren zum Downcycling von Hartmetallschrotten.....	15
3.2 Recycling von Metallkarbide und Bindemetalle.....	16
3.2.1 Der Coldstream-Prozess .....	16
3.2.2 Der Zink-Prozess.....	17
3.2.3 Kombination von Coldstream- und Zink-Prozess .....	20
3.2.4 Das Bloating/Crushing-(Coldstream)-Verfahren.....	20
3.2.5 Direkte Zerkleinerung .....	21
3.3 Recycling von Metallkarbide und chemische Umsetzung der Bindemetalle .....	22
3.3.1 Chemische Löseverfahren für die Bindemetalle.....	22
3.3.2 Elektrochemisches Löseverfahren für die Bindemetalle.....	26
3.3.3 Der Menstruum-Prozess.....	29
3.4 Verfahren zur chemischen Umsetzung der Metallkarbide und der Bindemetalle.....	31
3.4.1 Alkalischer Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen .....	32
3.4.2 Oxidierendes Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung .....	34
3.4.3 Das OLSC-Verfahren .....	37
3.4.4 Elektrochemisches Löseverfahren für die Bindemetalle und chemische Umsetzung der Metallkarbide.....	39
3.4.5 Chlorierung der Hartmetalle (Axel Johnson Prozess) .....	44
4. Entwicklung eines neuen Recyclingverfahrens für Hartmetallweichschrotte .....	45
4.1 Einleitung.....	45

4.2	Charakterisierung der wolframhaltigen Reststoffe.....	46
4.3	Vorbehandlung der Hartmetallweichschrotte.....	50
4.3.1	Versuchsaufbau der Trocknung und Pyrolyse.....	52
4.3.2	Versuchsergebnisse der Trocknung und Pyrolyse .....	54
4.4	Saurer Laugungsprozess zur Bindemittlextraktion .....	60
4.4.1	Versuchsaufbau der Bindemittlextraktion .....	61
4.4.2	Versuchsergebnisse der Bindemittlextraktion .....	64
4.5	Pyrometallurgische Behandlung der Hartmetallweichschrotte .....	72
4.5.1	Versuchsaufbau zur Behandlung der Hartmetallweichschrotte.....	72
4.5.2	Versuchsergebnisse zur Behandlung der Hartmetallweichschrotte .....	74
4.6	Ammoniakalischer Laugungsprozess zur WO <sub>3</sub> -Extraktion .....	85
4.6.1	Entwicklung eines Modells zur Charakterisierung der ammoniakalischen Laugung von WO <sub>3</sub> .....	86
4.6.1.1	Versuchsaufbau zur Ermittlung des Modells .....	87
4.6.1.2	Versuchsergebnisse zur Ermittlung des Modells.....	90
4.6.2	Versuche zur nasschemischen, ammoniakalischen WO <sub>3</sub> -Extraktion an oxidierten Hartmetallreststoffen.....	97
4.6.2.1	Versuchsaufbau zur nasschemischen, ammoniakalischen WO <sub>3</sub> - Extraktion.....	98
4.6.2.2	Versuchsergebnisse zur nasschemischen, ammoniakalischen WO <sub>3</sub> - Extraktion.....	100
4.7	Laugenreinigung.....	110
4.7.1	Versuchsaufbau zur Laugenreinigung.....	115
4.7.2	Versuchsergebnisse zur Laugenreinigung .....	116
4.8	Gewinnung und Kalzination des Ammoniumparawolframats .....	121
4.8.1	Versuchsaufbau zur Gewinnung und Kalzination des reinen APTs .....	123
4.8.2	Versuchsergebnisse zur Gewinnung und Kalzination des reinen APTs.....	124
4.9	Darstellung des Gesamtprozesses.....	125
4.9.1	Flussschema des entwickelten Aufarbeitungsverfahrens.....	125
4.9.2	Darstellung der Stoffflüsse von Wolfram und Cobalt im neuen Aufarbeitungsverfahren .....	126
5.	Ergebnisdiskussion .....	129
6.	Zusammenfassung.....	131

7. Literaturverzeichnis .....	132
8. Tabellenverzeichnis.....	139
9. Abbildungsverzeichnis.....	142
10. Akronymverzeichnis .....	148
11. Anhang I: Chemische Analyse der Schleifschlämme.....	150
12. Anhang II: Ergebnisse der Röstversuche.....	151
12.1 Ergebnisse der Röstversuche Co-hältiger Hartmetallreststoffe.....	151
12.2 Ergebnisse der Röstversuche Co-armer Hartmetallreststoffe .....	166
13. Anhang III: Versuchsergebnisse zur ammoniakalischen WO <sub>3</sub> -Extraktion .....	182



# 1. Einleitung

Diese vorliegende Dissertation beschäftigt sich im Rahmen des Research Studios Austria „Recycling von Sondermetallen“ mit der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Aufarbeitung wolframhaltiger Reststoffe, insbesondere der Hartmetallweichschrotte, wobei im Speziellen auf die physikalischen, chemischen und physikalisch-chemischen Verfahrensgrundlagen eingegangen wird.

Ziel der Entwicklungen war der sukzessive Aufbau des Verfahrenskonzeptes für ein indirektes Recyclingverfahren im Hinblick ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte unter deutlicher Abgrenzung zum Stand der Technik der Hartmetallschrottaufarbeitung. Die neue Recyclingtechnologie soll neben einem hohen Ausbringen bei der chemischen Umsetzung der Wertkomponenten auch bestimmte Qualitätsanforderungen bezüglich der gewonnenen sekundären Produkte sicherstellen. Mit den anfallenden Reststoffen dürfen keine umweltrelevanten Probleme auftreten und die im Verfahren umgewälzten Flüssigkeitsströme müssen, sofern diese möglich erscheint, gering gehalten und unter Umständen auch rückgeführt werden.

## 1.1 Refraktärmetall Wolfram

Wolfram wurde erstmalig im 16. Jahrhundert (1546) vom Freiburger Mineralogen Georgius Agricola, der das neue Element in den sächsisch-böhmischen Zinnerzen identifizierte, in seinem Buch „De Natura Fossilium“ beschrieben. Zinn-Bergleute berichteten schon sehr früh von einem Element, das Zinnerze begleitet und zu einem verminderten Zinnausbringen durch erhöhte Verschlackung führt: "Es reißt das Zinn und verschlingt es wie ein Wolf ein Schaf verschlingt." [1]. Der erste Namensteil des neu entdeckten Elementes „Wolf“ rührt von genau dieser negativen Eigenschaft bei der Zinnverhüttung her. Georgius Agricola benannte das Mineral vorerst „lupi spuma“, was aus dem Lateinischen übersetzt „Wolf(s)-Schaum“ bedeutet. Seine heutige Bezeichnung bekam dieses Metall erst später. Diese lateinische Bezeichnung erweitert durch den aus dem Mittelhochdeutschen stammenden zweiten Namesteil „räm“ (Bezeichnung für „Ruß“ oder „Dreck“) formte schlussendlich den Namen „Wolfram“. Die zweite Silbe erklärt sich aus der Eigenschaft des Minerals heraus, sich sehr leicht zerreiben zu lassen und in pulverförmiger Form starke äußerliche Ähnlichkeiten zum Ruß aufzuweisen [2].

Die im Englischen gebräuchliche Bezeichnung „Tungsten“ stammt aus Schweden und war ursprünglich der Name für Kalziumwolframat (heute unter dem Namen „Scheelit“ bekannt). Dieses Mineral fand erstmals 1757 von Axel Frederik Cronstedt Erwähnung. „Tung Sten“

bedeutet in der schwedischen Sprache „Schwerer Stein“ [1], ein Hinweis auf die sehr hohe Dichte dieser Verbindung.

Im Jahr 1781 veröffentlichte der spätere Namensgeber für dieses Mineral, der deutsch-schwedische Chemiker Carl Wilhelm Scheele, seine Experimente mit Kalziumwolframat in Kongl. „Vetenskaps-Academiens Nya Handlingar“ mit dem Titel „The Constituents of Tungsten“. Er zeigte, dass dieses Mineral Kalk und eine noch bis dahin unbekannte Säure – Scheele nannte diese Verbindung Wolframsäure – enthält [1].

Im Jahr 1783 stellten die aus Spanien stammenden Brüder Fausto Jermin und Juan José D’Elhuyar erstmalig unter Anleitung des deutschen Professors Bergmann metallisches Wolfram durch Reduktion von Wolframtrioxid mit Hilfe von Holzkohle her. Das Wolframtrioxid für ihre Experimente stammte von den untersuchten Wolframterzen einer Zinn-Mine aus Zinnwald in Sachsen [1].

## 1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften von Wolfram

Wolfram besitzt neben seiner hohen Dichte – aufgrund dieser findet es unter anderem auch als Ausgleichsmasse an Kurbelwellen in Motoren Anwendung – den höchsten Schmelzpunkt aller bekannten Metalle. Es gehört zur Gruppe der sogenannten Refraktärmetalle, die aus den hochschmelzenden acht Elementen Wolfram, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Niob, Vanadium, Molybdän, und Chrom gebildet wird. Aufgrund seines hohen Schmelzpunktes findet sich teilweise auch das Leichtmetall Titan in dieser Gruppe, wobei die Zuordnung zu den Refraktärmetallen als nicht eindeutig anzusehen ist. Der Namen der Gruppe kommt vom lateinischen Eigenschaftswort „refractarius“ („widersetzlich“ gegen Temperatur respektive Erschmelzen) und rührt von der Eigenschaft her, dass all die zugehörigen Elemente einen Schmelzpunkt oberhalb von 1768 °C ( $T_s$  von Platin) [3] besitzen. Gerade diese Eigenschaft macht die Refraktärmetalle zu einem wichtigen und wertvollen Konstruktionswerkstoff für Hochtemperaturanwendungen, einem für viele Applikationen essenziellen Technologie-metall, sowie zu einem nicht ersetzbaren Legierungsmittel für Stähle (z.B. Werkzeugstähle) und Superlegierungen.

In der Tabelle 1.1 sind die charakteristischen, physikalischen (inkl. mechanischen) Eigenschaften von Wolfram zusammengefasst. Die Gleichung 1 ergänzt die Datensammlung um den Dampfdruck  $p$  [4].

Tab. 1.1: Physikalische Eigenschaften von Wolfram

Eigenschaft	Einheit	Wert	Bemerkung	Lit.
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	19,246	bei 25 °C	[4]
T <sub>s</sub>	[°C]	3407		[3]
T <sub>b</sub>	[°C]	5658		[3]
$\alpha$	[1/K]	(4,32-4,68) · 10 <sup>-6</sup>	bei RT	[4]
$\lambda$	[W/cm·K]	1,75	bei 25 °C	[4]
Kristallgitter	[-]	krz		[4]
c <sub>p</sub>	[kJ/kmol·K]	24,10-24,42	bei 25 °C	[4]
c <sub>p</sub>	[kJ/kmol·K]	35,564	flüssiges W	[4]
E	[GPa]	390-410	polykristallines W bei 20 °C	[4]
G	[GPa]	156-177	polykristallines W bei 20 °C	[4]
HV <sub>30</sub>	[HV]	450	bei 0 °C	[4]
Elektr. Widerstand	[μΩ·cm]	5,28	bei 20 °C	[4]

$$\log p [\text{Pa}] = -45395 \cdot T^{-1} [\text{K}] + 12,8767 \quad \text{Glg. (1)}$$

Wolfram ist im Periodensystem der Elemente (PSE) in der sechsten Periode und der sechsten Gruppe zu finden. Seine chemischen Eigenschaften determinieren ebenso dessen Anwendungsbereiche. So ist Wolfram gegen die meisten Mineralsäure bei niedrigen Temperaturen inert und wird nur geringfügig bei steigenden Temperaturen angegriffen. Weiters zeigt es gegenüber den meisten Keramiken und Gläsern auch bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von vielen geschmolzenen Salzen keinen Angriff [4].

Wolfram geht im Allgemeinen mit einer Vielzahl von Elementen bzw. Reagenzien chemische Verbindungen ein, wobei hier die Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss hat. So reagiert es mit Fluor bei Raumtemperatur und setzt sich unter 100 °C mit HF/HNO<sub>3</sub>-Gemischen, Königswasser und mit alkalischen Lösungen, die oxidierende Additive enthalten, sehr rasch um. Wasserstoffperoxid ist ein hervorragendes Lösungsmittel für W-Pulver [4].

Bei höheren Temperaturen zeigt Wolfram eine verstärkte Reaktionsbereitschaft und die Anzahl jener Elemente und chemischen Verbindungen, die Wolfram umsetzen können erhöht sich. Zu diesen gehören neben den Halogenen Cl, I und Br – Fluor setzt sich mit Wolfram bereits bei Raumtemperatur um – Alkali- und Erdalkalisalze (z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH und NaNO<sub>3</sub> etc.), Sauerstoff, Mineralsäuren (HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), weitere Gase (CO und CS<sub>2</sub>) sowie Elemente wie z.B. Kohlenstoff. Mit Wasser zeigt Wolfram keine Reaktion, wird jedoch ab 600 °C von Wasserdampf oxidiert [4].

In der Tabelle 1.2 ist das chemische Verhalten von Wolfram gegenüber den wichtigsten Mineralsäuren und Basen aufgelistet. Ergänzend dazu sind in der Tabelle 1.3 jene Elemente, die ebenfalls mit Wolfram reagieren können, inklusive der dafür notwendigen Parameter und der Reaktionsprodukte zusammengefasst.

Tab. 1.2: Reaktionsverhalten von W mit Säuren und Basen in Abhängigkeit der Temperatur [4]

Säure	Temperatur [°C]		Base	Temperatur [°C]	
	20	100-110		20	100-110
HF	keine Reaktion	keine Reaktion	NH <sub>4</sub> OH	keine Reaktion	keine Reaktion
HNO <sub>3</sub>	geringer Angriff	Oxidation	KOH	keine Reaktion	keine Reaktion
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	keine Reaktion	geringer Angriff	NaOH	keine Reaktion	keine Reaktion
HCl	keine Reaktion	geringer Angriff	KOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	geringer Angriff	Auflösung
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	keine Reaktion	geringer Angriff			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	keine Reaktion	Auflösung			
HCl + HNO <sub>3</sub>	Oxidation	Auflösung			
HF + HNO <sub>3</sub>	Auflösung	Auflösung			

Tab. 1.3: Reaktionsverhalten von W mit Nichtmetallen [4]

Element	Reaktionsparameter		Bemerkung	Produkte
	Allgemein	T [°C]		
B	W + B (amorphe) Pulvermischung	500 (1 h in H <sub>2</sub> ), 800-1200 (2 h in Ar)	individuelle Boridbildung abhängig vom W/B-Verhältnis	W <sub>2</sub> B, WB, W <sub>2</sub> B <sub>5</sub> , WB <sub>4</sub>
C	hängt von den Edukten und der Atmosphäre ab	Reaktionen zwischen 800-1900	CVD-Kohlenstoffschicht auf W-Folie, feines Pulvergemisch, polykristal. Draht in C-Pulver, monokristal. W-Draht in C-Pulver	W <sub>2</sub> C, WC
Si	W/Si-Pulvermischungen	höhere T	Eigenschaften der Edukte und Reaktionsparameter entscheidend für die Produkte (Verbindung), Schutzgasatmosphäre	WSi <sub>2</sub> , W <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> , W <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> , W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
P	W/P (rote) Mischungen	700-950	unter Vakuum	WP <sub>2</sub>
As	W/As-Mischungen	620	Schutzgasatmosphäre	WAs <sub>2</sub>
O		> 400	> 500 °C Bildung von Rissen in der Oxidschicht, WO <sub>3</sub> -Sublimation ab 800 °C	WO <sub>3</sub>
S	S <sub>(liq)</sub> oder S <sub>x(g)</sub> zeigen langsamen Angriff, W/S Pulvermischung	ab 400		WS <sub>2</sub>
Se	W/Se Mischungen	ab 480-520	exotherme Reaktion	WSe <sub>2</sub>
Te	Mischung reagiert langsam	600-700 °C	unter Vakuum	WTe <sub>2</sub>
F		20 °C	reagiert bereits bei RT, Bildung von flüchtige Verbindungen, keine Schutzschichtbildung, in Gegenwart von Sauerstoff Bildung von WOF <sub>4</sub>	hauptsächlich WF <sub>6</sub> , bzw. WOF <sub>4</sub>
Cl		ab 250-300	in Gegenwart von H <sub>2</sub> O und O Bildung von WOCl <sub>4</sub> und WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	bei niedrigen T: WCl <sub>2</sub> (hauptsächlich) und WCl <sub>6</sub> , bzw. WOCl <sub>4</sub> sowie WO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Br		ab 450-500	Reaktionsparameter entscheidend für die Produkte (Verbindung), in Gegenwart von H <sub>2</sub> O und Sauerstoff Bildung von WObR <sub>4</sub> und WO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	WBr <sub>6</sub> , WBr <sub>5</sub> , WBr <sub>4</sub> , bzw. WObR <sub>4</sub> , WO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
I	Iod-Gas	ab 550-700	H <sub>2</sub> O und O fördern den Angriff	WI <sub>12</sub>

Wolfram bildet außerdem mit einer Vielzahl von Metallen Legierungen – in diesem Zusammenhang sind die Metalle Nb, Ta, Ti, V, Cr, Co usw. zu nennen – bzw. intermetallische Verbindungen mit Be, Al, Ni, Rh, Co, Os, Fe, Hf, Zr etc. [4].

### 1.3 Wolframverbrauch und Anwendungsgebiete

Im Jahr 2010 wurden laut Gille und Meier [5] 92.800 t Wolfram konsumiert. Diese Menge steht der vom United States Geological Survey (USGS) [6] angegebenen und geschätzten globalen Primärproduktion von 72.000 t im Jahr 2011 gegenüber.

Chinas Anteil an der Minenproduktion von Wolfram liegt bei 83,3 %, gefolgt von Russland mit 4,3 % und Kanada mit 2,8 %. Österreich beteiligt sich mit dem europaweit größten Wolframbergbau in Mittersill und der Verhüttung bei der Berg- und Hüttengesellschaft AG (St. Martin im Sulmtal/Steiermark), der Plansee AG (Reutte/Tirol) und der Treibacher Industrie AG (Treibach-Altholfen/Kärnten) mit 1,5 % [6].

Wolfram ist aufgrund seiner Eigenschaften eines der wichtigsten Technologiemetalle das der Menschheit bekannt ist. Die Hartmetallproduktion, mit dem Rohstoff Wolframkarbid (WC), die Walzproduktherstellung und die Sparte der Stahl- und anderen Legierungen (W als Legierungselement) stellen für dieses Refraktärmetall die Hauptanwendungsgebiete dar. Weiters ist die Verwendung von W-hältigen chemischen Verbindungen als Katalysatoren (z.B. Entstickung, Petrochemie oder der chemischen Industrie), Pigmente, Korrosionsinhibitor, Leuchtstoffe, selbstverdunkelnde Glasbeschichtung (W-Oxide), Festschmierstoffe oder als Komponenten für elektronische Bauteile bekannt [7][8]. Die Abbildung 1.1 zeigt den weltweiten Wolframverbrauch der einzelnen Industriesparten für das Jahr 2011 und fasst die W-hältigen chemischen Verbindungen unter „Chemikalien“ zusammen.

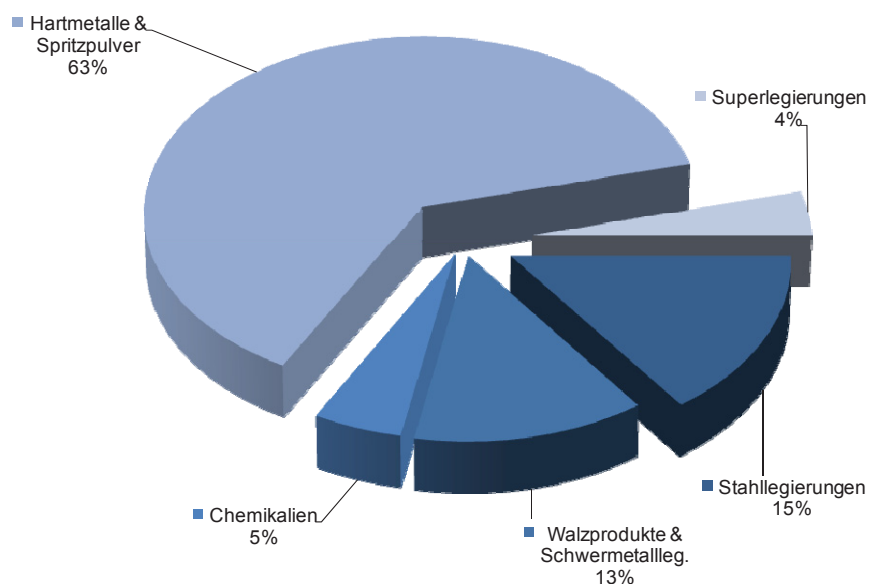


Abb. 1.1: Weltweiter Wolframverbrauch der einzelnen Industriesparten im Jahr 2011 [5]

Ausgehend von diesen Angaben ergibt sich somit ein globaler Wolframbedarf von rund 58.500 t in der Hartmetall- und Beschichtungsindustrie. Eine Menge von ca. 12.000 t Wolfram wurde in Form diverser Walzprodukte und für Wolfram-Schwermetalllegierungen konsumiert. Ein Anteil von rund 14.000 t Wolfram fand in speziellen Stahlqualitäten (z.B. Werkzeugstähle) Verwendung. Die Herstellung von Superlegierungen auf Ni- und Co-Basis verbrauchte 3.700 t Wolfram. Für die sonstigen Applikationen (W-hältige Chemikalien) wurden rund 4.600 t Wolfram verwendet.

Der europäische Wirtschaftsraum (EU-27) benötigte im Jahr 2010 rund 20.000 t [9] Wolfram. Nach den Angaben der International Tungsten Industry Association (ITIA) [10] ergibt sich somit für die EU ein Wolframbedarf von 14.400 t im Bereich der Hartmetallindustrie, 1.800 t im Bereich der Stahl-, Vor- und Wolframlegierungen, 1.600 t für Walzerzeugnisse und komplementär dazu 2.200 t für diverse andere Wolframprodukte.

Aus Statistiken des BGS [11] geht hervor, dass Österreich 632 t metallisches Wolfram, 1268 t Wolframkarbid bzw. 552 t Ferrowolfram (inkl. FeSiW, Angabe in W-Inhalt) im Jahr 2010 importierte, geschätzte 3.000 t Wolframmetall exportierte und 975 t Wolfram selbst abgebaut hat.

## 1.4 Hartmetalle und ihre Anwendungsgebiete

Hartmetalle, ein Verbund aus verschiedenen Hartstoffen und Bindemetallen, haben weitverbreitete Anwendungen in den verschiedensten Industriesektoren. Aufgrund ihrer Eigenschaften (hohe Härte und mechanische Beständigkeit der Hartstoffe kombiniert mit der Zähigkeit der Bindemetalle [4]) werden diese Werkstoffe vorzugsweise dort eingesetzt, wo extreme Bedingungen bezüglich Spannungen und Abrasion herrschen.

Durch ein- oder mehrlagige Oberflächenbeschichtungen (chemische oder physikalische Beschichtungstechnologien) der verschiedenen Hartmetallwerkstücke wird die Verschleißresistenz und somit die Standzeit der Werkzeuge erhöht. Als Beschichtungsmaterialien sind Metallnitride (TiN, HfN und ZrN), -oxide ( $Al_2O_3$ ) oder -karbide (TiC und HfC), sowie Mischverbindungen wie z.B. AlON, TiCN in Verwendung [4].

Folgende beispielhafte Applikationen verwenden unterschiedliche Hartmetallwerkstoffe in sehr vielfältigen Formen [4][12][13][14][15]:

- Schneidwerkzeuge wie z.B. Wendeschneidplatten zur Metall- (Stahl, Nichteisenmetalle, Grauguss, usw.), Holz- (inkl. Spanplatten) und Kunststoffbearbeitung
- Werkzeuge für die Umformung von Metallen (z.B. Walzen, Rollen, Ziehsteine bzw. Drahtziehdüsen und Ziehorne, Tiefziehwerkzeuge etc.)

- Verschleißresistente Beschichtungen für abrasiv höchstbeanspruchte Teile (thermisches Beschichten z.B. mit High Velocity Oxi-Fuel Spraying)
- Werkzeuge mit hohen Einsatzgeschwindigkeiten (z.B. Bohrer für Leiterplatten)
- Werkzeuge für den Berg- (z.B. Zähne für Baggerschaufeln) und Tunnelbau (Drehmeißel für Tunnelbohrmaschinen) bzw. geologische Bohrungen (z.B. Bohrkopfszähne für Ölbohrungen)
- Sonstige Anwendungsbereiche wie z.B. Kugelschreiber-Kugeln

Die Abbildung 1.2 fasst die relative Aufteilung der Marktsegmente für Hartmetallwerkstoffe zusammen.

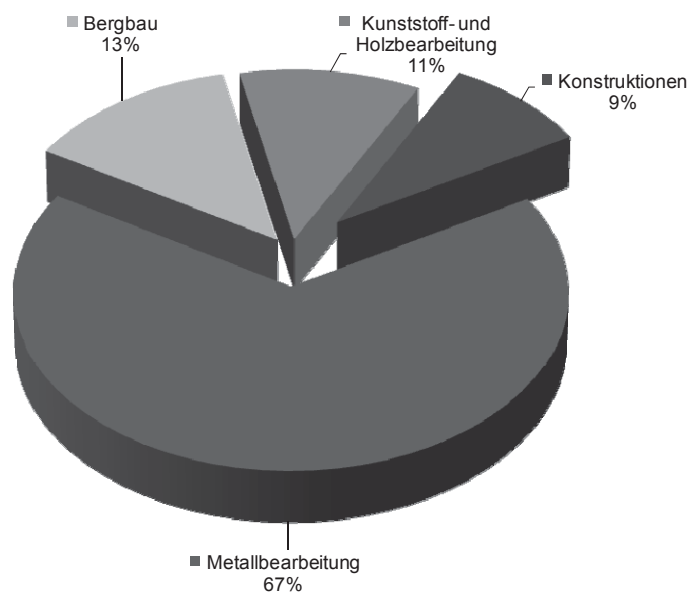


Abb. 1.2: Einsatzgebiete für Hartmetalle [4]

## 2. Primäre Gewinnung von Wolfram und Wolframkarbid

Im folgenden Kapitel werden die Verfahren zur primären Gewinnung von Ammoniumparawolframat aus den beiden Erzen Scheelit und Wolframit, die Weiterverarbeitung der daraus erhaltenen Wolframoxide zu metallischem Wolfram, die Herstellung von Wolframkarbid und die Erzeugung der Hartmetalle aus diesem Rohstoff diskutiert.

### 2.1 Primärmetallurgie von Wolfram

Für die Primärroute der Wolframingewinnung werden im Wesentlichen zwei Erze herangezogen, Wolframit mit der mineralogischen Zusammensetzung  $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$  und Scheelit mit der chemischen Formel  $\text{CaWO}_4$ . Die Verarbeitung der angereicherten Erze zu reinen Oxiden wie z.B.  $\text{WO}_3$  (Wolframgelboxid) oder  $\text{WO}_{3-x}$  (Wolframblauoxid) erfolgt auf hydrometallurgischem (nasschemischer Aufschluss) Weg, welche pyrometallurgisch zu metallischem Wolfram bzw. Wolframverbindungen umgewandelt werden (Reduktion) [4][15].

Die ersten Verfahrensschritte der Wolframproduktion stellen die verschiedenen Anreicherungsverfahren dar. Abhängig von der Erzart und der mineralogischen Zusammensetzung finden hierbei unterschiedliche Zerkleinerungs- (Brechen und Mahlen), Klassierungs- (Siebverfahren) und Sortierungstechniken (gravimetrische Sortiertechniken, Flotation aber auch magnetische Separationsverfahren) Anwendung. Die Anreicherung kann auch durch ein sogenanntes Reinigungsverfahren ergänzt werden. Hinter dieser Technologie steckt ein Röstprozess zur Entfernung von Schwefel (z.B. Oxidation von Pyrit zu Magnetit), zum Klinkern der Konzentrate (Verflüchtigung unerwünschter Metalloxide, z.B.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und für die Entfernung organischer Bestandteile (von der Flotation stammend). Je nach Behandlungsziel werden hierbei Temperaturen zwischen  $500\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  eingestellt [4].

Das erhaltene  $\text{WO}_3$ -Konzentrat („high-grade“-Konzentrat mit 65-75 %  $\text{WO}_3$  oder „low-grade“-Konzentrat mit 6-40 %  $\text{WO}_3$ ) geht anschließend in den alkalischen Laugungsprozess [4][15].

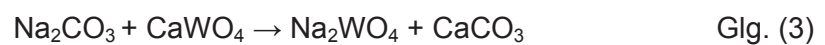
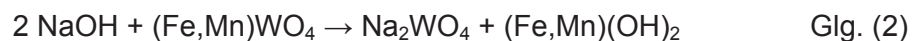
Es gibt verschiedene Verfahren zum hydrometallurgischen Aufschluss der im Erz enthaltenen Wertminerale [4][15]:

- Druckaufschluss von Scheelit- und Wolframitkonzentrat mit Soda-Lösung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Druckaufschluss von Wolframitkonzentrat mit Natronlauge ( $\text{NaOH}$ )
- Alkalischer Schmelzaufschluss von Wolframitkonzentrat mit Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Aufschluss von Scheelitkonzentrat mit  $\text{HCl}$



Die beiden letzteren Technologien nehmen bei der primären Herstellung von Wolfram nur eine untergeordnete Rolle ein. Der Druckaufschluss der Erzkonzentrate mit Natronlauge oder Sodalösung ist Stand der Technik heutiger Wolframhütten [15].

Der Aufschluss des Wolframitkonzentrates gemäß der Gleichung 2 erfolgt bei Temperaturen von 150-200 °C und einem Druck zwischen 0,5 MPa und 1,2 MPa mittels 10-20 %-iger NaOH-Lösung ( $\text{NaOH}:\text{WO}_3 = 1,05\text{-}1,4$ ). Scheelitkonzentrate hingegen werden bei Temperaturen von 190-250 °C und Drücken von 1,2-2,5 MPa aufgeschlossen (siehe Glg. 3). Die Zugabe der Laugungsreagenz, eine 10-18%-ige  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, erfolgt mit einem 2,5- bis 4,5-fachen Überschuss. Als Aufschlussaggregat dient in beiden Fällen ein Autoklav [15].



Alternativ zum Druckaufschluss ist auch ein druckloses Laugungsverfahren bei Temperaturen von 110-140 °C und einer deutlich höheren Laugenkonzentration (40-50%-ige NaOH-Lösung) unter verstärktem Rühren möglich [15].

Das beim Aufschluss gebildete wasserlösliche Natriumwolframat ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) wird durch eine Fest-Flüssig-Trennung (Filtration) von den in Wasser schwer löslichen Hydroxiden (Fe und Mn) und Karbonaten (Ca) sowie von den restlichen Gangartbestandteilen separiert. Das Filtrat, eine wolframhaltige Rohlösung, ist durch Erzbegleitelemente (und/oder Schrottbestandteile) wie z.B. P, F, Mo, Si, As, Sb, Pb, Co, Bi etc. verunreinigt. Die Abtrennung dieser Elemente erfolgt im nächsten Verfahrensschritt durch eine zweistufige Fällung mit nachgeschalteter Filtration [15]:

- Fällung von Si, As, P, F etc. mit Mg-Sulfat bei pH = 10-11 und Al-Sulfat bei pH = 7-8
- Fällung von Mo, Bi, Sb, Co etc. sowie Resten von As unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$  und weiterem Ansäuern auf pH = 2-3

An diesen Reinigungsschritt angeschlossen wird die reine  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ -Lösung mittels einer Solventextraktion (Flüssig/Flüssig-Extraktion) oder durch ein Fest/Flüssig-Ionenaustauschverfahren in eine Ammoniumwolframatlösung übergeführt. Bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion lagern sich die Isopolywolframationen ( $[\text{H}_x\text{W}_6\text{O}_{21}]^{(x-6)}$ ) in die organische Phase (mit Schwefelsäure protonierte, aliphatische, tertiäre oder sekundäre Amine gelöst in Kerosin oder Isodecanol) ein. Die Selektivität der Reaktion führt auch zu einem Reinigungseffekt. Als Reextraktionsreagenz dient eine Ammoniumhydroxidlösung. Die Extraktions- und Reextraktionsreaktionen sind den Gleichungen 4 und 5 zu entnehmen [15].



Für die Solventextraktion werden Mixer-Settler-Verbunde in einem zwei- oder mehrstufigen Verfahren (Gegenstromprinzip) miteinander kombiniert [4].

Das kontinuierliche oder absatzweise Eindampfen der Ammoniumwolframatlösung in dampfbeheizten Kristallisierern stellt den letzten Prozessschritt des hydrometallurgischen Teils der Gewinnung von Wolfram dar. Um die hohen Anforderungen hinsichtlich geringer Verunreinigungsgehalte zu erfüllen, wird nur ein Teil der ammoniakalischen wolframhaltigen Lösung eingedampft (90-99 % [4]), wobei Ammoniumparawolframat (APT) auskristallisiert. Die zumeist leichter löslichen, restlichen Verunreinigungen verbleiben in der sogenannten Mutterlauge. Eine Filtration (inkl. Wäsche) trennt das „High-grade“-APT vom Filtrat [4][15]. Die Mutterlauge kann über einen weiteren Kristallisations- (verunreinigtes APT) bzw. einen Fällungsprozess (Gewinnung von synthetischem Scheelit) weiterverarbeitet werden [4].

Die Abbildung 2.1 zeigt das Flussschema des beschriebenen hydrometallurgischen Herstellungsprozesses von reinem APT bzw. auch  $H_2WO_4$ .

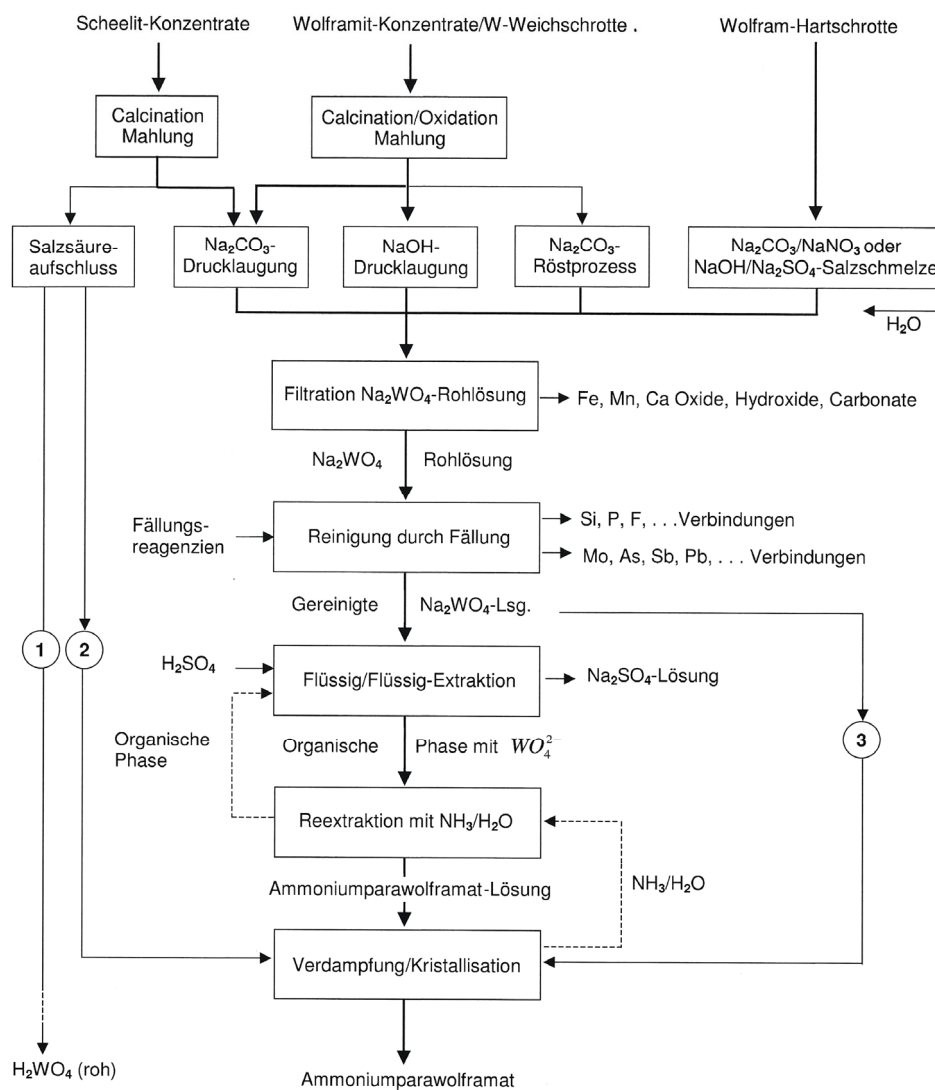


Abb. 2.1: Hydrometallurgische Herstellung von Wolframverbindungen [15]

„High-grade“-Ammoniumparawolframat (APT) bildet bereits ein verkaufsfähiges Produkt und wird neben den W-Oxiden am Weltmarkt gehandelt.

Ausgehend vom Rohstoff APT sind durch eine chemische Umsetzung mit HCl Wolframsäure ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) oder durch pyrometallurgische Verfahren Ammoniummetawolframat ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , über teilweise thermische Zersetzung), Wolframoxide ( $\text{WO}_3$  oder  $\text{WO}_{3-x}$ , durch Kalzination) oder metallisches Wolfram (durch die Reduktion von W-Oxid) herstellbar [4]. Infolge des Kalzinationsprozesses ( $T = 400\text{-}800\text{ °C}$ ) im Drehrohrofen (seltener im Durchschubofen mit Schiffchen) spalten sich bei oxidierender (ausreichende Luftzufuhr) oder leicht reduzierender Ofenatmosphäre (verminderte Luftzufuhr bis Luftausschluss, reaktiver Wasserstoff und Stickstoff durch Dissoziation von  $\text{NH}_3$ ) Wasser und Ammoniak ab und es bilden sich  $\text{WO}_3$  (W-Gelboxid) oder  $\text{WO}_{3-x}$  (W-Blauoxid). Die genaue chemische Zusammensetzung, die Mikromorphologie und die physikalischen Eigenschaften der beiden Oxide (insbesondere von  $\text{WO}_{3-x}$ ) bestimmen signifikant die Eigenschaften des daraus hergestellten W-Metallpulvers [15]. Die Reduktion von Wolframoxidpulver zu metallischem Wolfram erfolgt unter Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen  $600\text{ °C}$  [4] und  $1100\text{ °C}$ . Die dabei in Verwendung stehenden Aggregate sind der Durchschubofen (mit Schiffchen) und der Drehrohrofen [15].

## 2.2 Herstellung von Wolframkarbid

Wolframkarbidpulver werden durch die chemische Umsetzung von Wolframpulver mit Kohlenstoffträgern (z.B. Ruß oder Grafit) über eine diffusionskontrollierten Festphasenreaktion bei Temperaturen zwischen  $1350\text{ °C}$  (für feines Pulver) [13][15] und  $1750\text{ °C}$  (für grobes Pulver) [13] hergestellt. Leichtfried, et al. [13] bzw. Lassner und Schubert [4] gehen zusätzlich von einer heterogenen Karburierungsreaktion unter Beteiligung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  [13] und  $\text{C}_2\text{H}_2$  [4] aus. Als Aggregate dienen Durchschub- (kontinuierlicher Betrieb, Schiffchen aus Grafit), Induktionstiegel- (diskontinuierlicher Betrieb, Tiegel aus Grafit) [15], Grafitröhren- [13][15] oder Vakuuminduktionsöfen (lange Reaktionszeiten [4]) [13]. Zur Einstellung einer reduzierenden Ofenatmosphäre in den ersten drei Öfen ist die Zugabe von  $\text{H}_2$  [15] bzw. eines wasserstoffhaltigen Gasgemisches notwendig [4]. Wasserstoff reduziert die Oberflächenoxide der Wolframpulver und erleichtert die Reaktion, da er mit dem Kohlenstoff gasförmige Verbindungen ( $\text{CH}_4$  und/oder  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) eingeht [4][15]. Ein wichtiger Schritt ist die Herstellung einer homogenen Mischung aus den beiden Edukten (W und C-Träger) nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung von WC (stöchiometrische Zusammen- setzung = 6,13 % C, Mischungszusammensetzung = 6,15-6,18 % C, um Verluste auszugleichen [13]) in dafür geeigneten Apparaturen (z.B. Kugelmühlen [13]). Hier ist besonders auf die Reinheit und das Mischungsverhalten des Kohlenstoffträgers sowie auf einen abriebarmen

Mischvorgang zu achten. Der eingesetzte Kohlenstoff (z.B. Ruß) muss besonders schwefel- und aschearm sein [15].

Die Teilchengrößen der eingesetzten Wolframpulver bestimmen im Wesentlichen jene der durch die Reaktion gebildeten WC-Pulver, wobei diese wiederum die wichtigsten mechanisch-physikalischen Eigenschaften der Endprodukte, der Hartmetallwerkstücke, beeinflussen. Bei der Karburierungsreaktion kommt es nur in geringem Maße zum Aufwachsen der Teilchen. In der Regel bilden sich polykristalline Teilchen respektive Primärteilchenagglomerate. Dieser Effekt tritt verstärkt bei sehr groben WC-Pulvern auf, deren Karburierung bei 1800-2100 °C in direkt beheizten Graphitröhrenöfen erfolgt [15].

In den letzten 20 Jahren haben vor allem die WC-Feinstkornpulver und -Ultrafeinstkornpulver ( $d = 0,2-1 \mu\text{m}$ ) an Bedeutung gewonnen, welche vorzugsweise in Hochleistungswerkzeugen (Applikationen in der Mikroelektronik oder Automobilbau) Einsatz finden. Diese mit Kornwachstumshemmern ( $\leq 1 \%$ ) gedopten Pulver müssen hochrein bzw. homogen sein und über eine sehr enge Kornverteilungskurve verfügen [15].

## 2.3 Hartmetallproduktion

Als Hartmetalle werden allgemein Werkstoffgruppen bezeichnet, die durch die Kombination mechanischer (hohe Härte, Verschleißfestigkeit, Festigkeit, Thermoschockbeständigkeit und Duktilität [15]) und metallischer Eigenschaften (metallischer Glanz, relativ gute elektrische und thermische Leitfähigkeit) charakterisiert sind. Die Hartstoffe selbst besitzen eine hohe Härte aber eine äußerst geringe Duktilität. Durch die Zugabe der Bindemetalle (Co, Ni und Fe), je nach prozentuellem Gehalt, erfolgt eine Erhöhung der Zähigkeit indem die Hartstoffteilchen durch die hinzugefügten duktilen Eisengruppenmetalle „zementiert“ vorliegen. Der somit entstandene Werkstoff kann als „Verbundwerkstoff“ bezeichnet werden [16].

Zu den Hartstoffen zählen neben Wolframkarbid (WC) die Karbide von Vanadium (VC), Titan (TiC), Chrom ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), Molybdän ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), Tantal (TaC) und Niob (NbC) bzw. die Nitride von Titan ( $\text{TiN}_{1-x}$ ), Zirkonium ( $\text{ZrN}_{1-x}$ ), Hafnium ( $\text{HfN}_{1-x}$ ), Vanadium ( $\text{VN}_{1-x}$ ), Niob ( $\text{NbN}_{1-x}$ ), Tantal ( $\text{TaN}$ ,  $\text{TaN}_{1-x}$ ), Chrom ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) und Molybdän ( $\text{MoN}$ ,  $\text{MoN}_{1-x}$ ) [13]. Je nach Hartmetalltyp und Einsatzgebiet werden diese pulverförmigen Rohstoffe mit den Bindemetallpulvern, einem Pressmittel (Paraffinwachs) sowie einem Mahlmedium (Kohlenwasserstoff oder Alkohol) vermischt, gemahlen (z.B. Attritormühlen), getrocknet bzw. granuliert (Sprühtrocknung) und durch anschließendes Pressen (linear oder isostatisch) bei 100-300 MPa, Extrudieren oder durch Spritzgießen in Form gebracht [4][16]. Bei der darauffolgenden Flüssigphasensinterung schmilzt das Bindemetall (vorzugsweise Cobalt) auf, benetzt die

Hartstoffteilchen und bindet sie beim Abkühlen. In diesem Prozess formiert sich der Teilchenverbund aus WC und den restlichen Metallkarbiden einerseits und aus mit W, Ti, Ta, Nb etc. legierten, metallischen Bindemetallen andererseits [15]. Der Sinterprozess erfolgt in speziellen Öfen unter einer Wasserstoff-(Methan-)Atmosphäre oder Vakuum und unterteilt sich in die folgenden Stufen [4]:

- Entwachsen (T = 400-500 °C)
- Vorsintern (T = 700-1000 °C)
- Sintern (T = 1350-1600 °C)
- Kühlphase

Für spezielle, schwierig zu sinternde Werkstücke ist es möglich, den Press- und Sinterschritt durch das sogenannte „Heiß-Pressen“ zu ersetzen [4].

In der Endadjustage erfolgt die genaue Einstellung der Werkstückendform durch eine spanende Bearbeitung (z.B. Schleifen) [4]. Mit Hilfe von Beschichtungstechniken (z.B. CVD- und PVD-Verfahren) ist es möglich, auf das fertige Werkstück verschiedenste verschleiß-resistente harte Schichten aufzubringen [13], die eine Mikrohärtigkeit (HV 0,05) zwischen 1500 NV (CrN+C) und 3300 HV (TiAlN+C) aufweisen [17].

Eine Auswahl verschiedener Hartmetall-Werkstoffe ist der Tabelle 2.1 zu entnehmen.

Tab. 2.1: Typische Hartmetallwerkstoffe [13]

Werkstoff	Gehalte [%]								Unternehmen
	WC	Co	TiC	Ta(Nb)C	TiN	C	Ni	(Ti <sub>2</sub> Al)C	
H6M	93,5	6		0,5	-	-	-	-	Sandvic Hard Materials
H8M	92,5	7		0,5	-	-	-	-	Sandvic Hard Materials
S22T	71,5	8,5	9	11	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
S26T	69,9	9,5	8,6	12	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
S36T	76,5	12	4	7,5	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
S40T	77	11	4	8	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
U10T	83,5	6	5	5,5	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
U17T	86	6	2,5	5,5	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
U20T	77	9	4	10	-	-	-	-	Ceratizit GmbH
ISO-P10-Leg.*	60	10		30	-	-	-	-	-
-*	15,8	12	21,16	10	21,20	1,34	3,5	15	-

\*Cermet

Es ist gut zu erkennen, dass der mit Abstand wichtigste Hartstoff Wolframkarbid (WC) und das hauptsächlich verwendete Bindemetall Cobalt ist.

In der Abbildung 2.2 ist ein repräsentativer Herstellungsweg von Hartmetallwerkstücken dargestellt.

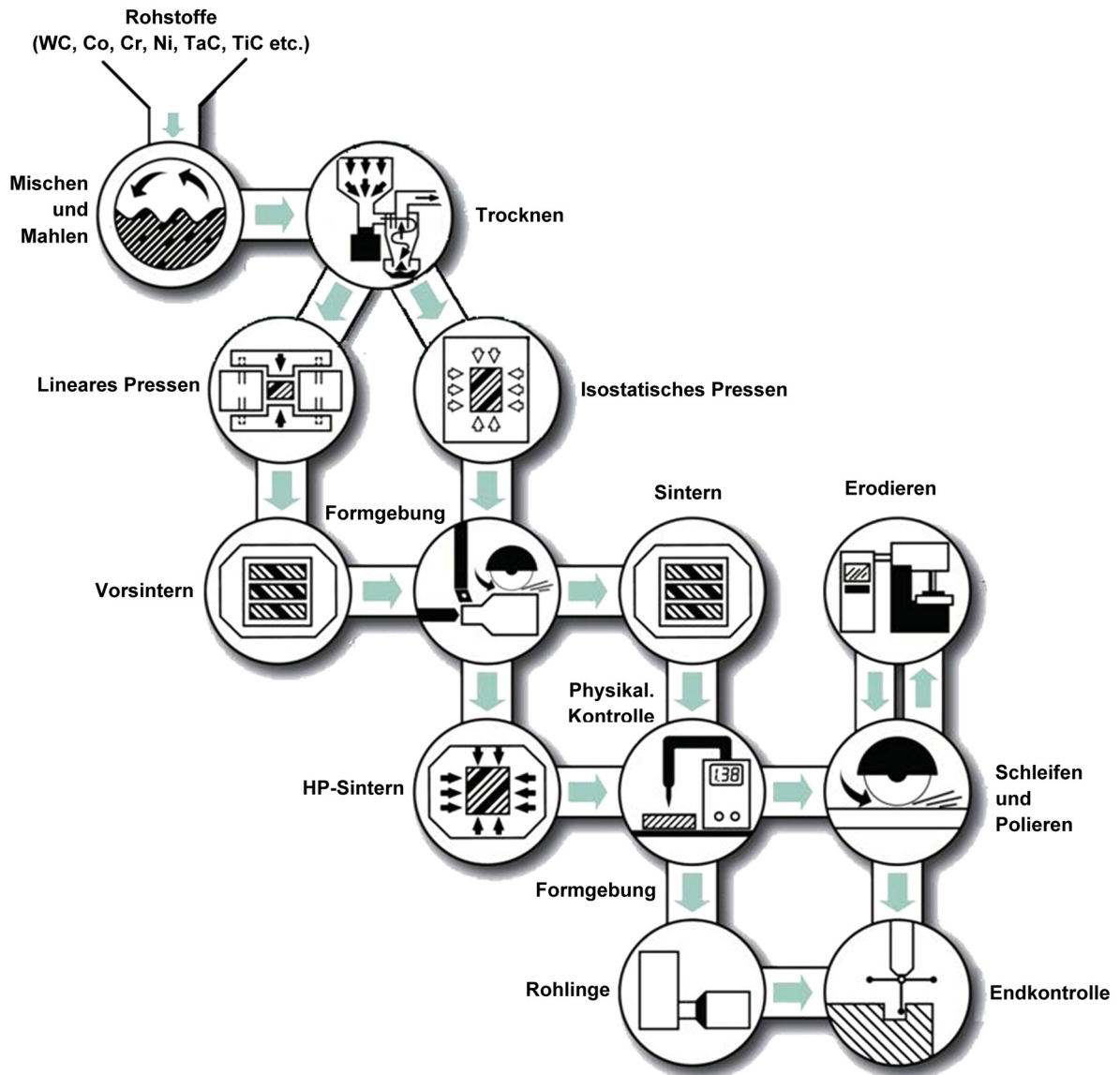


Abb. 2.2: Herstellungsweg von Hartmetallwerkstücken [18]

### 3. Wolframrecycling aus Hartmetallreststoffen

Im folgenden Kapitel werden neben den bereits großindustriell betriebenen Verfahren der Hartmetallreststoffverwertung auch die Neuentwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt.

Die bei der Produktion bzw. nach dem Verbrauch anfallenden Hartmetallreststoffe unterteilen sich generell in die folgenden zwei Klassen:

- Weichschrotte (Neu- und/oder Eigenschrott) → bei der Endadjustage produzierter Schleifschlamm bzw. nicht gesinterte Grünlinge (stammen von z.B. fehlerhafter Formgebung)
- Hartschrotte (Altschrott) → gesinterte Hartmetallwerkstücke

Um die Recyclingverfahren übersichtlich darstellen zu können, erscheint es sinnvoll, eine Unterteilung anhand der chemischen Umsetzung der Karbid- bzw. Bindemetallphasen in folgende Gruppen durchzuführen [19][20]:

- Verfahren zum Downcycling von Hartmetallschrotten (mit oder ohne chemische Umsetzung der Phasen)
- Prozesse, welche die Metallkarbide und die Bindemetalle intakt erhalten (ohne chemische Umsetzung der Phasen) → direktes Recycling
- Techniken, welche die Metallkarbide intakt erhalten jedoch die Bindemetalle chemisch umsetzen → semi-direktes Recycling
- Technologien, welche die Metallkarbide und die Bindemetalle chemisch umsetzen → indirektes Recycling

#### 3.1 Verfahren zum Downcycling von Hartmetallschrotten

Liegen verunreinigte Wolframreststoffe vor, so können diese für die Ferrowolframproduktion (Rohstoff für die Stahlindustrie) eingesetzt werden, wobei auch hier gewisse Fremdelementgehalte einzuhalten sind.

Die Einschleusung der Wolframschrotte (Wolframbasislegierungen und Hartmetalle) erfolgt direkt in den Dreiphasen-Elektrolichtbogenofen (EAF). Hierbei bildet der Schrott einen zumeist hochangereicherten Wolframträger für die Ferrowolframproduktion, der jedoch hinsichtlich seiner Begleitelemente zu charakterisieren ist [21]. Durch die chemische Umsetzung des Wolframschrottes mit den weiteren Chargenbestandteilen wird schließlich das Produkt FeW erzeugt.

## 3.2 Recycling von Metallkarbide und Bindemetalle

Die folgenden zur Diskussion stehenden Recyclingverfahren gehören zu den direkten Aufbereitungsverfahren, das heißt die im Schrott befindlichen Phasen werden nicht chemisch umgesetzt, sondern nur durch physikalisch-mechanische Prozesse dahingehend modifiziert, dass der Reststoff wieder als sekundärer Rohstoff Verwendung finden kann. Die chemische Zusammensetzung der Produkte entspricht jener der Ausgangsmaterialien. Verunreinigungen in den Reststoffen werden mit in die sekundären Rohstoffe eingebracht.

Die Methode, verbrauchte Hartmetallwerkstücke durch erneutes mechanisches Bearbeiten (z.B. Schleifen) in wiederverwendbare Formen zu bringen, spielt eine sehr untergeordnete Rolle und findet hier keine weitere Erwähnung [21].

### 3.2.1 Der Coldstream-Prozess

Bei diesem Verfahren wird stückiger Wolframkarbidschrott ( $d_m = 3-4$  mm) in eine Venturidüse eingebracht und durch einen starken Luftstrahl (Pressluft mit  $70 \cdot 10^5$  Pa) bis auf die zweifache Schallgeschwindigkeit in Richtung einer massiven Prallplatte, die ebenfalls aus Hartmetall besteht (Minimierung der Fremdmetallkontamination des Produktes), beschleunigt. Durch den Aufschlag brechen die gesinterten Hartmetallphasen auf. Die adiabate Ausdehnung (Joule-Thompson-Effekt) der Pressluft bewirkt eine Abkühlung der Schrottstücke beim Eintritt in die Zerkleinerungskammer. Das niedrige Temperaturniveau schützt die Phasen vor Oxidation. Im Anschluss an den Zerkleinerungsschritt ist es möglich, das gesamte Material mittels Windsichtung zu klassieren. Das Überkorn wird abgetrennt und in den Zerkleinerungsschritt rückgeführt, das Unterkorn pneumatisch abtransportiert und weiter mittels Zyklon und Staubfilter klassiert [4][22][23].

Bindemetallgehalte größer 10 % führen zu Problemen bei der Zerteilung, da vor allem Cobalt die Zähigkeit des Schrottes erhöht und das Herausbrechen der Karbide erschwert. In diesem Fall wird der Coldstream-Prozess nicht mehr wirtschaftlich betrieben [22]. Verunreinigungen können über die Luftatmosphäre (Sauerstoff führt zu Oxidation) oder über die Prallplatte (Stahlplatte statt Hartmetall) in das Produkt eingebracht werden und senken somit die Qualität des Sekundärrohstoffes nachhaltig.

Die Wolframausbeute bei dieser Recyclingmethode beträgt 90-92 % [23]. Die Abbildung 3.1 zeigt das Verfahrensschema des Coldstream-Prozesses. In der Tabelle 3.1 sind die Vor- und Nachteile des Verfahrens aufgelistet.



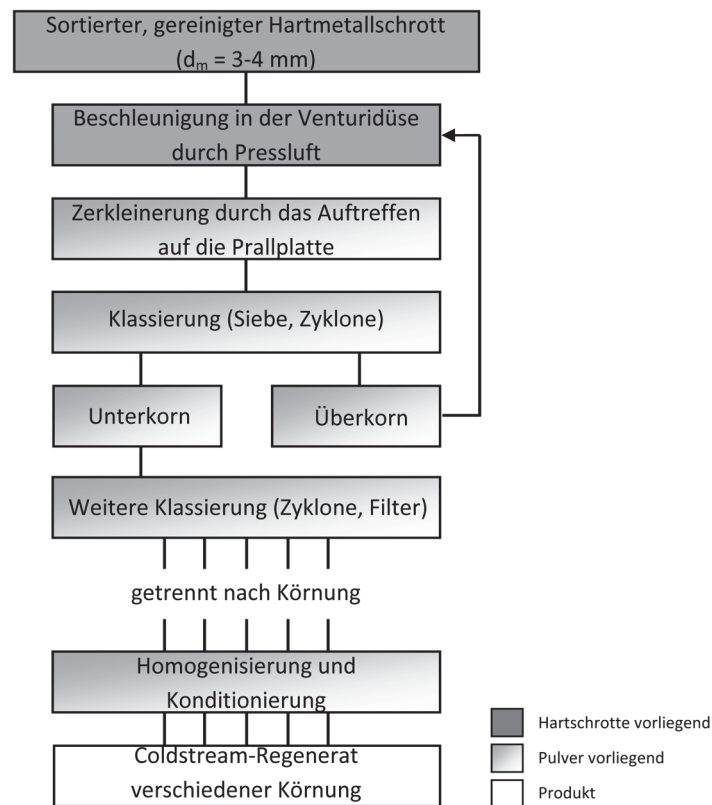


Abb. 3.1: Verfahrensschema des Coldstream-Prozesses [22]

Tab. 3.1: Vor- und Nachteile des Coldstream-Prozesses [22][24]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>hohe Wolframausbeute (90-92 %)</li> <li>geringer Energieverbrauch</li> <li>Produkt direkt wieder einsetzbar</li> <li>umweltfreundlich</li> <li>geringe Investitionskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>bei zu hohem Bindemittelanteil ist der Prozess ungeeignet</li> <li>Einsatz von sortenreinen und sauberen Schrotten nötig</li> </ul>

### 3.2.2 Der Zink-Prozess

Der Zink-Prozess gehört zu den gebräuchlichsten Verfahren mit einem Marktanteil von ca. 38 %. Die Einsatzstoffe, Hartmetall und Zink, stehen bei dem heißen Löseprozess im Verhältnis 1:1,3 zueinander. Die Technologie beruht darauf, dass die Bindemetalle (Co, Fe, Ni) mit eindiffundierenden, flüssigen Zink unter einer Schutzgasatmosphäre bei 900-1000 °C (1050 °C [4]) reagieren und sich daraus intermetallische Phasen mit hoher Volumenausdehnung (z.B.  $\text{Co}_2\text{Zn}_{28}$ ) bilden. Zusätzlich infiltriert das flüssige Zink die Hartmetallmatrix durch die entstehenden Mikrorisse mit einer typischen Eindringgeschwindigkeit von 1 mm/h. Durch die Interaktion beider Mechanismen bläht sich der Schrott auf und zerfällt in dünne Schichten (Plättchen, maximal 50 µm dick) [4][21][22][23][25].

In der Abbildung 3.2 ist die cobaltreiche Ecke des Dreiphasendiagramms für das System Co-Zn-C bei einer Gleichgewichtstemperatur von 850 °C abgebildet. Die einzelnen intermetallischen Phasen, welche sich beim Zink-Prozess ausbilden können und zum Zerteilen der Matrix führen, sind im Diagramm und in der nebenstehenden Tabelle dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich die meisten Phasen zwischen Cobalt und Zink, jedoch mit geringer Beteiligung des Kohlenstoffs (WC), ausbilden.

Um Oxidationserscheinungen und das Verdampfen des Zinks zu verhindern, ist es üblich, diesen Verfahrensschritt unter Schutzgas (Ar, N<sub>2</sub>) durchzuführen. Der Hartmetallschrott wird in Graphittiegel chargiert und mit Zinkplatten abgedeckt. Das Aufheizen des Tiegels erfolgt elektrisch in doppelwandigen Stahlretorten. Bei Temperaturen von 1000-1050 °C unter Vakuum (p = 10 Pa) verdampft nach dem Löseprozess das Zink und es bleibt eine poröse, blättrige Masse aus Wolframkarbid und Cobalt übrig. Das verdampfte Zink kann durch einen Destillationsschritt wiedergewonnen werden. Der gesamte Prozess dauert im Regelfall 30 Stunden [4][21][22][23].

Bei der anschließenden Zerkleinerung kommen üblicherweise Kugelmöhlen mit nachgeschalteter Siebung zum Einsatz. Das Siebüberkorn geht in den Zink-Prozess zurück und lässt sich durch Zumischen von Kohlenstoff und gegebenenfalls notwendiger Legierungsmittel (Co, WC, TiC etc.) an die geforderte chemische Zusammensetzung anpassen. Der Zinkgehalt des erzeugten sekundären Rohstoffes beträgt weniger als 40 ppm, der Sauerstoffgehalt weniger als 0,30 % [22][23][25].

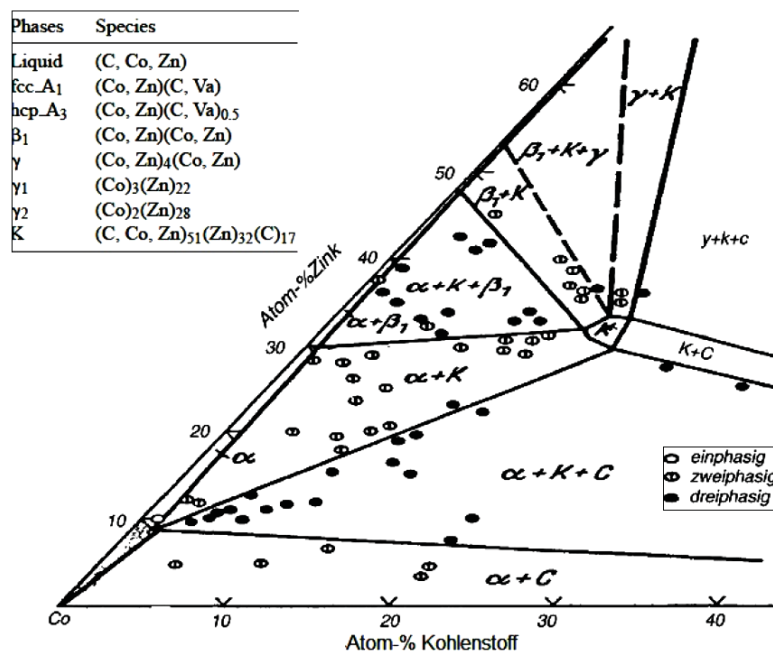


Abb. 3.2: Dreiphasendiagramm Co-Zn-C bei 850 °C [26]

Die Wolframausbeute dieser Methode liegt ungefähr bei 97-98 % [22][23]. Die Tabelle 3.2 listet die Vor- und Nachteile des Verfahrens auf. Die Abbildung 3.3 zeigt den Ablauf des Zink-Prozesses.

Tab. 3.2: Vor- und Nachteile des Zink-Prozesses [22][23][24][27][28]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• sehr hohe Wolframausbeute (97-98 %)</li> <li>• gut etablierte Prozessroute</li> <li>• gute Qualität des Produktes</li> <li>• umweltfreundlich</li> <li>• geringe Investitionskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz von sortenreinen und sauberen Schrott erforderlich</li> <li>• Verwendung von reinem Zink (99,9 %) nötig (→ Gefahr der Kontamination des Produktes)</li> <li>• durch wiederholtes Recycling werden Verunreinigungen angereichert</li> <li>• hoher verfahrenstechnischer Aufwand</li> <li>• relativ hoher Energieverbrauch (2 kWh/kg<sub>Schrott</sub>)</li> <li>• Kontamination mit Eisen beim Mahlvorgang</li> <li>• Abreicherung des Kohlenstoffanteils der Karbidphasen</li> <li>• Einsatz nur von Hartschrott möglich</li> <li>• bei großen Schrottstücken sind längere Reaktionszeiten und eine zweifache Destillation erforderlich</li> </ul>

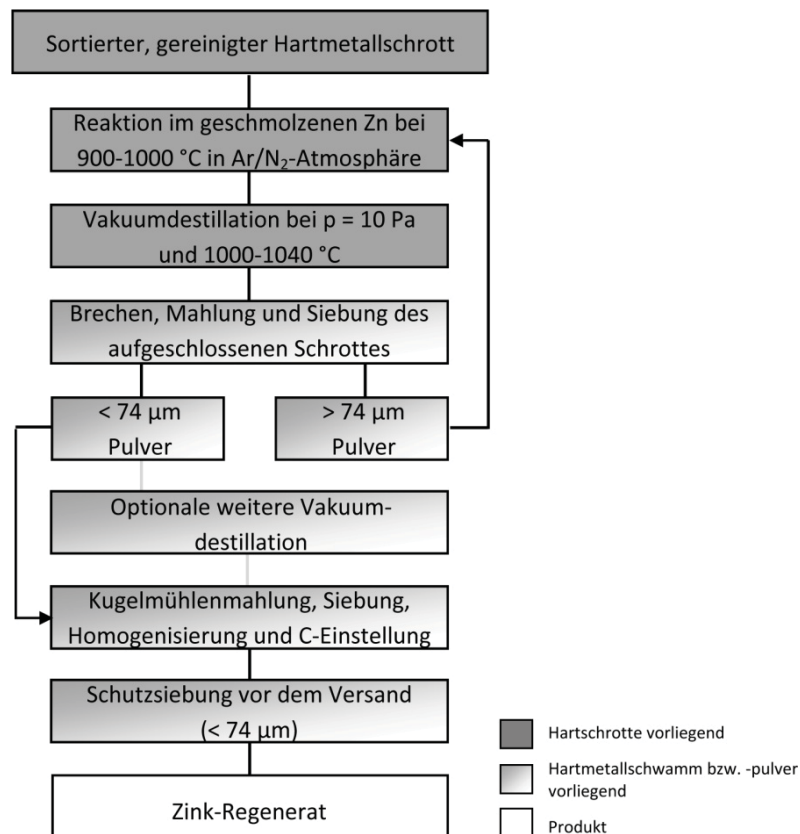


Abb. 3.3: Verfahrensschema des Zink-Prozesses [22]

### 3.2.3 Kombination von Coldstream- und Zink-Prozess

Bei der Kombination beider Prozesse wird im ersten Schritt der Hartmetallschrott durch Zink infiltriert und anschließend im zweiten Schritt durch die Beschleunigung in der Venturidüse bzw. dem Auftreffen auf die Prallplatte zerkleinert. Die Vorteile hinsichtlich der Zusammenführung der beiden Prozesse sind ein wesentlich geringerer Energieaufwand des Gesamtprozesses und die Verringerung der Anzahl von notwendigen Durchläufen (Verfahrensverkürzung). Die verwendeten Ausgangs- und die produzierten Endprodukte stimmen mit jenen des Coldstream- und Zink-Prozesses überein [22].

### 3.2.4 Das Bloating/Crushing-(Coldstream)-Verfahren

„Bloating“ bedeutet „Aufblähen“ des Hartmetallgefüges bei der thermischen Behandlung von Hartschrott bei 1800-2300 °C in speziellen Öfen (Kohlerohrkurzschluss- bzw. Induktionsöfen) unter Schutzgas- bzw. Wasserstoffatmosphäre mit anschließender schneller Abschreckung auf Raumtemperatur, z.B. im Ölbad unter Sauerstoffausschluss [4][22][29].

Die hohen Temperaturen führen zu einem lokalen Aufschmelzen der Bindemetalle im Hartmetallgefüge [29].

Das Verfahren nutzt die auftretende Versprödung bzw. die entstehenden, thermisch induzierten Risse beim Abschrecken. Durch diese Mechanismen ist eine deutliche Reduktion der Zerkleinerungsarbeit beim anschließenden herkömmlichen Mahl- oder dem Coldstream-Prozess realisierbar [21][22].

Die eingesetzten Rohstoffe entsprechen jenen des Coldstream-Verfahrens [22]. Die Tabelle 3.3 listet die Vor- bzw. Nachteile des Bloating/Crushing-(Coldstream)-Verfahrens auf.

Tab. 3.3: Vor- und Nachteile des Bloating/Crushing-(Coldstream)-Verfahrens [19]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• umweltfreundlich</li> <li>• geringe Investitionskosten</li> <li>• vorteilhafte Kombination der einzelnen Verfahren</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hoher Energieaufwand durch den Hochtemperaturprozess</li> </ul>

### 3.2.5 Direkte Zerkleinerung

Wolframhartschrott mit geringer Zähigkeit (Co-Gehalt < 10 %) kann durch Mahlaggregate mit hohem spezifischen Energieeintrag (z.B. Kugelmühlen oder Hochenergiebrecher) zerkleinert werden. Durch Klassierungsmaßnahmen und einer wiederholten Zerkleinerung des Überkorns ist eine Erhöhung der Ausbeute des Verfahrens möglich [22].

Die Gefahr der Kontaminierung des Mahlproduktes mit Luftsauerstoff und/oder Fremdmetallen (wie z.B. Fe vom Mahlaggregat) ist durch entsprechende Schutzgasatmosphäre und adaptierten Mahlgefäßen bzw. -hilfsmitteln (Mahlkugeln aus Hartmetall) eindämmbar [22].

Auch hier entsprechen die Rohstoffe jenen des Coldstream-Prozesses. Zu hohe Co-Gehalte (> 10 %) sind wirtschaftlich ungünstig [22]. In der Tabelle 3.4 sind die Vor- bzw. Nachteile der direkten Zerkleinerung von Wolframhartschrott zusammengefasst und in Abbildung 3.4 das Verfahrensschema dargestellt.

Tab. 3.4: Vor- und Nachteile der direkten Zerkleinerung [22]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• kürzere Prozesszeiten (Entfall der Konditionierung)</li> <li>• umweltfreundlich</li> <li>• geringe Investitionskosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• massiver Verschleiß der Mahlaggregate</li> <li>• hoher Energieverbrauch</li> <li>• geringe Effizienz</li> <li>• reiner Schrott erforderlich</li> </ul>

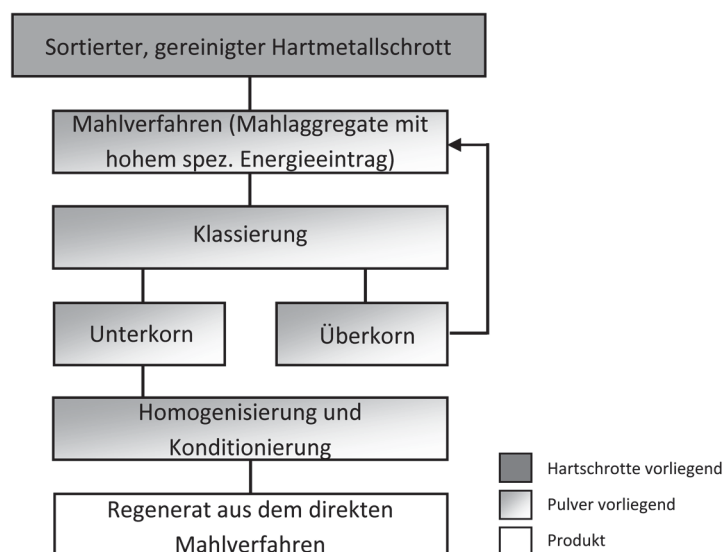


Abb. 3.4: Verfahrensschema der direkten Zerkleinerung in Mahlaggregaten [19]

### **3.3 Recycling von Metallkarbide und chemische Umsetzung der Bindemetalle**

Bei dieser Untergruppe der Recyclingtechnologien handelt es sich, mit Ausnahme des Menstruum-Prozesses, um Verfahren, die noch keine weitreichende Bedeutung besitzen und zum Großteil erst im Labormaßstab erforscht worden sind [19].

Die skizzierten Verfahren lösen, unter Verwendung vielfältigster Techniken, selektiv die Bindemetalle (Co, Ni, Fe etc.) aus den vorliegenden Hartmetallreststoffen und bereiten so die Metallkarbide für einen direkten Wiedereinsatz in den Hartmetallherstellungsprozess auf. Somit zählen sie zum Bereich des semi-direkten Recyclings [19].

#### **3.3.1 Chemische Löseverfahren für die Bindemetalle**

Die chemischen Löseverfahren für die Bindemetalle kommen vorwiegend bei der Aufarbeitung von Hartschrott zum Einsatz, können jedoch auch für sauberen Weichschrott Anwendung finden [22]. Kernprozess ist das Auslaugen des Bindemetalls aus der Hartmetallmatrix mittels Basen sowie organischen oder mineralischen Säuren unter teilweiser Zugabe von Additiven (z.B. Oxidationsmittel, Basenpuffer).

Der Reaktor für den Laugungsprozess kann als rundes, horizontal gelagertes, rotierendes Gefäß (Trommel, mit oder ohne Oszillator, Zugabe von Mahlhilfsmittel) ausgeführt sein. Die auf den Schrott übertragenen Schlagimpulse (bei Mahlkugeln), Oszillations- bzw. Rotationsbewegungen erhöhen die Schaffung neuer Reaktionsoberflächen und führen somit zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit. Ein weiterer Aggregattyp besteht aus einem feststehenden Gefäß mit integrierter Vibratorplattform. Alternativ kann durch eine Kreislaufführung der Lösung der zur raschen Auflösung notwendige Konzentrationsgradient maximiert werden [22][30][31].

Bei den meisten Verfahrensvarianten erfolgt eine Zugabe von Additiven, die im Prozess als Oxidationsreagenz oder als Basenpuffer wirken, wobei gasförmige Oxidationsreagenzien (Luft, Sauerstoff) entweder in das Bad eingedüst werden oder sich unter Druck über der Lösung befinden (im als Druckbehälter ausgeführten Laugungsaggregat). Nicht gasförmige Sauerstoffträger sind als Flüssigkeit (z.B.  $H_2O_2$ ) oder als Salz einsetzbar [31][32][35][36].

Beim basischen Laugungsverfahren ist das Einbringen eines Pufferreagenz (z.B. Ammoniumcitrat, -karbonat, -acetat, usw.) in die basische Lösung zur Stabilisierung des Ammoniakgehaltes notwendig [31].

Nach dem erfolgten Auflösen der Bindemetalle liegen die Metallkarbide in ihrer ursprünglichen Korngröße als Schwamm im Reaktorgefäß vor. Durch Mahlen, Waschen und

Trocknen wird das Karbidgemisch soweit konditioniert, dass es wieder als sekundärer Rohstoff in der Hartmetallproduktion eingesetzt werden kann [22]. Das in Lösung gebrachte Bindemetall lässt sich durch verschiedene, dem Stand der Technik entsprechende, Technologien wiedergewinnen.

Die Auflösungs geschwindigkeit bei diesem Verfahren ist nicht nur von der Art des Apparates und den generellen Laugungsparametern (Lösungsmittel, Additive, Temperatur, Fest-Flüssig-Verhältnis, Säurekonzentration, Reynolds-Zahl, usw.), sondern auch stark von der Mikrostruktur des Schrottes abhängig. Durch Dotieren von Chrom und/oder Vanadium wird das Kornwachstum während des Sinterprozesses bei der Hartmetallherstellung gehemmt und es bildet sich ein sehr feinkörniges Gefüge (Korndurchmesser  $< 1 \mu\text{m}$ ) im Hartmetall aus. Solche Schrottqualitäten lassen sich schwer auslaugen. Liegen jedoch gröbere Karbidphasen bzw. ein höherer Bindemetallgehalt (Co) vor, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung entsprechend höher [22][32][33].

Bei diesem Aufarbeitungsprozess sind je nach Aggregatgröße Chargen von bis 10 t realisierbar, wobei unter günstigen Voraussetzungen (Co-Gehalt  $\sim 25\%$ ) die Einzelstückmasse 200 kg betragen kann [22].

Die Abbildung 3.5 zeigt den Verfahrensweg der Laugung der Bindemetalle unabhängig vom verwendeten Laugungsaggregat bzw. der Lösungsmittel, die Tabelle 3.5 listet die Vor- bzw. Nachteile dieses chemischen Löseverfahrens auf. Je nach Publikation werden für die Auflösung der Bindemetalle verschiedene Reagenzien (mit Additiven) bzw. für die Wiedergewinnung der gelösten Elemente unterschiedlichste Technologien verwendet (siehe Tab. 3.6).

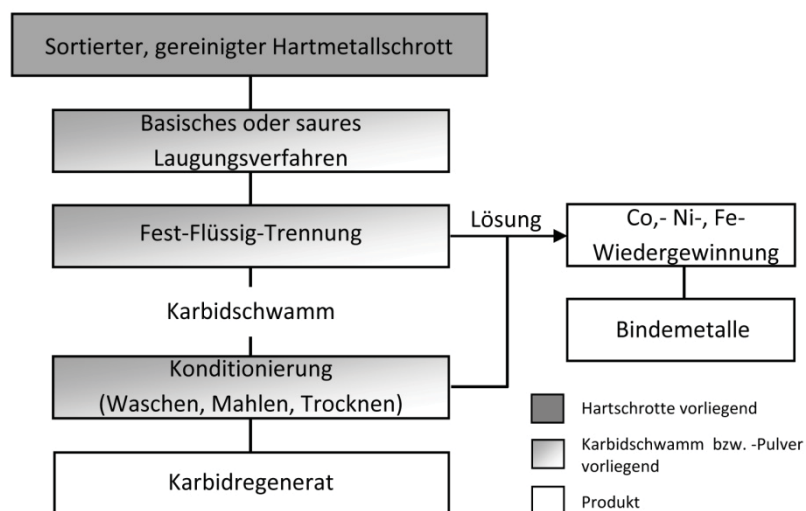


Abb. 3.5: Verfahrensschema für das chemische Laugen der Bindemetalle [19]

Tab. 3.5: Vor- und Nachteile des chemischen Löseverfahrens für Bindemetalle [22][24][32]

<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• direkter Einsatz von stückigen Schrotten</li><li>• teilweise umweltfreundliche Prozessroute (je nach Verfahren)</li><li>• ursprüngliche Karbidzusammensetzung bleibt konstant</li><li>• Rückgewinnung der Bindemetalle möglich</li><li>• Methode eignet sich für hohen Co-Anteil</li><li>• kein Hochtemperaturprozess (geringerer Energieverbrauch)</li><li>• Hart- und Weichschrott einsetzbar</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• teilweises Zerkleinern der Schrotte erforderlich</li><li>• zum Teil lange Prozessdauer</li><li>• feine Mikrostruktur des Schrottes wirkt sich negativ aus</li><li>• geringe Ausbeute</li><li>• keine direkte Bindemetallrückgewinnung</li><li>• höhere Kosten</li><li>• teilweises Auftreten von Umweltproblemen (je nach Verfahren)</li></ul>



Tab. 3.6: Verfahrensvarianten zum chemischen Laugen der Bindemetalle [19]

Verfahren	Aggregat	Schrott	Lösungs- mittel	Additiv für die Laugung	Parameter		Bindemetall- Wiedergewinnung	Lit.
					T [°C]	Typ C <sub>Laugung</sub>		
1	Trommel (mit Vibration); geschlossene Kugelmühle, etc.	Hartschrott; Weichschrott	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; div. Sauerstoffträger; Basenpuffer	20- 60	Drucklaugung	1,3- 7,4 M	[32]
2	-	Hartschrott ( Stücke bis 200 kg); Weichschrott	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> oder Luft	40- 80	Drucklaugung	20 %	Fällung [43][38]
3	Rührkessel	Hartschrott (vorgemahlen); Weichschrott	HNO <sub>3</sub>	-	25- 70	-	0,5 M	Ultraschall-Sprühpyrolyse (H <sub>2</sub> -Reduktion); Fällung [34][35]
4	-	Hartschrott; Weichschrott	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65- 75	-	-	[36]
5	Trommel (mit Vibration)	Hartschrott; Weichschrott	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> oder Luft; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	Drucklaugung	-	[37]
6	-	Hartschrott	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> oder Luft	40- 80	Drucklaugung	5 %	Fällung [38]

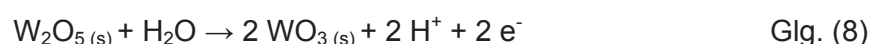
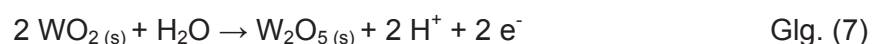
### 3.3.2 Elektrochemisches Löseverfahren für die Bindemetalle

Die elektrochemische Aufarbeitung von Hartschrotten erfolgt in Zellen, deren Bauarten ähnlich jenen der rein chemischen Behandlung sind. Auch hier wird versucht, durch Rotationsbewegungen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit eine Verkürzung der Prozessdauer zu erreichen.

Die saure elektrochemische Laugung der Bindemetalle arbeitet mit sehr niedrigen Anodenpotenzialen ( $U = 60\text{-}600\text{ mV}$ , gegen Kalomelektrode gemessen), jedoch mit hohen Stromstärken ( $I = 2,4\text{-}50\text{ A}$ ), wobei der stückige, zum Teil vorzerkleinerte Hartmetallschrott als eigentliche Anode geschaltet ist. Während des Prozesses lösen sich durch den elektrochemischen Oxidationsvorgang die Bindemetalle und gehen in die saure Elektrolytlösung. Die Metallkarbide verbleiben in Pulver- bzw. Schwammform im Anodenbehälter, der als Käfig ausgeführt ist. Als Kathodenmaterial dienen vorzugsweise rostfreie Stahlbleche, die beidseitig mit dem Elektrolyten kontaktiert sind [38][39][40][41].

Ein großes Problem stellt die Passivierung der Anode (unlösliche Schutzschicht an der Hartschrottoberfläche) während des Prozesses dar, da diese eine weitere Auflösung der Matrix unterbindet bzw. verzögert. Durch eine genaue Spannungs- und Stromregelung bzw. periodisches Umpolen oder mittels Zugabe von Additiven kann die „anodische Passivierung“ des Hartmetallschrottes gehemmt werden. Als Zusätze für die selektive Elektrolyse sind vor allem Essig-, Oxal-, Wein-, Zitronen- sowie Salicylsäure, Ethylendiamintetra- als auch Na-Acetat und Ammoniumchlorid untersucht worden. Diese Chemikalien bilden mit dem Wolframoxid lösliche Komplexe. Weiters gibt es Verfahren, die eine Inertgasatmosphäre (z.B.  $N_2$ ) über dem Elektrolyten benötigen, um keinen Luftsauerstoff in diesen einzubringen. Aus der Luft bzw. durch Chemikalien eingebrachter Sauerstoff führt zu unerwünschten Oxidationserscheinungen in den verbleibenden Metallkarbiden [25][39][42].

Die Gleichungen 6 bis 8 zeigen die unerwünschte Reaktionsabfolge der Passivierung an der Anode in einem sauren Elektrolyten. Das reagierende Wolfram liegt hierbei ausgehend von einer WC-Co-Mischung an der Oberfläche der Phasen (Sinterbrücken) vor. Die Gleichung 9 beschreibt hingegen die elektrochemische Auflösung des Bindemetalls Cobalt [42].



In der Gleichung 10 ist die dazugehörige Kathodenreaktion ohne der elektrochemischen Reduktion der Cobaltkationen dargestellt.



Die Untersuchung von Stromdichte-Potenzialkurven von gesintertem Wolframkarbidschrott (86 % WC und 14 % Co) in verschiedenen Säuren bei 25 °C zeigte, dass mit zunehmendem Potenzial in anodischer Richtung der Auflösungsstrom bis zu einem Maximum ansteigt. Nach einer gewissen Zeit fällt er aufgrund von Oberflächenpassivierungsprozessen wieder ab. Bei noch höherem Potenzial steigt er aufgrund der Zersetzung des Elektrolyten erneut an [42].

Bei diesem Verfahren ist eine Mitlaugung der Metallkarbide nicht vollständig vermeidbar, somit ist der Elektrolyt geringfügig mit Wolframverbindungen verunreinigt. Der im Reaktionsgefäß verbleibende Metallkarbidschlamm bzw. -schwamm wird nachfolgend durch Reinigungs-, Mahl- und Klassiervorgänge für den Wiedereinsatz aufbereitet [42].

Ab einer Co-Ionenkonzentration im Elektrolyten größer 15 g/dm<sup>3</sup> ist eine Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit des Binders bemerkbar. Bei noch höheren Co-Beladung (> 20 g/dm<sup>3</sup>) kommt es zu einer unerwünschten kathodischen Abscheidung. Um diese Effekte zu vermeiden, führt ein Bypass kontinuierlich einen Teils des Elektrolyten aus der Zelle ab und einer Gewinnungselektrolyse zu. Die Co-Beladung kann somit auf einem gewünschten Niveau kleiner 15 g/dm<sup>3</sup> stabilisiert werden. Für die Gewinnungselektrolyse ist eine Aufkonzentrierung des Elektrolyten notwendig [42].

In der Tabelle 3.7 sind die neuen Entwicklungen im Bereich der selektiven elektrochemischen Laugung von Hartschrott zusammengefasst. Die Abbildung 3.6 zeigt das Verfahrensschema der selektiven elektrochemischen Laugung der Bindemetalle, die Tabelle 3.8 die Vor- und Nachteile dieses Aufbereitungsverfahrens.

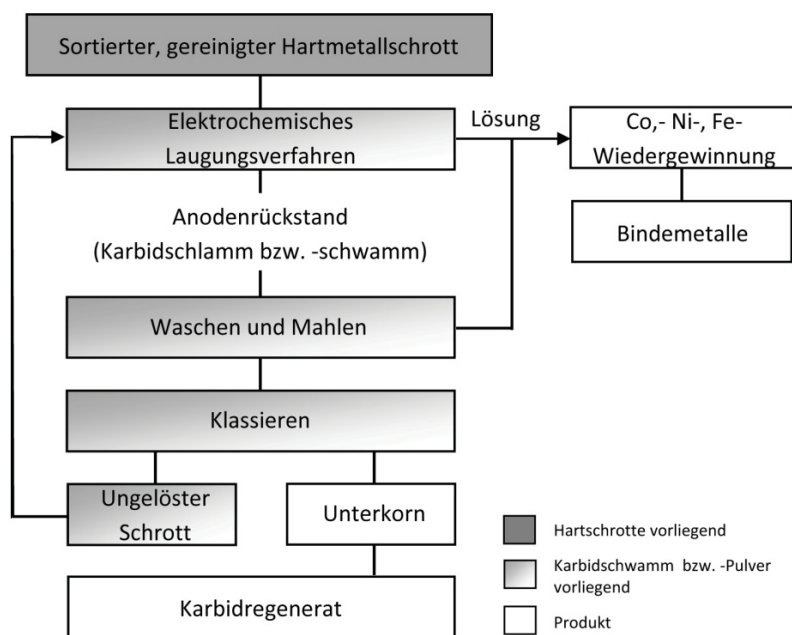


Abb. 3.6: Verfahrensschema für das elektrochemische Lösen der Bindemetalle [19]

Tab. 3.7: Verfahrensvarianten zum elektrochemischen Lösen der Bindemetalle aus Hartschrotten [19]

Verfahren	Aggregat	Lauge	Hilfsmittel für die Laugung	Elektroden		Elektrolyseparameter			Bindemetall-wiedergewinnung	Lit.
				Anode	Kathode	T [°C]	C <sup>Elektrolyt</sup>	U <sub>gegen Kalomel</sub> [mV]		
1	Zelle mit rotierendem PE-Käfig	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> -Schutzgas	rostfreier Stahl	rostfreies Stahlblech	20-60	1,2 M	-60 bis +560	2,4-50	Fällung [40]
2	Zelle mit rotierendem PE-Käfig	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Na-Acetat; N <sub>2</sub> -Schutzgas	rostfreier Stahl	rostfreies Stahlblech	55-60	10 %	-	4	Fällung [40]
3	Zelle mit rotierendem PE-Käfig	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	rostfreier Stahl	rostfreies Stahlblech	25-50	1,2 M	-300 bis -100	2,4-3,6	- [41]
4	horizontale Zelle mit Rührreinheit	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	rostfreier Stahlrührer	rostfreies Stahlblech	25-50	1,2 M	-300 bis -100	2,4-3,6	- [41]
5	-	HCl	-	Ti-Käfig	rostfreier Stahl	25	1 M	-	-	Gewinnungselektrolyse [42]
6	-	HCl	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Ti-Käfig (platinisiert)	rostfreier Stahl	25	1 N	200 bis 600	-	Gewinnungselektrolyse [43]
7	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Ti-Käfig (platinisiert)	rostfreier Stahl	25	2 M	200 bis 600	-	Gewinnungselektrolyse [43]

Tab. 3.8: Vor- und Nachteile des elektrochemischen Löseverfahrens für Bindemetalle [19]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• direkter Einsatz von stückigen Schrotten</li> <li>• ursprüngliche Karbidzusammensetzung bleibt konstant</li> <li>• Rückgewinnung der Bindemetalle möglich</li> <li>• relativ geringer Energieverbrauch</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• teilweises Zerkleinern der Schrotte erforderlich</li> <li>• keine direkte Bindemetallrückgewinnung</li> <li>• Gefahr der anodischen Passivierung</li> <li>• geringes Mitauflösen der Metallkarbide</li> <li>• Einsatz von Weichschrotten nicht möglich</li> </ul>

### 3.3.3 Der Menstruum-Prozess

Mit dem Menstruum-Prozess ist es möglich, alle Arten von Wolframschrotten (Hartmetallschrott, W-Legierungen, etc.) und auch Ferrowolfram zu Wolframkarbidpulver zu verarbeiten [44].

Beim diesem Verfahren wird im absatzweisen oder im semikontinuierlichen Betrieb eine kohlenstoffgesättigte Eisen- oder Cobaltschmelze erzeugt und auf eine Zieltemperatur zwischen 1550 °C und 1600 °C überhitzt. Die Kohlenstoffkonzentration beträgt hierbei beim Eisen 6 % (Sättigung bei 6,67 %) und beim Cobalt bis 3,5 %. Als W-Träger dienen Hartmetall- bzw. Wolframschrotte, es sind aber auch Wolframkonzentrate einsetzbar. Mit diesen Stoffen wird zusätzlich Kohlenstoff in den Schmelztiegel (Reaktor) chargiert. Der überschüssige Kohlenstoff ist für die Nachlieferung von C in die Schmelze und zum Schutz vor einer Oxidation an der Atmosphäre erforderlich. Im Bad erfolgt die Reaktion des Wolframs mit dem gelösten Kohlenstoff zu Wolframkarbid. Damit die Reaktion vollständig abläuft und keine toten Zonen im Reaktor entstehen (Bildung unerwünschter  $M_6C$ -Phasen), ist ein intensives Rühren (induktiv) der Schmelze während des gesamten Prozesses erforderlich. Am Ende der Behandlung sinkt das Wolframkarbid durch seine höhere spezifische Masse auf den Tiegelboden ab und bildet ein Sediment. Der aufschwimmende Kohlenstoff wird abgezogen und das flüssige Eisen bzw. Cobalt dekantiert. Ein Mahlvorgang zerkleinert die zurückbleibende Wolframkarbid-Eisen- bzw. Wolframkarbid-Cobalt-Suspension vorzugsweise bei Temperaturen, bei denen sich das Metall im Schmelzintervall (zwischen Liquidus- und Soliduslinie) befindet, das heißt noch nicht vollständig erstarrt ist. Die gemahlene WC-Fe-Mischung findet direkt in der Beschichtungstechnik Anwendung [43].

Für die Gewinnung des reinen Wolframkarbidpulvers aus der WC-Fe-Mischung erfolgt eine Laugung mit Salzsäure bei etwa 90-100 °C in einer rotierenden Trommel. Bei der Behandlung mit konzentrierter HCl wird das Eisen ausgelaugt, wobei der darin gelöste Kohlenstoff ausflockt. Das Produkt ist WC-Pulver mit einer Korngröße von 50-300 µm [43].

Alternativ dazu besteht bei der Verwendung einer Cobaltschmelze die Möglichkeit, die vorzerkleinerten WC-Co-Stücke mit dem Zink-Prozess zu direkt einsetzbarem Pulver

weiterzuverarbeiten. Weiters lässt sich durch die Cobaltschmelze ein um 20 % höherer Wolframkarbidanteil (77 %) in der sedimentierten Masse erreichen [43].

Der Menstruum-Prozess eignet sich, neben der reinen WC-Synthese, auch zur Herstellung von Mischkarbiden. Durch die hohen Energiekosten besitzt er heute jedoch nur noch geringe Bedeutung [46].

Die Abbildung 3.7 zeigt die mit der thermodynamischen Berechnungssoftware FactSage 6.1™ berechneten Dreiphasendiagramme für den Menstruum-Prozess (Fe- und Co-Schmelze) bei einer Temperatur von 1600 °C. Der grau hinterlegte Bereich im Fe-W-C-Phasendiagramm kennzeichnet den Betriebsbereich bei der Verwendung einer Eisenschmelze. Die Abbildung 3.8 stellt das Verfahrensschema der beiden Prozessvarianten dar. In der Tabelle 3.9 sind die Vor- und Nachteile des Menstruum-Prozesses aufgelistet.

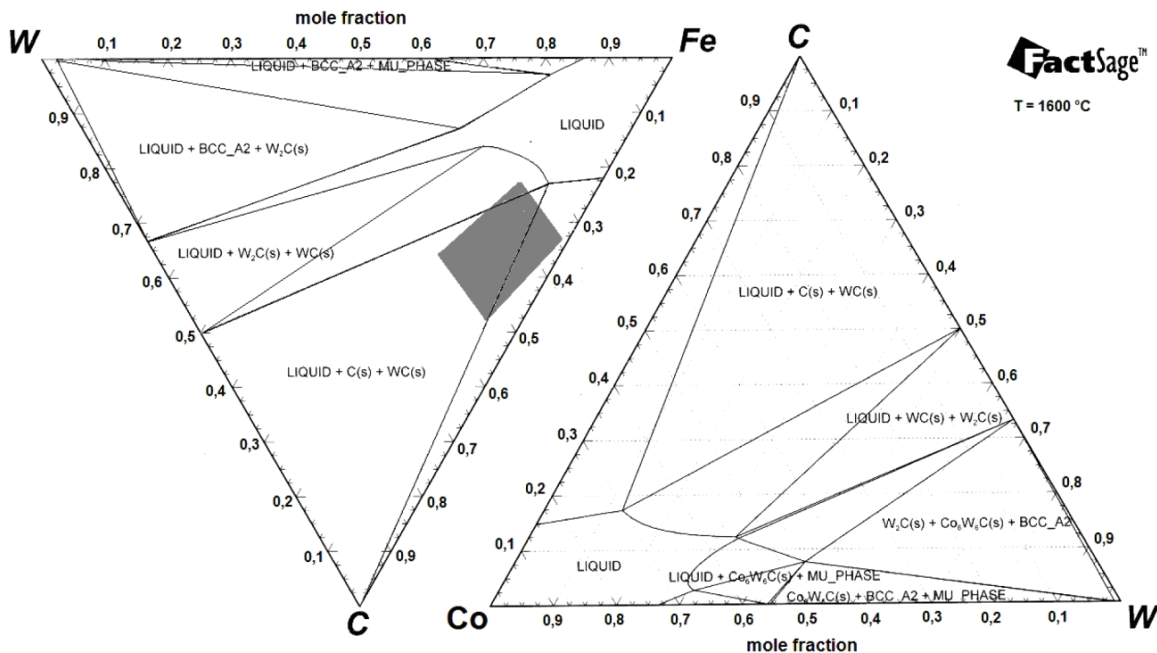


Abb. 3.7: Darstellung der Fe-W-C- und Co-W-C-Phasendiagramme [45]

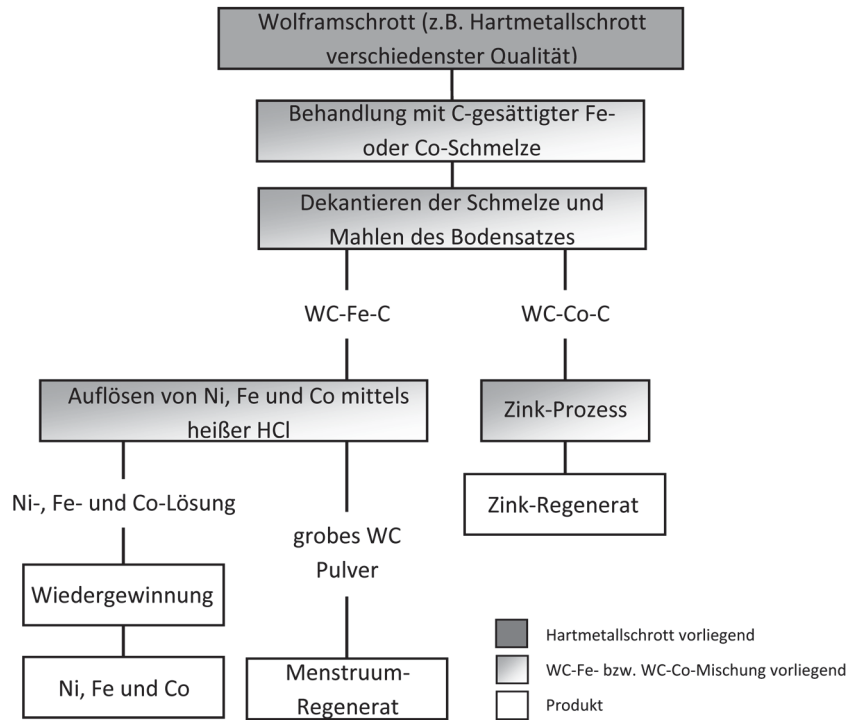


Abb. 3.8: Verfahrensschema für den Menstruum-Prozess [43]

Tab. 3.9: Vor- und Nachteile des Menstruum-Prozesses [43][46]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• jede Schrottqualität und -art einsetzbar</li> <li>• Prozess kann sowohl chargenweise als auch halbkontinuierlich betrieben werden (gute Flexibilität)</li> <li>• 90 % des Wolframs im Schrott sind recycelbar</li> <li>• Schnelle Verarbeitung des Schrottes möglich (auch bei großen Stücken)</li> <li>• Herstellung von Mischkarbiden möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• sehr kostenintensives Verfahren</li> <li>• nur grobkörniges Produkt</li> </ul>

### 3.4 Verfahren zur chemischen Umsetzung der Metallkarbide und der Bindemetalle

In dieser Untergruppe werden Recyclingtechnologien behandelt, die sowohl die Bindemetalle als auch die Metallkarbide vollständig chemisch umsetzen. Als Endprodukte liegen die Bindemetalle als Pulver entweder metallisch oder als chemische Verbindung vor, die Metallkarbide werden als APT (Ammoniumparawolframat), als Oxid ( $WO_3$  bzw.  $WO_{3-x}$ ), als Metallpulver oder wieder als Karbid erhalten [20].

Da der gesamte Hartmetallschrott aufgelöst und die Metalle bzw. Metallkarbide neu zu bilden sind, zählen die zur Diskussion stehenden Verfahren zum indirekten Recycling [20].

### 3.4.1 Alkalischer Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnelzen

Diese Technologie vereint die Oxidation mit dem Aufschluss des Oxides. Danach folgt wiederum ein hydrometallurgisches Reinigungs- und Gewinnungsverfahren [20].

Der Schrott (Hartmetall- und Wolframlegierungsschrott) wird mit den Salzen in einen rotierenden Autoklaven chargiert und dort bei 600-750 °C chemisch umgesetzt. Die Na-Nitrit- (NaNO<sub>2</sub>) und Na-Nitrat- (NaNO<sub>3</sub>) sind hierbei für die stark exotherme Oxidation des Hartmetallschrottes verantwortlich, das Na-Karbonat-Salz (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) für den Aufschluss des Schrottes [22][47].

Das zu WO<sub>3</sub> oxidierte Wolframkarbid setzt sich mit dem Natrium zu wasserlöslichem Natriumwolframat (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) nach der Gleichung 11 um [20].



Als Alternative zur Behandlung des Schrottes mit einem rotierenden Autoklaven gibt es Verfahren, die direkt mit Salzschnelzen arbeiten. Der Hartmetallschrott wird in die Schmelze eingebracht und je nach Reaktor bei 550 °C bzw. bei höheren Temperaturen (750 - 850 °C; [38]) behandelt. Die Produkte dieses Prozesses sind äquivalent zu denen der Behandlung im Autoklaven [22][48].

Nach dem Aufschlussverfahren erfolgt die Abkühlung der Salzschnelze, das Brechen bzw. Mahlen in kleinere Stücke und die Laugung des Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> mittels Wasser [50]. Durch eine direkte Granulierung der Schmelze im Wasser wird der Mahlvorgang eingespart [48].

Das gebildete Natriumwolframat geht bei der Laugung direkt in Lösung, wobei diverse Spurenelemente wie Al, Si, Mo, V usw. mitgelöst werden und somit das Natriumwolframat verunreinigen [22].

Nach der Fest-Flüssig-Trennung verbleiben die Bindemetalle in Form von unlöslichen Metallhydroxiden (Co, Fe bzw. Ni) und die weiteren Metallkarbide als unlösliche Natriumtantalate oder -titanate im Aufschlussrückstand [21]. Diese Verbindungen werden gesondert einer Wiedergewinnung zugeführt [22].

Aus der Natriumwolframatlösung kann durch die Zugabe von CaCl<sub>2</sub> synthetischer Scheelit (CaWO<sub>4</sub>) ausgefällt werden. Nach einer Behandlung mit konzentrierter Salzsäure bei 60 °C bildet sich aus dem CaWO<sub>4</sub> Wolframsäure (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). Um die leicht weiterverarbeitbare kristalline Struktur der Wolframsäure bei der Fällung zu gewährleisten, müssen die Laugungs- und Fällungsparameter genau eingestellt werden. Bei Abweichungen fällt die Wolframsäure teilweise oder gänzlich in amorpher Struktur aus, welche die miteingeschleppten Verunreinigungen leicht absorbiert (→ Verunreinigung des Produktes)



[22][38][49]. In der Literatur ist auch die direkte Fällung von Wolframsäure aus der Natriumwolframatlösung beschrieben [47].

Eine weitere Möglichkeit bietet die Reinigung der Natriumwolframatlösung durch eine Solventextraktion und die chemische Umsetzung der extrahierten W-Ionen mit Ammoniak zu APT (äquivalent zur Primärroute) [20]. Diese Route wird im nächsten Kapitel näher erklärt.

Durch eine Röstung an Luft oder unter Luftabschluss beider Zwischenprodukte (W-Säure und APT) sind Wolframoxide ( $WO_3$  bzw.  $WO_{3-x}$ ) herstellbar, welche sich zu metallischem Wolframpulver oder Wolframkarbid verarbeiten lassen [20].

Die Abbildung 3.9 zeigt die Verfahrensabläufe des alkalischen Schmelzaufschlusses mittels Natriumsalz-Schmelzen. In der Tabelle 3.10 sind die Vor- und Nachteile dieser Recycling-technologie zusammengefasst.

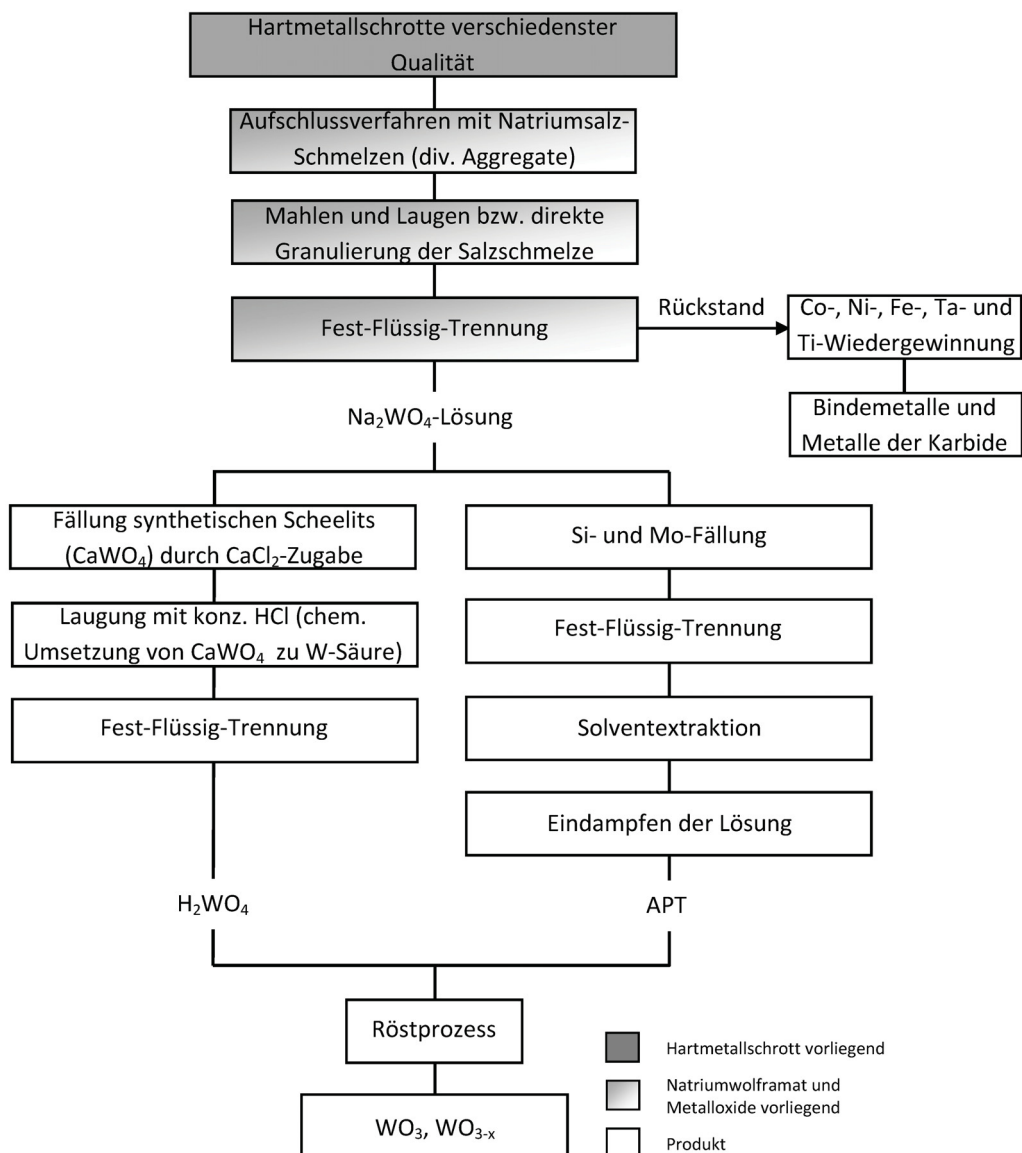


Abb. 3.9: Verfahrensschema für den alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [20]

Tab. 3.10: Vor- und Nachteile des alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [22][38][51]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz aller Schrottarten</li> <li>• hohe Qualität der Produkte (äquivalent zur Primärroute)</li> <li>• Herstellung versch. W-Verbindungen möglich</li> <li>• Einschleusung von Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> in die Primärroute</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entstehung nitroser Gase</li> <li>• Gehalte an Verunreinigungen (ohne Solventextraktion)</li> <li>• teilweise hohe Kosten für Na-Salze (z.B. NaNO<sub>3</sub>)</li> <li>• Sehr zeitaufwändiges Verfahren (bestimmt durch die Schrottgröße)</li> <li>• teilweise Problematik durch Nitrit- und Nitratgehalte in der Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Lösung</li> </ul>

Die Tabelle 3.11 listet die verschiedenen Aufschlussvarianten mittels Na-Salzschnmelzen auf.

Tab. 3.11: Verfahrensvarianten zum alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [20]

Verfahren	Aggregat	Schrott	Na-Verbindungen	Additiv für die Behandlung	Behandlungs-temperatur T [°C]	Lit.
1	rotierender Autoklav	Hartschrott Weichschrott	NaNO <sub>2</sub> , NaNO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	600	[22]
2	-	Hartschrott Weichschrott	Alkalihydroxid, Alkalinitrat	NaCl	550 - 750	[48]
3	Drehrohrofen	Hartschrott Weichschrott	NaOH, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Luftindüsung	800 - 1100	[51]
4	Schnmelzofen	Hartschrott Weichschrott	NaOH	NaNO <sub>2</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NaClO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	500 - 700	[52]
5	Schnmelzofen	Hartschrott	NaOH - NaNO <sub>3</sub> , NaNO <sub>3</sub> - NaNO <sub>2</sub> - Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sauerstoff	500 - 1100	[53]
6	Schnmelzofen	oxidierter Hartschrott	NaOH	NaNO <sub>3</sub> , NaCl	450 - 550	[54]
7	-	Wolfram- legierung	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - NaNO <sub>3</sub>	-	750	[47]

### 3.4.2 Oxidierendes Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung

Zur Anwendung kommt dieses Verfahren bei verunreinigten, nicht sortenreinen Weich- und Hartschrotten. Letztgenannte und zuvor getrocknete Weichschrotte werden durch einen oxidierenden Röstprozess bei 650-900 °C vollständig oxidiert. Als Aggregate hierfür finden Drehrohr-, Etagen- oder Durchschuböfen Verwendung. Der Röststufe folgt anschließend ein Mahl- und Sortierschritt. Aussortierte, nicht oxidierte Hartschrottstücke gehen wieder zurück in den Röstofen. Der Einsatz von Hartschrotten erhöht die Prozesszeit beträchtlich [22][56].

Der nasschemische alkalische Aufschluss des oxidierten Schrotts erfolgt meist unter Druck (p = 3,4-20 bar [22][55]) bei einer Temperatur von 140-200 °C [22][55] im Autoklav. Die Menge der hierfür verwendeten 20 %-ige NaOH-Lösung entspricht dem Verhältnis WO<sub>3</sub> : NaOH = 1 : 4 [56].

Durch die Verwendung einer höher konzentrierten Natronlauge (40-50 %-ige NaOH-Lösung) ist bei Temperaturen von 110-140 °C unter verstärktem Rühren auch ein Aufschluss bei Atmosphärendruck möglich [15].

Eine Möglichkeit, das Wolfram aus der alkalischen Lauge wiederzugewinnen, ist der im vorigen Kapitel bereits beschriebene Weg über die Scheelitfällung und Wolframsäureherstellung.

Der hauptsächlich gewählte Verfahrensweg Wolfram nach der oxidierenden Röstung wiederzugewinnen ist nachfolgend genauer beschrieben.

Nach der alkalischen  $WO_3$ -Laugung wird die Lauge durch die sogenannte Silizium- und Molybdän-Fällung vorgereinigt. Die Silizium-Entfernung erfolgt durch Zugabe von Aluminium- oder Magnesiumsulfat direkt nach dem Aufschluss bei 70-80 °C. Elemente wie Phosphor und Fluor fallen dabei bis zu einem gewissen Grad mit aus. Durch die Zugabe von  $Na_2S$  und einem Filtrierhilfsmittel (Zellulose) kommt es nach der Absenkung des pH-Wertes auf 2,5-3,0 mittels  $H_2SO_4$  zur Molybdän-Ausscheidung, wobei die Elemente Arsen, Antimon, Bismut und Cobalt ebenfalls in Form von unlöslichen Sulfiden ausfallen [56].

Die nachfolgende Solventextraktion (Flüssig-Flüssig-Extraktion) erfüllt den Zweck, das Wolframation von jenen des Natriums zu trennen, da Na später in der Prozesssequenz bei der Kalzination bzw. der Reduktion des APT nicht mehr vorhanden sein darf. Die Wolframationen werden durch einen Reaktionspartner, der in einem organischen Lösemittel gelöst ist, als Komplex gebunden. Dies sind hauptsächlich ternäre aliphatische Amine, wie zum Beispiel Trioctylamin, wobei meist Kerosin als Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Die Konzentration des Reaktionspartners liegt bei 1-22 Vol. %. Nach dem Extraktionsschritt trennt sich die organische Trägersubstanz durch die geringere Dichte von der wässrigen Phase, was in großen Absetzbecken geschieht. Im letzten Verfahrensschritt kommt es durch Vermischung einer wässrigen, ammoniakalischen Lösung mit der W-beladenen organischen Phase zur Zersetzung der Aminkomplexe und somit zur Rückextraktion der Wolframationen (APT-Lösung) [56].

Mit den Parametern der Auskristallisation des Ammoniumparawolframates bei der Eindampfung der Lösung werden im Speziellen die physikalischen Eigenschaften (Kristallform, Verteilung der Korngrößen) eingestellt. Die Kristallmorphologie hat wiederum einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Endproduktes (z.B. Wolframpulver). Darüber hinaus erfolgt mit der Kristallisation eine weitere Raffination (bei partiellem Eindampfen). Die durchschnittliche Größe der APT-Kristalle nimmt mit zunehmendem Gehalt an Verunreinigungen ab. Typische Korngrößen liegen zwischen 40 und 60  $\mu m$  [56].

Alternativ zur Solventextraktion (flüssiger Ionenaustausch) sind in China technische Anlagen in Betrieb, die mittels Ionentauscherharze arbeiten, wodurch die alkalische Lauge in eine ammoniakalische konvertiert wird. Gleichzeitig erfolgt auch die Abtrennung der Elemente Si, P, As und Mo [56].

Die Wolframausbeute bei der Laugung in diesem indirekten Recyclingverfahren liegt bei 97-99 % [56]. Die Abbildung 3.10 zeigt den Verfahrensweg des oxidierenden Röstens mit nachfolgender alkalischer Laugung äquivalent zu der primären Wolframverhüttung (mittlere Prozessabfolge). Die Tabelle 3.12 listet drei Verfahrensvarianten auf, die Tabelle 3.13 die Vor- und Nachteile.

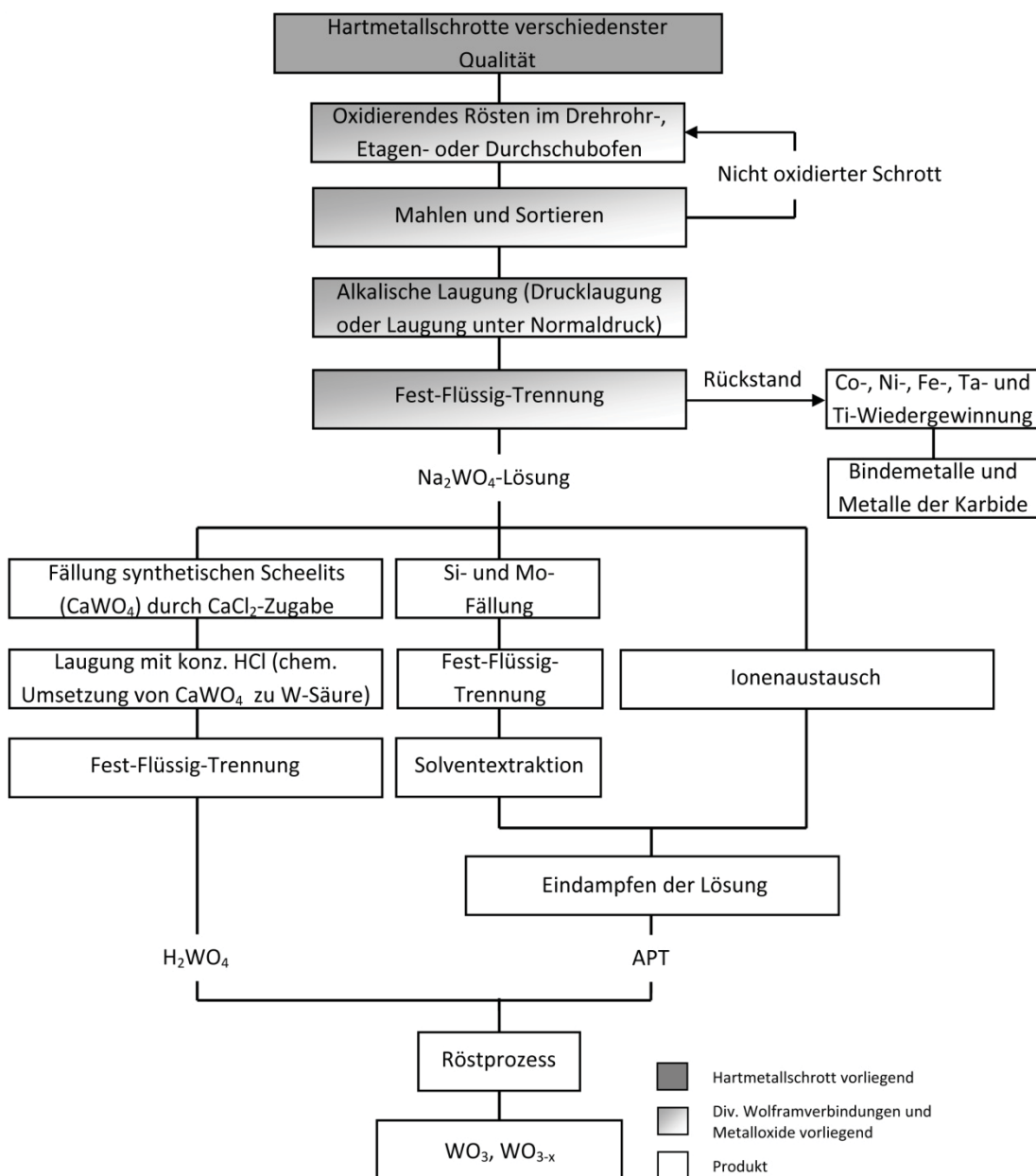


Abb. 3.10: Verfahrensschema für das oxidierende Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung [20]

Tab. 3.12: Verfahrensvarianten zum oxidierenden Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung [20]

Verfahren	Schrott	Röstbehandlung des Schrottes			Laugungsparameter			Lit.
		Aggregat	Additive	Temperatur T [°C]	Art	T [°C]	p [bar]	
1	Hartschrott Weichschrott	Drehrohr-, Etagen-, Durchschubofen	O <sub>2</sub> - Anreicherung	750-900	NaOH- Drucklaugung	200	20	[22]
2	Hartschrott Weichschrott	-	-	800-900	NaOH- Drucklaugung	140- 195	4- 14	[55]
3	Hartschrott Weichschrott	Drehrohr-, Durchschubofen	-	650-750	NaOH- Drucklaugung oder Laugung bei 1 atm	150- 200	-	[56]

Tab. 3.13: Vor- und Nachteile des oxidierenden Röstens mit nachfolgender alkalischer Laugung [24][56]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>Eignung zur Verarbeitung verschiedenster Schrottarten (Hartmetallschrott, W-Legierungen, usw.)</li> <li>APT als sehr reines Zwischenprodukt mit konstanter Qualität und guter Verarbeitbarkeit</li> <li>energieeffizientes Verfahren</li> <li>weitgehende Automatisierung möglich</li> <li>Prozesskontrolle ist leicht zu bewerkstelligen</li> <li>hohe Wolframausbeute</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alkalien können zur Bildung von Schmelzphasen führen, welche die Ofenzustellung angreifen</li> <li>feuchter Schrott benötigt einen Trocknungsschritt</li> <li>hohe Investitionskosten</li> <li>Umweltproblematik</li> </ul>

### 3.4.3 Das OLSC-Verfahren

Bei dem OLSC-Verfahren („oxidation-leaching-spraying-carburisation“) handelt es sich um eine Recyclingtechnologie, die aus sortiertem Hart- und Weichschrott durch folgende Prozessschritte einen direkt einsetzbaren sekundären Rohstoff erzeugt [38]:

- Oxidation der Schrotte in diversen Aggregaten bei Temperaturen größer 850 °C
- Laugung der Co-Verbindungen mit HCl
- Fällung von CoCl<sub>2</sub> durch NaOH-Zugabe
- Laugung mit NH<sub>4</sub>OH, um Co und W vollständig in Lösung zu bringen
- Sprühpyrolyse der gelösten Metallsalze
- Karburierung der Metalloxide

Durch die oxidierende Röstung liegt der eingesetzte Schrott als Metalloxidmischung pulverförmig vor. Eine salzsaure Laugung (HCl) löst das Cobaltoxid als Chlorid (CoCl<sub>2 (aq)</sub>), wobei das Wolframoxid (WO<sub>3</sub>) sich nicht chemisch umsetzt. Das gelöste Cobaltchlorid wird durch Zugabe von Natronlauge (NaOH) bei eingestelltem pH-Wert von 7 ausgefällt. Eine

nachgeschaltene Fest-Flüssig-Trennung separiert die Suspension in eine NaCl-Lösung und in ein Feststoffgemisch aus Wolframoxid und einer Co-Verbindung, welches mit einer ammoniakalischen Lösung bei pH = 11 erneut gelaugt und vollständig aufgelöst wird. Das Laugungsprodukt ist eine ammoniakalische Lösung aus Cobalt und Wolfram. Damit der sekundäre Rohstoff für die Hartmetallherstellung das geforderte W-Co-Verhältnis aufweist, erfolgt in dieser Verfahrensstufe eine Feineinstellung der Lösung mittels Zugabe von Wolfram- und Cobaltsalzen. Durch die Sprühpyrolyse erhält man aus der ammoniakalischen Lösung ein Metalloxidgemisch. Der Karburierungsprozess, als letzter Verfahrensschritt, erzeugt ein Regenerat bestehend aus WC und Co [38].

Die Abbildung 3.11 zeigt den Verfahrensweg der beschriebenen Recyclingtechnologie. In der Tabelle 3.14 sind die Vor- und Nachteile des OLSC-Verfahrens zusammengefasst.

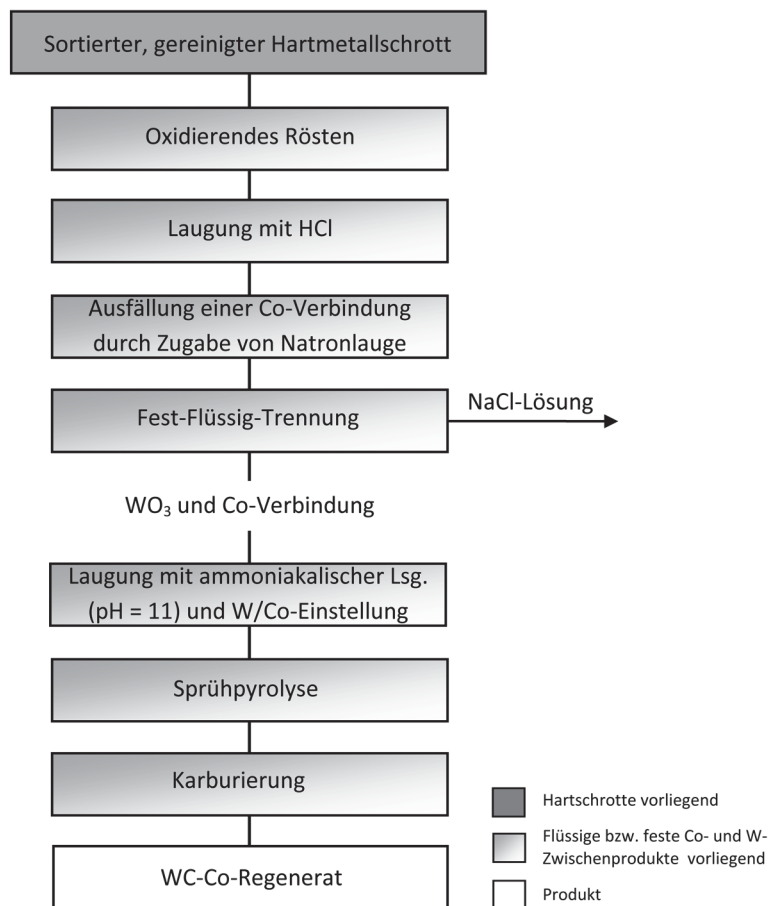


Abb. 3.11: Verfahrensschema für das OLSC-Verfahren [20]

Tab. 3.14: Vor- und Nachteile des OLSC-Verfahrens [38]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>gute Einstellbarkeit der gewünschten WC-Co-Mischung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>lange Prozessdauer</li> <li>viele Prozessschritte notwendig</li> </ul>

### 3.4.4 Elektrochemisches Löseverfahren für die Bindemetalle und chemische Umsetzung der Metallkarbide

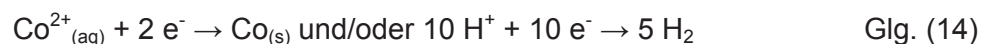
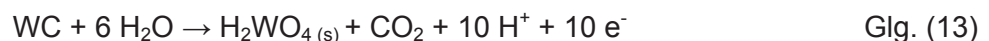
Im Gegensatz zu der bereits diskutierten elektrochemischen Recyclingtechnologie sind hier sowohl die Bindemetalle als auch die Metallkarbide einer elektrochemischen Umsetzung unterworfen.

Die Zellenform ist bei den verschiedenen Verfahrensarten äquivalent. Ein Gefäß aus Glas oder resistentem Kunststoff (z.B. PVC) beinhaltet eine Anodenanordnung in Form eines vertikal eingebauten Ti-Käfigs, einer rotierende Ti-Trommel, eines oszillierenden Ti-Bottichs oder einer vibrierenden Ti-Lochplatte. Die Kathoden können entweder aus Graphit oder aus Metallprofilen (Stab, Blechplatten oder Folien) bestehen. Als bevorzugte Metalle sind hier Wolfram, rostfreier Stahl, Titan oder Platin zu nennen, auch die Verwendung einer Kupferdraht-Kathode wird beschrieben [38][57][60].

In den verschiedenen Verfahrensvarianten verwendet man als Elektrolyte entweder mineralische Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>) oder basische Lösungen [38][57][59][62].

In sauren Elektrolyten erfolgt die anodische Auflösung des Bindemetalls Cobalt nach der Gleichung 12, die Umsetzung des Wolframkarbids nach der Gleichung 13 [61][62].

Je nach Elektrolyt bildet das gelöste Cobaltkation beim Eindampfen der Lösung Co-Salze. Bei einem salzsauren Elektrolyten handelt es sich hierbei um Cobaltchlorid (CoCl<sub>2</sub>), bei schwefelsaurem um Cobaltsulfat (CoSO<sub>4</sub>) und bei Salpetersäure um Cobaltnitratsexahydrat (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Die Kathodenreaktion (siehe Glg. 14) kann, je nach Verfahren, von der Cobaltabscheidung und/oder der Wasserstoffbildung dominiert sein [20].



Ähnlich der elektrochemischen Verfahren zur Lösung der Bindemetalle treten auch bei dieser Recyclingtechnologie Passivierungserscheinungen auf. Durch die hohen fließenden Ströme oder durch die periodische Umpolung der Stromrichtungen wird die oberflächliche Passivierung der Anoden verhindert [58].

Die gezielte Zugabe von Additiven unterstützt die Formierung von gewünschten chemischen Verbindungen (z.B. NH<sub>4</sub>Cl-Zugabe um CoCl<sub>2</sub> zu bekommen), erhöht die Leitfähigkeit des Elektrolyten (Chlorid-, Sulfat- und Karbonationen), stabilisiert den gewünschten pH-Wert-Bereich (z.B. CO<sub>2</sub>- bzw. NH<sub>3</sub>-Begasung) oder fördert die Oxidation der Karbide an der Anode (z.B. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Zugabe) [59][60][61].

Die Produkte der Elektrolyse liegen in der Zelle, je nach Verfahrensvariante, als gelöste Spezies vor. Beispiele hierfür sind gelöste Bindemetalle bei sauren oder basischen Elektrolyten mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Additiv und gelöstes Wolfram in basischen Elektrolyten [30][38][57][59][60][61][62].

Es können aber auch Feststoffe in fein suspendierter Form erhalten werden [30][59][60][61][62]:

- Wolfram als Wolframsäure (saurer Elektrolyt)
- Metalle der Karbide als Mischoxide oder Oxihydrate (basischer Elektrolyt)
- Bindemetalle als Oxihydrate (basischer Elektrolyt)
- Metallkarbide aus Nb, Ti und Ta (basischer Elektrolyt)

Aufgrund der Variationen von den in der elektrochemischen Aufarbeitung entstehenden festen und gelösten Produkten ergeben sich unterschiedlichste Verfahrenswege für die weitere Behandlung. Im Folgenden werden zwei dieser komplexen Prozessabfolgen für eine saure und eine basische Elektrolyse erläutert.

Die in der Tabelle 3.15, neben anderen Möglichkeiten, als Verfahren 1 beschriebene saure Elektrolysenvariante löst mittels wässriger Salpetersäure das Bindemetal Cobalt elektrochemisch als Cobaltnitrat  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$  aus der Hartmetallmatrix. Ein Teil der Co-Ionen wird an der metallischen Kathode reduziert und abgeschieden. Durch die anodische Oxidation des Wolframkarbids erfolgt die elektrochemische Gewinnung von Wolframsäure  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , welche im Elektrolyten in fester, jedoch feindisperser Form, vorliegt. Die Wolframsäure sinkt allmählich auf den Zellenboden und kann abgezogen werden [38].

Ein zweifacher Waschvorgang mit destilliertem Wasser und Salpetersäure reinigt die Wolframsäure von Verunreinigungen bevor diese der Kalzination oder einer Karburierung zugeführt wird [38].

Das an der Kathode abgeschiedene Cobalt kann durch einfaches Strippen gewonnen werden. Die Wiedergewinnung des in Lösung gegangenen Cobalts erfolgt durch eine Oxalatfällung. Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) verbindet sich mit den Cobaltkationen ( $\text{Co}^{2+}$ ) zu Cobaltoxalat ( $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ), das schließlich aus dem Elektrolyten ausfällt. Diese in Wasser unlösliche Verbindung wird in Wasserstoffatmosphäre bei 700-900 °C zu metallischem Pulver reduziert [38].

Die Abbildung 3.12 zeigt das Verfahrensschema der sauren elektrolytischen Aufarbeitung von Hartschrott.



Tab. 3.15: Verfahrensvarianten zum elektrochemischen Lösen der Bindemetalle und chemischen Umsetzen der Metallkarbide [20]

Verfahren	Aggregat	Lauge	Additiv für die Laugung	Elektroden		T [°C]	Elektrolyseparameter			Wiedergewinnung		Lit.
				Anode	Kathode		C <sub>Elektrolyt</sub>	U [V]	I [A]	i [A/m <sup>2</sup> ]	Bindemetal	
1	horizontale Zelle mit Rührreinheit	HNO <sub>3</sub>	-	Ti- oder Kohlenstoff-Käfig	Grafit oder W-Stab	60-80	0,5-1,5 M	4-6	500-1500	Fällung aus dem Elektrolyten	Filtration und chem. Behandlung	[38]
2	horizontale Zelle mit Vibratoreinheit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	vibrierende Ti-Lochplatte	rostfreies Stahldrahtgeflecht	~50	10-21 g/l	780 (40 A/kg)	2000	Elektrolyse, div. andere Verfahren	Filtration und ammoniakal. Laugung	[30] [57]
3	horizontale Zelle mit Rührreinheit	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> OH, Borax, NH <sub>3</sub> - oder CO <sub>2</sub> -Gas	Pt-Band	rostfreies Stahlblech	-	60-120 g/l	10-30	-	-	-	[59]
4	horizontale Zelle mit Rührreinheit	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> - oder CO <sub>2</sub> -Gas	Pt-Band	rostfreies Stahlblech	-	120-162 g/l	10-30	-	-	-	[59]
5	-	NH <sub>4</sub> OH	NH <sub>4</sub> Cl, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Pt-Draht	Pt-Folie	-	28 Gew.-%	0,5-30	-	anodische Abscheidung	APT-Auskrystallisation	[60]
6	-	HNO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , KClO <sub>4</sub>	-	rostfreies Stahl- oder Ti-Blech	55-60	10 Vol.-%	-	10000	-	-	[61]

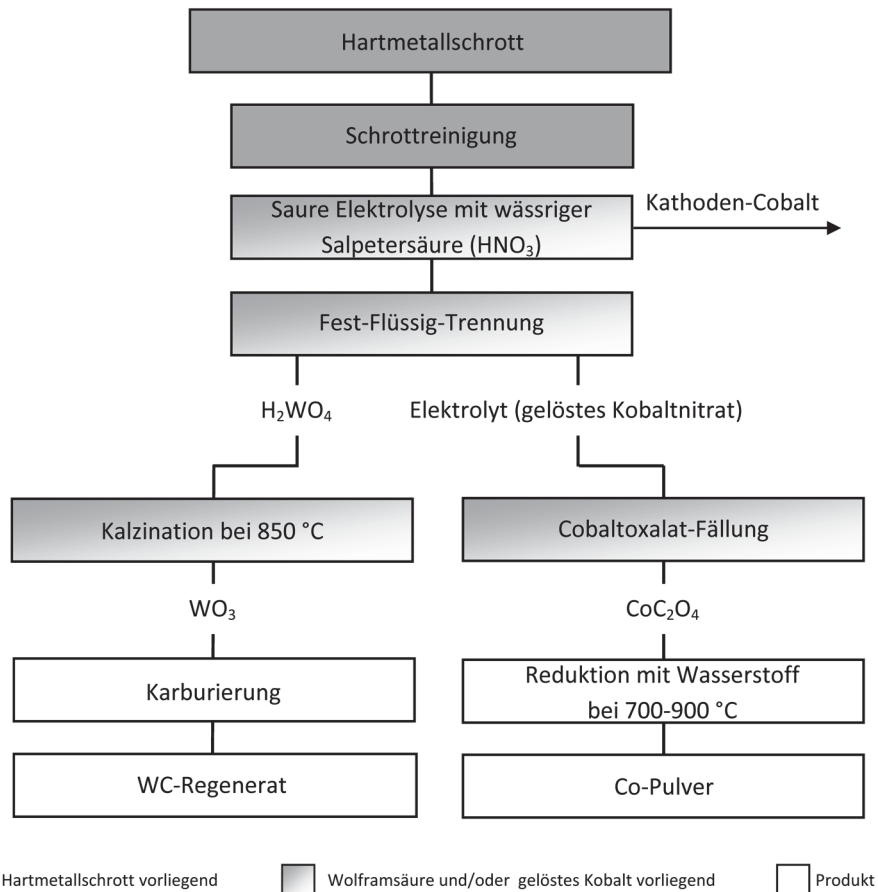


Abb. 3.12: Verfahrensschema für die saure elektrolytische Aufarbeitung von Hartschrott [38]

Der als Verfahrensvariante 5 in der Tabelle 3.15 dargestellte basische Elektrolyseprozess setzt das Wolframkarbid durch die Verwendung eines ammoniakalischen Elektrolyten zu gelöstem APT um. Cobalt wird anodisch oxidiert, wandert durch den Elektrolyten und scheidet sich nach der Reduktion an der Kathode metallisch ab. Die weiteren im Hartmetallschrott befindlichen Metallkarbide (TiC, TaC und NbC) verbleiben ungelöst als Karbidschwamm oder -pulver im Elektrolyten [60].

Die Trennung des Elektrolyten von den Metallkarbidresten geschieht durch eine Fest-Flüssig-Trennung [60].

Über das partielle Eindampfen des Elektrolyten bis auf 1/3 des ursprünglichen Volumens und der Auskristallisation von APT können primär sehr reine Kristalle gewonnen werden. Als einzige wesentliche Verunreinigung ist hier Cobalt mit einem Massenanteil von 0,1-1 % zu nennen. Die nachfolgende Verdampfung der Restlösung ergibt APT mit hohen Gehalten an Verunreinigungen [60].

Die weitere Verarbeitung der gewonnenen APT-Kristalle erfolgt über den klassischen Weg und findet keine weitere Erwähnung.

Die Abbildung 3.13 zeigt das Verfahrensschema der basischen elektrolytischen Aufarbeitung von Hartschrott.

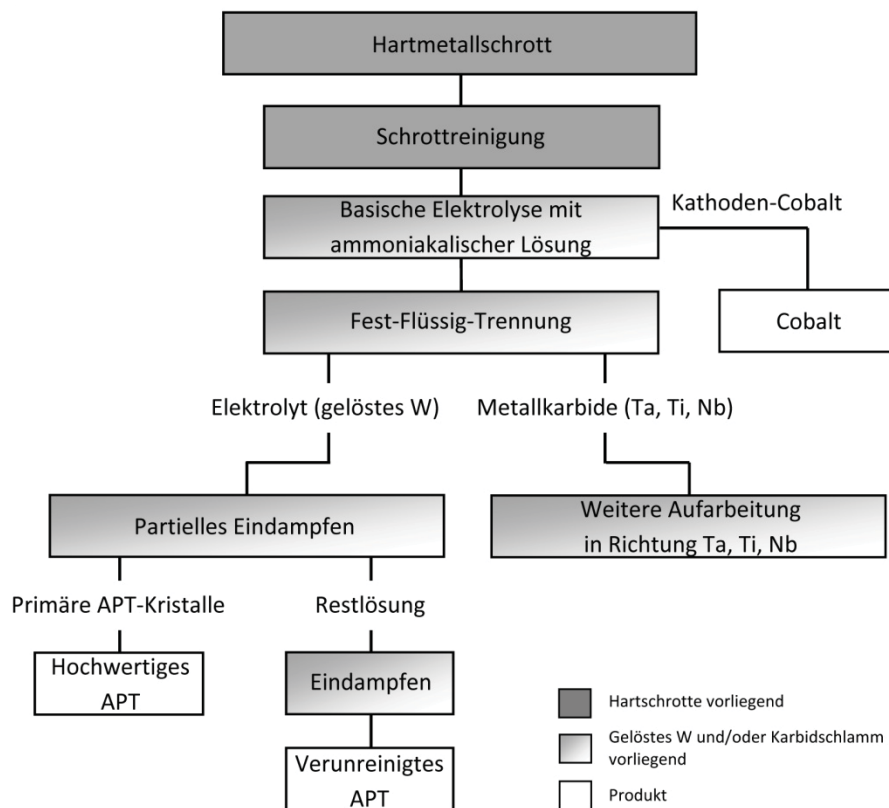


Abb. 3.13: Verfahrensschema für die basische elektrolytische Aufarbeitung von Hartschrott [20]

Die Tabelle 3.16 zählt die Vor- und Nachteile dieser Recyclingtechnologie auf.

Tab. 3.16: Vor- und Nachteile des elektrochemischen Löseverfahrens für die Bindemetalle und Metallkarbide [20]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• direkter Einsatz von stückigen Schrotten</li> <li>• direkte Rückgewinnung der Bindemetalle möglich</li> <li>• relativ geringer Energieverbrauch</li> <li>• Herstellung von hochqualitativen W-Verbindungen möglich</li> <li>• Verfahrensvielfalt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• teilweises Zerkleinern der Schrotte erforderlich</li> <li>• Gefahr der anodischen Passivierung</li> <li>• Einsatz von Weichschrotten nicht möglich</li> </ul>

### 3.4.5 Chlorierung der Hartmetalle (Axel Johnson Prozess)

Bei der Chlorierung von Hartschrott werden durch die Behandlung mit Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) und  $\text{CO}_2$  die Hartmetallbestandteile bei  $1000\text{ °C}$  zuerst entkohlt (Boudouard-Reaktion, endotherm) und anschließend chemisch zu Chloriden (exotherm) umgewandelt. Eine Oxidation des Schrottes mittels Sauerstoff ist durch die Bildung von Oxichloriden, deren Siedepunkte eng beieinander liegen, nicht zweckmäßig. Die Begasung erfolgt sequenziell durch eine  $\text{Cl}_2$ - $\text{CO}_2$ -Mischung (geringer Anteil  $\text{CO}_2$ ), Inertgas ( $\text{N}_2$ ) und  $\text{CO}_2$ . Die dabei entstehenden Chlorverbindungen ( $\text{WCl}_6$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ , wenig  $\text{WOCl}_4$ ) sind leicht flüchtig und besitzen Siedetemperaturen, welche ausreichend weit voneinander entfernt sind. Den Hauptanteil an dem Metallchloridgemisch besitzt das Wolframhexachlorid, das bei Atmosphärendruck ab einer Temperatur von  $347\text{ °C}$  gasförmig vorliegt. Die Trennung der einzelnen Metallchloride voneinander geschieht durch Destillation bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Wolframhexachlorid kann durch z.B. Wasserstoff direkt aus der Gasphase über mehrere Stufen (niedrigere Chloride) bis zum metallischen Wolframpulver reduziert werden [21][22][63].

In der Tabelle 3.17 sind die Vor- und Nachteile der Chlorierung der Hartmetallschrotte zusammengefasst.

Tab. 3.17: Vor- und Nachteile der Chlorierung der Hartmetalle [20]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> <li>• gute Trennung der Metalle voneinander</li> <li>• Einsatz von Hart- und Weichschrott möglich</li> <li>• relativ geringer Energieverbrauch</li> <li>• alle Metallkarbide chemisch umsetzbar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• große Umweltproblematik durch Einsatz von Chlorgas</li> </ul>

Der beschriebene Recyclingprozess ist in ähnlicher Weise grundsätzlich auch für die chemische Umwandlung mit den weiteren Halogenen wie Fluor, Iod und Brom bzw. über den Karbonylprozess denkbar. Die technische Umsetzung ist jedoch noch nicht untersucht oder publiziert [20].

## 4. Entwicklung eines neuen Recyclingverfahrens für Hartmetallweichschrotte

In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der einzelnen verfahrenstechnischen Entwicklungsschritte dieser neuen Aufarbeitungstechnologie für Hartmetallweichschrotte. Beginnend mit der Charakterisierung der bei Hartmetallproduzenten anfallenden W-hältigen Reststoffe stehen die vorbereitenden pyrometallurgischen Maßnahmen zur Diskussion. Der Fokus der Untersuchungen lag auf den der Vorbehandlung nachgeschalteten hydro- und pyrometallurgischen Prozessschritten, sowie den damit verbundenen Optimierungsmaßnahmen. Ziel der Entwicklungen war die Maximierung der Ausbeute der einzelnen Verfahrensschritte, verbunden mit der Herstellung qualitativ hochwertiger Produkte. Der Volldarstellung des Gesamtprozesses, inklusive der optimalen Verfahrensparameter, bilden den Abschluss dieses Kapitels.

### 4.1 Einleitung

Bei diesem Verfahren zur Aufarbeitung von Hartmetallweichschrotten werden die im Reststoff enthaltenen Bindemetalle durch einen sauren Laugungsprozess entfernt, um bei der anschließenden oxidativen Behandlung die Bildung von in ammoniakalischer Lauge nicht löslichem Cobaltwolframat ( $\text{CoWO}_4$ ) zu unterbinden [64]. Die Extraktion von  $\text{WO}_3$  erfolgt in einem Rühraggregat bei erhöhter Temperatur gemäß der durch ein statistisches Auswerteprogramm (MODDE 7<sup>®</sup>) ermittelten optimalen Parameter. Um die hohen Qualitätsanforderungen zu erfüllen, geht dem Gewinnungsverfahren von Ammoniumparawolframat (APT) optional eine Laugenreinigung der ammoniakalischen Lauge voraus. Dem Eindampfprozess der gereinigten Lauge bzw. der Fest-Flüssig-Trennung (beim partiellen Eindampfen) folgt die Kalzination des gewonnenen APTs. Dies ist der letzte Verfahrensschritt der Recyclingtechnologie.

Die einzelnen Hauptprozessstufen unterteilen sich in:

- die Vorbehandlung der Schrotte inklusive eines Pyrolyseschritts (optional) [64]
- die saure Bindemetalleextraktion [64]
- die oxidative Behandlung (Rösten) [64]
- die ammoniakalische Laugung des Wolframoxids [64]
- die Laugenreinigung
- die Gewinnung von APT und die Kalzination zu  $\text{WO}_3$

## 4.2 Charakterisierung der wolframhaltigen Reststoffe

Die für die Entwicklung des neuen Recyclingverfahrens verwendeten Hartmetallweichschrotte stammen von der Endadjustage oder von verworfenen Fehlchargen namhafter Hartmetallproduzenten, die mit der Bezeichnung „B“ und „C“ gekennzeichnet sind.

Die verschiedenen Produktionslinien der Endadjustage verarbeiten hauptsächlich nur bestimmte Produktgruppen von Hartmetallwerkstücken. Grund hierfür sind logistische Themenstellungen, unterschiedliche Schleiftechniken und Maschinenkombinationen und die speziell verwendeten Betriebsstoffe wie z.B. Schleifmittel oder Kühlschmierstoffe. Die anfallenden Reststoffe münden in gesonderten Materialströmen. Daraus entnommene Proben besitzen eigene, auf die Produktionslinie hinweisende Bezeichnungen Wendschneidplatten (WSP), Werkzeugfertigung (WZF) und Spitzenlosschleifen (Spilo). Da eine eigene Aufarbeitung dieser Schrotte nicht zweckmäßig ist, werden sie in dafür vorgesehene Sammelbecken zusammengeführt. Die weitgehende Trennung der Feststoffe von der flüssigen Phase erfolgt durch Kiesbettfilter (Kiesfilter).

Die schlammförmigen Reststoffe (Schleifschlämme) enthalten im Grunde die gleichen Elemente, bzw. chemische Verbindungen, wie die behandelten Hartmetallwerkstücke. Als Verunreinigungen kommen noch Bestandteile der Schleifmittel (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiC}$ , siehe Abb. 4.1) und Kühlschmierstoffe (Kohlenwasserstoffe, unter Umständen mit chemischen Additiven), der Filtermittel, sowie Abfallstoffe angeschlossener betriebsfremder Arbeitsmaschinen (z.B. Dreh- oder Fräsbänke der Werkzeugfertigung, siehe Abb. 4.1) hinzu. Da mit der angewendeten Filtertechnik eine vollständige Trennung der festen und flüssigen Phasen nicht möglich ist, beinhalten die Hartmetallweichschrotte (aus der Endadjustage) bei der Entnahme aus dem Filterbecken noch gewisse Anteile an Wasser und Öl [22].

Hartmetallweichschrotte, welche aus Fehlchargen der Formgebung stammen, besitzen eine gewisse Grünfestigkeit, liegen jedoch noch nicht in gesinterter Form vor. Die chemische Zusammensetzung und der Anteil an Paraffine (Presshilfen) sind meist bekannt und sofern diese Eigen- und Neuschrotte keine Verunreinigungen enthalten, fließen diese nach einer Deagglomeration oft erneut in den Herstellungsprozess ein. Besitzen Hartmetallproduzenten keine eigene Aufarbeitung, oder werden die Materialien kontaminiert, so erfolgt ein Recycling in Primär- und Sekundärhütten [22].

Es ist generell davon auszugehen, dass die unterschiedlichen Hartmetallweichschrotttypen zusammengeführt und gemeinsam aufbereitet werden.

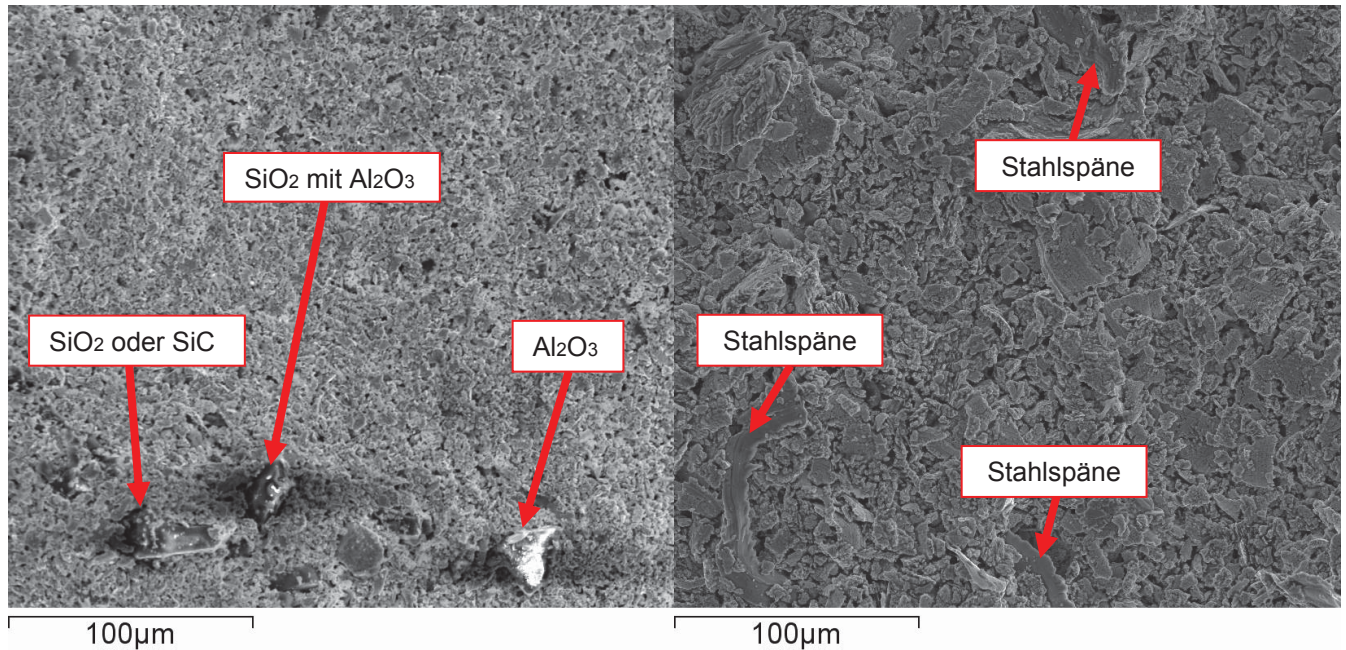


Abb. 4.1: REM-Aufnahme des Schleifschlammes B2 (links) und B3 (rechts) mit den detektierten Verunreinigungen

Die Proben B1-B4 und C1 stammten von der Endadjustage, wobei die Probe B4 (Kiesfilter) aus einer Mischung von B1-B3 besteht. Mit Ausnahme von B1 hatten alle anderen Materialien bei der Anlieferung einen sehr hohen Wasser- und Ölanteil, der durch Abstellenlassen und Dekantieren vermindert werden konnte.

Die Morphologie der Schrotte B2-B4 und C1 ist als gallertartig agglomeriert zu bezeichnen. Die Probe B1 hingegen wies große, trockene Agglomerate (Schleifschlamm-Filtermittel-Verbunde) auf.

Im Zentrum der vorbereitenden Maßnahmen stand die vollständige Analyse der chemischen Zusammensetzung der angelieferten Weichschrotte. Die Kenntnis über die Haupt-, Neben- und Spurenbestandteile ist Grundvoraussetzung für eine weitere Verarbeitung. Zu diesem Zweck wurden Röntgenfluoreszenz-Analysen (RFA) der ungemischten und gemischten Reststoffe durchgeführt. Die Tabelle 4.1 zeigt die chemische Zusammensetzung der oxidierten Proben (Veraschungssofen,  $T = 600\text{ °C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ), wobei hier nur jene Elemente mit Anteilen  $> 1000\text{ ppm}$  angeführt sind. Die vollständige chemische Analyse inklusive der Spurenelemente ist dem Anhang I zu entnehmen.

Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen verwendeten vollständig oxidierten Hartmetallreststoffe (RF-Analyse)

		Durchschnittliche relative Metalgehalte der Schleifschlämme												
Probe	Bezeichnung	Oxid/Element	WO <sub>3</sub> /W	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co	SiO <sub>2</sub> /Si	TiO <sub>2</sub> /Ti	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ta	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nb	K <sub>2</sub> OK	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr	CaO/Ca	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	NiO/Ni
		Herkunft	WC	Bindemetal	SiC SiO <sub>2</sub>	TiC TiN <sub>1-x</sub>	TaC TaN TaN <sub>1-x</sub>	NbC NbN <sub>1-x</sub>	Schleif- emulsion	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> CrN Cr <sub>2</sub> N Stahispäne Bindemetal	CaO	Stahispäne Bindemetal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlON	Bindemetal Stahispäne
			[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
B1	Kiesfilter	Oxid im Röstprodukt	79,72	10,73	4,01	1,58	1,31	0,774	0,457	0,290	0,252	0,247	0,218	0,203
		Metal im Röstprodukt	63,22	7,88	1,87	0,947	1,08	0,541	0,380	0,189	0,180	0,173	0,115	0,160
B2	WSP	Oxide im Röstprodukt	78,02	10,97	5,63	1,50	1,20	0,646	0,0260	0,347	0,0163	0,155	1,23	0,0767
		Metalle im Röstprodukt	61,87	8,06	2,63	0,899	0,985	0,452	0,0216	0,237	0,0117	0,108	0,653	0,0603
B3	WZF	Oxide im Röstprodukt	76,74	15,84	-	0,0413	-	-	0,0240	0,627	0,0175	6,42	-	0,0389
		Metalle im Röstprodukt	60,86	11,63	-	0,0248	-	-	0,0199	0,429	0,0125	4,49	-	0,0306
B4	Spilo	Oxide im Röstprodukt	87,36	11,71	-	-	-	-	0,103	0,633	0,0287	0,0409	-	0,0292
		Metalle im Röstprodukt	69,28	8,60	-	-	-	-	0,0857	0,433	0,0205	0,0286	-	0,0229
C1	k. A.	Oxide im Röstprodukt	81,12	9,65	8,22	0,0143	-	-	0,0962	0,557	0,0223	0,0700	0,197	-
		Metalle im Röstprodukt	64,33	7,08	3,84	0,0086	-	-	0,0799	0,381	0,0159	0,0490	0,104	-

WSP = Wendeschneidplatten; WZF = Werkzeugfertigung; Spilo = Spitzenlosschleifen



Da die einzelnen Proben B2-B4 und C1, wie auch das Kiesbettfiltermaterial produktionsbedingt höchst inhomogene Zusammensetzungen zeigten und die industriell anfallenden Reststoffe aus vielen unterschiedlichen Materialien bestehen, wurde eine weitgehend homogene Mischung bereits getrockneter Schrotte zu gleichen Teilen (bezogenen auf die Feststoffmasse) aus den Reststoffen B1-B4 dargestellt. Dieser sekundäre Rohstoff wird in weiterer Folge als „Mischung“ bezeichnet.

Für die Untersuchungen der Bindemetalllaugung und der Röstprozesse war es notwendig, eine chemische Analyse der nicht oxidierten Schleifschlämme in ihrer (pyrolysierten) Ausgangsform zu besitzen. Um den enthaltenen Kohlenstoff in die RF-Analyse mit einbeziehen zu können, erfolgte zuvor eine entsprechende Ermittlung mittels Leco-CS-Analysator (Leco CS-125). Der detektierte Kohlenstoff stammte größtenteils von den Hartmetallbestandteilen (Metallkarbide) und wurde durch den bei der Pyrolyse der Weichschrotte verbleibenden Pyrolysekoks ergänzt. Der letztere bildete sich in Folge von Zersetzungsprozessen im Schlamm enthaltener Kohlenwasserstoffe (Öl der Kühlschmierstoffe und Paraffine) bei höherer Temperatur unter Luftabschluss bzw. -unterschuss. Die Tabelle 4.2 zeigt die chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Schleifschlamm-Mischung.

Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Mischung (RF- und Leco-CS-Analyse)

Schlamm	Element	Relative Elementgehalte										
		W*	Co*	C <sup>#</sup>	Al*	Si*	Cr*	Ti*	Fe*	Ta*	Nb*	K*
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mischung		78,670	10,130	6,800	0,738	1,680	0,213	0,450	0,205	0,374	0,272	0,240

\* RF-Analyse    # LECO-CS-Analyse

### 4.3 Vorbehandlung der Hartmetallweichschrotte

Wie bereits im vorhergegangenen Unterkapitel erwähnt, lagen die Hartmetallweichschrotte entweder stark kompaktiert, dafür aber trocken, oder gallertartig agglomeriert, jedoch stark wasser- und ölhältig vor.

Das Einsetzen unbehandelter Hartmetallweichschrotte in den Aufarbeitungsprozess würde zur verminderten chemischen Umsetzung der Bestandteile, zu verfahrenstechnischen Problemen und zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen. Der erste Schritt zur Vorbereitung der angelieferten Schrotte war somit eine einfache Trennung der Feststoffe (HM-Bestandteile) von den flüssigen Phasen (Kühlschmierstoffe) durch Dekantierung.

In der Abbildung 4.2 sind die beiden Morphologie-Extrema mit den Fotos des Schleifschlammes B1 (Kiesfilter) und des dekantierten Schleifschlammes B2 (Wendeschneidplatten) zu sehen. Die Abbildung 4.3 zeigt die abgetrennten Kühlschmiermittel der Proben B2-B4 und C1 (von links nach rechts).



Abb. 4.2: Anlieferungszustand der Hartmetallreststoffe B1 (rechts) und B2 (links)

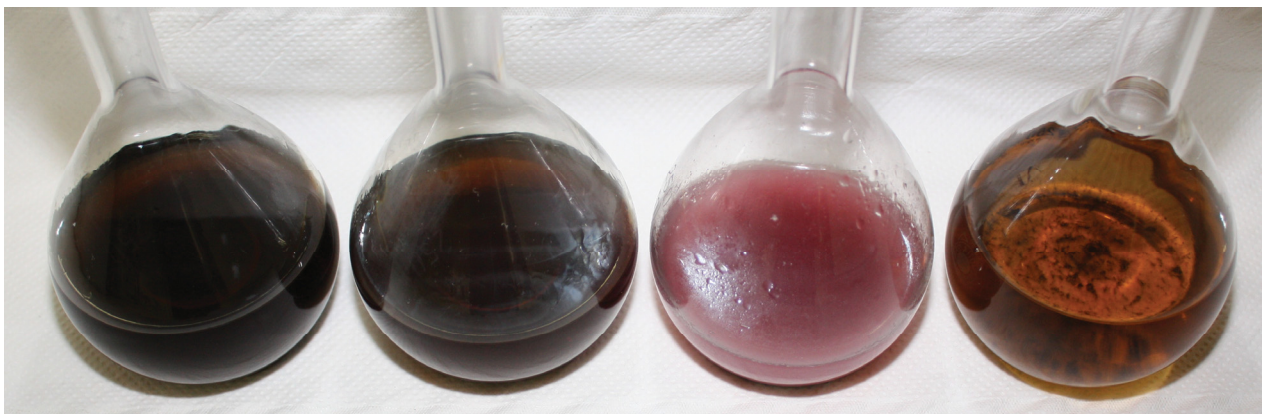


Abb. 4.3: Kühlschmiermittel der angelieferten Hartmetallreststoffe (B2-B4, C1)

Vorversuche zur sauren Laugung der Bindemetalle zeigten, dass eine einfache Dekantierung der angelieferten und in weiterer Folge unter Niedertemperatur behandelten Reststoffe nicht ausreichend ist, um eine adäquate Auflösung der Bindemetalle, vor allem Cobalt, zu erreichen. Durch das an den HM-Partikeln anhaftende Öl bzw. Paraffin wurde der Lauge der Zugang zu den metallisch vorliegenden Bindemetallen verwehrt. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Kohlenwasserstoffe in Relation zum Lösungsmittel (Lauge), stiegen ausreichend koagulierte Tropfen auf und nahmen die eingeschlossenen festen Bestandteile mit an die Oberfläche. Diese Öl-(Paraffin)-Feststoff-Verbunde sanken erst nach einer Zerteilung wieder ab. Mit Öl oder Paraffin benetzte, im Rührgefäß suspendierte oder am Boden abgesetzte Partikel konnten ebenfalls nicht behandelt, respektive gelaugt werden.

Ein weiteres Problem stellte die Bildung von Öl-(Paraffin)-Wasser-Feststoff-Emulsionen dar. Bei diesem Verbund wirken die feinen HM-Partikel stabilisierend auf die Öl-(Paraffin)-Wasser-Emulsion. Voraussetzung für die Bildung solcher Phasen ist ein endlicher Kontaktwinkel zwischen den festen Teilchen und den zwei flüssigen Phasen. Benetzen die Partikel, so nehmen diese eine stabile Position in der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche ein [65]. Derartige Mischung hatten eine weiße Farbtönung, waren schwer zu zerteilen und schwammen somit dauerhaft auf.

Die beschriebenen Problematiken erschwerten die chemische Umsetzung der Bindemetalle mit der Säure und führten zu einem sehr niedrigen Cobaltausbringen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Vorversuche mussten sämtliche organischen Bestandteile (und der Wasseranteil) der Hartmetallschleifschlämme durch eine Niedertemperaturbehandlung (Trocknung) mit anschließender erneuter Fest-Flüssig-Trennung (Dekantieren) weiter gesenkt und optional durch einen Pyrolyseschritt bei höherer Temperatur unter Luftabschluss (Schutzgas) entfernt werden.

Synthetische und mineralische Öle haben die Eigenschaft, ihre Viskosität bei höheren Temperaturen zu verringern. Eine Erhöhung der Fluidität begünstigte das Ausfließen von Öl aus den Teilchenagglomeraten. Die thermische Behandlung bei 120 °C, in weiterer Folge als Trocknung bezeichnet, unterstützte die eigenständige Trennung der flüssigen von den festen (pulverförmigen) Phasen. Da die Trocknung bei Atmosphärendruck und somit über dem Siedepunkt von Wasser erfolgte, kam es parallel zu einer weiteren Verminderung des Wasseranteils. Gefolgt von einer Dekantierung entlastete dieser Schritt den optional gewählten, nachfolgenden Pyrolyseprozess hinsichtlich der Minimierung der umzusetzenden organischen Bestandteile.

Eine Pyrolyse dient allgemein zur Spaltung von langkettigen in kurzkettige Kohlenwasserstoffe unter sauerstofffreien Reaktionsbedingungen bei höherer Temperatur. Je nach eingestellter Prozesstemperatur können folgende Pyrolyseprodukte entstehen [66][67]:

- Wasserstoffgas ( $H_2$ )
- Kurzkettige gasförmige  $C_xH_y$ -Verbindungen (z.B.  $CH_4$  oder  $C_2H_2$ )
- Mittelkettige bei Raumtemperatur kondensierbare  $C_xH_y$ -Verbindungen (VOCs, Pyrolyseteer bzw. -öl)
- Kohlenstoff (Pyrolysekoks) als resultierendes Endprodukt der Pyrolyse

Die Behandlungstemperatur hat direkten Einfluss auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte, das heißt bei steigender Temperatur erhöht sich der Anteil nicht kondensierbarer (kurzkettiger) gasförmiger Kohlenwasserstoffe [66][67].

Der im Rahmen der Schlammvorbereitung durchgeführte Pyrolyseprozess zur Entfernung der organischen Bestandteile (mineralisches oder synthetisches Öl, sowie Paraffin) erfolgte bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C unter Luftabschluss ( $N_2$ -Atmosphäre) in einem Drehtrommelofen. Dieser diskontinuierliche Verfahrensschritt reduzierte die Anteile von Wasser und Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Öle) und homogenisierte das resultierende Pulvergemisch weitgehend. Die erzeugten Gase ( $C_xH_y$ -Verbindungen und Wasserdampf) wurden dabei mit dem Schutzgas (= Trägergas) aus dem Ofenraum ausgetragen. Der gebildete Pyrolysekoks verblieb zur Gänze im Feststoff.

#### **4.3.1 Versuchsaufbau der Trocknung und Pyrolyse**

Die Trocknung der angelieferten und bereits dekantierten Hartmetallschleifschlämme erfolgte in einem Umlufttrockenschrank der Firma Binder (siehe Abb. 4.4) für 24 Stunden bei einer Temperatur von 120 °C. Um eine große Austauschfläche zu gewährleisten, befanden sich die öl- und wasserhältigen Reststoffe dabei in Kristallisierschalen.



Abb. 4.4: Binder Umlufttrockenschrank mit befüllter Kristallisierschale (Schlamm B1)

Als Pyrolyseaggregat diente ein selbstgebauter Drehtrommelofen mit Halbschalenwiderstandsheizung. Die Drehzahl-Einstellung der Trommel erfolgte über einen Frequenzrichter, die Regelung der Intergasdurchflussmenge ( $N_2$ ) mit einem Messrohr (Rotameter) und die Überwachung bzw. Regelung der Ofentemperatur über ein Thermoelement (Typ K) mit entsprechender Kontroll- und Steuereinheit. Die Drehtrommel bestand aus einer fest montierten Außen- und einer drehbar gelagerten Innentrommel. In letztere wurden die zweimal dekantierten und getrockneten Schleifschlämme chargiert. Die Bohrungen im Deckel der inneren Trommel ermöglichten die Spülgaszirkulation zwischen dem an der Außentrommel exzentrisch positioniertem Gaszufuhrstutzen und der zentral in der Drehachse der Trommel befindlichen Gasauslassöffnung. Das Gas floss somit vom Anschlussrohr über den Zwischenraum beider Trommeln durch die Bohrungen des inneren Deckels in den Reaktionsraum und trat mit den gasförmigen Pyrolyseprodukten durch die zentrale Bohrung wieder aus dem Drehtrommelofen aus. Zwischen den beiden aus hitzebeständigem Stahl gefertigten Zylindern befand sich das Thermoelement und der Gasanschluss zur Einstellung einer spezifischen Ofenatmosphäre.

Dem Chargieren der Schleifschlämme folgte die Aufheiz- und Halteperiode bei der jeweilig eingestellten Temperatur. Nach der Behandlungszeit wurde die Außen- samt Innentrommel aus dem Aggregat entfernt und unter permanenter Stickstoffbegasung abgekühlt. Diese Maßnahme verhinderte die Oxidation der heißen Hartmetallpulver an der Luftatmosphäre.

Um den Heizwert der kondensierbaren Bestandteile des Abgases (VOCs) bei der Pyrolyse der Mischung zu bestimmen, wurde das austretende Gas über einen wassergekühlten

Kondensator geleitet und anschließend der nicht kondensierbare Anteil mit Hilfe einer Stützflamme nachverbrannt.

Die Abbildung 4.5 zeigt den Drehtrommelofen samt den beiden Steuereinheiten.



Abb. 4.5: Drehtrommelofen für den Pyrolyseschritt

Die Tabelle 4.3 listet die Prozessparameter der Pyrolyse der getrockneten Hartmetallreststoffe auf.

Tab. 4.3: Versuchsparameter der Pyrolyse

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Temperatur T	[°C]	300, 400 und 500	
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	1	
Chargenmenge	[g]	200	
Gasdurchflussmenge V	[dm <sup>3</sup> <sub>N</sub> /h]	~200	N <sub>2</sub>
Behandlungszeit t	[h]	3	inkl. Aufheizzeit

### 4.3.2 Versuchsergebnisse der Trocknung und Pyrolyse

Bei der Trocknung der Hartmetallschleifschlämme zeigte sich, dass die unterschiedlichen Schleifschlamm morphologien einen deutlichen Einfluss auf die Massenabnahme hatten. Jene Reststoffe, die einen hohen Anteil an Wasser (B4) besaßen bzw. große Agglomerate (B1) bildeten, zeigten bei der Behandlung im Trockenschrank die größte relative Massenabnahme. Die Agglomerate unterstützten die Trocknung durch die in der Schüttung

enthaltenen Hohlräume (Poren), in denen das dampfförmige Wasser leichter hindurch und an die Oberfläche strömen konnte.

Die Abbildung 4.6 zeigt die Ergebnisse der Versuche im Balkendiagramm, die Tabelle 4.4 weist diese in numerischer Form aus.

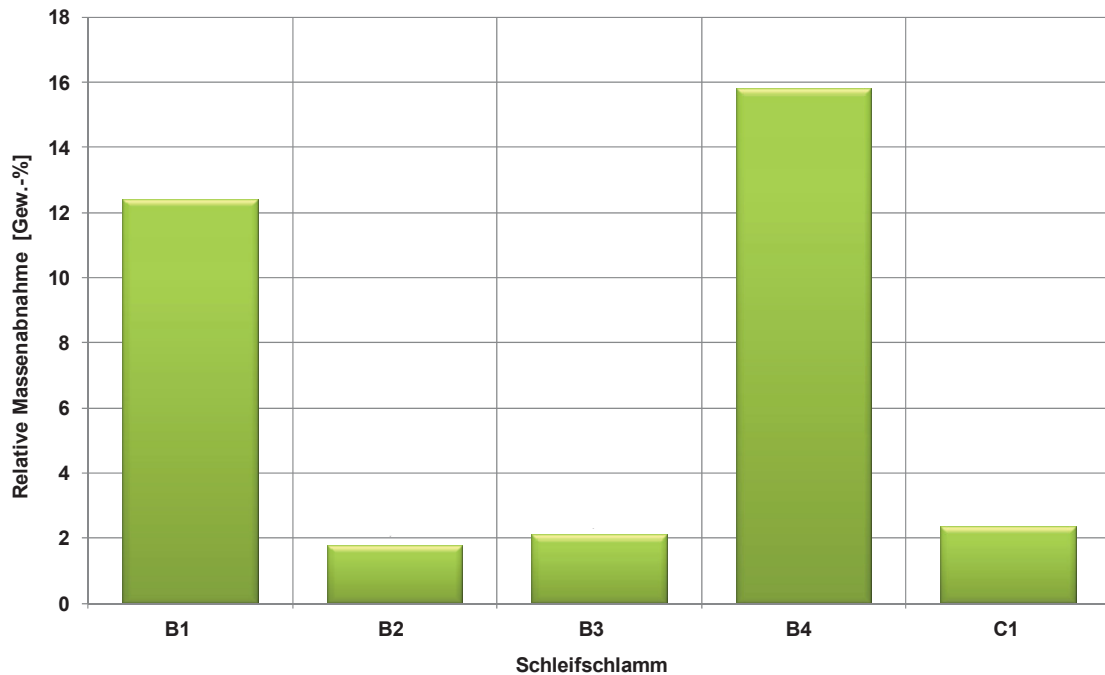


Abb. 4.6: Relative Massenabnahmen bei der Niedertemperaturbehandlung (T = 120 °C, t = 24 h)

Tab. 4.4: Relative Massenabnahmen bei der Niedertemperaturbehandlung (T = 120 °C, t = 24 h)

Schlamm	m vor der Trocknung [g]	m nach der Trocknung [g]	$\Delta m$ abs. [g]	$\Delta m$ rel. [%]	Bemerkung
B1	1968,96	1724,71	244,25	12,4	keine Emulsion; große Agglomerate
B2	2728,31	2680,08	48,23	1,77	dekantiert; ölhältiger Kühlschmierstoff
B3	2199,33	2152,96	46,37	2,11	dekantiert; ölhaltiger Kühlschmierstoff
B4	2172,8	1829,14	343,66	15,82	dekantiert, hoch wasserhaltiger Kühlschmierstoff
C1	2761,27	2696,47	64,8	2,35	dekantiert; ölhaltiger Kühlschmierstoff

Vor allem die stark ölhältigen, gallertartig agglomerierten Reststoffe zeigten eine deutliche Veränderung ihrer Morphologie. Durch die Erhöhung der Fluidität der enthaltenen mineralischen und/oder synthetischen Kühlschmierstoffe zerfließen die anfänglich kompakten Proben unter Trennung der festen und der flüssigen Phasen. Anhand der Abbildung 4.7 ist dieses Verhalten unter Temperatureinfluss für den Schleifschlamm B2

beispielhaft dargestellt. Die vier Bilder zeigen den Reststoff ausgehend vom Anlieferungszustand (links) und nach einer 7-, 12- bzw. 72-stündigen Trocknungszeit.

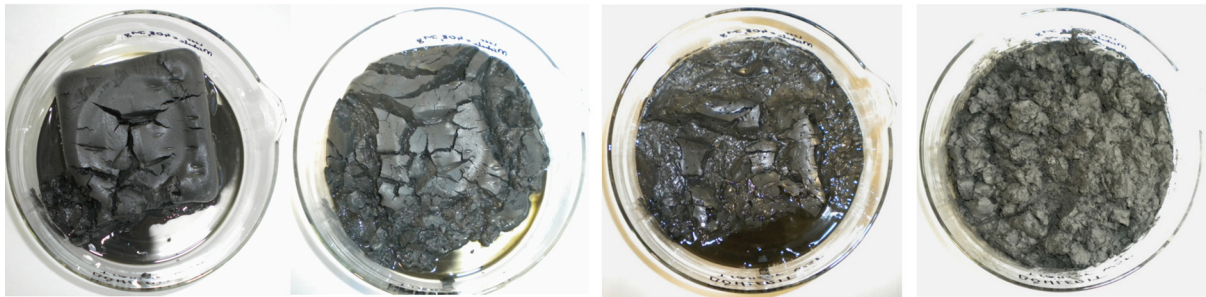


Abb. 4.7: Reststoffmorphologie in Abhängigkeit der Behandlungsdauer beim Trocknungsprozess [64]

Da der Pyrolyseschritt einen Einfluss auf alle nachfolgenden Prozesse ausübte, war die Optimierung der Behandlungsparameter im Hinblick der Herstellung geeigneter kohlenwasserstofffreier Hartmetallpulver von zentraler Bedeutung. Für diesen Zweck erfolgten verschiedene Versuche an den einzelnen Reststoffen, sowie an der Mischung der Schleifschlämme B1-B4 mit variierender Pyrolysetemperatur. Eine rein optische Beurteilung der pulverförmigen Hartmetallweichschrotte, gefolgt von einer Rasterelektronenmikroskopie diente zur Charakterisierung des Pyrolyseerfolgs auf makro- und mikroskopischer Ebene.

Hier zeigte sich, dass eine dreistündige Pyrolyse bei 300 °C zu unzureichenden Ergebnissen führte. Alle Schleifschlämme wiesen nach der Behandlung auf makroskopischer Ebene starke Agglomerationserscheinungen auf. Diese Koagulation basierte auf dem noch hohen Restgehalt an Kohlenwasserstoffen. Durch die Verlängerung der Behandlungszeit konnten die Kohlenwasserstoffe jedoch entfernt werden.

Aus den Ergebnissen der Pyrolyseversuche bei 500 °C war ableitbar, dass die Behandlungszeit von 3 Stunden für eine vollständige Pyrolyse ausreichend ist. Die generierten Pulver zeigten auf makroskopischer Ebene keine Agglomerationserscheinungen. Durch die thermische Aktivierung wurden die feinen Partikel jedoch einer Koagulation unterworfen, was wiederum zu einer Verminderung der spezifischen Oberfläche führte. Da die Auflösungs geschwindigkeit der zu laugenden Wertkomponenten (Co und  $WO_3$ ) unter anderem eine Funktion der spezifischen Oberfläche ist, würde diese als Resultat der Koagulation absinken. Auf mikroskopischer Ebene sind bei den Aufnahmen mit dem REM flockenförmige Strukturen der HM-Pulver zu sehen (siehe Abb. 4.8).



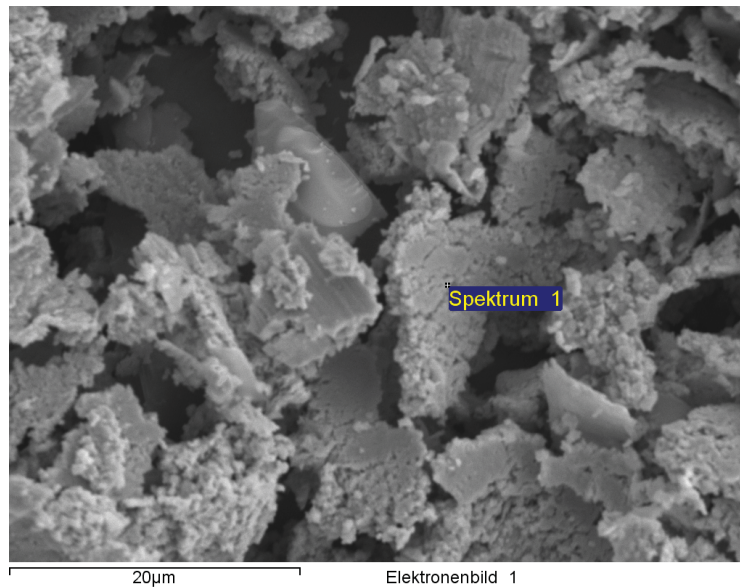


Abb. 4.8: REM-Aufnahmen des pyrolysierten Schleifschlammes C1 mit flockenförmigen Koagulaten

Die besten Pyrolyseergebnisse wiesen jene Versuche bei 400 °C ( $t = 3$  h) auf. Die pulverförmigen Produkte beinhalten keine Kohlenwasserstoffe mehr, zeigten jedoch äquivalent zu jenen, bei 500 °C pyrolysierten, eine flockenförmige Partikelkoagulation. Wie der Abbildung 4.9 und der Tabelle 4.5 zu entnehmen ist, bewegte sich die relative Massenabnahme der einzelnen Reststoffe im Schnitt zwischen 3,8 % (B4) und 21,9 % (C1).

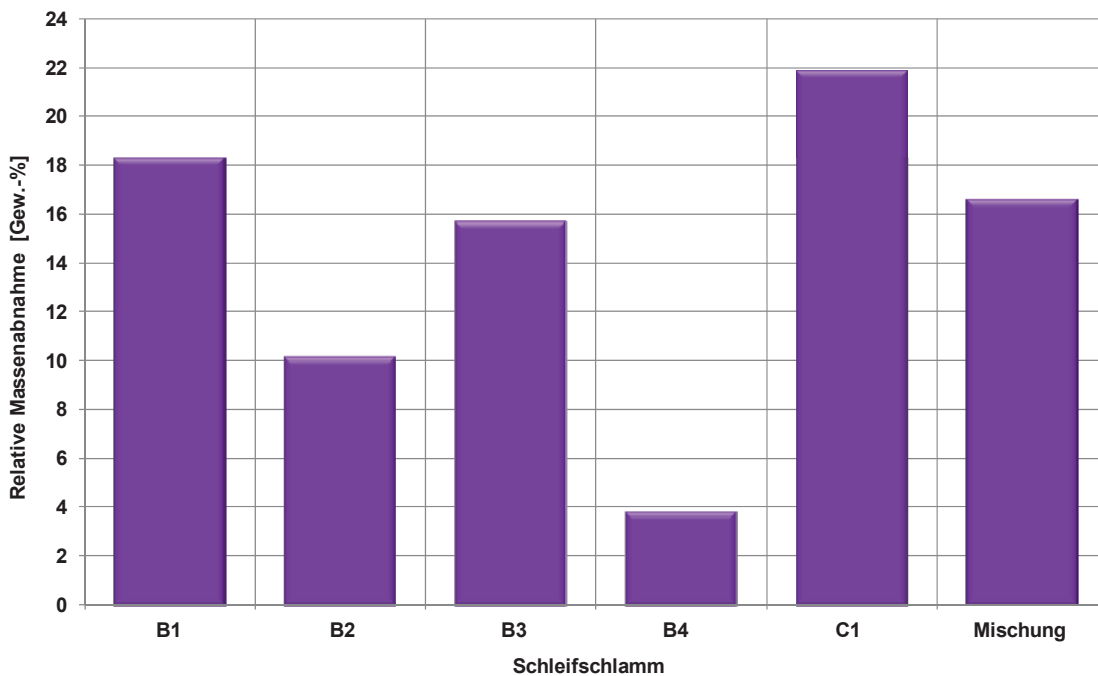


Abb. 4.9: Relative Massenabnahmen der Schlämme bei der Pyrolyse ( $T = 400$  °C,  $t = 3$  h)

Tab. 4.5: Relative Massenabnahmen der Schlämme bei der Pyrolyse (T = 400 °C, t = 3 h)

Pyrolyseversuch	Schlamm	$m_{\text{vorher}}$	$m_{\text{nachher}}$	$\Delta m_{\text{abs.}}$	$\Delta m_{\text{rel.}}$	$\Delta m_{\text{rel. (Durchschnitt)}}$
		[g]	[g]	[g]	[%]	[%]
1		200	163,02	36,98	18,5	
2	B1	200	163,76	36,24	18,1	18,3
3		115,1	94,00	58,10	18,3	
4		200	179,47	20,53	10,3	
5	B2	200	178,22	20,53	10,9	10,2
6		200	181,22	18,78	9,4	
7		200	169,57	30,43	15,2	
8	B3	200	167,95	32,05	16,0	15,7
9		200	168,14	31,86	15,9	
10		200	190,66	9,34	4,7	
11	B4	200	190,32	9,68	4,8	3,8
12		200	196,00	4,00	2,0	
13		200	152,80	47,20	23,6	
14	C1	200	156,10	43,90	22,00	21,9
15		200	159,90	40,10	20,00	
16		200	167,40	32,60	16,3	
17	Mischung	200	169,80	30,20	15,1	16,6
18		200	163,20	36,80	18,4	

Der Tabelle 4.6 sind die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen, bei 400 °C (t = 3 h) pyrolysierten Schleifschlämme zu entnehmen. Die Reststoffe B1-B4 und C1 wurden mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), die Mischung über RFA analysiert. Zur Vervollständigung der Analysen ist auch das in der Abbildung 4.8 ersichtliche Punktspektrum für den Schlamm C1 eingetragen. Der bei der Probe B3 mit EDX detektierte hohe Eisengehalt ist auf eine Anhäufung von Metallspänen zurückzuführen.

Die Heizwertanalyse nach DIN ISO 3733 der kondensierten Pyrolyseöle (Behandlung der Mischung) – zur Verifizierung einer etwaigen energetischen Nutzung der anfallenden flüssigen Pyrolysereststoffe – ergab einen relativ hohen Wert von 45,9 MJ/kg bei einem Wassergehalt von 0,1 Gew.-%. Ausgehend von diesem Ergebnis ist zumindest auf den Heizwert bezogen eine energetische Verwertung der Pyrolysekondensate denkbar.

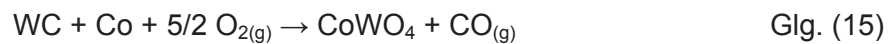
Tab. 4.6: Chemische Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte

Probe	Durchschnittliche relative Elementgehalte der Schleifschlämme													Bemerkung
	W	Co	Si	Ti	Ta	Nb	Cr	Fe	Al	C	O			
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
B1	65,6	11,4	-	1,17	-	-	-	-	-	-	18,34	3,50		REM-EDX
B2	74,99	14,11	-	1,23	-	-	-	0,82	-	7,00		1,85		REM-EDX
B3	60,29	18,66	-	-	-	-	1,55	12,95	-	5,55		1,00		REM-EDX
B4	76,19	14,39	-	-	-	-	0,55	-	-	7,62		1,25		REM-EDX
C1	70,25	12,16	3,00	-	-	-	-	-	-	11,02		3,56		REM-EDX
	77,66	14,29	-	-	-	-	0,50	-	-	6,65		0,9		REM-EDX-Punktspektrum (siehe Abb. 4.8)
Mischung	78,67	10,13	1,68	0,45	0,37	0,27	0,21	0,21	0,74	6,80		-		RF- und Leco-CS-Analyse

#### 4.4 Saurer Laugungsprozess zur Bindemittlextraktion

Die im festen Pyrolysegut enthaltenen Metalle Eisen, Nickel und vor allem Cobalt können vor dem oxidierenden Röstprozess, bei dem die Metallkarbide zu den entsprechenden Oxiden umgewandelt werden, durch eine nasschemische Laugung entfernt werden. Verbleiben die Bindemetalle im Hartmetallpulver, oxidieren diese und bilden mit dem Wolfram(VI)-Oxid komplexe, mit Ammoniak nur sehr schwer lösliche Verbindungen, wie z.B. Cobaltwolframat  $\text{CoWO}_4$  nach der Gleichung 15 [64]. Thermodynamische Berechnungen zeigten, dass diese Gesamtreaktion im gewählten Temperaturbereich der Röstung von 500 °C bis 700 °C eine stark exotherme Wärmetönung von rund 1,3 MJ/mol besitzt und mit einer freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  von -989 kJ/mol (500 °C) bzw. -914 kJ/mol (700 °C) abläuft [3]. Bei ausreichendem Sauerstoffangebot reagiert der Karbidkohlenstoff zu  $\text{CO}_2$ , wobei die thermodynamischen Werte  $\Delta H$  und  $\Delta G$  entsprechend höher ausfallen. Je nach Vorbehandlung kommen noch die Oxidationswärmen des Pyrolysekoks oder jene der nicht pyrolysierten Kohlenwasserstoffe (Kühlschmierstoffe) hinzu.

Alle exothermen Reaktionen begünstigen aufgrund der Temperaturerhöhung der Schüttung die Kinetik jedoch nicht die Thermodynamik (bei höherer Temperatur stellt sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  weniger negativ dar) der Wolframatbildung, wobei jedoch das Gleichgewicht selbst bei hohen Temperaturen sehr weit auf der Seite der Produkte liegt.



In der Literatur sind einige Mineralsäuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , Königswasser,  $\text{HF}$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), organische Säuren (z.B. Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) und auch Basen ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) beschrieben, welche die metallisch vorliegenden Bindemetalle und/oder ihre Oxide (diverse Oxidationsstufen) auflösen [32][33][68][69][70][71]. Ausgehend von diesen Angaben wurden drei Chemikalien, allesamt Mineralsäuren, vorselektiert:

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95 Gew.-%; CAS-Nummer: 7664-93-9)
- $\text{HCl}$  (37 Gew.-%; CAS-Nummer: 7647-01-0)
- $\text{HNO}_3$  (65 Gew.-%; CAS-Nummer: 7697-37-2)

Vorversuche charakterisierten die Reagenzien nach ihrer Laugungsfähigkeit und -geschwindigkeit für metallisches Cobalt bzw. Co-Oxid. Aus diesen Ergebnissen konnte somit das geeignetste Laugungsmittel für den eigentlichen Zweck – die chemische Auflösung der Bindemetalle Co, Fe etc. der Hartmetallschleifschlämme – ausgewählt werden. Weiterführende Versuche mit den einzelnen pyrolysierten Schleifschlämmen bzw. der Mischung verifizierten diese Selektion.

Generelles Ziel der Experimente war es den Cobaltgehalt der pyrolysierten Schleifschlämme respektive der Mischung auf ein Minimum zu reduzieren. Durch die Variation der Laugungsparameter Zeit, Fest-Flüssig-Verhältnis und Temperatur konnte die Cobaltextraktion hinreichend untersucht und die geeigneten Parameter für die Laugung evaluiert werden.

Die Trennung der flüssigen, cobalthältigen Phase vom verbliebenen Feststoffgemisch – hauptsächlich gebildet aus nicht löslichen Metallkarbiden, aber auch aus den nicht umgesetzten Bindemetallen – erfolgte mittels Filtration unter Vakuum (Saugflasche). Als Filtermedium diente ein langsam filtrierender Papierfilter. Zwischen der Filtration und der Röstung entfernte ein Trocknungsschritt bei 120 °C im Binder-Trockenschrank die Restfeuchte des Filterkuchens.

Eine Wiedergewinnung dieses Metalls ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht von Vorteil, weil Cobalt mit seinem derzeitigen Preis an der London Metal Exchange (LME) von rund 19 €/kg (Stand 21. Februar 2013) [72] zu den hochpreisigen Nichteisenmetallen gehört. Die bei der Laugung erhaltene cobalthältige Lösung ist durch verschiedenste Verfahren nach dem Stand der Technik in Richtung Cobalt aufzuarbeiten. Die Gewinnung von Cobalt bzw. Cobaltsalz erfolgt z.B. durch:

- eine Fällung von Co-Verbindungen ohne [32][38][73] oder mit vorhergehender Solventextraktion (Co-Salz) [74]
- eine Gewinnungselektrolyse (Co-Metall) [73]
- das Eindampfen zu Co-Verbindungen mit vorhergehender Solventextraktion [75] oder ohne diesen Reinigungsschritt (Co-Salz)

Die durch Fällung gewonnenen Cobaltsalze können in reiner Form bereits verkaufsfähige Produkte sein oder dienen als Ausgangsstoff für die Herstellung von metallischem Cobalt durch Wiederauflösung und nachfolgender Elektrolyse [73] bzw. durch Reduktion mit Wasserstoff [38].

Die Gewinnung des ausgelaugten Cobalts ist nicht Gegenstand dieser wissenschaftlichen Abhandlung und wird somit nicht vertiefend diskutiert.

#### **4.4.1 Versuchsaufbau der Bindemittlextraktion**

Für die nasschemische Umsetzung der Bindemetalle, im Wesentlichen Cobalt, mit der Laugungsreagenz diente ein offenes Laugungssystem (siehe Abbildung 4.10).

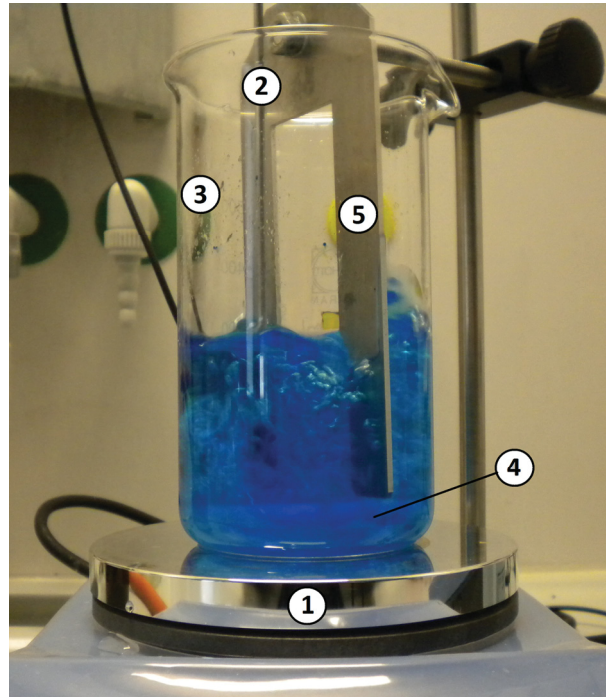


Abb. 4.10: Offenes Laugungssystem für die Bindemetallextraktion

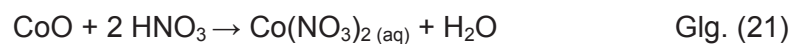
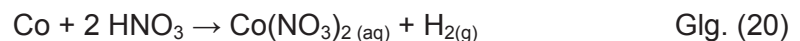
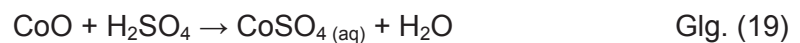
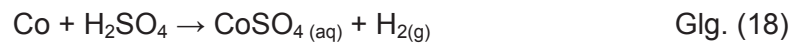
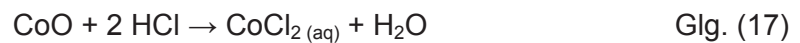
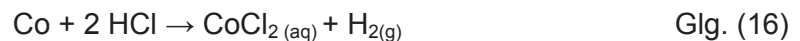
Die Versuchseinrichtung bestand aus einer beheizbaren Rührplatte (IKA-RTC basic; 1), welche über einen elektronischen Kontaktthermometer (IKA-ETS-D5, 2) gesteuert wurde, einem hohen Becherglas (Schott Duran;  $V = 600 \text{ ml}$ ;  $d = 75 \text{ mm}$ ;  $h = 150 \text{ mm}$ ; 3) mit Rührknochen ( $l = 60 \text{ mm}$ ;  $d = 10 \text{ mm}$ ; 4) und einem Doppelströmungsbrecher aus rostfreiem Stahl (5). Zur besseren Darstellung diente anstatt der Suspension (Laugungsgut und Lauge) mit Methylenblau (Methyl(en)thioniumchlorid; CAS-Nummer: 61734) versetztes deionisiertes Wasser.

Der Doppelströmungsbrecher hatte einerseits die Aufgabe die beim Rühren auftretende Rührtrombe zu brechen und andererseits die turbulenten Strömungsverhältnisse sowie die Relativgeschwindigkeit zwischen Feststoffpartikel und Lauge in der Suspension zu verstärken.

Der Arbeit von Gürmen S. und Friedrich B. [33] ist zu entnehmen, dass der Laugungsprozess von Cobalt bei gemahlene Hartmetallschrotten diffusionsgesteuert und somit hauptsächlich von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  soll dabei einen Wert von  $13,77 \text{ kJ/mol}$  ( $n = 900 \text{ min}^{-1}$ , Fest-Flüssig-Verhältnis = 1/10) im Temperaturbereich von  $25\text{-}70 \text{ °C}$  annehmen. Weiters zeigte sie, dass bei der Verwendung von Salpetersäure eine niedrige Laugungstemperatur von  $25 \text{ °C}$  für die Extraktion von Cobalt und Eisen, eine höhere Temperatur bis zu  $70 \text{ °C}$  wiederum für die Laugung von Nickel

vorteilhaft ist. Diese Ergebnisse bildeten die Basis für eigene Untersuchungen hinsichtlich der optimalen Laugungsparameter.

Ausgehend von den Reaktionsgleichungen zur Cobaltlaugung mit Salz- (Glg. 16 und 17), Schwefel- (Glg. 18 und 19) und Salpetersäure (Glg. 20 und 21) erfolgte die Bestimmung der stöchiometrisch benötigten Säuremenge für die Vorversuche. Als weitere Parameter wurden die Laugungszeit mit einer Stunde, die Laugungstemperatur mit 50 °C und die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührknochens mit 400 min<sup>-1</sup> angenommen. Die überstöchiometrisch zugegebene Säure bildete verdünnt mit desionisiertem Wasser das gesamte Laugenvolumen von 75 ml bzw. 150 ml.



Bei den einstufigen und zweistufigen Laugungsversuchen mit den Hartmetallreststoffen erfolgte die Berechnung der Säuremenge anhand der durch RF- oder REM-EDX-Analysen ermittelten Cobalt- und Eisengehalte der pyrolysierten Einsatzstoffe. Die Säuremenge der zweiten Stufe richtete sich dabei ebenfalls nach den ursprünglichen Co- und Fe-Gehalten der Pyrolyseprodukte. Um die Messfehler der RF- und REM-EDX-Analysen, Inhomogenitäten des Einsatzmaterials und die bei der Bestimmung der Säuremenge ausgeschlossenen weiteren Metallgehalte (z.B. Ni, K und Cr) mit zu berücksichtigen, wurde eine überstöchiometrische Säuremenge (20 % Überschuss) zur Auflösung beider Bindemetalle verwendet. Die überwiegend Co-hältige Lösung ging nach der Fest-Flüssig-Trennung (Vakuumfiltration; Filtermedium = Papierfilter; Fa. Whatman<sup>TM</sup>, Black Ribbon, 589/1, d = 90 mm) in eine Weiterverarbeitung oder in eine Entsorgung. Die großen Mengen anfallender Flüssigkeiten standen dabei der Wirtschaftlichkeit des Prozesses gegenüber. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der sich bildenden Salze ist jedoch kein hohes spezifisches Volumen notwendig.

Die sich bildenden Salze besitzen laut Sicherheitsdatenblätter der einzelnen Cobaltsalze folgende Löslichkeiten im Wasser [76]:

- Cobaltchlorid → 529 g/l bei 20 °C
- Cobaltsulfat → 383 g/l bei 25 °C
- Cobaltnitrat → zwischen 1330 g/l (0 °C) und 2170 g/l (100 °C)

Zur Erhebung des Laugungsfortschrittes und der optimalen Einstellungen für die Bindemetallextraktion wurden mit der Schleifschlammischung weiterführende Untersuchungen unter Variation der beiden Parameter Temperatur und Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis FFV durchgeführt. Die Quantifizierung des Laugungsfortschrittes erfolgte dabei durch eine periodische Probenentnahme ( $V_{\text{Probe}} = 5 \text{ ml}$ ) mit nachfolgender Bestimmung des Cobaltgehalts über eine Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Die Tabelle 4.7 fasst die eingestellten Laugungsparameter für alle Versuche der Bindemetallextraktion zusammen.

Tab. 4.7: Versuchsparameter der sauren Laugung von Hartmetallschleifschlämmen

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Temperatur T	[°C]	25, 50	
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	400	
Chargenmenge m	[g]	50, 60	pyrolysiertes Feststoff
FFV	[g/ml]	1/5, 1/10	
Behandlungszeit t	[h]	5	

Die aufgestellten Massenbilanzen – hierbei stand das Bindemetall Cobalt im Fokus der Beurteilung – wiesen schließlich in Abhängigkeit der Parameter die diesbezüglichen Extraktionsgrade aus.

#### 4.4.2 Versuchsergebnisse der Bindemittellextraktion

Die Vorversuche mit den drei verschiedenen mineralischen Säuren zeigten, dass metallisches Cobalt bei den gegebenen Parametern und in der vorgegebenen Laugungszeit am schnellsten von Salpeter- und Schwefelsäure gelöst wird, wobei das Ausbringen bei der Verwendung von HNO<sub>3</sub> 100 % beträgt. Salzsäure hingegen ist für den Zweck der Laugung metallischer Bestandteile (Bindemetalle) ungeeignet. Cobalt(II)-Oxid setzt sich mit HCl vollständig, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 83 % und mit HNO<sub>3</sub> zu knapp 70 % um. Die Versuche mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zeigten für alle untersuchten Säuren unbefriedigende Extraktionsraten. Die schlechte



Lösbarkeit ist mit der chemisch sehr stabilen Spinellstruktur  $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$  des Co-Mischoxides zu erklären.

Die Laugungsreaktion des Cobaltpulvers mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  zeigte anfänglich eine stark exotherme Wärmetönung mit einem signifikanten Temperaturanstieg um  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der Auflösung des Cobalt(II)-Oxides war bei allen Laugungsreagenzien ein moderater Temperaturanstieg von nur  $3\text{-}7\text{ }^\circ\text{C}$  zu verzeichnen. Die Umsetzung von  $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$  wies keine Temperaturerhöhung auf.

Die Bindemetalle liegen in den pyrolysierten Hartmetallreststoffen in metallischer pulverförmiger Form vor, lediglich die Oberfläche der Partikel ist mit einer dünnen Cobaltoxidschicht als Folge der Oxidation durch Luft bzw. durch das Wasser der Kühlschmierstoffe überzogen. Zur Auflösung beider Phasen wurde Salpetersäure als geeignetstes Reagenz selektiert. Der Tabelle 4.8 sind alle Extraktionsraten der Vorversuche nach einer Laugungszeit von einer Stunde zu entnehmen.

Tab. 4.8: Versuchsergebnisse der Vorversuche zur Selektierung der Laugungsreagenz

Laugungsversuch	Feststoff	Säure	Konzentration	$V_{\text{Lösung, ges.}}$	$m_{\text{Feststoff}}$	$\Delta m_{\text{gelöst, abs.}}$	$\Delta m_{\text{gelöst, rel.}}$
[-]	[-]	[-]	[Gew.-%]	[ml]	[g]	[g]	[%]
1	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	6,7	150	8,17	0,38	4,7
2	$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{HNO}_3$	8,6	150	8,18	0,73	8,9
3	$\text{Co}_3\text{O}_4$	HCl	5,0	150	8,17	1,97	24,1
4	Co	$\text{H}_2\text{SO}_4$	6,7	150	6,02	5,89	97,8
5	Co	$\text{HNO}_3$	8,6	150	6,01	6,01	100,0
6	Co	HCl	5,0	150	6,02	3,59	59,6
7	CoO	$\text{H}_2\text{SO}_4$	5,8	75	3,30	2,74	83,0
8	CoO	$\text{HNO}_3$	7,4	75	3,31	2,31	69,8
9	CoO	HCl	4,3	75	3,30	3,30	100

Die Versuche zur Charakterisierung der salpetersauren Co-Extraktion zeigten, dass der höchste Co-Extraktionsgrad mit einem FFV von  $1/5$  und einer Temperatur von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden konnte (siehe Tabelle 4.9). Die AAS-Messungen der Cobaltkonzentration periodisch entnommener Proben (nach 0,5, 1, 2 und 5 Stunden Laugungszeit) gaben einen Einblick in die zeitliche Abhängigkeit der chemischen Auflösung des Bindemetalls. Die Abbildung 4.11 stellt diese Verhältnisse anhand der vier unterschiedlichen Laugungen dar, wobei zu erkennen ist, dass der Großteil des Cobalts innerhalb der ersten Stunde umgesetzt wird.

Tab. 4.9: Versuchsergebnisse der salpetersauren Laugung mit variierenden Parametern

Versuch	Schlamm	T	FFV	Co-Gehalt (pyrolysierte Mischung)*	$m_{\text{Mischung}}$	$m_{\text{Co}}$	$t_{\text{Laugung}}$	Co-Gehalt (gelaugte Mischung)*	Co-Inhalt (gelaugte Mischung)*	$\Delta m_{\text{Co}}$	Co- Ausbringen
[-]	[-]	[°C]	[g/ml]	[%]	[g]	[g]	[h]	[%]	[g]	[g]	[%]
1	Mischung	25	1:5	10,13	50	5,07	5	3,31	1,42992	3,64	<b>71,8</b>
2	Mischung	25	1:10	10,13	50	5,07	5	3,52	1,533312	3,53	<b>69,7</b>
3	Mischung	50	1:5	10,13	50	5,07	5	2,78	1,182612	3,88	<b>76,7</b>
4	Mischung	50	1:10	10,13	50	5,07	5	2,84	1,26806	3,80	<b>75,0</b>

\* RF-Analyse

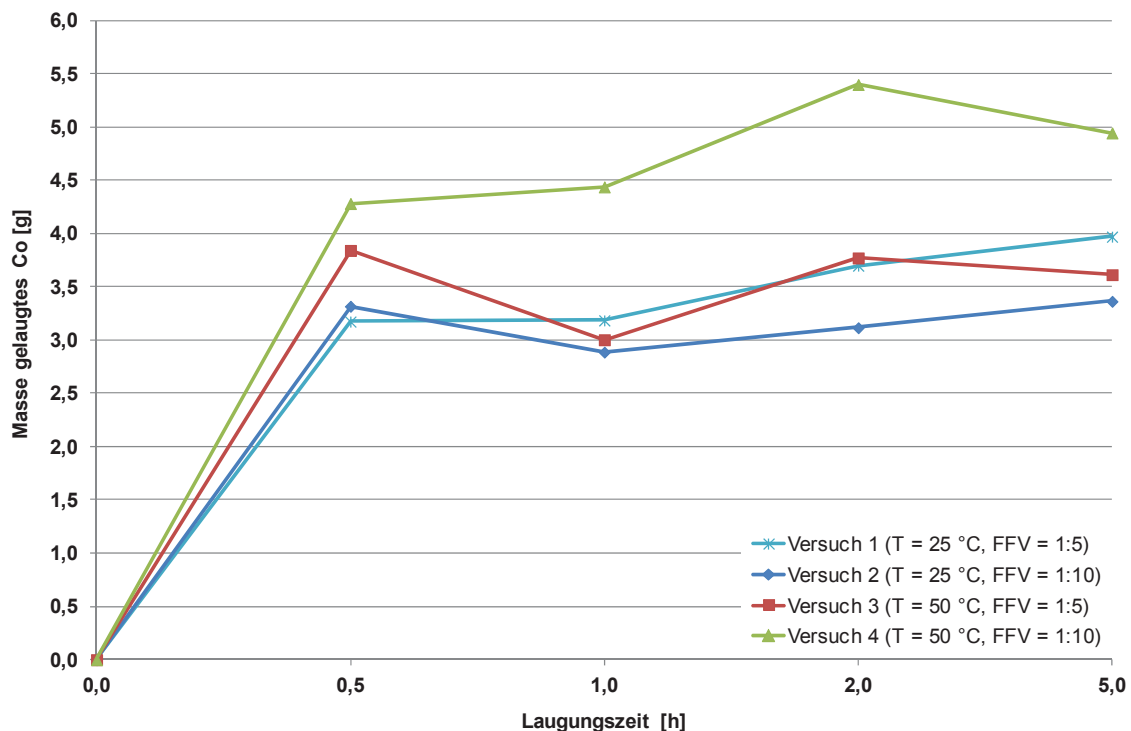


Abb. 4.11: Masse des gelaugten Kobalts in Abhängigkeit von der Laugungszeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Fest-Flüssig-Verhältnissen

Die Versuche zur einstufigen sauren Bindemetallextraktion mit Salpetersäure zeigten sehr unterschiedliche Extraktionsraten abhängig vom Hartmetallreststoff (pyrolysierte Schleifschlämme B1-B4 und C1 bzw. Schleifschlamm-Mischung). Die angeführten 45 Datensätze stellen einen Auszug aus den insgesamt durchgeführten 53 Versuchen dar. Bei den fehlenden Experimenten handelt es sich entweder um Stichversuche mit abweichender Chargenmenge oder um Fehlversuche.

Um eine zu starke Temperaturerhöhung aufgrund der Oxidationswärme des chemischen Löseprozesses der Bindemetalle (vorwiegend Co) zu vermeiden erfolgte die Zugabe der

Laugungsreagenz portionsweise innerhalb von 10 Minuten. Trotz der gestaffelten HNO<sub>3</sub>-Zufuhr stieg die Temperatur anfänglich um 8 °C bis 10 °C an.

Bei der Versuchsserie für den Schlamm B3 musste durch den hohen Cobalt- sowie Eisengehalt eine verhältnismäßig große Säuremenge zugesetzt werden. Dies führte bei einigen Experimenten zu einer starken Wärmeentwicklung und zum Auftreten von Stickoxidemissionen (gelblich-braune Gase). In weiterer Folge wandelte sich die Suspension (Feststoff-Wasser-Säure) in eine gelatinöse Masse um. Durch die Verringerung der Säuremenge und aufgrund einer geteilten Säurezugabe am Laugungsbeginn und nach 2,5 Stunden Laugungszeit konnte die Bindemetallextraktion ohne weitere Komplikationen durchgeführt werden.

Die durchschnittliche Cobaltextraktionsrate beim Schlamm B1 (Kiesfilter) betrug 84,2 %, beim Schlamm B2 (Wendeschneidplatten) 77,8 %, beim Schlamm B3 (Werkzeugfertigung) 84,6 %, beim Schlamm B4 (Spitzenlosschleifen) 95,3 %, beim Schlamm C1 87 % und bei der Mischung 73,9 %.

In der Tabelle 4.10 sind die chemischen Zusammensetzungen der gelaugten Schleifschlämme zusammengefasst. Die Tabelle 4.11 listet die Ergebnisse der einstufigen Extraktionsversuche auf.

Tab. 4.10: Chemische Zusammensetzung der einstufig gelaugten Schleifschlämme

Schlamm	Element	Relative Elementgehalte								
		W [%]	Co [%]	C [%]	Al [%]	Si [%]	Cr [%]	Ti [%]	Fe [%]	O [%]
B1 <sup>#</sup>		77,46	1,96	14,36	-	-	-	0,99	-	5,23
B2 <sup>#</sup>		75,69	3,50	10,54	0,89	3,87	-	1,20	-	4,31
B3 <sup>#</sup>		80,29	3,84	7,77	-	-	-	-	-	8,09
B4 <sup>#</sup>		85,82	0,75	8,04	-	-	-	-	-	5,40
C1 <sup>#</sup>		81,2	1,71	7,62	-	3,58	-	-	-	5,89
Mischung*		86,35	2,95	6,60	0,351	1,86	0,170	0,436	0,014	0,312

\* RF-Analyse    # REM-EDX-Analyse

Tab. 4.11: Ergebnisse der Versuche zur einstufigen sauren Co-Extraktion

Versuch	Schlamm	m <sub>0</sub> [g]	Pyrolyseprodukt		m <sub>1</sub> [g]	Laugungsprodukt		Ausbringen (Mittel)	
			Co-Gehalt* [%]	Co-Inhalt [g]		Co-Gehalt# [%]	Co-Inhalt [g]	[g]	[%]
1	B1	60			55,1		1,08	5,76	
2	B1	60			55,9		1,10	5,74	
3	B1	60			55,2		1,08	5,76	
4	B1	60			55,5		1,09	5,75	
5	B1	60	11,4	6,84	55,3	1,96	1,08	5,76	84,2
6	B1	60			55,2		1,08	5,76	
7	B1	60			55,6		1,09	5,75	
8	B1	60			55,1		1,08	5,76	
9	B1	60			55,0		1,08	5,76	
10	B2	60			54,1		1,89	6,58	
11	B2	60			53,9		1,89	6,58	
12	B2	60			53,5		1,87	6,60	
13	B2	60			53,7		1,88	6,59	
14	B2	60	14,11	8,47	53,9	3,5	1,89	6,58	77,8
15	B2	60			53,5		1,87	6,60	
16	B2	60			53,6		1,88	6,59	
17	B2	60			54,1		1,89	6,58	
18	B2	60			53,3		1,87	6,60	
19	B3	60			44,9		1,72	9,47	
20	B3	60			44,6		1,71	9,48	
21	B3	60	18,66	11,20	45,1	3,84	1,73	9,46	84,6
22	B3	60			44,8		1,72	9,48	
23	B3	60			44,7		1,72	9,48	
24	B3	60			44,6		1,71	9,48	
25	B4	60			54,9		0,41	8,22	
26	B4	60			54,8		0,41	8,22	
27	B4	60			54,1		0,41	8,23	
28	B4	60			54,3		0,41	8,23	
29	B4	60	14,39	8,63	54,4	0,75	0,41	8,23	95,3
30	B4	60			54,0		0,41	8,23	
31	B4	60			53,9		0,40	8,23	
32	B4	60			54,0		0,41	8,23	
33	B4	60			54,3		0,41	8,23	
34	C1	60			55,7		0,95	6,35	
35	C1	60			55,9		0,96	6,34	
36	C1	60			56,1		0,96	6,34	
37	C1	60	12,16	7,30	55,3	1,71	0,95	6,35	87,0
38	C1	60			55,1		0,94	6,36	
39	C1	60			55,5		0,95	6,35	
40	C1	60			55,8		0,95	6,35	
41	Mischung	60			53,7		1,58	4,50	
42	Mischung	60			54,1		1,60	4,48	
43	Mischung	60	10,13	6,08	53,8	2,95	1,59	4,49	73,9
44	Mischung	60			53,8		1,59	4,49	
45	Mischung	60			53,9		1,59	4,49	

\* RF-Analyse # REM-EDX-Analyse

Dem relativ unbefriedigenden Co-Ausbringen der einstufigen Versuche folgten zweistufige saure Bindemetalleextraktionen, welche wiederum anhand der Mischung untersucht wurden.

Aus der RF- und LECO-CS-Analyse einer repräsentativen, zweifach gelaugten Probe war abzuleiten, dass in Relation zu den Ergebnissen der einstufigen Laugung der Restcobaltgehalt um den Faktor drei vermindert werden konnte. Das durchschnittliche Cobaltausbringen der 9 Versuche betrug rund 91 %. Die Steigerung der Co-Extraktionsrate um 17 % führte parallel zur Erhöhung des W-Anteils des gelaugten Feststoffes.

Der nach der nasschemischen Behandlung im Feststoff verbliebene Cobaltanteil ist vermutlich auf im Wolframkarbid gelöstes und somit nicht laugbares Cobalt zurückzuführen [64]. Eine weitere Erklärung bietet die Umhüllung des Bindemetalls durch einen Hartstoffverbund, der den Zugang der Chemikalie zum Metall und somit die chemische Umsetzung verhinderte.

Der Tabelle 4.12 ist die chemische Zusammensetzung der zweifach gelaugten Mischung zu entnehmen. Die Tabelle 4.13 listet die Ergebnisse der zweistufigen Extraktionsversuche auf.

Tab. 4.12: Chemische Zusammensetzung der zweistufig gelaugten Schleifschlämme

Schlamm	Element	Relative Elementgehalte									
		W*	Co*	C <sup>#</sup>	Al*	Si*	Cr*	Ti*	Fe*	Ta*	Nb*
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Mischung		84,99	1,03	7,70	0,343	1,90	0,108	0,456	0,0094	0,600	0,302

\* RF-Analyse    # LECO-CS-Analyse

Im Sinne der Maximierung des W-Ausbringens durch die weitgehende Verhinderung der Bildung von Cobaltwolframat ist, wie die vorgestellten Versuchsergebnissen darlegen, eine zweistufige der einstufigen sauren Laugung vorzuziehen.

Tab. 4.13: Versuchsergebnisse der zweistufigen Versuche zur sauren Co-Extraktion

Laugungsversuch [-]	Schlamm [-]	Pyrolyseprodukt			1. Laugungsstufe				2. Laugungsstufe				ges. Ausbringen	
		m <sub>0</sub> [g]	Co-Gehalt* [%]	Co-Inhalt [g]	m <sub>1</sub> [g]	Co-Gehalt [%]	Co-Inhalt [g]	Ausbringen (Mittel) [%]	m <sub>2</sub> [g]	Co-Gehalt [%]	Co-Inhalt [g]	Ausbringen (Mittel) [%]	Ausbringen [g]	Ausbringen (Mittel) [%]
1	Mischung	60			55,14	1,63	4,45	53,62	0,55	1,07	5,52	5,52	90,90	
2	Mischung	60			55,5	1,64	4,44	53,83	0,55	1,08	5,52	5,52	90,90	
3	Mischung	60			55,36	1,63	4,45	53,34	0,55	1,08	5,53	5,53	90,90	
4	Mischung	60			55,73	1,64	4,44	53,48	0,55	1,09	5,53	5,53	90,90	
5	Mischung	60	10,13	6,08	55,43	1,64	4,44	53,71	1,03	1,08	5,52	5,52	90,90	
6	Mischung	60			55,75	1,64	4,44	53,78	0,55	1,09	5,53	5,53	90,90	
7	Mischung	60			55,00	1,62	4,46	53,39	0,55	1,07	5,53	5,53	90,90	
8	Mischung	60			55,05	1,62	4,46	53,41	0,55	1,07	5,53	5,53	90,90	
9	Mischung	60			55,35	1,63	4,45	53,22	0,55	1,08	5,53	5,53	90,90	

\* RF-Analyse

Die salpetersaure Lösung (Abbildung 4.12) wies eine kräftige braun-rötliche Färbung auf, welche auf das enthaltene Cobaltnitrat zurückzuführen war.



Abb. 4.12: Darstellung der salpetersauren, Co-hältigen Lösung

In der Tabelle 4.14 ist die chemische Zusammensetzung des Rückstandes einer eingedampften Co-hältigen Lösung (einstufige, saure Extraktion) bezüglich der enthaltenen Metalle eingetragen. Bei dem kristallinen Feststoff handelte es sich um ein Gemisch aus Nitratsalzen der einzelnen angeführten Metalle.

Tab. 4.14: Chemische Zusammensetzung des eingedampften Nitratsalzgemisches

Element	Relative Elementgehalte						Bemerkung
	Co*	K*	Fe*	Ni*	Cr*	Cu*	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
	80,26	8,40	3,84	3,14	2,59	1,76	wasserfreies Salz

\* REM-EDX-Analysen

## 4.5 Pyrometallurgische Behandlung der Hartmetallweichschrotte

Durch eine oxidierende Behandlung der unbehandelten Hartmetallweichschrotte bei höherer Temperatur unter Luftatmosphäre wurden die darin enthaltenen organischen Bestandteile je nach Sauerstoffangebot pyrolysiert, verschwelt oder verbrannt und die enthaltenen Metallkarbide, vor allem Wolframkarbid aber auch Titan-, Niob- und Tantalcarbide, in ihre entsprechenden Metalloxide umgewandelt. Letzteres geschah auch bei den vorbehandelten (pyrolysierten und sauer gelaugten) Reststoffen. Durch das Überangebot an Sauerstoff bildeten die einzelnen Metallkarbide Oxide in der höchsten Oxidationsstufe aus. Ziel war es, die organischen Bestandteile (inkl. des eventuell gebildeten Pyrolysekoks) zu entfernen und die Metallkarbide vollkommen in ihre Oxide umzuwandeln.

Siliziumkarbid (Schleifmittel Karborundum) kann jedoch bei den eingestellten Behandlungstemperaturen nur schwer oxidiert werden und verbleibt somit hauptsächlich als SiC in der Mischung [64]. Bereits enthaltene Metalloxide, wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Schleifmittel Korund), verhalten sich in der oxidierenden Atmosphäre inert. Oxide, die sich durch die Behandlung aus metallischen Anteilen der Mischung (Bindemetalle wie z.B. Co und Verunreinigungen wie z.B. Fe [4]) bilden, können sich mit dem Wolfram(VI)-Oxid zu sehr stabilen Metallwolframaten ( $\text{MeWO}_4$  [4]) umsetzen – ein unerwünschter Vorgang, der jedoch thermodynamisch nicht zu verhindern ist.

Zur Beurteilung der Effektivität des Röstprozesses diente der Restkohlenstoffgehalt  $C_{\text{Rest}}$  der behandelten Schleifschlämme und die notwendige Behandlungszeit bis zum Erreichen eines  $\text{CO}_2$ -Anteils im Abgas von 0,15 Vol.-%. Um die optimalen Röstparameter für die einzelnen Hartmetallreststoffe (B1 bis B4 und C1) zu ermitteln, wurden zwei Versuchskampagnen – 45 Versuche mit den getrockneten Schleifschlämmen und 45 Versuche mit den pyrolysierten und einfach Co-gelaugten Schleifschlämmen – unter Variation der Temperatur und der Luftmenge durchgeführt. Anhand der mit einer Gasanalyseneinheit gemessenen Abgaszusammensetzung ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$ ) war es möglich, das Röstverhalten, respektive das Oxidationsverhalten in Abhängigkeit der Behandlungszeit und -temperatur zu untersuchen.

### 4.5.1 Versuchsaufbau zur Behandlung der Hartmetallweichschrotte

Das für diesen thermo-chemischen Verfahrensschritt verwendete Röstaggregat war ein von außen elektrisch beheizter Drehrohrofen der Firma Nabertherm (RSR 120-750/13) mit Edelstahl- oder Keramikrohreinsatz (siehe Abbildung 4.13; 1).



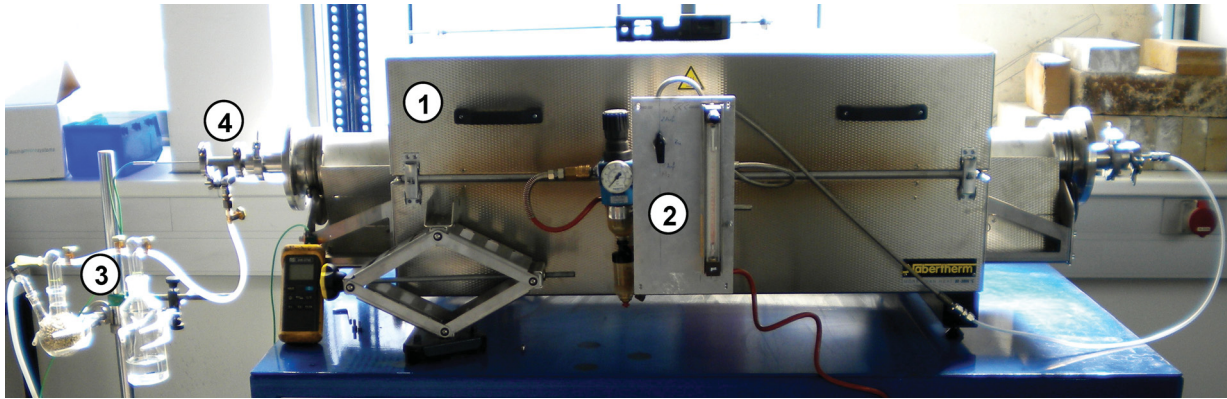


Abb. 4.13: Darstellung des Nabertherm Drehrohrofens mit Keramikdrehrohr

Die Chargenmenge der diskontinuierlichen Röstversuche betrug jeweils 50 g Hartmetallweichschrott (getrocknet oder pyrolysiert und Co-gelaugt). Damit der zu behandelnde Feststoff im Drehrohrofens an der gleichen Position (in der heißesten Zone) verbleibt, wurde dieser in einem Einsatz aus thermoschockbeständigem Spezialglas (siehe Abbildung 4.14) platziert, in der Mitte des Stahlrohres positioniert und gegen Verrutschen (durch Distanzhalter) gesichert. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Oxidation verbesserte ein Mitnehmer die Durchmischung der pulverförmigen Feststoffe mit der Gasatmosphäre. Die niedrige Umdrehungsgeschwindigkeit des Drehrohres ( $n = 5 \text{ min}^{-1}$ ) verhinderte einen großen Staubaustrag aus dem Glasgerät, obwohl der Gasfluss im Drehrohr diesen begünstigte. Um eine zu rasche Oxidation unter hoher Wärmeentwicklung zu vermeiden, erfolgte die Regelung und Steuerung der Luftzufuhr (Sauerstoffzufuhr) durch ein Gasdurchflussmessrohr (Bailey, Fischer und Porter Messrohr FP-1/8-25-G-5; 2). Eine ABB-Abgasanalyseinheit mit Messzellen zur Detektion von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  überwachte in Echtzeit die Abgaszusammensetzung. Die installierte Abgasreinigungseinheit (Gaswaschflasche und Filter; 3) verhinderte das Miteinschleppen fester (Staub) und kondensierbarer (VOCs) Bestandteile in die Abgasanalyse. Zur Bestimmung der Temperatur im Glasgerät diente eine speziell hierfür konstruierte Messlanze (4) mit einem Thermoelement Typ K. Neben der Temperaturabnahme hatte die Lanze noch die Aufgabe der kontrollierten Zündung brennbarer VOCs (flüchtige Kohlenwasserstoffe) im Ofenraum. Das Zündsystem bestand aus zwei miteinander gekoppelten (Serienschaltung) Widerstandsdrahtwendeln, die an unterschiedlichen Stellen der Lanze befestigt waren (siehe Abbildung 4.15).

Der Röstprozess wurde bei Raumtemperatur gestartet, die eingestellte Rösttemperatur nach einer Stunde erreicht und bis zum Ende der oxidierenden Behandlung ( $\text{CO}_2 \leq 0,15 \text{ Vol.-%}$ ) gehalten. Nach der Beendigung der Röstung kühlten der Glaseinsatz und das Röstprodukt außerhalb des Drehrohres an der Luftatmosphäre ab.

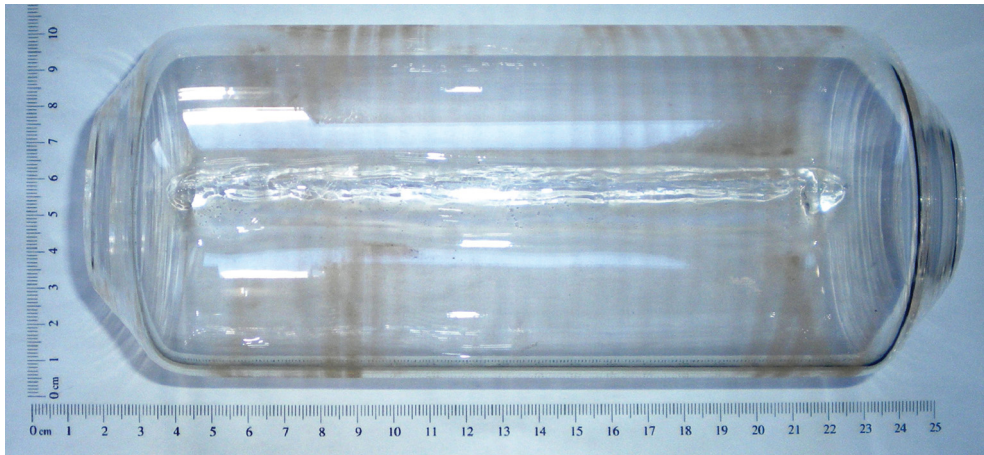


Abb. 4.14: Darstellung des Einsatzes aus thermoschockbeständigem Spezialglas



Abb. 4.15: Darstellung der Temperaturmesslanze mit Zündeinheiten

Die Messung des Restkohlenstoffgehaltes der Röstprodukte erfolgte mit einem Leco-CS-Analysator (Leco-CS-125). In der Tabelle 4.15 sind die Parameter der Röstversuche zusammengefasst.

Tab. 4.15: Versuchsparameter der oxidierenden Behandlung

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Temperatur T	[°C]	500, 600 und 700	
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	5	
Chargenmenge m	[g]	50	getrockneter oder pyrolysierter und Co-gelaugter Feststoff
Luftmenge V <sub>Luft</sub>	[dm <sup>3</sup> /h]	30, 60 und 90	

#### 4.5.2 Versuchsergebnisse zur Behandlung der Hartmetallweichschrotte

Bei der Röstung der getrockneten, Co-hältigen Schleifschlämme, die noch alle organische Bestandteile beinhalteten, zeigte sich, dass die langkettigen Kohlenwasserstoffe (synthetische Öle bzw. Paraffine) unterhalb von ca. 200 °C zum Teil zu flüchtigen

Verbindungen zerfielen. Diese Abgasbestandteile neigten zwischen 200 °C und 350 °C zur Zündung, das heißt sie verbrannten in einer Verpuffungsreaktion mit dem in der Ofenatmosphäre befindlichen Sauerstoff. Die Zündung der Kohlenwasserstoffe führte zu einer raschen Absenkung des Sauerstoffgehaltes der Ofenatmosphäre bei gleichzeitigem Anstieg der CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalte im Abgas bzw. der Temperatur im Glaseinsatz. Darüber hinaus war ab 200 °C die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methan (CH<sub>4</sub>) über die ABB-Gasanalyseeinheit messbar.

Durch die exothermen Oxidationsreaktionen des Karbids und des Bindemetalls zum Oxid stieg die Temperatur im Glasrohreinsatz (abhängig von der Behandlungstemperatur) um maximal 35 °C über die eingestellte Rösttemperatur.

Abgeleitet von den Messergebnissen der ABB-Gasanalyseeinheit war zu erkennen, dass durch die geregelte Sauerstoffzufuhr bei Reaktionsbeginn sowohl Kohlenmonoxid, als auch Kohlendioxid entstanden, wobei der Anteil an CO<sub>2</sub> dominierte. In der Abbildung 4.16 sind die Abgaszusammensetzung und die Temperaturkurve eines exemplarischen Röstversuches mit getrocknetem (Co-hältigen) Schleifschlamm dargestellt. Im Diagramm ist der sprunghafte Temperaturanstieg durch die Zündung der gasförmigen C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> anhand der beiden Peaks auf der T-Kurve und die Temperaturüberschreitung durch die Oxidationsreaktionen erkennbar.

Die weiteren Messwertaufzeichnungen der durchgeführten 45 Versuche mit den Co-hältigen Hartmetallschleifschlämmen befinden sich im Anhang II (Abb. 12.1-12.45).

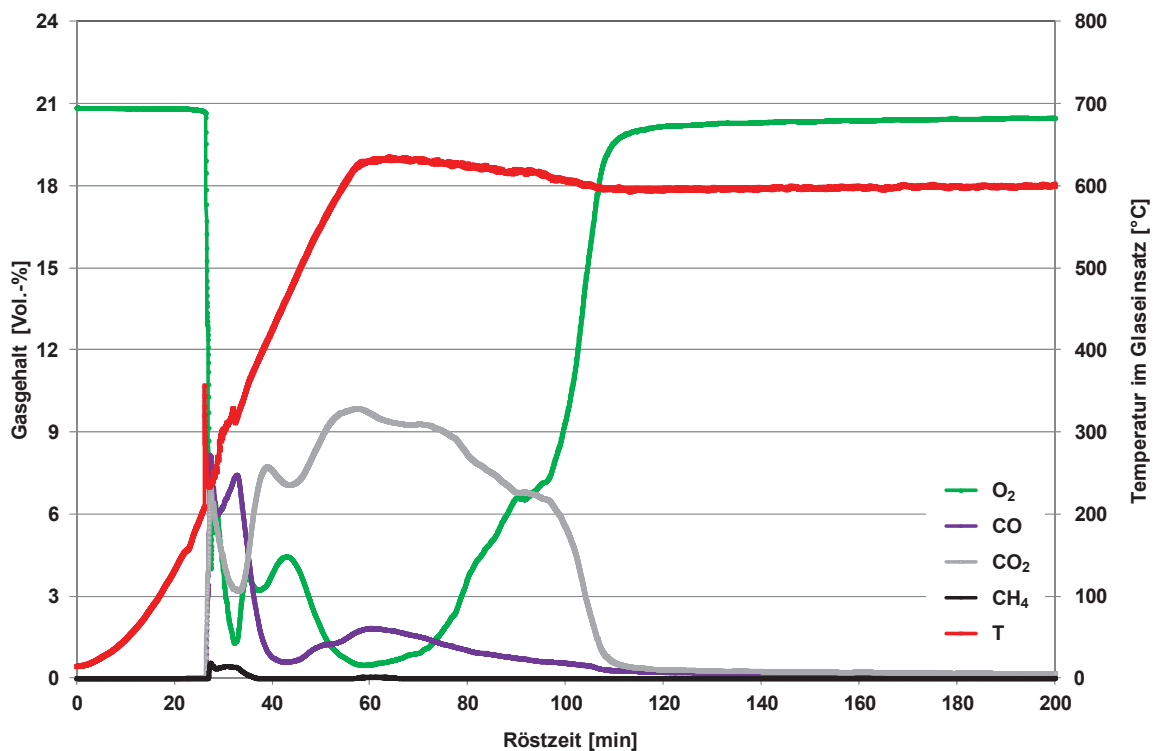


Abb. 4.16: Exemplarische Abgasanalyse inklusive Temperaturverlauf (Versuch 22, Schlamm B2)

Die Leco-CS-Analysen zeigten die Abhängigkeit der verschiedenen Restkohlenstoffgehalte der Röstprodukte von der zugeführten Luftmenge und der Rösttemperatur. Aus den in Abbildung 4.17 grafisch dargestellten Ergebnissen ist ableitbar, dass unabhängig von der Rösttemperatur eine Luftzufuhr von 90 dm<sup>3</sup>/h zu niedrigen C-Gehalten führte. In Abbildung 4.18 sind dazu die Röstzeiten, welche bei den eingestellten Versuchsparemtern erreicht werden konnten, zu entnehmen.

Bei einer Behandlungstemperatur von 700 °C und speziell bei jenen Versuchen mit geringer Luftzufuhr neigten die eingesetzten Reststoffe zum Sintern (Bildung von pelletartigen Agglomeraten; siehe Abbildung 4.19). Das Zusammenpacken der Partikel verhinderte bzw. erschwerte den Zugang des Sauerstoffs zu den Metallkarbiden. Dieser Umstand wirkte sich negativ auf die Röstzeiten aus. Weiters verstärken verlängerte Röstzeiten (Zeit zur Reaktion) und hohe Behandlungstemperaturen (bessere Kinetik) die Bildung des Cobaltwolframat CoWO4. Die Versuche bei 500 °C zeigten, unabhängig von der Luftzugabe, eine zu geringe Kinetik für die rasche Oxidation vor allem der Metallkarbide, was ebenfalls die Behandlungszeiten ausdehnte. Eine eingestellte Temperatur von 600 °C führte zu angemessenen Behandlungszeiten, wobei die Luftzufuhr von 30 dm<sup>3</sup>/h aufgrund der verlängerten Behandlungszeiten in Relation zu 60 dm<sup>3</sup>/h und 90 dm<sup>3</sup>/h als nicht zielführend erschien.

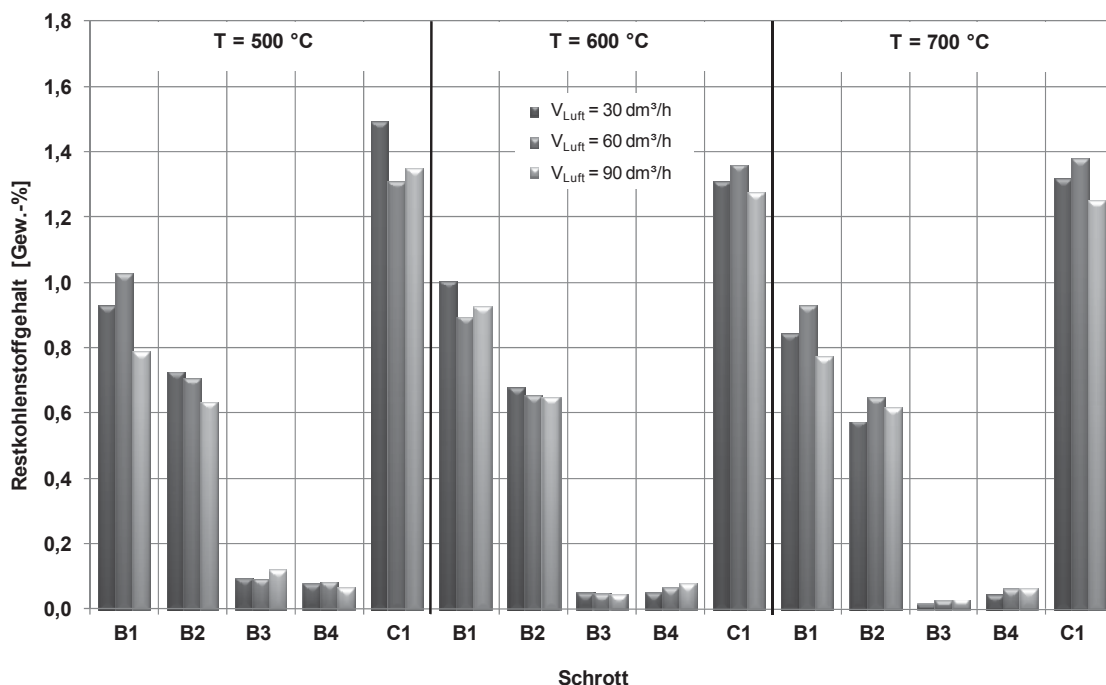


Abb. 4.17: Restkohlenstoffgehalt der Co-hältigen Schleifschlämme bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben

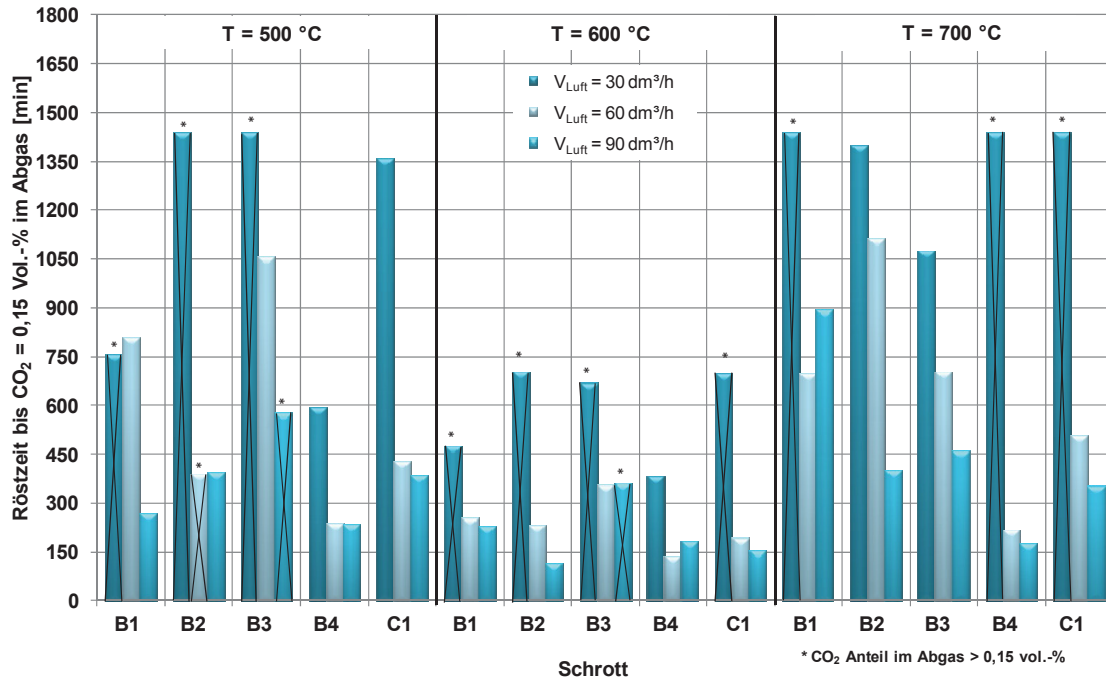


Abb. 4.18: Röstzeit der Co-hältigen Schleifschlämme bis zum Erreichen einer CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas von 0,15 Vol.-% bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben



Abb. 4.19: Darstellung der Sintererscheinungen bei hohen Behandlungstemperaturen (Versuch 31, Schlamm B1)

Der hohe Restkohlenstoffgehalt der Schlämme B1, B2 und C1 konnte auf die höheren Gehalte an SiC und nicht auf eine ungenügende Röstung zurückgeführt werden. Ausgehend von den Erkenntnissen hinsichtlich des Restkohlenstoffgehalts und der nötigen

Behandlungszeit sind die optimalen Röstparameter bezüglich der eingesetzten getrockneten, Co-hältigen Schrotte eine Temperatur von 600 °C und eine hohe Luftzufuhr. Ein Vorschlag zu einer generellen Behandlungsdauer ist aufgrund der streuenden Ergebnisse ( $115 \text{ min} < t < 227 \text{ min}$ ; siehe Abbildung 4.18) nicht möglich.

Wie in der Abbildung 4.18 dargestellt, erfolgte ein vorzeitiger Abbruch der Versuche 1-3, 7, 13, 16-18, 20, 28, 31, 34 und 35. Grund hierfür waren entweder Probleme während der Behandlung oder das Überschreiten der maximalen Röstzeit von 24 Stunden (1440 Minuten).

Tabelle 4.16 listet die Versuchsparameter und die ermittelten Ergebnisse auf. Die meisten Schleifschlämme zeigten während der Behandlung eine Massenabnahme, welche auf die Entfernung der organischen Bestandteile und des restlichen Wassers zurückzuführen ist. Die Oxidation der Metallkarbide und der Bindemetalle führte hingegen zu einer Massenzunahme. Laut stöchiometrischer Berechnung liegt diese für WC bei 18,37 %, für TiC bei 33,37 %, für NbC bei 26,67 %, für TaC bei 14,50 % und für Co bei 27,14 % (CoO) bzw. 36,20 % (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Durch die Umwälzung der pulverförmigen Feststoffe und unterstützt von der durchfließenden Luft kam es in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer zu einem geringfügigen Pulveraustrag (Staubaustrag) aus dem Glaseinsatz. Dieser Anteil fließt ebenfalls in den ermittelten Masseverlust ein und beeinflusst entsprechend die Ergebnisse.

Tab. 4.16: Ergebnisse der Röstversuche bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben für die Co-hältigen Schleifschlämme

Versuch	Schlamm	T	V <sub>Luft</sub>	m <sub>Schlamm, vor</sub> Röstung	m <sub>Schlamm, nach</sub> Röstung	Δm <sub>absolut</sub>	Δm <sub>relativ</sub>	Röstzeit	Restl. C-Gehalt
[-]	[-]	[°C]	[dm <sup>3</sup> /h]	[g]	[g]	[g]	[%]	[min]	[%]
1	B1			50,00	40,61	-9,39	-18,80	X	0,929
2	B2			50,32	37,24	-13,08	-26,00	X	0,726
3	B3	500	30	50,04	43,79	-6,25	-12,50	X	0,094
4	B4			50,05	49,90	-0,15	-0,30	593	0,078
5	C1			50,05	36,32	-13,73	-27,40	1359	1,495
6	B1			50,03	32,61	-17,42	-34,80	809	1,026
7	B2			50,00	45,45	-4,55	-9,10	X	0,705
8	B3	500	60	50,07	40,32	-9,75	-19,50	1055	0,093
9	B4			50,04	47,48	-2,56	-5,10	239	0,082
10	C1			50,01	38,40	-11,61	-23,20	428	1,309
11	B1			50,01	41,53	-8,48	-17,00	268	0,786
12	B2			50,17	46,42	-3,75	-7,50	395	0,634
13	B3	500	90	50,02	47,38	-2,64	-5,30	X	0,123
14	B4			50,02	46,66	-3,36	-6,70	235	0,065
15	C1			50,02	48,17	-1,85	-3,70	385	1,348
16	B1			50,02	38,32	-11,7	-23,40	X	1,004
17	B2			50,24	41,65	-8,59	-17,10	X	0,676
18	B3	600	30	49,99	42,49	-7,50	-15,00	X	0,050
19	B4			50,01	47,77	-2,24	-4,50	384	0,053
20	C1			50,01	35,55	-14,46	-28,90	X	1,310
21	B1			50,03	39,05	-10,98	-21,90	254	0,893
22	B2			50,00	47,80	-2,20	-4,40	231	0,657
23	B3	600	60	50,05	47,01	-3,04	-6,10	356	0,047
24	B4			50,05	50,54	0,49	1,00	138	0,067
25	C1			50,06	44,82	-5,24	-10,50	193	1,359
26	B1			50,04	40,32	-9,72	-19,40	227	0,924
27	B2			49,95	50,28	0,33	0,70	115	0,648
28	B3	600	90	50,06	48,32	-1,74	-3,50	X	0,044
29	B4			50,03	52,13	2,10	4,20	184	0,077
30	C1			50,05	49,33	-0,72	-1,40	155	1,273
31	B1			50,03	41,65	-8,38	-16,75	X	0,842
32	B2			50,00	48,96	-1,04	-2,08	1398	0,574
33	B3	700	30	50,00	28,47	-21,53	-43,06	1075	0,013
34	B4			50,03	55,96	5,93	11,85	X	0,046
35	C1			50,01	45,26	-4,75	-9,50	X	1,319
36	B1			50,01	42,23	-7,78	-15,56	698	0,928
37	B2			50,01	40,65	-9,36	-18,72	1110	0,649
38	B3	700	60	50,05	50,50	0,45	0,90	704	0,025
39	B4			50,02	53,57	3,55	7,10	219	0,063
40	C1			50,00	51,16	1,16	2,32	507	1,381
41	B1			50,03	41,99	-8,04	-16,07	896	0,773
42	B2			50,05	50,30	0,25	0,50	402	0,614
43	B3	700	90	50,01	49,48	-0,53	-1,06	460	0,029
44	B4			50,04	56,52	6,48	12,95	175	0,062
45	C1			50,00	49,52	-0,48	-0,96	355	1,252

Bei der Röstung der pyrolysierten und einstufig Co-gelaugten (Co-armen) Schleifschlämme trat im Gegensatz zu den Röstversuchen der vorhergehenden Versuchskampagne mit den Co-hältigen Schleifschlammern keine Bildung von Methan bzw. VOCs und somit keine unkontrollierten Verpuffungsreaktionen auf.

Äquivalent zu den Röstversuchen mit den getrockneten, Co-hältigen Schleifschlammern zeigte sich auch bei diesen 45 Versuchen (Versuch 46-90) eine Temperaturüberschreitung, welche von der Oxidation der Feststoffe herrührte. Die Abbildung 4.20 stellt die Messwerte der Temperatur und Abgaszusammensetzung eines repräsentativen Röstversuches dar. Es ist zu erkennen, dass bei der gesamten Behandlung nur geringe Kohlenmonoxid-, dafür aber erhebliche Kohlendioxidmengen entstanden. Der zugeführte Sauerstoff reagierte nur mit den Metallkarbiden, dem Pyrolysekoks und den restlichen Bindemetallen und nicht wie bei der vorangegangenen Versuchskampagne (Versuchen 1-45) auch mit den enthaltenen  $C_xH_y$ .

Die weiteren Datenaufzeichnungen der 45 Versuche mit den pyrolysierten und einstufig Co-gelaugten (Co-armen) Reststoffen sind ebenfalls dem Anhang II (Abb. 12.46-12.90) zu entnehmen.

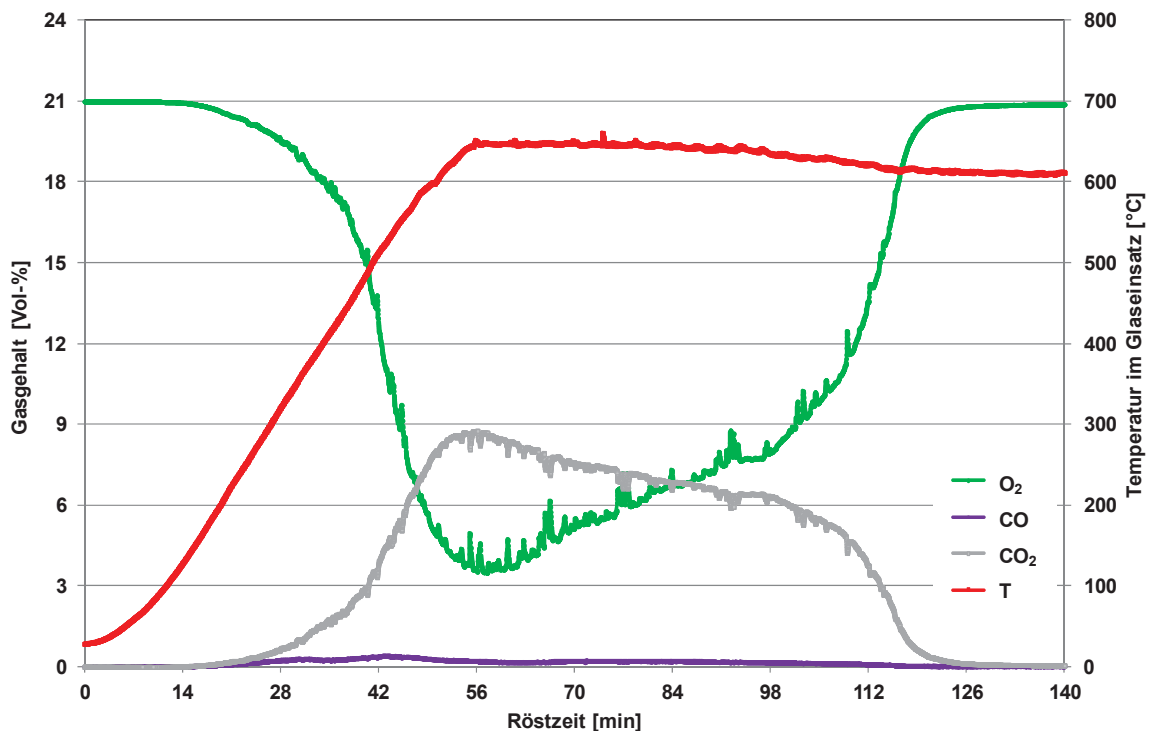


Abb. 4.20: Exemplarische Abgasanalyse inklusive Temperaturverlauf (Versuch 67, Schlamm B2)

In der Abbildung 4.21 ist der Restkohlenstoffgehalt der pyrolysierten und nachfolgend einstufig sauer gelaugten Schleifschlämme nach der oxidierenden Behandlung unter



verschiedenen Rösttemperaturen und Luftzugaben dargestellt. Es zeigte sich, dass die Restkohlenstoffgehalte der Schrotte signifikant von der Rösttemperatur, jedoch nicht von der zugeführten Luftmenge abhängig waren.

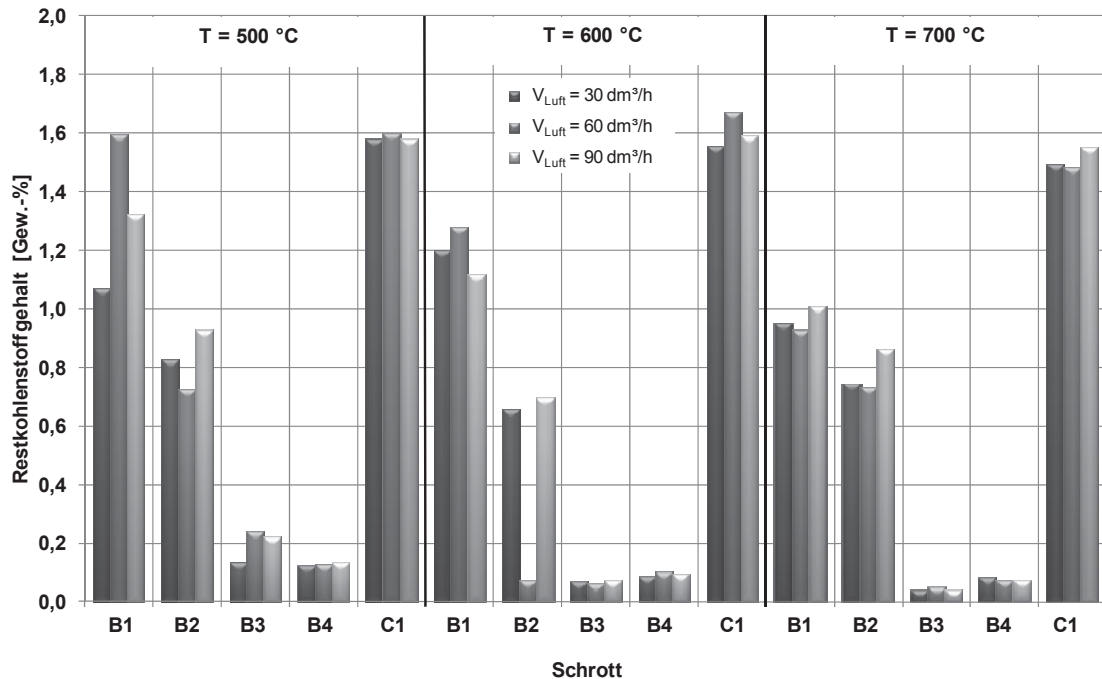


Abb. 4.21: Restkohlenstoffgehalt der Co-armen Schleifschlämme bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben

Die Abbildung 4.22 gibt die Röstzeiten der Schleifschlämme in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur und der Luftzugabe grafisch wieder. Gegenüber der Versuchskampagne mit den Co-hältigen, getrockneten Hartmetallweichschrotten zeigte sich eine stark verkürzte Behandlungszeit über den gesamten betrachteten Temperaturbereich. Diese konnte auf den geringen Sauerstoffbedarf – die Oxidation des metallischen Cobalts und die Verschmelzung bzw. Verbrennung der organischen Bestandteile entfielen zum Großteil – zurückgeführt werden. Der Vergleich der Balken untereinander wies eindeutig auf eine signifikante Verkürzung der Röstzeiten bei höherer Luftmenge hin.

Äquivalent zu den Versuchen mit den Co-hältigen Schleifschlämmen trat bei Rösttemperaturen von 700 °C ein ungewollter Sintereffekt samt den diesbezüglichen negativen Auswirkungen auf die Oxidation auf. Ausgehend von den Problemen bei 700 °C und im Vergleich mit den Röstversuchen bei 500 °C, erreichten jene bei 600 °C angemessene Behandlungszeiten. Bei einer Luftzugabe von 60 dm<sup>3</sup>/h und 90 dm<sup>3</sup>/h waren die Röstzeiten im Vergleich zu jenen bei 30 dm<sup>3</sup>/h wesentlich kürzer. Anhand der Restkohlenstoffgehalte der behandelten Hartmetallschleifschlämme zeigte sich, dass eine

Erhöhung der Luftmenge über 60 dm<sup>3</sup>/h faktisch zu keiner signifikanten Verringerung des C<sub>Rest</sub> führte, sondern nur zu einer marginalen weiteren Verkürzung der Röstzeit. Die in der Abbildung 4.22 dargestellten Versuche 31 und 35 mussten aufgrund zu langer Röstzeiten, der Versuch 40 wegen prozesstechnischer Probleme vorzeitig abgebrochen werden.

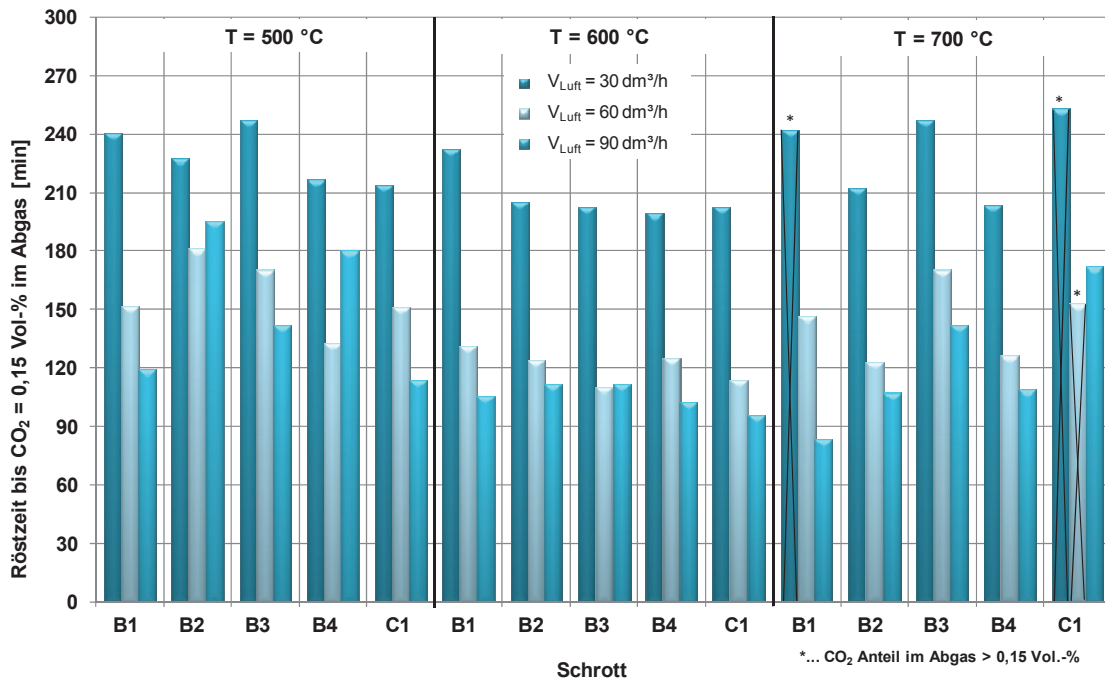


Abb. 4.22: Röstzeit der Co-armen Schleifschlämme bis zum Erreichen einer CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas von 0,15 Vol.-% bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben

Die Tabelle 4.17 listet die Versuchsparemeter und die ermittelten Ergebnisse der Röstversuche der pyrolysierten und einstufig sauer gelaugten, Co-armen Schleifschlämme auf. Die Reststoffe B1 bis B4 zeigten durch die Oxidation der Metallkarbide und der restlichen Bindemetalle eine generelle Massenzunahme. Nur der Schleifschlamm C1 wies bei den Versuchen mit 600 °C und 700 °C eine Massenabnahme auf.

Auch bei dieser Versuchskampagne stellte sich trotz der relativ geringen Behandlungszeiten ein gewisser Staubaustrag aus dem Glaseinsatz (Beeinflussung der absoluten Massenabnahme) ein.

Tab. 4.17: Ergebnisse der Röstversuche bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben für die Co-armen Schleifschlämme

Versuch	Schlamm	T	V <sub>Luft</sub>	m <sub>Schlamm, vor</sub> Röstung	m <sub>Schlamm, nach</sub> Röstung	Δm <sub>absolut</sub>	Δm <sub>relativ</sub>	Röstzeit	Restl, C-Gehalt
[-]	[-]	[°C]	[dm <sup>3</sup> /h]	[g]	[g]	[g]	[%]	[min]	[%]
46	B1			50,00	51,13	1,13	2,26	240	1,066
47	B2			50,00	56,89	6,89	13,78	227	0,825
48	B3	500	30	50,02	50,72	0,70	1,40	247	0,136
49	B4			50,02	56,90	6,88	13,75	216	0,121
50	C1			50,02	43,18	-6,84	-13,67	214	1,577
51	B1			50,02	51,38	1,36	2,72	152	1,596
52	B2			50,00	57,05	7,05	14,10	181	0,725
53	B3	500	60	50,02	52,66	2,64	5,28	170	0,236
54	B4			50,00	56,90	6,90	13,80	133	0,127
55	C1			50,00	48,04	-1,96	-3,92	151	1,600
56	B1			49,99	51,10	1,11	2,22	119	1,320
57	B2			50,02	56,95	6,93	13,85	195	0,930
58	B3	500	90	50,00	51,57	1,57	3,14	142	0,221
59	B4			50,04	56,76	6,72	13,43	180	0,134
60	C1			49,99	48,72	-1,27	-2,54	114	1,580
61	B1			50,02	50,10	0,08	0,16	232	1,198
62	B2			50,03	56,95	6,92	13,83	205	0,656
63	B3	600	30	50,00	51,87	1,87	3,74	202	0,070
64	B4			50,02	56,91	6,89	13,77	199	0,086
65	C1			50,03	46,33	-3,70	-7,40	202	1,556
66	B1			50,03	50,67	0,64	1,28	131	1,280
67	B2			50,00	57,16	7,16	14,32	124	0,074
68	B3	600	60	48,44	51,59	3,15	6,50	110	0,062
69	B4			50,00	56,72	6,72	13,44	125	0,103
70	C1			49,99	45,69	-4,30	-8,60	114	1,667
71	B1			50,00	51,98	1,98	3,96	106	1,116
72	B2			50,02	57,06	7,04	14,07	111	0,696
73	B3	600	90	50,00	53,95	3,95	7,90	111	0,073
74	B4			50,01	56,64	6,63	13,26	102	0,095
75	C1			50,00	49,13	-0,87	-1,74	96	1,593
76	B1			50,00	51,07	1,07	2,14	x	0,947
77	B2			49,99	56,72	6,73	13,46	212	0,743
78	B3	700	30	50,02	56,07	6,05	12,10	247	0,040
79	B4			50,04	56,66	6,62	13,23	203	0,080
80	C1			50,02	54,25	4,23	8,46	x	1,493
81	B1			50,01	52,19	2,18	4,36	146	0,927
82	B2			50,00	56,91	6,91	13,82	123	0,733
83	B3	700	60	50,03	56,35	6,32	12,63	170	0,050
84	B4			49,99	56,68	6,69	13,38	126	0,074
85	C1			50,00	54,74	4,74	9,48	x	1,479
86	B1			50,00	52,22	2,22	4,44	83	1,007
87	B2			50,03	54,44	4,41	8,81	107	0,864
88	B3	700	90	50,00	57,08	7,08	14,16	142	0,041
89	B4			50,01	56,84	6,83	13,66	109	0,074
90	C1			50,02	53,61	3,59	7,18	172	1,552

Aus den Versuchen mit den Co-armen Hartmetallreststoffen konnten die optimalen Röstparameter bezüglich eines niedrigen  $C_{\text{Rest}}$  und einer kurzen Behandlungszeit mit einer Rösttemperatur von 600 °C, einer Luftzufuhr von 60 dm<sup>3</sup>/h und einer notwendigen Röstzeit von 2,25 Stunden festgelegt werden. Untersuchungen mit der Mischung entfielen, da sich die optimale Rösttemperatur und Luftzugabe, sowie die notwendige Behandlungszeit nach dem am schwersten zu oxidierenden Schleifschlamm richtet.

Die Veränderung der Schleifschlammfarbe durch die Röstung von Anthrazit der sauer gelaugten, zu einer gelben bzw. gelbgrünen Tönung der gerösteten Schleifschlämme, ist beispielhaft in der Abbildung 4.23 dargestellt. Reines Wolfram(VI)-Oxid besitzt eine gelbe Farbe. Abweichungen (Verfärbungen) sind hauptsächlich auf die sonstigen enthaltenen Metalloxide, vorrangig aber auf das Cobaltoxid, zurückzuführen.

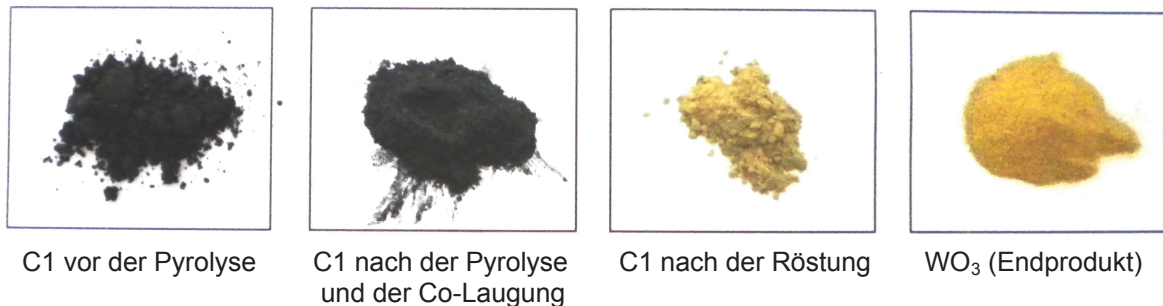
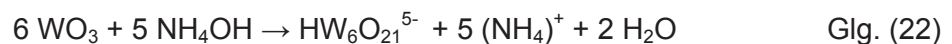


Abb. 4.23: Exemplarische Farbänderung des Schleifschlammes C1 durch die Oxidation

## 4.6 Ammoniakalischer Laugungsprozess zur WO<sub>3</sub>-Extraktion

Die Extraktion des bei der Oxidation entstandenen Wolframgelboxides durch einen nasschemischen, ammoniakalischen Prozess ist der zentrale Schritt des neuen Aufarbeitungsverfahrens für Hartmetallweichschrotte. Die Laugung stellt hohe Anforderungen an die Verfahrenstechnik, da einerseits ein hohes WO<sub>3</sub>-Ausbringen und andererseits die Herstellung einer möglichst reinen Lösung in Fokus stehen.

Gleichung 22 beschreibt die chemische Umsetzung von Wolfram(VI)-Oxid mit Ammoniumhydroxid (NH<sub>4</sub>OH) respektive einer NH<sub>3</sub>-Lösung zur gelösten Spezies (HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>). Diese ist in der ammoniakalischen Lauge in einem pH-Wertbereich zwischen 8 und 13 bzw. bei einer NH<sub>3</sub>-Konzentration von 1,2 bis 10 Gew.-% beständig [64].



Die Anwendung einer derartigen Laugung für oxidierte Hartmetallreststoffe besitzt einen innovativen Charakter. Aus diesem Umstand heraus war es notwendig, das Laugungsverhalten von WO<sub>3</sub> in der ammoniakalischen Lösung umfangreich zu charakterisieren. Eine diesbezüglich durchgeführte Versuchskampagne mit synthetisch hergestelltem, genau definiertem Wolframgelboxid führte unter Zuhilfenahme eines statistischen Auswerteprogramms (MODDE 7<sup>®</sup>) nicht nur zu einer numerischen bzw. zu einer grafischen Darstellung der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Laugungsparametern, sondern auch zu einer guten Abbildung der chemisch-physikalischen Vorgänge während der Umsetzung der Reaktanden. Die generierten Formeln ermöglichten die Berechnung der optimalen Laugungsparameter für das synthetische WO<sub>3</sub>. Auf die tatsächlich vorliegenden oxidierten Weichschrotte konnten die Ergebnisse des MODDE-Modells nur in einem bestimmten Rahmen – Trends zur Verbesserung der Laugungsgeschwindigkeit bzw. zur Erhöhung der Wolframextraktionsrate – angewendet werden, da sich das Wolframoxid in den gerösteten Reststoffen vom synthetischen WO<sub>3</sub> in seiner Struktur (Porosität, Korngröße, spez. Oberfläche etc.) stark unterschied. Weitere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Verflüchtigung des gelösten Ammoniaks aus der Lösung (im offenen Laugungsaggregat) in Abhängigkeit der verschiedenen Versuchsparameter. Eine ausreichende Bereitstellung der Laugungschemikalie NH<sub>4</sub>OH (NH<sub>3</sub>) während des gesamten Laugungsprozesses ist sowohl für die chemische Umsetzung des WO<sub>3</sub> als auch für die Stabilisierung des pH-Wertes notwendig. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend erfolgten zahlreiche Laugungsversuche mit den WO<sub>3</sub>-hältigen (vorbehandelten, Co-armen und nicht-vorbehandelten, Co-hältigen) gerösteten Reststoffen. Hierbei standen die Optimierung des Ausbringens und die Sicherung

der Produktqualität (Laugenreinheit) im Vordergrund. Diese Untersuchungen führten schließlich zur Festlegung der optimalen Prozessparameter.

#### 4.6.1 Entwicklung eines Modells zur Charakterisierung der ammoniakalischen Laugung von $WO_3$

Die Charakterisierung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Umsetzung von Wolfram(VI)-Oxid in der ammoniakalischen Lauge war ein entscheidender Schritt für die Entwicklung des innovativen Laugungsverfahrens. Die Evaluierung der Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Laugungsparametern, wie Temperatur (T), Fest-Flüssig-Verhältnis (FFV) und Ammoniakkonzentration ( $c_{NH_3}$ ) sowie die Auswirkungen bei der Variation dieser auf die Auflösung von Wolframoxid im basischen Laugungsprozess stand im Mittelpunkt der vorab durchgeführten Untersuchungen. Die Verarbeitung der Versuchsergebnisse der  $WO_3$ -Laugung erfolgte mit dem Computerprogramm MODDE 7<sup>®</sup> (Produkt der Firma Umetrics Inc.; New Jersey/USA). Dieses statistische Auswertungsprogramm generierte, basierend auf einer transformierten, quadratischen Gleichung, ein mathematisches Modell für die beiden wesentlichen Größen – Löslichkeitsgrenze  $a_1$  ( $a_1 = f [T, FFV, c_{NH_3}]$ ) und Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  ( $a_2 = f [T, FFV, c_{NH_3}]$ ). Weiters erfolgte eine Ausgabe der Ergebnisse in grafischer Form (2D- und 3D-Diagramme). Der in der Gleichung 22 dargestellten Laugungsreaktion wurde ein Ansatz vergleichbar einer Reaktion erster Ordnung (Exponentialfunktion, siehe Gleichung 23) zugrundegelegt. Vorversuche dazu verifizierten den qualitativ gleichen Verlauf der Konzentration über die Zeit. In Verbindung mit der Exponentialfunktion ermöglichte dies eine exakte Bestimmung der Menge an gelöstem  $WO_3$  zu jedem Zeitpunkt der Laugung und die Ermittlung der optimalen Parameter hinsichtlich kürzerer Laugungszeit bzw. höherer Wolframextraktionsraten.

$$m_{WO_3} = a_1 \cdot (1 - e^{-a_2 \cdot t}) \quad \text{Glg. (23)}$$

Der als Ammoniumhydroxid gelöste Ammoniak neigt bereits bei Raumtemperatur zur Verflüchtigung. Der Dampfdruck steigt mit der Temperatur der Lösung an. Das heißt, bei einer höher angesetzten Laugungstemperatur geht bei einem offenen Laugungsaggregat (unter Normaldruck) ein gewisser Teil des gelösten Ammoniaks verloren und kann somit nicht mehr an der Laugungsreaktion teilnehmen. Um zu jeder Zeit genügend Ammoniak zur Verfügung zu haben, musste auch das Verflüchtigungsverhalten berücksichtigt werden. Die diesbezüglichen Ergebnisse zeigten die zeitliche Abhängigkeit (ohne Nachsetzen von  $NH_3$ ) des ammoniakalischen Extraktionsprozesses.

#### 4.6.1.1 Versuchsaufbau zur Ermittlung des Modells

Als Laugungsaggregat für die Untersuchungen zur nasschemischen Extraktion von  $\text{WO}_3$  diente das bereits für die saure Bindemetallextraktion beschriebene, offene System (siehe Kapitel 4.1.4.1). Das für die Versuche verwendete Wolframgelboxid wurde aus Wolframblauoxid ( $\text{WO}_{3-x}$ ; Qualität A; Materialnummer 1100085; Wolfram Bergbau und Hütten AG) durch einen Kalzinationsschritt ( $T = 600\text{ °C}$ ;  $t = 24\text{ h}$ ) in einem Veraschungs-ofen (Fa. Carbolight; Modellnummer: AAF12/18) unter definierter Luftzugabe ( $V_{\text{Luft}} \sim 30\text{ dm}^3/\text{min}$ ) hergestellt. Die Chargenmenge in dem dafür verwendeten Glühkasten (H525-Stahl) betrug  $50\text{ g WO}_{3-x}$ .

Die Untersuchungen der Korngrößenverteilung der erhaltenen Pulver mit dem CILAS 1064-Analysator bzw. der spezifischen Oberfläche über die BET-Adsorptionsanalyse (Brunauer-Emmett-Teller-Analyse) mittels Flowsorb 2300-Analysator ergaben eine durchschnittliche Korngröße ( $d_{50}$ ) von  $37,71\text{ }\mu\text{m}$  ( $d_{10} = 16,96\text{ }\mu\text{m}$ ;  $d_{90} = 63,29\text{ }\mu\text{m}$  und  $d_{100} = 112\text{ }\mu\text{m}$ ) bei einer Kornverteilungsbreite von 1,23 (Formel:  $d_{90}-d_{10}/d_{50}$ ) und eine spezifischen Oberfläche von  $3,61\text{ m}^2/\text{g}$  (Adsorption =  $3,68\text{ m}^2/\text{g}$ ; Desorption =  $3,55\text{ m}^2/\text{g}$ ). Diese Ergebnisse wiesen das Kalzinationsprodukt als einen sehr feinen und porösen Feststoff aus. Die in den Abbildungen 4.24 und 4.25 dargestellten REM-Aufnahmen stützen diese Feststellung.

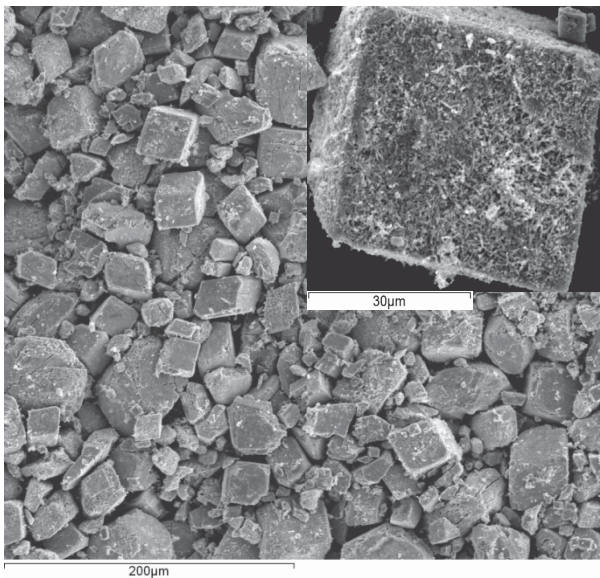


Abb. 4.24: REM-Aufnahme der rechteckigen  $\text{WO}_3$ -Partikel (200x bzw. 5000x)

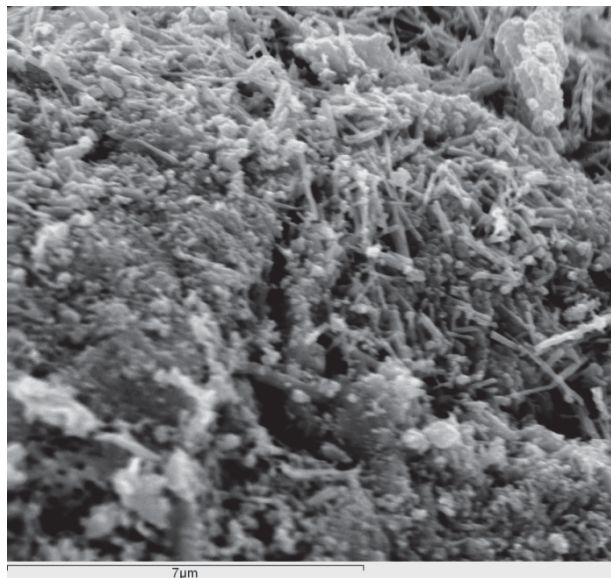


Abb. 4.25: Darstellung der hohen Porosität (REM-Aufnahme, 7000x)

Die basische Lauge bestand aus einer Mischung mit deionisiertem Wasser und einer definierten, variablen Menge ( $c_{\text{NH}_3}$ ) an 25 %-iger  $\text{NH}_3$ -Lösung (CAS-Nummer: 1336-21-6).

Da es sich beim Laugungsaggregat um ein offenes System (unter Normaldruck) handelte, wurden die Versuche in einem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 70 °C durchgeführt. Das Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis bewegte sich dabei zwischen 1/5 und 1/15 und die anfängliche Laugenmenge von 20 ml bis 60 ml 25 %-iger NH<sub>3</sub>-Lösung. Diese Werte bildeten einerseits die Grenze des MODDE-Modells und andererseits die Eingabedaten für die automatische Erstellung des Versuchsplanes. Für die Berechnung der beiden Größen  $a_1$  und  $a_2$  war es notwendig, für mindestens drei verschiedene Laugungszeiten die Masse an gelöstem WO<sub>3</sub> pro Versuch aufzunehmen, das heißt der gesamte Versuchsplan umfasste schließlich 51 Einzelversuche. Alle fixen und variablen Parameter für die Laugungsversuche mit synthetischem Wolfram(VI)-Oxid sind in der Tabelle 4.18, der generierte MODDE-Versuchsplan in der Tabelle 4.19 zusammengefasst.

Tab. 4.18: Versuchsparameter der ammoniakalischen WO<sub>3</sub>-Extraktion für die Erstellung des MODDE-Modells

Parameter	Einheit	Wert
<b>Umdrehungsgeschwindigkeit n</b>	[min <sup>-1</sup> ]	600
<b>Laugenvolumen V</b>	[ml]	250
<b>Laugenmenge (25 %-ige NH<sub>3</sub>-Lösung) c<sub>NH<sub>3</sub></sub></b>	[ml]	20-60
<b>Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis FFV</b>	[g/ml]	1/5-1/15
<b>Temperatur T</b>	[°C]	30-70

Auf das gesamte Laugenvolumen bezogen entsprach die tatsächliche NH<sub>3</sub>-Konzentration einem Wert zwischen 2 Gew.-% (c<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 20 ml) und 6 Gew.-% (c<sub>NH<sub>3</sub></sub> = 60 ml).



Tab. 4.19: MODDE 7<sup>®</sup>-Versuchsplan

Versuch	Laugenkonzentration $c_{\text{NH}_3}$	Temperatur T	Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis FFV
	[ml]	[°C]	[g/ml]
1	20	30	1/15
2	20	43	1/15
3	20	30	1/5
4	60	70	1/5
5	40	50	1/5
6	20	70	1/5
7	20	57	1/15
8	40	50	1/10
9	40	50	1/10
10	60	50	1/10
11	60	30	1/15
12	40	30	1/10
13	40	50	1/10
14	60	30	1/5
15	33	70	1/15
16	20	70	1/11,6
17	60	70	1/15

Nach Beendigung der Laugung wurde eine Fest-Flüssig-Trennung – eine Vakuumfiltration mit Saugflasche (Filtermedium = Papierfilter; Fa. Whatman<sup>TM</sup>, Black Ribbon, 589/1, d = 90 mm) – durchgeführt, das wolframhaltige Filtrat im Binder-Trockenschrank bei 105 °C eingedampft, die dabei gewonnenen APT-Kristalle im Veraschungsofen der Firma Carbolight bei 480 °C für 24 Stunden kalziniert und die Masse des erhaltenen  $\text{WO}_3$  bestimmt.

Die Modellierung der Laugung bedingte die Bestimmung der Löslichkeitsgrenze  $a_1$  und der Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  für jeden der 17 vorgeschlagenen Versuche. Basierend auf der Exponentialfunktion und dem erhaltenen Dreierdatensatz, bestehend aus der Laugungszeit  $t$  und der gelösten Wolframoxidmasse  $m_{\text{WO}_3}$ , erfolgte die Berechnung der Zielwerte  $a_1$  und  $a_2$  mittels Datenverarbeitungssoftware MS Excel über die integrierte Solver-Funktion. Diese beiden Werte und die drei Versuchsparameter (T, FFV und  $c_{\text{NH}_3}$ ) bildeten schließlich die Input-Daten für die Verarbeitung im statistischen Auswerteprogramm.

Um zu bestimmen, ob die  $\text{WO}_3$ -Löslichkeit durch  $\text{NH}_3$ -Verluste begrenzt wird, orientierten sich die Untersuchungen hinsichtlich des Abdampfverhaltens von Ammoniak am bereits erstellten MODDE-Versuchsplan (siehe Tabelle 4.19). Die diesbezüglichen Experimente geschahen ohne Zugabe von synthetischem Wolframoxid. Ein pH-Meter (HANNA Instruments HI 221) zeichnete die pH-Werte während der Versuche auf und ermöglichte

somit mithilfe der thermodynamischen Berechnungssoftware HSC 6.1<sup>®</sup> (Firma Outotec Research Oy; Espoo/Finnland) die direkte Korrelation der Messwerte mit der gelösten (restlichen) Ammoniakmenge  $n_{\text{NH}_3}$  in der Lauge. MS Excel generierte schließlich aus den erhobenen Daten mathematische Beziehungen (polynomische Trendfunktionen) zwischen der Laugungszeit  $t$  und  $n_{\text{NH}_3}$ .

#### 4.6.1.2 Versuchsergebnisse zur Ermittlung des Modells

Die zur Überprüfung der Exponentialfunktion aufgenommenen 10 Versuchsergebnisse (Parameter:  $T = 50 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{NH}_3} = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{FFV} = 1/5$ ,  $m_{\text{WO}_3} = 25 \text{ g}$ ) verifizierten die Eignung des gewählten mathematischen Ansatzes in den vorgegebenen Randbedingungen. Jene im Diagramm (siehe Abbildung 4.26) nach Gleichung 23 dargestellte Exponentialfunktion (blaue Kurve) beinhaltet die aus den 10 Messwerten (rote Punkte) berechnete Löslichkeitsgrenze  $a_1$  und Geschwindigkeitskonstante  $a_2$ . Die Korrelation zwischen der durch Logarithmieren ( $\ln$ ) linearisierten Exponentialkurve und den Messergebnissen ergab einen sehr hohen Wert von 0,9974.

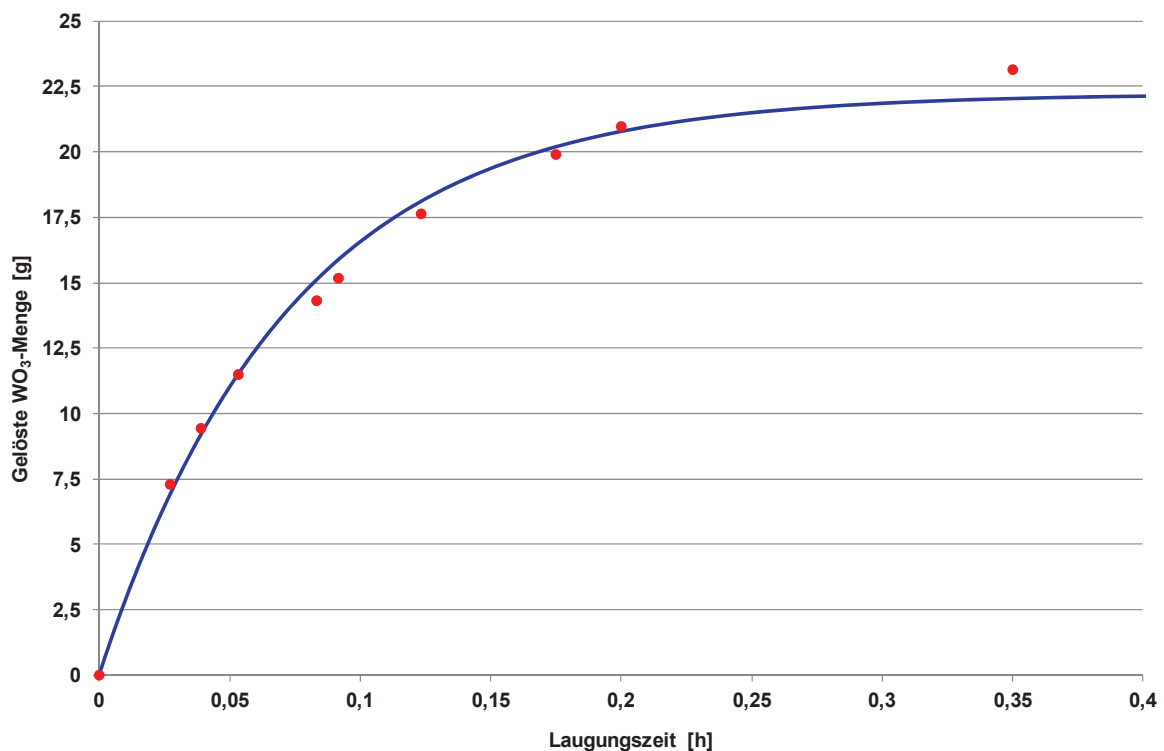


Abb. 4.26: Versuchsergebnisse zur Verifikation des gewählten mathematischen Ansatzes

Die Experimente hinsichtlich der  $\text{NH}_3$ -Verluste über die Zeit in Abhängigkeit von der Temperatur und der anfänglichen  $\text{NH}_3$ -Konzentration führten unter anderem zu den in der

Abbildung 4.27 beispielhaft dargestellten Kurven. Die Diagramme der restlichen Versuche sind dem Anhang III (siehe Abbildung 13.1) zu entnehmen. Diese Darstellung inkludiert die zugehörigen polynomischen Funktionen in Tabellenform. Wie bereits erwähnt, entsprachen diese Versuche dem von MODDE 7<sup>®</sup> erstellten Versuchsplan.

Der Kurvenverlauf zeigt eine relativ rasche Abnahme der NH<sub>3</sub>-Menge in der Lösung, vor allem aber bei einer hohen Temperatur und hoher anfänglicher NH<sub>3</sub>-Konzentration. Trotz unterschiedlicher NH<sub>3</sub>-Anfangskonzentration wiesen die Versuche mit 70 °C nach ca. 15 Minuten die gleiche gelöste Ammoniakmenge auf. Die Abnahme an n<sub>NH3</sub> mit der Zeit verlief in weiterer Folge nahezu ident. Geringere Laugungstemperaturen führten hingegen generell zu einem langsameren Abfall von gelöstem Ammoniak. Diese Ergebnisse bestätigten die Annahme der NH<sub>3</sub>-Abnahme als Funktion der Temperatur und der Anfangskonzentration in der Lösung.

Aus diesen Erkenntnissen folgte, dass die Laugung von Wolframgelboxid ohne weiteren Zusatz einer NH<sub>3</sub>-Lösung zeitlich begrenzt ist und somit nach einer gewissen Laugungsdauer zu wenig freier Ammoniak für die weitere WO<sub>3</sub>-Extraktion zur Verfügung steht.

Die sechs Kurven der Abbildung 4.27 stellen den NH<sub>3</sub>-Verlust über die Zeit ohne parallel ablaufende Reaktion mit dem WO<sub>3</sub> dar.

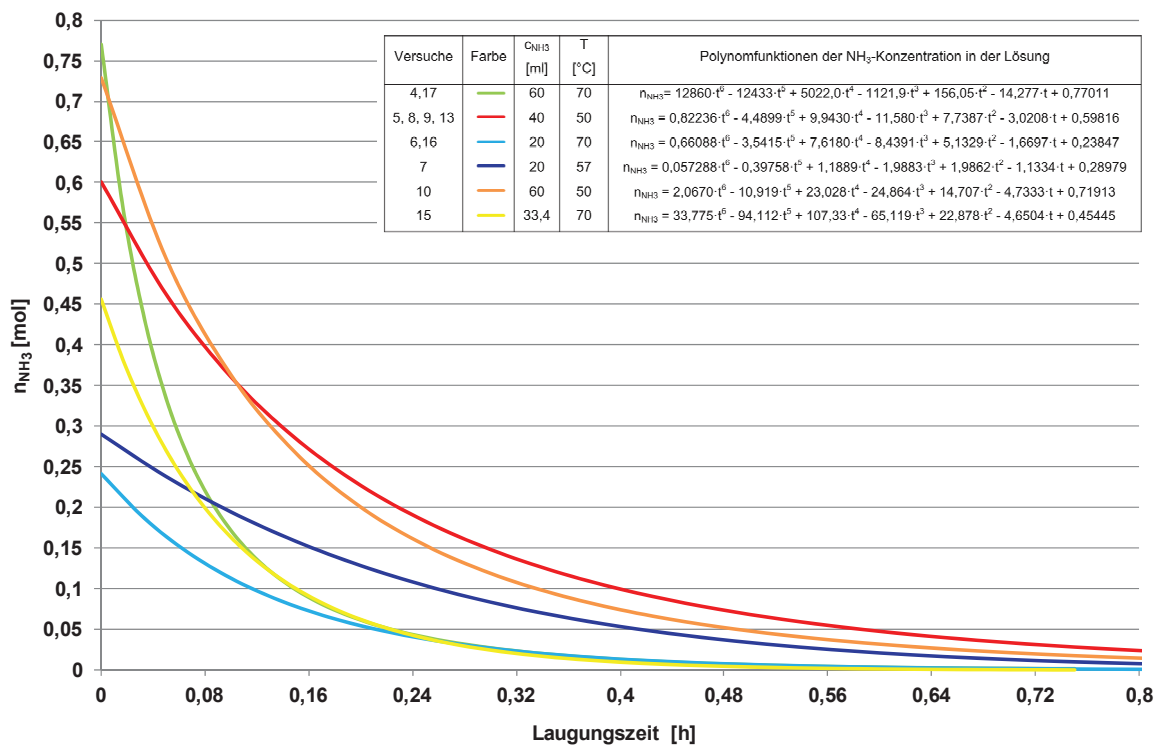


Abb. 4.27: Versuchsergebnisse zum NH<sub>3</sub>-Verlust über die Zeit bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

Die Abbildung 4.28 zeigt mehrere ausgewählte Laugungskurven der Versuche zur Erstellung des mathematischen Laugungsmodells. Alle Graphen enden bei einem definierten Wert von 99 % der maximalen Löslichkeit ( $= 0,99 \cdot a_1$ ). Die weiteren Versuchsergebnisse sind dem Anhang III (siehe Abbildungen 13.2 und 13.3) zu entnehmen. Alle Extraktionskurven basieren auf dem mathematischen Ansatz (Exponentialfunktion) und unterscheiden sich lediglich durch die beiden Koeffizienten Löslichkeitsgrenze  $a_1$  und Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  voneinander.

Der Tabelle 4.20 sind die Ergebnisse der Extraktion ( $m_{\text{WO}_3}$ ) inklusive der wesentlichen Laugungsparameter ( $T$ ,  $\text{FFV}$ ,  $c_{\text{NH}_3}$  und  $t$ ) und der mit MS Excel berechneten Faktoren  $a_1$  und  $a_2$  zu entnehmen.

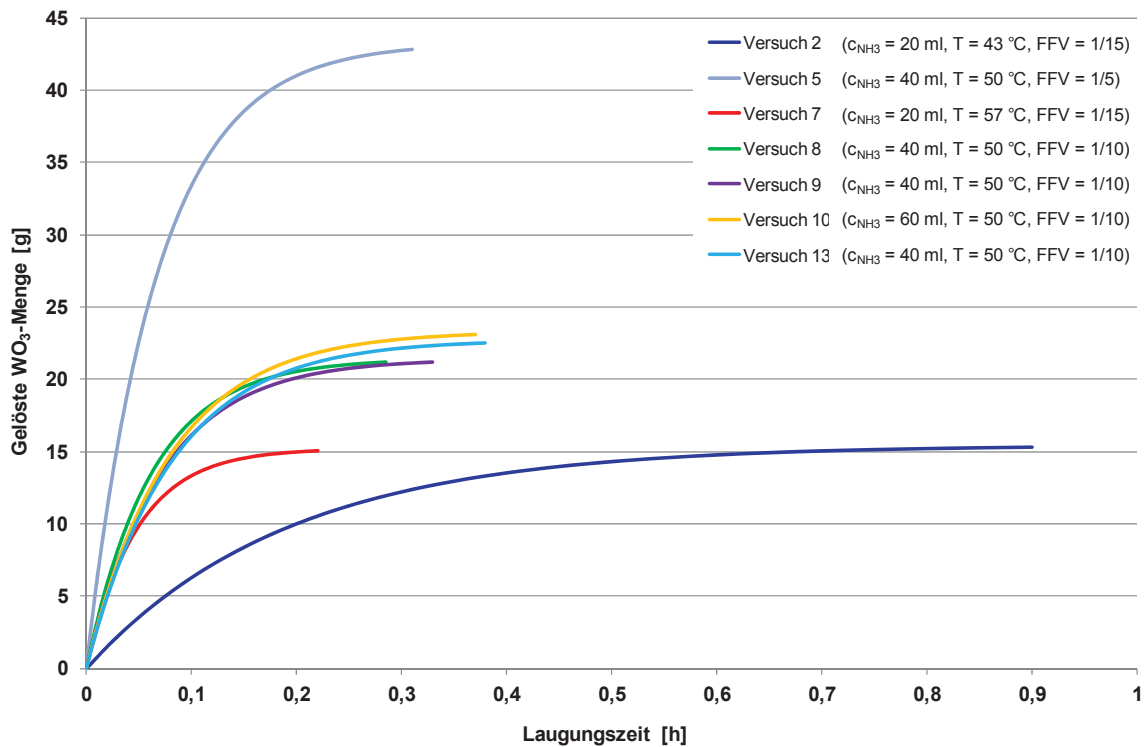


Abb. 4.28: Laugungskurven der Versuche 2, 5, 7, 8, 9, 10 und 13 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

Tab. 4.20: Versuchsergebnisse der WO<sub>3</sub>-Extraktion (MODDE-Versuchsplan)

Versuch	C <sub>NH3</sub> [ml]	T [°C]	FFV [g/ml]	t [min]	m <sub>WO<sub>3</sub>, gelöst</sub> [g]	Löslichkeitsgrenze	Geschwindigkeitskonstante
						a <sub>1</sub> [g]	a <sub>2</sub> [1/h]
1.1				60	10,74		
1.2	20	30	1/15	180	13,75	14,066	1,44
1.3				360	14,18		
2.1				10	8,98		
2.2	20	43	1/15	30	14,27	15,45	5,21
2.3				60	15,40		
3.1				30	19,61		
3.2	20	30	1/5	60	22,39	23,26	3,67
3.3				180	23,47		
4.1				1	35,97		
4.2	60	70	1/5	5	47,76	48,34	81,75
4.3				10	48,88		
5.1				5	30,65		
5.2	40	50	1/5	15	41,93	43,27	14,76
5.3				30	43,46		
6.1				1	26,06		
6.2	20	70	1/5	3	28,02	28,48	147,75
6.3				5	28,94		
7.1				5	12,56		
7.2	20	57	1/15	10	14,49	15,17	20,90
7.3				15	15,27		
8.1				3	12,65		
8.2	40	50	1/10	5	14,41	21,38	16,04
8.3				10	20,77		
9.1				3	11,06		
9.2	40	50	1/10	5	14,17	21,41	13,98
9.3				10	19,63		
10.1				3	10,85		
10.2	60	50	1/10	10	20,63	23,32	12,56
10.3				15	22,17		
11.1				5	2,30		
11.2	60	30	1/15	30	9,34	15,02	1,98
11.3				60	13,04		
12.1				30	12,90		
12.2	40	30	1/10	60	18,52	23,24	1,61
12.3				180	23,10		
13.1				3	10,44		
13.2	40	50	1/10	10	19,61	22,76	12,24
13.3				15	21,84		
14.1				15	15,92		
14.2	60	30	1/5	30	25,33	43,28	1,81
14.3				90	40,60		
15.1				1	11,51		
15.2	33,4	70	1/15	3	15,13	15,60	80,02
15.3				5	15,75		
16.1				1	12,58		
16.2	20	70	1/11,7	3	17,93	19,29	62,68
16.3				5	19,65		
17.1				1	12,11		
17.2	60	70	1/15	2	14,20	15,18	94,46
17.3				3	15,31		

Das Software-Paket MODDE 7<sup>®</sup> generierte aus den Laugungsergebnissen für die Löslichkeitsgrenze  $a_1$  den in der Gleichung 24 und für die Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  den in der Gleichung 25 dargestellten numerischen Zusammenhang zwischen den einzelnen Laugungsparametern im Rahmen der zuvor definierten Grenzen.

$$a_1 = \frac{1}{[0,05635 - 10^{-6} \cdot (1226 \cdot c_{\text{NH}_3} + 154,1 \cdot T - 796,7 \cdot \text{FFV}^{-1} - 7,49 \cdot c_{\text{NH}_3}^2 - 45,95 \cdot \text{FFV}^{-2} - 41,84 \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot \text{FFV}^{-1} - 6,324 \cdot T \cdot \text{FFV}^{-1})]} \quad \text{Glg. (24)}$$

$$\log a_2 = [-0,3553 - 0,01231 \cdot c_{\text{NH}_3} + 0,05390 \cdot T - 0,1130 \cdot \text{FFV}^{-1} - 126,3 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,002719 \cdot \text{FFV}^{-2} + 0,001112 \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot \text{FFV}^{-1}] \quad \text{Glg. (25)}$$

Aus den beiden Gleichungen und der zugrunde gelegten Funktion ergab sich schließlich die in der Gleichung 26 dargestellte Formel. Diese ermöglichte die exakte ( $R^2 = 0,9978$ ) Berechnung der gelösten  $\text{WO}_3$ -Menge in Abhängigkeit der Zeit  $t$ , Temperatur  $T$ , Ammoniakkonzentration  $c_{\text{NH}_3}$  und dem Feststoff-Flüssig-Verhältnisses  $\text{FFV}$  für das verwendete synthetische Wolframgelboxid.

$$m_{\text{WO}_3} = \frac{(1 - e^{-t \cdot 10^{[-0,3553 - 0,01231 \cdot c_{\text{NH}_3} + 0,05390 \cdot T - 0,1130 \cdot \text{FFV}^{-1} - 126,3 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,002719 \cdot \text{FFV}^{-2} + 0,001112 \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot \text{FFV}^{-1}]}})}{[0,05635 - 10^{-6} \cdot (1226 \cdot c_{\text{NH}_3} + 154,1 \cdot T - 796,7 \cdot \text{FFV}^{-1} - 7,49 \cdot c_{\text{NH}_3}^2 - 45,95 \cdot \text{FFV}^{-2} - 41,84 \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot \text{FFV}^{-1} - 6,324 \cdot T \cdot \text{FFV}^{-1})]} \quad \text{Glg. (26)}$$

Aus den ebenfalls von MODDE 7<sup>®</sup> entwickelten 2D-Darstellungen bezüglich der Löslichkeitsgrenze und der Geschwindigkeitskonstante konnte im Hinblick einer möglichst hohen Extraktionsrate das optimale Fest-Flüssig-Verhältnis mit  $\text{FFV} = 0,2 \text{ g/ml}$  definiert werden.

Die Abbildungen 4.29 bis 4.31 zeigen die Löslichkeitsgrenze  $a_1$  bei unterschiedlicher Laugungstemperatur in Abhängigkeit von der Laugenmenge und dem Fest-Flüssig-Verhältnis. Anhand der Abbildung 4.31 ist zu sehen, dass  $a_1$  bei einer Temperatur von  $70 \text{ °C}$ , einer hohen Laugenmenge ( $c_{\text{NH}_3} = 60 \text{ ml}$ ) sowie einem geringen  $\text{FFV}$  von  $0,2 \text{ g/ml}$  den höchsten Wert einnimmt.

Aus den Diagrammen für die Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  (siehe Abbildungen 4.32-4.34) ist zu entnehmen, dass der Zeitbeiwert vor allem von der Laugungstemperatur abhängt. Ein niedriges Fest-Flüssig-Verhältnis und eine geringe Laugenmenge  $c_{\text{NH}_3}$  wirken sich zusätzlich günstig auf  $a_2$  aus (siehe Abbildung 4.34).

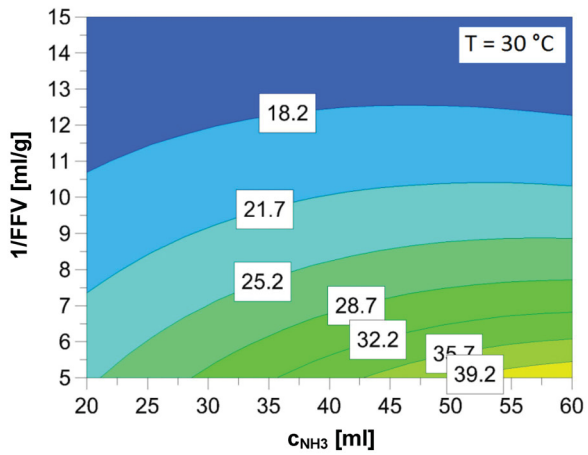


Abb. 4.29: Löslichkeitsgrenze  $a_1$  bei  $T = 30\text{ °C}$

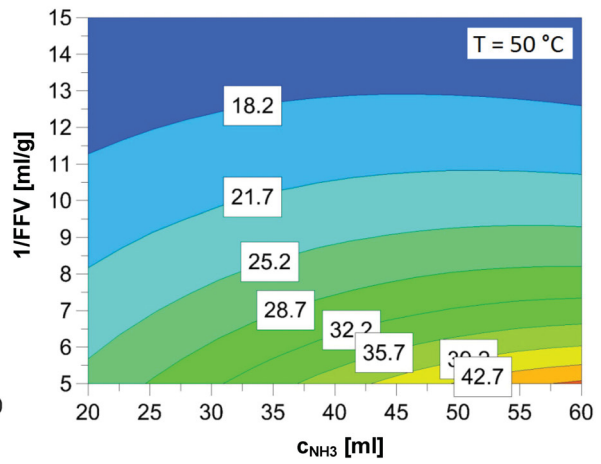


Abb. 4.30: Löslichkeitsgrenze  $a_1$  bei  $T = 50\text{ °C}$

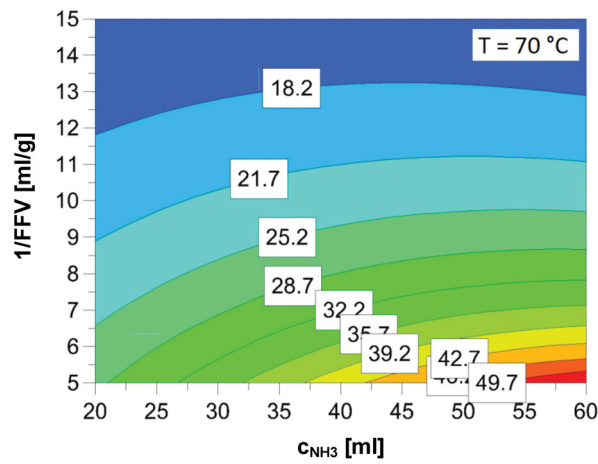


Abb. 4.31: Löslichkeitsgrenze  $a_1$  bei  $T = 70\text{ °C}$

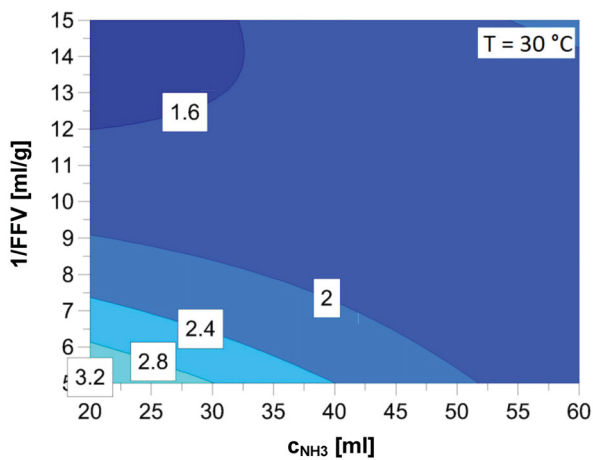


Abb. 4.32: Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  bei  $T = 30\text{ °C}$

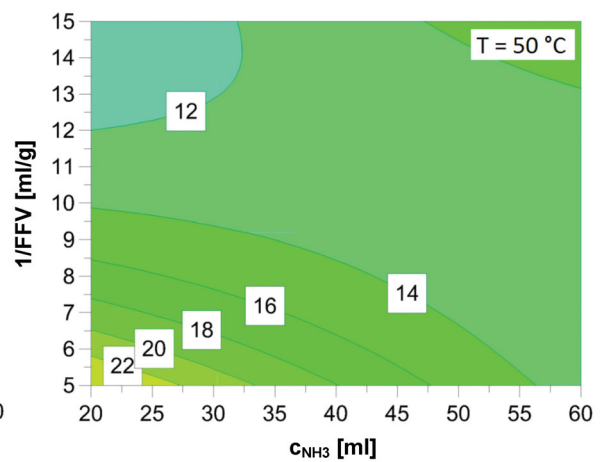


Abb. 4.33: Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  bei  $T = 50\text{ °C}$

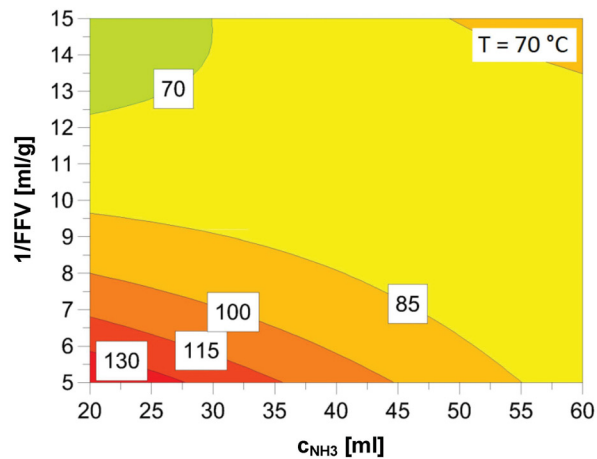


Abb. 4.34: Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  bei  $T = 70\text{ °C}$

Ausgehend von  $FFV = 0,2\text{ g/ml}$  war es nun möglich,  $a_1$  und  $a_2$  den beiden weiteren Laugungsparametern in 3D-Diagrammen (siehe Abbildung 4.35 und 4.36) gegenüberzustellen.

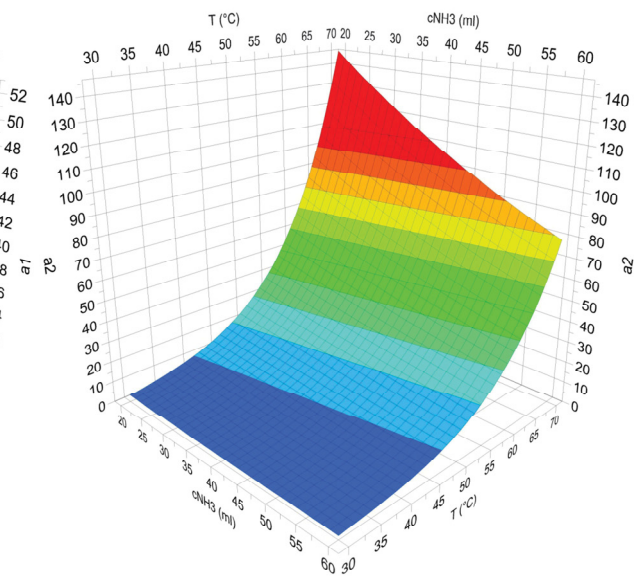
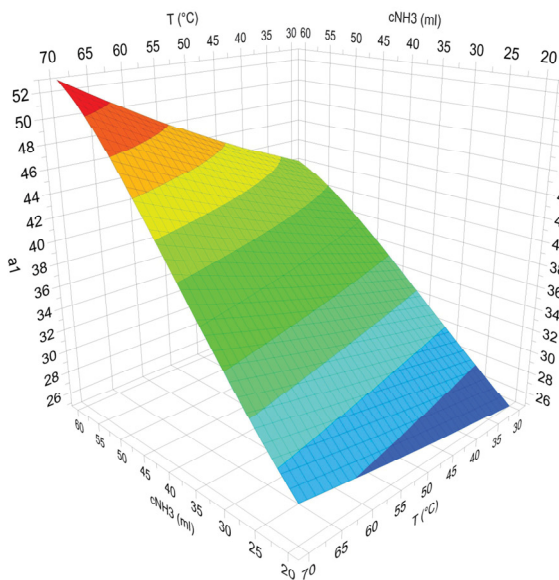


Abb. 4.35: 3D-Darstellung von  $a_1$  ( $FFV = 0,2\text{ g/ml}$ )    Abb. 4.36: 3D-Darstellung von  $a_2$  ( $FFV = 0,2\text{ g/ml}$ )

Aus dem MODDE-Modell respektive den darin enthaltenen Trends ging hervor, dass die optimalen Laugungsparameter für ein hohes  $WO_3$ -Ausbringen – höchste  $WO_3$ -Löslichkeit in der Lauge – eine Temperatur von  $70\text{ °C}$ , ein Fest-Flüssig-Verhältnis von  $0,2\text{ g/ml}$  und eine anfängliche Ammoniakkonzentration von  $60\text{ ml}$  (25 %-ige  $NH_3$ -Lösung; entspricht einer  $NH_3$ -Konzentration von 6 Gew.-% in der gesamten Lauge) einzustellen sind. Bezogen auf die



Geschwindigkeitskonstante  $a_2$  sind die erreichbaren Werte als suboptimal anzusehen. Dieser Umstand wurde jedoch zugunsten einer hohen Löslichkeitsgrenze  $a_1$  vernachlässigt.

Die Arrhenius-Gleichung (siehe Gleichung 27 [77]) beschreibt die Abhängigkeit einer chemischen Reaktion und deren Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur, wobei  $A$  der präexponentielle Faktor (Stoßfaktor) und  $E_a$  die Aktivierungsenergie ist.

$$a_2 = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad \text{Glg. (27)}$$

Sind die Geschwindigkeitskonstanten ( $a_{2,1}$  und  $a_{2,2}$ ) und die zugehörigen Temperaturen ( $T_1$  und  $T_2$ ) bekannt, so kommt man durch Einsetzen und algebraischer Umformung zu der in der Gleichung 28 dargestellten Form. Aus dieser ist somit die Aktivierungsenergie  $E_a$  berechenbar.

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_1 - T_2)} \cdot \ln \frac{a_{2,1}}{a_{2,2}} \quad \text{Glg. (28)}$$

Basierend auf den Versuchsergebnissen wurde die Aktivierungsenergie der ammoniakalischen Laugung mit  $E_a = 82,187 \text{ kJ/mol}$  ( $c_{\text{NH}_3} = 60 \text{ ml}$ ;  $\text{FFV} = 0,2 \text{ g/ml}$ ;  $T_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_2 = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ermittelt und der ammoniakalische Laugungsprozess somit als diffusionsgesteuert verifiziert.

#### **4.6.2 Versuche zur nasschemischen, ammoniakalischen $\text{WO}_3$ -Extraktion an oxidierten Hartmetallreststoffen**

Aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen aus dem Modell erfolgten Extraktionsversuche an oxidierten Hartmetallreststoffen.

Die Kenntnis der Einflussnahme der Röstparameter auf die Reststoffcharakteristik (Porosität, Korngröße, spez. Oberfläche, Agglomeration, etc.) führte zu eingehenden Untersuchungen der Laugbarkeit verschiedener, oxidierter Schleifschlämme mit beziehungsweise ohne vorhergehender Co-Laugung (Schleifschlämme B1-B4 und C1). Aus den ermittelten  $\text{WO}_3$ -Extraktionsraten konnten schließlich die optimalen Röstparameter definiert werden.

Unter Variation der Chargenmenge und der Laugungszeit bzw. durch das periodische Nachsetzen von Ammoniaklösung, sowie der Verwendung der einfach und zweifach sauer gelaugten Co-armen Hartmetallweichschrotte (Mischung), war es möglich, die für den Zweck der maximalen  $\text{WO}_3$ -Ausbeute geeigneten Kriterien zu identifizieren.

Die Vermeidung einer zu starken Kontamination der erzeugten Lauge durch die sich im Röstprodukt befindlichen Metalloxiden bzw. -verbindungen, stand ebenfalls im Fokus der

Untersuchungen. Zu hohe Konzentrationen an Verunreinigungen in der Lauge setzen eine nasschemische Reinigungsmaßnahme als zusätzlichen Verfahrensschritt voraus, denn ein stark verunreinigtes Endprodukt dieser Aufarbeitungstechnologie stellt in Relation zu dem primär hergestellten keinen verkaufsfähigen Rohstoff dar.

#### 4.6.2.1 Versuchsaufbau zur nasschemischen, ammoniakalischen $WO_3$ -Extraktion

Die detaillierte Beschreibung des für die Versuche verwendeten, offenen Laugungsaggregats erfolgte bereits in Kapitel 4.1.4.1, jene für die Ermittlung der gelösten Wolframoxidmasse ( $WO_3$ -Extraktion, Ausbringen) über die Fest-Flüssig-Trennung mit nachfolgender thermischer Behandlung der Lauge bzw. des APTs im Kapitel 4.1.6.1.1.

Über die chemische Zusammensetzung ( $WO_3$ -Gehalt  $w_{WO_3}$  durch RFA-Analysen bzw.  $W$ -Gehalt  $w_W$  durch REM-EDX-Analysen) der eingesetzten oxidierten Schleifschlämme, der Chargenmasse ( $m_{Schlamm}$ ) und der Masse des in Lösung gegangenen Wolframoxids ( $m_{WO_3}^{gelöst}$ ) konnte die  $WO_3$ -Extraktionsrate ( $ER_{WO_3}$ ) berechnet werden. REM-EDX-Analysen geben nur die ungefähren Gehalte der Elemente, nicht aber die Gehalte der verschiedenen Metalloxide wieder. Für die Ermittlung des  $ER_{WO_3}$  wurde hierbei die gelaugte Wolframoxidmenge ( $m_{WO_3}^{gelöst}$ ) auf die darin enthaltene Wolframmenge über den stöchiometrischen Faktor 1,261 umgerechnet. Die Gleichung 29 stellt die mathematische Formel zur Berechnung der Extraktionsrate für den Fall eines bekannten  $WO_3$ -Inhaltes im Schleifschlamm dar. Für REM-EDX-Analysen ist diese entsprechend abzuändern, wobei etwas größere Ungenauigkeiten zu berücksichtigen sind.

$$ER_{WO_3} = \frac{m_{WO_3}^{gelöst}}{m_{Schlamm} \cdot w_{WO_3}} \cdot 100 \quad \text{Glg. (29)}$$

Als Basis für die Berechnung der  $ER_{WO_3}$  der Co-hältigen Reststoffe dienten die RFA-Analysen der vollständig oxidierten Schleifschlämme gemäß der Tabelle 4.1 im Kapitel 4.1.2. Die Gehalte an Wolfram(VI)-Oxid betragen für den Schlamm B1 79,72 %, für B2 78,02 %, für B3 76,74 %, für B4 87,36 % und für den Schlamm C1 81,12 %.

Die REM-EDX-Analysen der Co-armen (einstufig sauer gelaugten) Schleifschlämme ergaben einen relativen Wolframgehalt für den Schlamm B1 von 77,46 %, für B2 von 75,69 %, für B3 von 80,29 %, für B4 von 85,82 % und für den Schlamm C1 von 81,20 %.

Der  $WO_3$ -Gehalt für die einstufig sauer gelaugte und oxidierte Mischung betrug nach RFA-Analyse 87,66 %, jener der zweistufig sauer gelaugten 94,13 %.

Als Laugungsparameter der Versuchskampagne zur Analyse der Abhängigkeit der W-Extraktion von den Röstparametern (siehe Tabelle 4.21) dienten unter anderem die über das Laugungsmodell definierten idealen Werte für die Temperatur, das FFV und die Laugenkonzentration. Durch die relativ kurze Laugungszeit von 10 Minuten konnten die Unterschiede im chemischen Reaktionsverhalten evaluiert, untereinander verglichen und die geeigneten Einstellungen für die oxidierende Behandlung im Drehrohrföfen definiert werden. Als entscheidendes Beurteilungskriterium diente der  $WO_3$ -Extraktionsgrad.

Tab. 4.21: Versuchsparameter zur Charakterisierung des Röstprozesses hinsichtlich der Extraktion von Wolfram aus den oxidierten Reststoffen

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Temperatur T	[°C]	70	
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	400	
Chargenmenge m	[g]	30	
FFV	[g/ml]	1/5	
Laugenmenge c <sub>NH<sub>3</sub></sub>	[ml]	35	25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung
Behandlungszeit t	[min]	10	

Die Parameter der Experimente zur Ermittlung der optimalen Einstellungen für die ammoniakalische  $WO_3$ -Extraktion sind in der Tabelle 4.22 aufgelistet.

Tab. 4.22: Versuchsparameter zur Ermittlung der optimalen Einstellungen für die ammoniakalische  $WO_3$ -Extraktion

Parameter	Einheit	Wert	Bemerkung
Temperatur T	[°C]	70	
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	400	
Chargenmenge m	[g]	30, 80 und 100	
FFV	[g/ml]	1/5	
Laugenmenge c <sub>NH<sub>3</sub></sub>	[ml]	35, 95 und 120	25 %-ige NH <sub>3</sub> -Lösung
Behandlungszeit t	[min]	10-180	
NH <sub>3</sub> -Zugabe	[ml/15 min]	10 und 20	

#### 4.6.2.2 Versuchsergebnisse zur nasschemischen, ammoniakalischen $WO_3$ -Extraktion

Die Versuchsergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen den Röstparametern und der Laugbarkeit der unterschiedlich oxidierend behandelten Co-hältigen bzw. Co-armen Hartmetallreststoffen sind in den Abbildungen 4.37 bzw. 4.38, die zugehörigen Daten in den Tabellen 4.23 bzw. 4.24 dargestellt.

Aus den Messergebnissen der Co-hältigen Schleifschlämme war ableitbar, dass die Laugbarkeit der Reststoffe im Rahmen der gegebenen Parameter mit steigender Rösttemperatur und Luftzugabe abnahm. Die höchste Extraktionsrate wies der Schleifschlamm mit der Bezeichnung B2 bei  $T = 500\text{ °C}$  und  $V_{\text{Luft}} = 30\text{ dm}^3/\text{h}$  mit einem Wert von rund 51 % auf. Die Abnahme des Ausbringens bei steigender Behandlungstemperatur ist mit einer verstärkten Bildung von Cobaltwolframat, der relativ langen Röstzeit, der Minderung der spezifischen Oberfläche durch Kornwachstum und den bereits beschriebenen Agglomerationserscheinungen zu erklären (für weiterführende Analysen des Röstprozesses siehe Kapitel 4.1.5.2). Die sich durch Kornwachstum einstellende geringere spezifische Oberfläche erschwert zusätzlich die heterogene, diffusionsgesteuerte Reaktion zwischen Wolframgelboxid und dem Lösungsmittel.

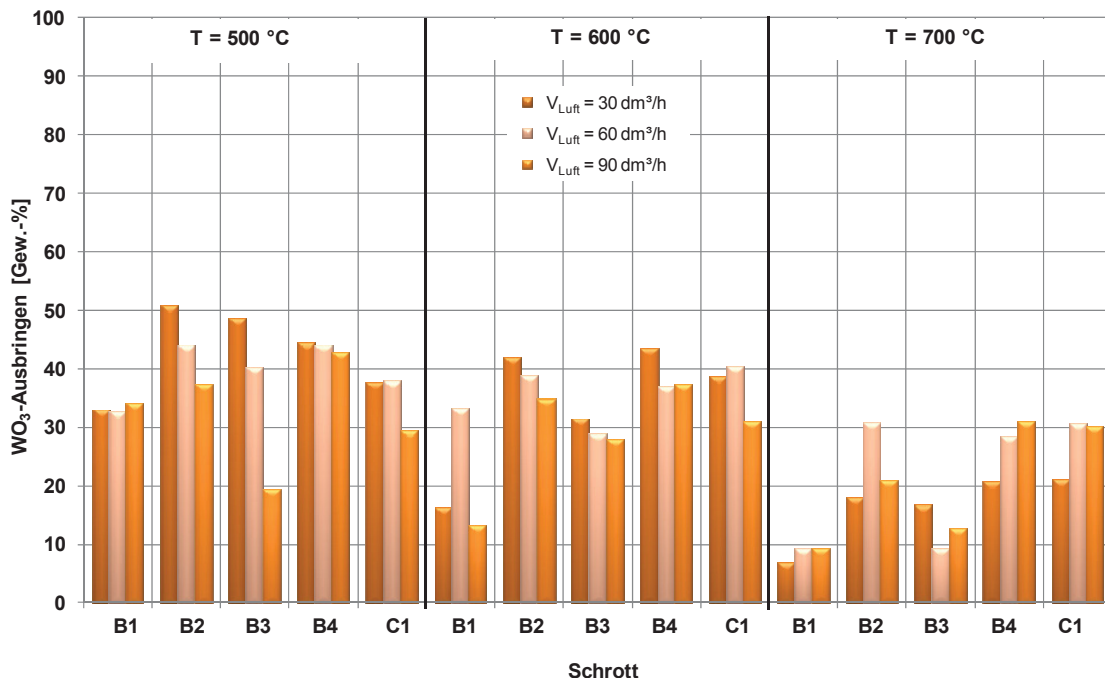


Abb. 4.37:  $WO_3$ -Ausbringen der oxidierten, Co-hältigen Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe ( $t_{\text{Laugung}} = 10\text{ min}$ )

Tab. 4.23: WO<sub>3</sub>-Ausbringen der oxidierten, Co-hältigen Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe (t<sub>Laugung</sub> = 10 min)

Versuch	Schlamm	Rösttemperatur [°C]	V <sub>Luft</sub> [dm <sup>3</sup> /h]	m <sub>WO<sub>3</sub></sub> <sup>gelöst</sup> [g]	ER <sub>WO<sub>3</sub></sub> [%]
1	B1	500	30	7,86	32,9
2	B2			11,89	50,8
3	B3			11,19	48,6
4	B4			11,66	44,4
5	C1			9,14	37,6
6	B1	500	60	7,80	32,6
7	B2			10,29	44,0
8	B3			9,30	40,3
9	B4			11,56	44,0
10	C1			9,21	37,9
11	B1	500	90	8,18	34,2
12	B2			8,75	37,4
13	B3			4,48	19,5
14	B4			11,20	42,7
15	C1			7,15	29,4
16	B1	600	30	3,89	16,3
17	B2			9,80	41,9
18	B3			7,25	31,5
19	B4			11,43	43,5
20	C1			9,40	38,6
21	B1	600	60	7,93	33,1
22	B2			9,10	38,9
23	B3			6,64	28,8
24	B4			9,71	37,0
25	C1			9,86	40,5
26	B1	600	90	3,20	13,4
27	B2			8,13	34,7
28	B3			6,46	28,0
29	B4			9,82	37,4
30	C1			7,58	31,1
31	B1	700	30	1,67	7,0
32	B2			4,22	18,0
33	B3			3,86	16,8
34	B4			5,42	20,7
35	C1			5,13	21,1
36	B1	700	60	2,20	9,2
37	B2			7,21	30,8
38	B3			2,10	9,1
39	B4			7,46	28,4
40	C1			7,44	30,6
41	B1	700	90	2,20	9,2
42	B2			4,90	20,9
43	B3			2,93	12,7
44	B4			8,17	31,1
45	C1			7,34	30,2

Die Co-armen Reststoffe wiesen hingegen generell eine höhere W-Extraktion auf. Dies ist auf die verminderte Bildung des mit ammoniakalischen Lösungen nicht laugbaren

Cobaltwolframats sowie der relativ kurzen Behandlungszeit im Röstaggregat und der daraus resultierenden geringeren Neigung der Partikel zur Koagulation und zum Kornwachstum zurückzuführen. Die höchsten Extraktionsraten –  $ER_{WO_3}$  zwischen 60 % und 61 % – zeigten jene Schleifschlämmen, welche bei niedriger Temperatur ( $T = 500 \text{ °C}$ ) und geringer ( $V_{Luft} = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) bzw. mittlerer ( $V_{Luft} = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ) Luftzugabe geröstet wurden.

Aus den diesbezüglichen Untersuchungen ging hervor, dass die optimalen Röstparameter ( $T$ ,  $V_{Luft}$  und  $t$ ) im Bezug auf eine rasche Auflösung des Wolfram(VI)-Oxids, eine Rösttemperatur von  $500 \text{ °C}$ , eine Luftzugabe von  $60 \text{ dm}^3/\text{h}$  und eine Röstzeit von 180 Minuten sind. Die eingehende Diskussion über die optimale Röstzeit erfolgte bereits im vorhergehenden Kapitel.

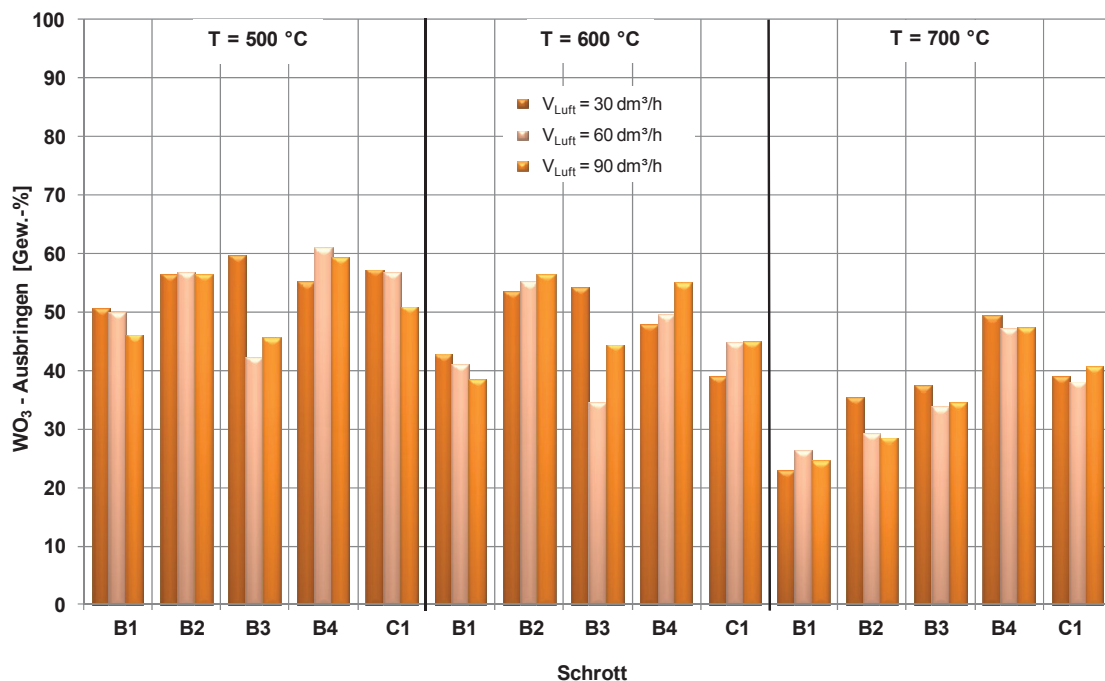


Abb. 4.38:  $WO_3$ -Ausbringen der oxidierten, einstufig sauer gelaugten (Co-armen) Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe ( $t_{Laugung} = 10 \text{ min}$ )

Tab. 4.24: WO<sub>3</sub>-Ausbringen der oxidierten, einstufig sauer gelaugten (Co-armen) Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe (t<sub>Laugung</sub> = 10 min)

Versuch	Schlamm	Rösttemperatur [°C]	V <sub>Luft</sub> [dm <sup>3</sup> /h]	m <sub>WO<sub>3</sub></sub> <sup>gelöst</sup> [g]	ER <sub>WO<sub>3</sub></sub> [%]
1	B1			11,80	50,8
2	B2			12,83	56,5
3	B3	500	30	14,36	59,6
4	B4			14,24	55,3
5	C1			13,97	57,3
6	B1			11,61	49,9
7	B2			12,93	56,9
8	B3	500	60	10,21	42,4
9	B4			15,68	60,9
10	C1			13,88	56,9
11	B1			10,68	46,0
12	B2			12,82	56,5
13	B3	500	90	11,01	45,7
14	B4			15,27	59,3
15	C1			12,43	51,0
16	B1			9,93	42,7
17	B2			12,17	53,6
18	B3	600	30	13,05	54,1
19	B4			12,33	47,9
20	C1			9,53	39,1
21	B1			9,54	41,0
22	B2			12,55	55,3
23	B3	600	60	8,31	34,5
24	B4			12,76	49,5
25	C1			10,93	44,9
26	B1			8,93	38,4
27	B2			12,82	56,4
28	B3	600	90	10,71	44,5
29	B4			14,20	55,1
30	C1			10,94	44,9
31	B1			5,34	23,0
32	B2			8,04	35,4
33	B3	700	30	9,03	37,5
34	B4			12,67	49,2
35	C1			9,53	39,1
36	B1			6,13	26,4
37	B2			6,65	29,3
38	B3	700	60	8,14	33,8
39	B4			12,18	47,3
40	C1			9,25	38,0
41	B1			5,70	24,5
42	B2			6,47	28,5
43	B3	700	90	8,36	34,6
44	B4			12,19	47,3
45	C1			9,93	40,7

Im Vergleich der beiden Versuchskampagnen (Laugung Co-hältiger und Co-armer, oxidiertes Schlamm) untereinander zeigte sich, dass die Extraktion von Wolframoxid aus den Co-hältigen Reststoffen im Sinne einer maximalen Ausbeute und hinsichtlich ökonomischer

Gesichtspunkte nicht zweckmäßig ist. Die höheren  $WO_3$ -Ausbeuten der nasschemisch behandelten (Bindemetalllaugung) Hartmetallweichschrotte wiesen die damit verbundene Verfahrensrouten – Vorbehandlung/Trocknung → saure Bindemittel-Extraktion → Oxidation (Rösten) → ammoniakalische  $WO_3$ -Extraktion – als geeignetsten Verfahrensablauf aus.

Die im Folgenden zur Diskussion stehenden Versuche zielten auf die Optimierung (Maximierung) des  $WO_3$ -Ausbringens aus Co-armen Röstprodukten ab. Als Einsatzmaterial diente wiederum die Mischung. Da die optimalen Laugungsparameter  $T$ ,  $c_{NH_3}$  und FFV bereits fixiert waren, fokussierten sich die Untersuchungen neben der Bestimmung der idealen Laugungszeit auf folgende Maßnahmen:

- Erhöhung der  $ER_{WO_3}$  durch eine veränderte Chargenmenge
- Erhöhung der  $ER_{WO_3}$  durch ein periodisches Nachsetzen von Ammoniaklösung, um den  $NH_3$ -Verlust auszugleichen
- Einsatz zweifach sauer gelaugter und oxidierter Hartmetallweichschrotte; diese Schrotte besitzen aufgrund des noch niedrigeren Co-Anteils eine größere Menge an freiem, laugbarem Wolframoxid.

Die einzelnen Extraktionsraten ( $ER_{WO_3}$ ) geben das Verhältnis von der gelösten zu der im Röstgut enthaltenen  $WO_3$ -Menge wieder. Grundsätzlich ist nur der Anteil an freiem Wolfram(VI)-Oxid, welcher nicht in Wolframaten abgebunden ist, für die Reaktion zugänglich. Zur Berechnung dieser Menge diente, basierend auf der Stöchiometrie der Cobaltwolframatbildung, die Gleichung 30. Der Faktor 1,261 entspricht dem Molverhältnis von  $WO_3$  zu W, der Faktor 3,1195 dem Molverhältnis von W zu Co ist.

$$m_{WO_3}^{\text{frei}} = 0,01261 \cdot m_{\text{Schlamm}} \cdot (c_W - c_{Co} \cdot 3,1195) \quad \text{Glg. (30)}$$

Zur Ermittlung des maximal möglichen Extraktionsgrades diente schließlich der mathematische Ausdruck in Gleichung 31. Die Variable  $m_{WO_3}$  gibt dabei die Gesamtmenge des im Röstgut enthaltenen Wolframoxids an.

$$ER_{WO_3}^{\text{max}} = 100 \cdot (m_{WO_3} / m_{WO_3}^{\text{frei}}) \quad \text{Glg. (31)}$$

Aus diesen Formeln ergab sich für die einstufig sauer gelaugte, oxidierte Mischung ( $c_W = 69,52\%$  und  $c_{Co} = 2,25\%$  nach RFA) ein maximaler Extraktionsgrad für Wolframoxid von genau 90 %, für die zweistufig sauer gelaugte, oxidierte Mischung ( $c_W = 74,65\%$  und  $c_{Co} = 0,818\%$  nach RFA) lag der berechnete Wert entsprechend bei 96,6 %.



Bezieht man die gemessenen Absolutwerte der extrahierten Wolfram(VI)-Menge ( $m_{\text{WO}_3}^{\text{gelöst}}$ ) auf die maximal laugbare ( $m_{\text{WO}_3}^{\text{frei}}$ ), ist eine detailliertere Aussage über die Leistung der nasschemischen Behandlung in Abhängigkeit der eingestellten Parameter und eingesetzten Röstprodukte möglich (siehe Gleichung 32). Zur Vereinfachung der Angaben und der Diskussion trägt diese relative Größe die Bezeichnung „Laugungsleistung“, kurz LL.

$$LL = 100 \cdot (m_{\text{WO}_3}^{\text{gelöst}} / m_{\text{WO}_3}^{\text{frei}}) \quad \text{Glg. (32)}$$

In der Abbildung 4.39 und der Tabelle 4.25 sind die Versuchsergebnisse der ammoniakalischen Extraktion von  $\text{WO}_3$  aus den einfach sauer gelaugten (Co-armen) Röstprodukten (Mischung) zusammengefasst.

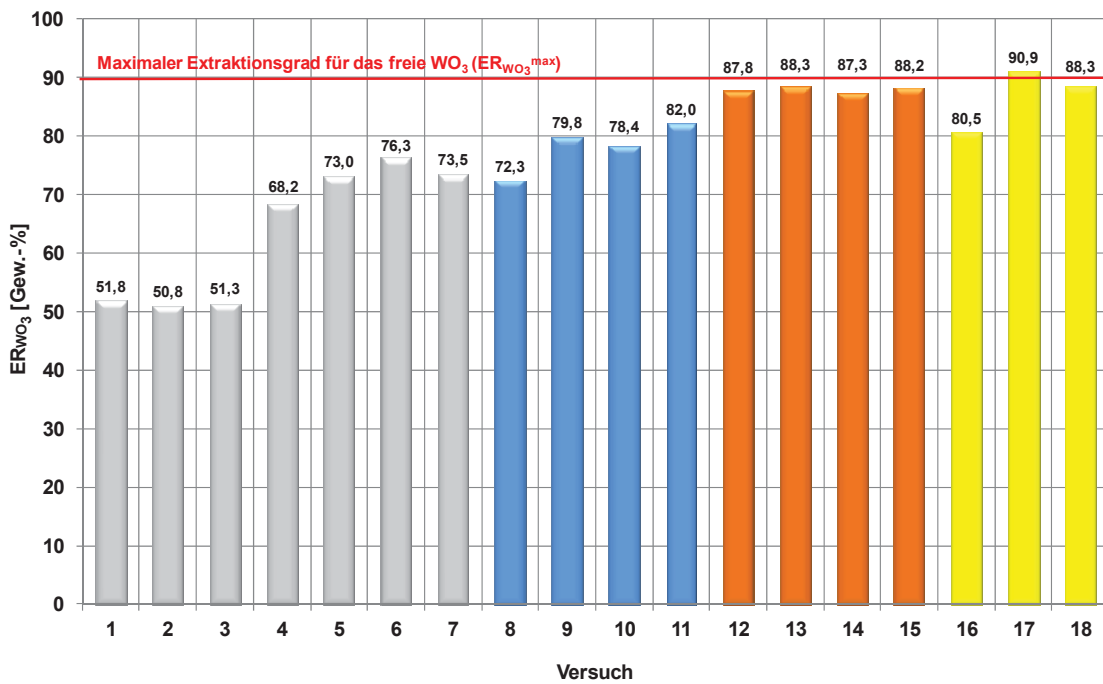


Abb. 4.39:  $\text{WO}_3$ -Ausbringen der einstufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

Der zu hohe  $\text{WO}_3$ -Extraktionsgrad vom Versuch 17 ist auf einen Fehler bei der Massenbestimmung des Kalzinationsproduktes zurückzuführen.

Tab. 4.25:  $WO_3$ -Ausbringen und Laugungsleistung der einstufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

Versuch	$m_{\text{Schlamm}}$ [g]	Zugabe von $NH_3$ -Lsg. [ml/15 min]	Laugungszeit t [min]	$m_{WO_3}^{\text{gelöst}}$ [g]	$ER_{WO_3}$ [%]	LL [%]
1	30	-	10	13,61	51,8	57,5
2	30	10	30	13,37	50,8	56,5
3	30	10	60	13,50	51,3	57,1
4	30	10	90	17,94	68,2	75,8
5	30	10	120	19,21	73,0	81,2
6	30	10	150	20,07	76,3	84,8
7	30	10	180	19,32	73,5	81,7
8	80	-	10	50,72	72,3	80,4
9	80	10	60	55,96	79,8	88,7
10	80	10	90	54,95	78,4	87,1
11	80	10	120	57,50	82,0	91,2
12	80	20	90	61,54	87,8	97,6
13	80	20	90	61,92	88,3	98,2
14	80	20	90	61,23	87,3	97,1
15	80	20	90	61,83	88,2	98,0
16	100	-	10	70,57	80,5	89,5
17	100	20	60	79,68	90,9	101,1
18	100	20	90	77,40	88,3	98,2

Die Ergebnisse der Versuche 1-7 zeigten, dass eine Verlängerung der Laugungszeit zu einer verbesserten  $WO_3$ -Extraktionsrate führte. Das maximale Ausbringen von nur 76,3 % ist jedoch im Hinblick auf eine sinnvolle Aufarbeitung der Reststoffe noch nicht optimal.

Eine Erhöhung der Chargenmenge von 30 g auf 80 g bewirkte im Vergleich der Versuche 1-5 und 8-11 eine deutliche Steigerung der Extraktionsrate. Proportional zur Feststoffmenge vergrößerte sich dabei auch das Laugungsvolumen (bei FFV = 1/5) sowie die Ammoniakmenge. Der Verlust von Ammoniak durch Ausgasen geschieht jedoch nur über die Badoberfläche (Grenzfläche Lauge/Atmosphäre) und daher ist anzunehmen, dass der zeitliche Verlust unabhängig von der Laugenmenge im Laugungsgefäß (600 ml Becherglas) ist. Bei einem größeren Laugenvolumen sinkt daher die  $NH_4^+$ -Konzentration langsamer. Dieser Umstand wirkt sich auf eine bessere (schnellere) Umsetzung von  $WO_3$  und somit auf eine erhöhte Extraktionsrate aus. Der Maximalwert von 82 % wurde nach einer Behandlungszeit von 120 Minuten erreicht, wobei sich bereits nach einer Laugungsdauer von 60 Minuten ein relativ hoher Wert von fast 80 % einstellte. Bezogen auf die Masse freien Wolframoxids überstieg die nasschemische Behandlung erstmalig die Marke von LL = 90 % (Versuch 11). Aus der Annahme heraus, dass der Verunreinigungsgrad der Lösung mit der

Behandlungszeit zunimmt, erklärt sich die Notwendigkeit einer möglichst kurzen Extraktionszeit bei gleichzeitig hoher  $ER_{WO_3}$ . Aus diesem Grund wurde diese mit maximal 90 Minuten begrenzt.

Um das Ausbringen weiter zu erhöhen, erfolgten Untersuchungen (Versuch 12-15) mit einer periodischen Zugabe von 20 ml 25 %-iger  $NH_3$ -Lösung statt der bisherigen 10 ml. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse betrug die Chargenmenge bei diesen Versuchen 80 g Röstgut und die Laugungszeit 90 Minuten. Die Extraktionsraten ( $ER_{WO_3}$ ) konnten dabei auf Werte zwischen 87,3 % und 88,3 % (Mittelwert = 87,9 %) gesteigert, die Laugungsleistung an die 100 % (höchster Wert für LL = 98,2 %) herangeführt werden.

Stichversuche hinsichtlich einer weiteren Erhöhung der Chargenmenge (100 g sowie periodische Zugabe von 20 ml 25 %-iger  $NH_3$ -Lösung) führten bereits bei einer Behandlungszeit von 10 Minuten zu einer  $ER_{WO_3} > 80$  %. Das maximale Ausbringen verzeichnete der Versuch 18 mit 88,3 % (LL = 98,2 %;  $t_{Laugung} = 90$  min), da es bei dem vorhergehenden Probleme mit der Massenbestimmung gab. Die Laugungsleistung stellte sich ähnlich zu den vorherigen Experimenten (12-15) dar.

Neben der höchstmöglichen Extraktion der einzelnen Hartmetallweichschrottbestandteile waren auch Optimierungsmaßnahmen im Hinblick der Produkt- und Reststoffströme des Gesamtprozesses wichtig. Trotz der sehr guten Laugungsleistung fiel bei den einstufig sauer gelaugten Röstprodukten nach der ammoniakalischen Laugung eine relativ große Reststoffmenge an. Die Lösung zur Verringerung des Cobaltwolframatanteils im Laugungsrückstand und somit im Reststoff (Filterkuchen der ammoniakalischen Laugung) war eine zweistufige saure Bindemittelextraktion der pyrolysierten Mischung. Diese bewirkte neben dem erhöhten Co-Ausbringen eine weitere Steigerung an freiem  $WO_3$  im Röstgut. Auf den Gesamtprozess bezogen bedeutet dies eine weitere Anhebung des  $WO_3$ -Ausbringens.

Die in der Abbildung 4.40 und der Tabelle 4.26 präsentierten Ergebnisse zeigen die ermittelten Extraktionsraten der Versuche mit den zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Hartmetallreststoffen gemäß den definierten optimalen Parametern und Einstellungen.

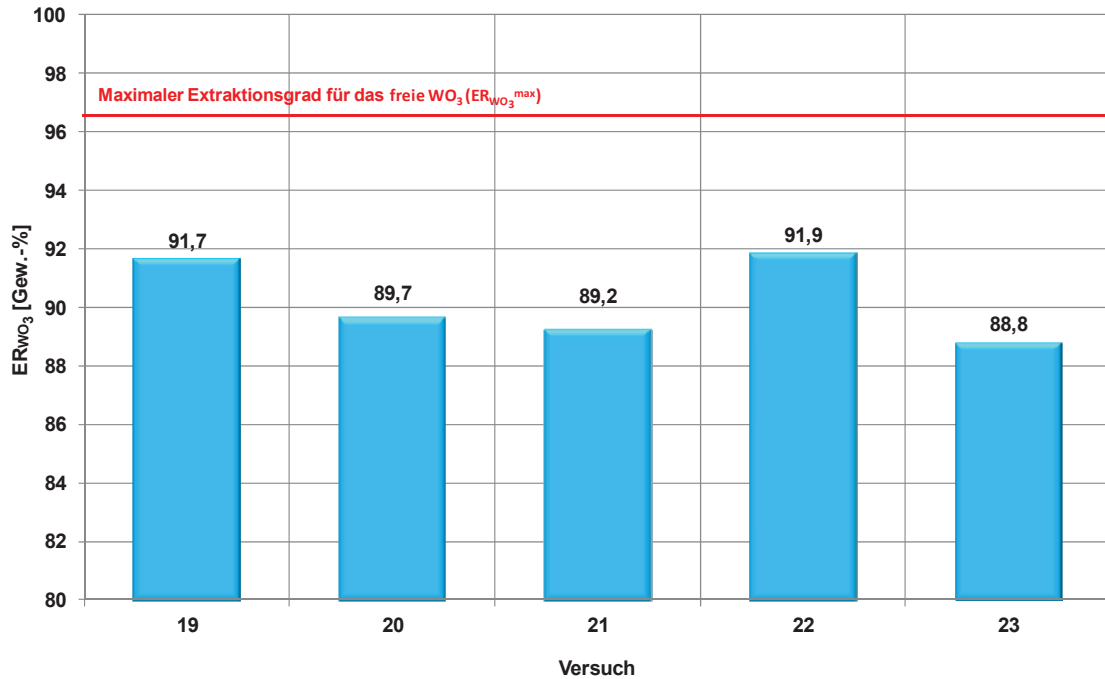


Abb. 4.40: WO<sub>3</sub>-Ausbringen der zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Versuchen

Tab. 4.26: WO<sub>3</sub>-Ausbringen und Laugungsleistung der zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Versuchen

Versuch	m <sub>Schlamm</sub> [g]	Zugabe von NH <sub>3</sub> -Lsg. [ml/15 min]	Laugungszeit t [min]	m <sub>WO<sub>3</sub></sub> <sup>gelöst</sup> [g]	ER <sub>WO<sub>3</sub></sub> [%]	LL [%]
19	80	20	90	69,02	91,7	94,9
20	80	20	90	67,52	89,7	92,8
21	80	20	90	67,19	89,2	92,4
22	80	20	90	69,18	91,9	95,1
23	80	20	90	66,88	88,8	92,0

Wie in der Tabelle 4.26 zu erkennen ist, verhielt sich die Laugungsleistungen LL der Versuche 19-23 sehr ähnlich zu jenen der in Tabelle 4.25 aufgelisteten 12-15. Der Unterschied von ca. 3 % begründet sich auf das unterschiedliche WO<sub>3</sub>-Ammoniumhydroxid-Verhältnis bei der Laugung der verschiedenen Co-gelaugten und oxidierten Feststoffe. Die höhere spezifische Ammoniakmenge bei den Untersuchungen an den einstufig sauer gelaugten Röstprodukten wirkte sich folglich signifikant auf die Laugungsleistung aus.

Die gesteigerte ER<sub>WO<sub>3</sub></sub> resultierte aus dem höheren Anteil an freiem Wolframoxid des Feststoffes.

Zur Beurteilung der ammoniakalischen Laugung ist die Laugungsleistung, zur überblicksmäßigen Evaluierung bezüglich des Gesamtprozesses die Extraktionsrate  $ER_{WO_3}$  heranzuziehen.

Aus allen durchgeführten Untersuchungen zur nasschemischen, ammoniakalischen  $WO_3$ -Extraktion gingen folgende optimale Maßnahmen und Parameter hervor:

- $T = 70\text{ °C}$
- $FFV = 0,2\text{ g/ml}$
- Ammoniakkonzentration = 6 Gew.-%
- $m_{\text{Schlamm}} = 80\text{ g}$  (bei einem 600 ml Becherglas)
- $t_{\text{Laugung}} = 90\text{ min}$
- Periodische Zugabe von 20 ml  $NH_3$ -Lösung (25 %-ig) alle 15 Minuten
- Einsatz von zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Hartmetallweichschrotten

Die aus den Versuchen 19-23 erhaltenen Lösungen wiesen eine gräuliche Verfärbung auf. Reine wolframhaltige Laugen sind klar und unverfärbt. Die demensprechende Abweichung ist auf die mitgelaugten Spurenelemente wie z.B. Cobalt zurückzuführen.

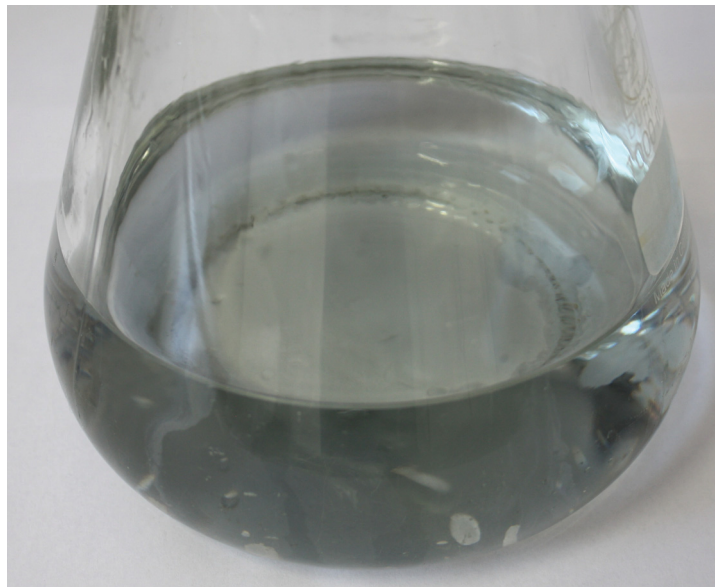


Abb. 4.41: Darstellung der verfärbten, W-hältigen Lösung (Versuch 19)

## 4.7 Laugenreinigung

Für die meisten Anwendungen von Wolframoxid und den daraus gewonnenen Produkten, wie z.B. Wolframkarbid, sind höchste Reinheiten vorgeschrieben. Ein Recyclingverfahren sollte sich nach den maximal erlaubten Verunreinigungsgehalten richten und diese so weit wie möglich unterschreiten, um mit den primär hergestellten, wolframbhaltigen Verbindungen (APT,  $WO_3$  und  $WO_{3-x}$ ) konkurrieren zu können.

Um die Reinheit der Lauge und folglich des durch Kristallisation und Kalzination gewonnenen Wolframgelboxids zu erhöhen, erfolgten verschiedene Versuche mit unterschiedlichen chemischen und physikalisch-chemischen Techniken zur Abtrennung von Verunreinigungen bzw. Gewinnung reiner Produkte.

Prinzipiell können alle im ursprünglichen Reststoff enthaltenen Elemente als Verunreinigung in der Lauge und schließlich im Endprodukt auftreten. Je nach Partikelgröße haben unlösliche Feststoffe das Vermögen durch den Filter bzw. Filterkuchen in das Filtrat zu gelangen und disperse Fremdstoffe (Schwebestoffe) zu bilden. In der ammoniakalischen Phase lösliche Metalloxide stellen jedoch das größte Problem bei der Aufarbeitung der Hartmetallweichschrotte dar. Ammoniak bildet mit vielen Metallen ionische Komplexverbindungen, vordergründig ist hier das Bindemetall Cobalt zu nennen. Diese kristallisieren bei der APT-Gewinnung mit aus und befinden sich schlussendlich im Produkt. Je nach Element und Gehalt wirken sich die Verunreinigungen auf die nachfolgenden Prozessschritte und in weiterer Folge auf die physikalischen, chemischen, physikalisch-chemischen und auch mechanischen Eigenschaften der Endprodukte aus. Ein niedriger und konstanter Verunreinigungsgehalt ist somit Grundvoraussetzungen für den Einsatz sekundär erzeugter Rohstoffe in diversen High-Tech-Produkten. Lasser und Schubert [4] stellen die maximalen Verunreinigungsgehalte verschiedener Elemente im Primärprodukt APT entsprechend der Tabelle 4.27 dar.

Tab. 4.27: Maximal erlaubte Spurengehalte ausgewählter Elemente in primärem APT (Spezifikation der Wolfram Bergbau- und Hüttengesellschaft m.b.H.) [4]

Element	Maximalgehalt [ppm]	Element	Maximalgehalt [ppm]
Al	< 5	K	< 10
Co	< 10	Ca	< 5
Cr	< 10	Fe	< 10
Nb	< 10	Ni	< 5
Ti	< 10	V	< 10
Si	< 10	Mo	< 30
Cu	< 5	Mn	< 5

Jene Laugen, die über den optimalen Verfahrensweg (Vorbehandlung → Pyrolyse → zweifache saure Bindemetalllaugung → Oxidation → ammoniakalische Laugung) hergestellt, eingedampft und anschließend kalziniert wurden, besaßen nach der mit einer Atomemissions-Spektrometrie mit gekoppeltem induktiven Plasma (ICP-OES) extern durchgeführten Analyse (Spurenanalytik der Treibacher Industrie AG) Verunreinigungsgehalte gemäß der Tabelle 4.28.

Tab. 4.28: Spurengehalte verschiedener Elemente in sekundärem Wolframgelboxid vor der Laugenreinigung (nach ICP-OES)

Element	Gehalt [ppm]
Al	25
Co	175
Cr	145
Nb	70
Ta	72
Ti	56
Si	123
Cu	174

Aus dieser Aufstellung geht hervor, dass sich vor allem die Elemente Cobalt, Chrom, Silizium und Kupfer als wesentliche Problemstoffe auszeichnen.

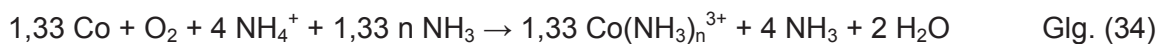
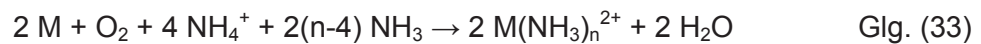
Um den klassischen, bei der primären Herstellung hauptsächlich verwendeten, Verfahrensweg der Solventextraktion zu umgehen, standen folgende chemische und physikalisch-chemische Reinigungstechnologien zur Untersuchung und Diskussion:

- Fällung der Verunreinigungen durch selektive Verbindungsbildung mit geeigneten Reagenzien (chemische Reinigungstechnologie)
- Ionenaustausch mit zweckmäßigen Harzen (chemische Reinigungstechnologie)
- Ausnützung der unterschiedlichen Löslichkeiten der Metallsalzverbindungen durch partielles Eindampfen bzw. Kristallisation (physikalisch-chemische Reinigungstechnologie)

Für die chemischen Methoden galt es grundlegend zu klären, welche Metalle bzw. Metalloxide in welcher Form (Ladung der Ionen, Komplexe mit Ammoniak) in der Lösung vorhanden sind. Die Herausforderung dabei lag weniger in der Ermittlung der allgemein in einer starken Base vorliegenden Spezies – die Pourbaix-Diagramme geben hierüber

ausreichend Auskunft – jedoch vielmehr in der Darstellung der in einer ammoniakalischen Lösung enthaltenen Ionen.

Senanayake, Senaputra und Nicol [78] gehen bei den Elementen Cu, Co, Ni und Fe von mit Ammoniak in komplexem Verbund befindlichen Metallkationen aus. Die allgemeine chemische Reaktion der vier Metalle ( $M = \text{Cu, Co, Ni und Fe}$ ;  $n_{\text{Co}} = 6$ ,  $n_{\text{Ni}} = 6$ ,  $n_{\text{Fe}} = 4$ ,  $n_{\text{Cu}} = 4$ ) mit Ammoniumionen/Ammoniak ist in der Gleichung 33 dargestellt, wobei Cobalt zusätzlich auch gemäß Gleichung 34 reagieren kann.



Aus den beiden Gleichungen ergeben sich somit für Cu bzw. Co die Komplexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  und  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . Holleman und Wiberg [79] beschreiben für Cr den Amminkomplex  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ .

Aus den thermodynamischen Daten nach Pourbaix [80] geht hervor, dass  $\text{SiO}_2$  ab einem pH-Wert von ca. 10 als gelöste Spezies vorliegt. Dabei dominieren  $\text{HSiO}_3^-$ -Kationen und bei noch höherem pH-Wert ( $\text{pH} \geq 12$ )  $\text{SiO}_3^{2-}$ -Kationen (siehe Abbildung 4.42). Für ammoniakalische Lösungen sind keine Daten bekannt.

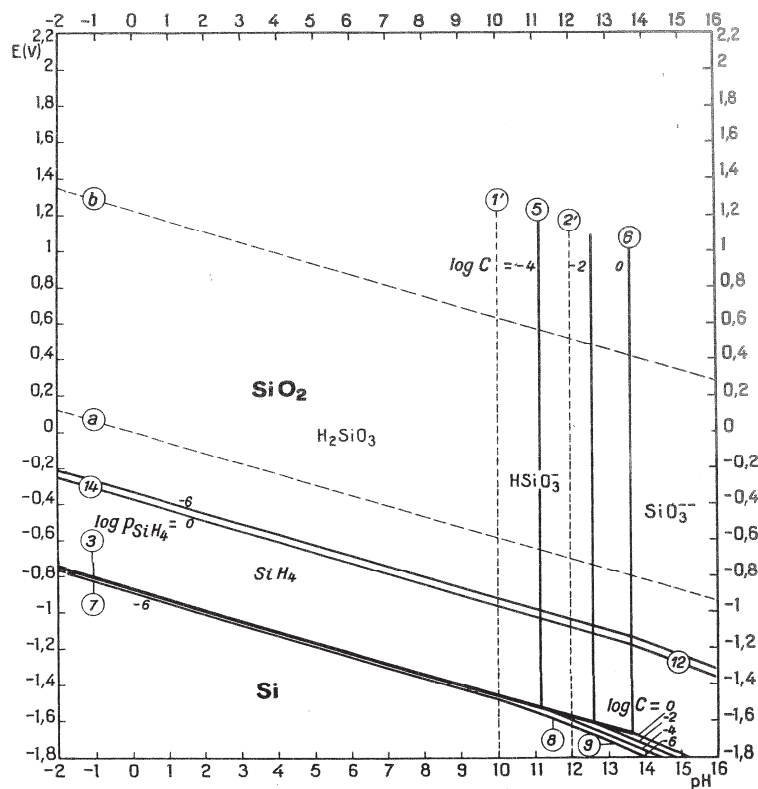


Abb. 4.42: Potenzial-pH-Wert-Gleichgewichtsdiagramm für das System  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $T = 25\text{ °C}$ ) [80]



Für die Abtrennung der Verunreinigungen durch Fällung wurden im Speziellen sulfid- und sulfat- sowie oxalatbildende Chemikalien näher untersucht. Diese Reagenzien sollten vor allem die Aminkomplexe der vier Metalle Kupfer, Cobalt, Eisen und Chrom ausfällen, ohne dabei jedoch weitere Verunreinigungen (Fremdmetalle) in die Lösung mit einzuschleppen. Für die Sulfidfällung diente somit Ammoniumsulfid  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (CAS-Nummer: 12135-76-1), für die Sulfatfällung Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (CAS-Nummer: 7783-20-2) und für die Oxalatfällung Oxalsäure-Dihydrat  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (CAS-Nummer: 6153-56-6).

In Wasser unlösliche Reaktionsprodukte der Sulfidfällung sind  $\text{CoS}$ ,  $\text{CuS}$  [76] und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [81]. Chrom hydrolysiert unmittelbar nach der Fällung als  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  und liegt somit als unlösliches Hydroxid vor [81]. Silizium ist als Anion gelöst und fällt somit nicht aus.

Die bei der Sulfatfällung entstehenden Reaktionsprodukte sind  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Cobalt- und Kupfersulfate haben eine gute Löslichkeit in Wasser und verbleiben in Lösung [82], Chromsulfat zeigt hingegen eine schlechte Löslichkeit und könnte somit als Feststoff ausfallen [76].

Die Oxalate von Cobalt ( $\text{CoC}_2\text{O}_4$ ) und Kupfer ( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ) sind in Wasser praktisch nicht löslich [76][82], das Chromoxalat ( $\text{CrC}_2\text{O}_4$ ) nur in sehr geringen Mengen [82]. Kupfer- und Cobaltoxalat weisen zusätzlich eine gewisse Löslichkeit in Ammoniak auf [82]. Über das Verhalten des Chromoxalats in der  $\text{NH}_3$ -Lösung sind keine Daten erhältlich.

Für die Abtrennung der gelösten Metalle aus der stark basischen Lösung mittels Ionenaustausch sind Harze mit ausreichender Selektivität erforderlich. Da es sich bei den Verunreinigungen mit Spurengehalten  $> 100$  ppm hauptsächlich um Kationen (Cu, Cr und Co) handelte, musste ein geeignetes Kationenaustauscherharz gefunden werden. Problematisch war hierbei die Tatsache, dass gelöster Ammoniak ebenfalls als Kation ( $\text{NH}_4^+$ ) vorliegt und mit dem Ionenaustauscher reagieren kann.

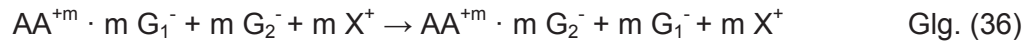
Als für den vorliegenden Anwendungsfall geeignetes Austauscherharz stellte sich ein schwach saurer Kunstharz-Kationenaustauscher ( $\text{KA}^{-n}$ ) vom Typ Carboxyl ( $-\text{COOH}$ ) heraus. Dieser arbeitet im pH-Bereich zwischen 6 und 14 und zeichnet sich im Speziellen für die Entfernung von Kationen ( $\text{G}^+$ ) unter  $\text{H}^+$ -Abgabe nach der allgemeinen Gleichung 35 aus [83].



Die kleinen makroporösen Kunstharz-Granalien besitzen eine große spezifische Oberfläche für den Austausch und sind von der Lösung leicht abzutrennen (durch eine Filtration).

Zur Untersuchung der Möglichkeit einer selektiven Abtrennung von Anionen ( $\text{G}_2^-$ ), vordergründig Silizium, eignete sich ein stark basischer Anionenaustauscher Typ 1 ( $\text{AA}^{+m}$ ) mit

quarternären Amingruppen ( $G_1^-$ ). Dieser Ionentauscher auf Basis Styren-DVB (gelatinöse Granalien) besitzt eine hohe Aufnahmekapazität und erstreckt sein Arbeitsgebiet über einen weiten pH-Wert-Bereich von 1 bis 12. In der Gleichung 36 ist die allgemeine Formel für den Anionenaustausch dargestellt [83].



Bei dieser Technik ist die Anwesenheit der Wertkomponente Wolfram als Anion ( $WO_4^{2-}$ ) problematisch [85]. Ohne ausreichende Selektivität bindet sich diese Spezies verstärkt an das Harz, verhindert somit in gewissem Maße die Anlagerung anderer Anionen und entzieht sich dem weiteren Produktionsprozess (Verluste).

Schubert und Lassner [4] berichten von der Ausnützung unterschiedlicher Löslichkeiten von Metallsalzverbindungen in Ammoniaklauge durch partielles Eindampfen (= partielle Kristallisation; Verdampfungsgrad 90-95 %) als letzten Reinigungsschritt der APT-Gewinnung. Diese Technik findet im Grunde nur in der Primärmetallurgie statt, in welche auch Sekundärmaterialien eingeschleust werden. Die Forschungsgruppe um Lee [84] wendet diese Technik jedoch auch bei dem von ihnen entwickelten Aufbereitungsverfahren für Schleifschlamm an. Ihre Untersuchungen zeigten, dass eine Reduktion der Verunreinigungen auch bei einer sekundären Prozessroute möglich ist. Beim Einengen der ammoniakalischen Lauge bis auf 5 % des ursprünglichen Volumens lag der Verunreinigungsgehalt im erzeugten APT < 500 ppm, bei einem Restvolumen von 15 %, (geringerer Eindampfgrad) sogar < 100 ppm. In ihrer Arbeit fokussierten sich die Forscher nur auf die Darstellung möglichst reiner Sekundärprodukte und vernachlässigten einen weiteren wichtigen Aspekt des Recyclings – die Maximierung des Ausbringens der Wertkomponente. Diesbezügliche Daten fehlen.

Der beschriebene Reinigungseffekt durch partielles Eindampfen wurde durch Vorversuche mit stark verunreinigten Laugen im Rahmen einer Diplomarbeit [86] näher untersucht. Hierbei zeigte sich, dass bei hohen  $WO_3$ -Beladungen der Lauge (um oder größer 100  $g_{WO_3}/l$ ) bzw. bei Verunreinigungsgehalten der einzelnen gelösten Elemente < 300 ppm, die Metalle Kupfer und Cobalt anfänglich sehr rasch aus der Lösung auskristallisieren und bei weiterem Eindampfen nur mehr durch das sich neu bildende APT verdünnt werden. Der Kristallisationsgrad hatte auf die Spurengehalte der restlichen Elemente Cr, Nb, Ta, Ti, Si und Al nur einen geringen Einfluss. Ausgehend von diesen Erkenntnissen sollte in einem eigenen Versuch geklärt werden, ob ein Abtrennen der ersten ausgebildeten Kristalle (bei 30 % Volumensreduktion; hoher Anteil an Cu und Co) nachfolgend zu einem reineren, aus der Restlösung gewonnen, Produkt führt.

### 4.7.1 Versuchsaufbau zur Laugenreinigung

Die Laborgeräte für die Versuche zur Fällung, zum Ionenaustausch und zum partiellen Eindampfen der Lauge sind bereits in den vorderen Kapiteln näher beschrieben worden. Es handelte sich hierbei um die Magnetrührplatte mit Temperatursteuerung, Bechergläser und Filtereinheit (Keramik- und/oder Papierfilter mit Saugflasche) für die Fällung und Ionenaustausch bzw. Trockenschrank sowie Bechergläser bzw. Filtereinheit für das partielle Eindampfen.

Für die Untersuchungen wurden drei Stammlösungen mit ähnlicher  $WO_3$ -Beladung nach dem bereits definierten Verfahrensweg hergestellt, mit einem Papier- und nachfolgend einem Keramikfilter (Schott-Duran Nr. 4; Feinfiltration) vom Feststoff getrennt und auf ein Volumen von genau 600 ml mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Tabelle 4.29 listet die einzelnen Stammlösungen und die zugehörigen  $WO_3$ -Konzentrationen auf.

Tab. 4.29: Stammlösungen für die Versuche zur Laugenreinigung

Stammlösung	V [ml]	$m_{WO_3}$ [g]	WO <sub>3</sub> -Beladung der Lauge		Laugenreinigungstechnologie
				[g <sub>WO<sub>3</sub>/l</sub>	
A	600	69,17		115,3	Fällung
B	600	66,88		111,5	Ionenaustausch
C	600	69,14		115,2	Partielles Eindampfen

Ausgehend von den in [76] und [82] beschriebenen Oxalat-, Sulfid- und Sulfatverbindungen für Cu, Co und Cr erfolgte eine stöchiometrische Berechnung zur Ermittlung der für die drei Fällungen notwendigen Mengen an Reagenzien (siehe Tabelle 4.30). Um genügend Chemikalien bereitzustellen, wurde ein stöchiometrischer Faktor von 2 berücksichtigt. Die Cr-, Cu- und Co-Menge ergaben sich aus den Spurenelementgehalten (siehe Tabelle 4.28) und der in der Stammlösung enthaltenen  $WO_3$ -Beladung (siehe Tabelle 4.29).

Tab. 4.30: Ergebnisse der Ermittlung notwendiger Reagenzmenngen für die Fällung

Fällungsmittel	Stammlauge	$m_{\text{Reagenz}}$ pro Element			$m_{\text{Reagenz}}$ inkl. Faktor [mg]	Fällungsprodukt
		Co [mg]	Cr [mg]	Cu [mg]		
Oxalsäure-Dihydrat $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	A	6,47			37,0	$CoC_2O_4$
			6,08			$CrC_2O_4$
				5,97		$CuC_2O_4$
Ammonsulfid $(NH_4)_2S$	A	3,50			23,3	CoS
			4,93			$Cr_2S_3$
				3,25		CuS
Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$	A	6,79			45,3	$CoSO_4$
			9,56			$Cr_2(SO_4)_3$
				6,29		$CuSO_4$

Die beiden Ionentauscher zur Abtrennung gelöster Verunreinigungen in der ammoniakalischen Lauge stammten von der Firma DOW Chemical Company. Es handelte sich dabei um den Kationentauscher DOWEX™ MAC-3 und den Anionentauscher DOWEX™ 21K XLT. Aus den Produktdatenblättern ist zu entnehmen, dass der Anionentauscher einen Einsatzbereich von pH-Wert 0 bis 14 bzw.  $T \leq 60 \text{ °C}$  und der Kationentauscher einen Einsatzbereich von pH-Wert 5 bis 14 bzw.  $T \leq 120 \text{ °C}$  besitzt [87]. Für die Versuche wurde die Stammlösung B herangezogen und das Verhältnis Ionentauschermasse/Laugenvolumen mit 1/10 festgelegt. Die Tabelle 4.31 listet die restlichen Parameter der beschriebenen Reinigungsversuche (Fällung und Ionenaustausch) auf.

Tab. 4.31: Parameter der Fällungs- und Ionenaustauschversuche

Parameter	Einheit	Wert
Temperatur T	[°C]	50
Umdrehungsgeschwindigkeit n	[min <sup>-1</sup> ]	150
Laugenvolumen V	[ml]	150
Behandlungszeit t	[min]	15

Der Versuch zum partiellen Eindampfen respektive zur partiellen Kristallisation erfolgte an der Stammlauge C im Binder-Trockenschrank bei 95 °C unter Umluft. Nach einer 30 %-igen Einengung der Lösung wurden die bereits ausgebildeten APT-Kristalle per Filtration (Papierfilter) von der Restlösung abgetrennt und das erhaltene Filtrat vollständig eingedampft. Der Kalzination beider Feststofffraktionen schlossen sich eine Massenbestimmung und eine chemische Analyse (Spurenanalyse nach ICP-OES) an.

#### 4.7.2 Versuchsergebnisse zur Laugenreinigung

Bei den Versuchen zur Oxalat- und Sulfatfällung zeigte sich innerhalb der gesamten Behandlungszeit keine Trübung der ammoniakalischen Laugen, folglich auch kein Ausfall fester Fällungsprodukte. Die nachfolgende Filtration, das Eindampfen und die Kalzination entfielen. Grund für das Versagen beider Techniken könnte ein deutliches Unterschreiten des Löslichkeitsproduktes aller möglichen Verbindungen (Metalloxalate und -sulfate) sein.

Im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Versuchen war bei der Sulfidfällung nach der Zugabe von 117 mg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Lösung (20 %-ig) eine sofortige Bildung von Reaktionsprodukten (Ausfall von dispersem, braun-schwarzem Feststoff) erkennbar. Die nachfolgende Fest-Flüssig-Trennung mittels Keramikfilter separierte die ausgefallenen

Metallsulfide vom Filtrat, welches durch die Behandlung keine grünlige Färbung mehr aufwies (siehe Abb. 4.43).

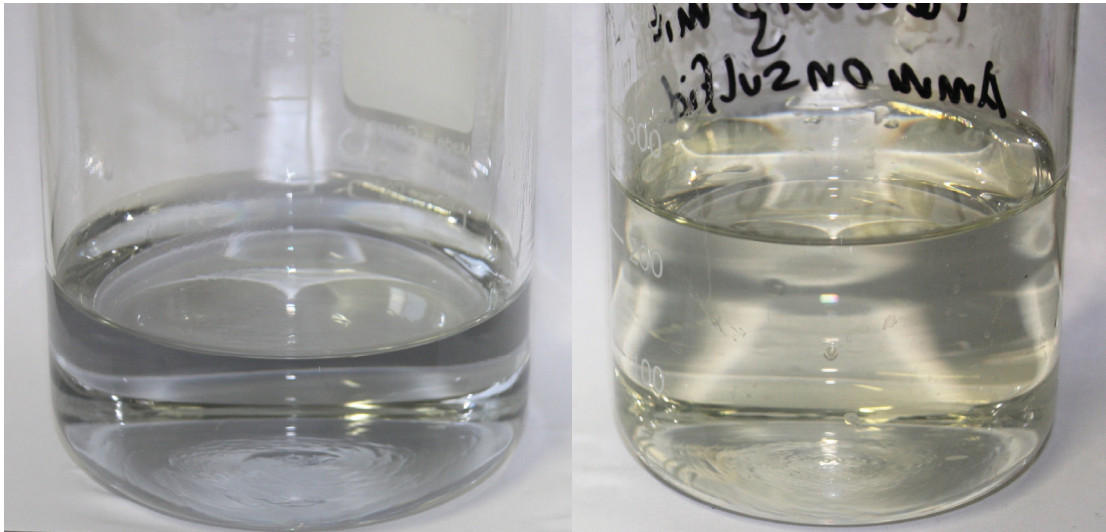


Abb. 4.43: Gegenüberstellung der Stammlösung A vor (links) und nach (rechts) der Sulfidfällung

Die REM-Aufnahme des kolloidalen Fällungsproduktes ist in der Abbildung 4.44 zu sehen. Die vier aufgenommenen EDX-Analysen sind in der Tabelle 4.32 aufgelistet.

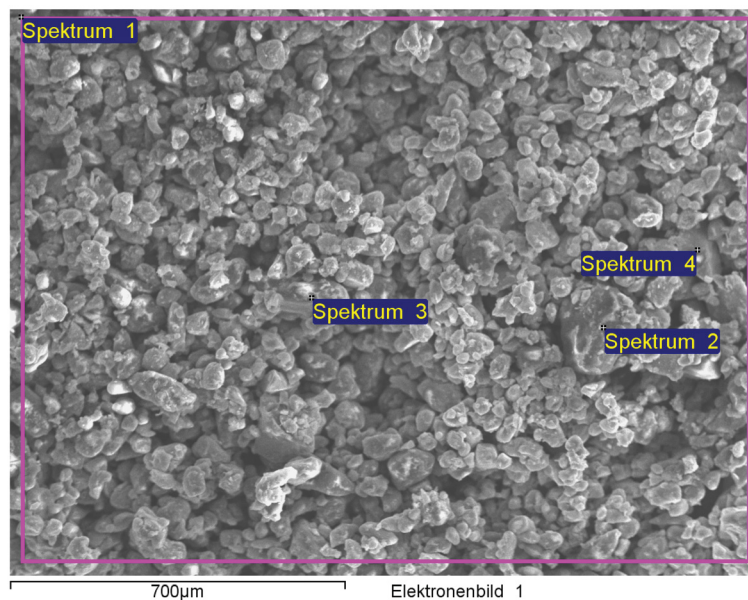


Abb. 4.44: Darstellung des Fällungsproduktes der Sulfidfällung (REM-Aufnahme)

Tab. 4.32: Chemische Zusammensetzung des Fällungsproduktes der Sulfidfällung in Massen- und Atomprozent (nach REM-EDX)

Spektrum	Element				Element			
	S [Gew.-%]	Co [Gew.-%]	Cu [Gew.-%]	W [Gew.-%]	S [At.-%]	Co [At.-%]	Cu [At.-%]	W [At.-%]
Spektrum 1	9,43	4,93	10,55	75,09	30,89	8,78	17,43	42,89
Spektrum 2	8,30	1,38	2,78	87,54	32,27	2,91	5,46	59,36
Spektrum 3	5,34	3,18	7,71	83,77	20,90	6,77	15,21	57,12
Spektrum 4	16,07	2,76	5,49	75,68	47,91	4,47	8,26	39,36

Aus diesen Analysen ist ableitbar, dass neben Cobalt und Kupfer auch Wolfram eine Verbindung mit Schwefel eingegangen und mit ausgefallen ist. Phasenberechnungen zu den vier Spektren ergaben aufgrund der hohen Ungenauigkeit der REM-EDX-Analysen keine schlüssigen Zusammensetzungen. Das Element Wolfram ist in allen Spektren mit zu hohen Gehalten vertreten, um diesbezüglich detaillierte Aussagen zu treffen. Das Fehlen von Chrom führte zum Schluss, dass es mit Ammoniumsulfid nicht auszufällen ist.

In Relation zur ursprünglich enthaltenen  $WO_3$ -Menge (16,84 g in 150 ml Stammlösung A), konnten nach der Fällung nur mehr 95 % (15,99 g) aus der Lauge gewonnen werden.

Die Tabelle 4.33 listet die Spurengehalte des auf diesem Wege erzeugten Wolframgelboxids auf. Aus der ICP-OES-Analyse (S mit Leco-CS analysiert) geht hervor, dass alle gemessenen Elemente in Spuren < 200 ppm enthalten sind, jedoch ein zusätzlicher Eintrag von Schwefel in das kalzinierte Endprodukt stattfand. Im Vergleich mit der Tabelle 4.28 liegt der Anteil von Cu deutlich und jener von Co geringfügig niedriger.

Tab. 4.33: Raffinationseffekt der Sulfidfällung anhand der Spurengehalte im Endprodukt  $WO_3$  (nach ICP-OES)

Element	Gehalt vor der Fällung [ppm]	Gehalt nach der Fällung [ppm]
Al	25	< 1
Co	175	118
Cr	145	184
Nb	70	61
Ta	72	140
Ti	56	130
Si	123	130
Cu	174	4
S	-	49

Um die als Ammin Komplexe vorliegenden Verunreinigungen Cu, Co und Cr zu entfernen erwies sich der Kationenaustausch mit dem DOWEX™ MAC-3 gewissermaßen problematisch. Die mit dem Kationentauscher behandelte Lauge B färbte sich innerhalb von ca. fünf Minuten gelblich (klar) und nach weiteren fünf Minuten gelblich-trüb ein (siehe Abbildung 4.45). Nach Beendigung des Versuches wurde eine zweifache Fest-Flüssig-Trennung durchgeführt. Eine Papierfiltration separierte die Ionentauscher von der restlichen Lauge. Die nachfolgende Filtration mittels Keramikfilter entfernte dann die fein-dispersen Feststoffpartikel. Grund für die Farbänderung war das Auskristallisieren des Feststoffes durch die Beteiligung der Ammoniumionen am Kationenaustausch. In ammoniakalischer Umgebung reagiert die gelöste Spezies  $WO_4^{2-}$  auf Änderungen der des pH-Wertes mit der Ausbildung des Parawolframats A bzw. B und schließlich mit der Kristallisation von APT [4][85].

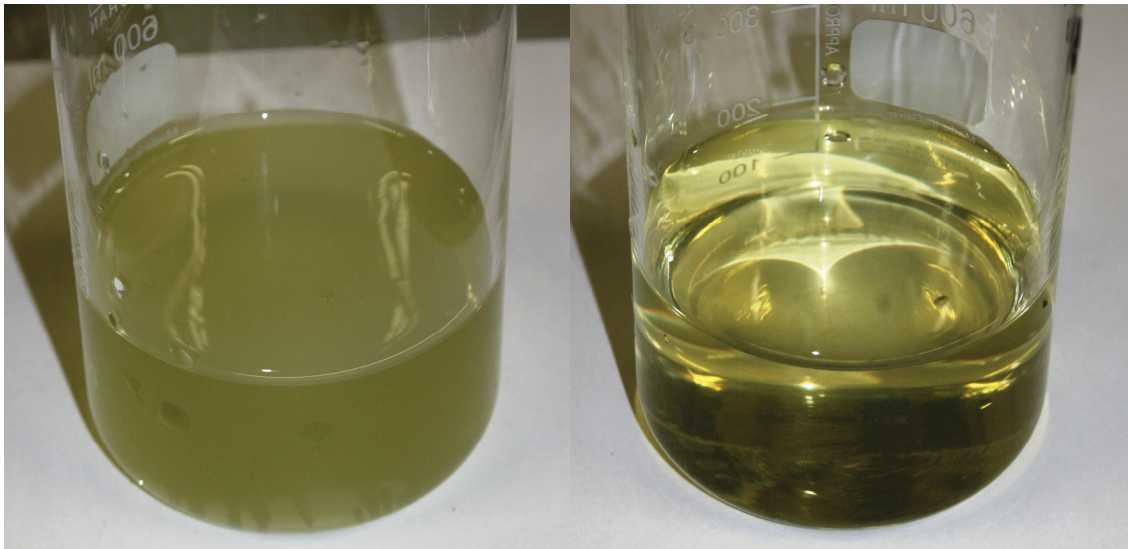


Abb. 4.45: Gelblich-trübe Stammlösung B nach dem Kationenaustausch (links) und nach der Filtration (rechts)

Von der ursprünglich enthaltenen  $WO_3$ -Menge (16,70 g in 150 ml Stammlauge B) kristallisierten während der Behandlung 1,46 g in unbekannter Form aus. Die in der klarfiltrierten, gelblichen Lösung verbliebenen 15,24 g  $WO_3$  (entspricht einem relativen Anteil von 91,3 %) wurden über die Kristallisation und Kalzination gewonnen. Anhand der Spurenanalyse (siehe Tabelle 4.34) lagen alle gemessenen Elemente bei einem Gehalt unter 200 ppm. Der Ionentauscher konnte einen Teil der ursprünglich gelösten Cu- und Co-Kationen entfernen. Eine selektive Verminderung bzw. Entfernung von Chrom war auch mit dieser

Technologie nicht durchführbar. Im Gegensatz zur Fällung brachten die verwendeten Harze keine zusätzlichen Elemente in die Lauge ein.

Tab. 4.34: Raffinationseffekt des Kationentauschers anhand der Spurengehalte im Endprodukt  $WO_3$  (nach ICP-OES)

Element	Gehalt vor dem Ionentausch [ppm]	Gehalt nach dem Ionentausch [ppm]
Al	25	< 1
Co	175	90
Cr	145	200
Nb	70	65
Ta	72	130
Ti	56	170
Si	123	125
Cu	174	14

Bei der Abtrennung von enthaltenen Anionen (Si) mit dem Ionentauscher DOWEX™ 21K XLT trat keine Trübung der Lauge auf. Die Lösung veränderte jedoch geringfügig ihre Tönung von einer leicht gräulichen zu einer blassen, bläulichen Farbe. Weiters entwickelte sich auch nach der Behandlung ein starker Geruch nach Ammoniak. Da sich kein Feststoff ausbildete, erfolgte die Fest-Flüssig-Trennung nur über Papierfiltration. Anhand der Massenbilanz zeigte sich ein sehr schlechtes Ausbringen von  $WO_3$  mit nur 79,9 % (= 13,34 g). Die Harze lagerten während der Behandlungszeit von 15 Minuten 3,36 g Wolframoxid in dementsprechender Form an die Austauschgruppen an. Diese Verfahrensvariante zur Entfernung der Verunreinigungen erschien aufgrund des hohen  $WO_3$ -Verlustes als nicht zielführend, wodurch auch die Analyse des Endproduktes entfiel.

Ausgehend von den bereits beschriebenen Vorversuchen zum partiellen Eindampfen (partielle Kristallisation) sollte geklärt werden, ob die Abtrennung der am Anfang der Einengung gebildeten APT-Kristalle (Erstkristallisation) zu einem reineren Produkt, gebildet aus der Restlauge (Zweitkristallisation), führt. Wie bereits diskutiert, scheiden sich Kupfer und Cobalt vorzugsweise zu Beginn des Kristallisationsprozesses aus. Die Ausschleusung der stark kontaminierten Erstkristalle sollte somit den Spurengehalt beider Metalle in den Zweitkristallen senken.

Durch das Verdampfen von 30 Vol.-% der Lauge (150 ml der Stammlauge C,  $c_{WO_3} = 17,28$  g/l) kristallisierten 3,37 g  $WO_3$  in Form von APT-Tetrahydrat aus. Dies entsprach 19,5 % der Gesamtmasse. Da es sich hierbei um ein stark verunreinigtes bzw. minderwertiges Produkt handelte, wurde diese Fraktion verworfen. In die Tabelle 4.35 sind



die Spurengehalte der Verunreinigungen beider Fraktionen (Produkte der Erst- und Zweitkristallisation) sowie die zugehörigen Absolutmengen eingetragen.

Tab. 4.35: Spurengehalte der beim partiellen Eindampfen erzeugten  $WO_3$ -Proben (nach ICP-OES)

Element	Erstkristallisation (m = 3,37 g $WO_3$ )		Zweitkristallisation (m = 13,91 g $WO_3$ )	
	[ppm]	[mg]	[ppm]	[mg]
Al	< 5	0,0169	30	0,4173
Co	400	1,3480	120	1,6692
Cr	125	0,4213	150	2,0865
Nb	28	0,0944	80	1,1128
Ta	40	0,1348	80	1,1128
Ti	20	0,0674	65	0,9042
Si	< 10	0,0337	150	2,0865
Cu	500	1,6850	95	1,3215

Wie aus der Tabelle 4.35 zu entnehmen ist, verifizierte dieser Versuch die Erkenntnisse aus den vorhergegangenen Untersuchungen zum partiellen Eindampfen bezüglich der frühen Auskristallisation von Cobalt und Kupfer. Alle anderen Spurenelemente gingen parallel zum APT in den Feststoff über. Besonders Silizium aber auch Aluminium verblieben lange in Lösung und kristallisierten erst spät aus.

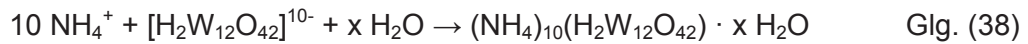
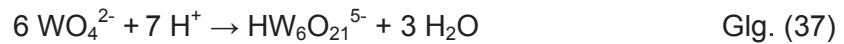
Den relativ niedrigen Verunreinigungsgehalten von  $\leq 150$  ppm stand jedoch die geringe Ausbeute von nur 80,5 % gegenüber. Unter technischen Gesichtspunkten ist dieses Reinigungsverfahren hinsichtlich Co und Cu einigermaßen effektiv, unter ökonomischen jedoch nicht zweckmäßig.

Unter allen durchgeführten Raffinationsmethoden stellte sich der Kationenaustausch als am geeignetsten heraus. Im Gegensatz zur Sulfidfällung, die ein weiteres Element (S) mit einschleppte und verglichen mit der partiellen Kristallisation, deren  $WO_3$ -Verlust (19,5 %) um mehr als das Doppelte höher war, ist die ausgefallene  $WO_3$ -Menge von 8,7 % im eigentlichen Sinne nur Feststoff, der mittels Filtration rückgewinnbar ist.

#### 4.8 Gewinnung und Kalzination des Ammoniumparawolframats

Um das kristalline, weiße APT zu erhalten, muss die gereinigte wolframhaltige Lösung eingedampft werden. Während des Prozesses sinkt die  $NH_3$ -Menge in der Lauge bei paralleler Verdunstung von Wasser, was wiederum zu einer Verminderung des pH-Wertes und zu einer Konzentrationszunahme an  $WO_3$  respektive der Spezies  $WO_4^{2-}$  in der Lösung

führt [4][85]. In weiterer Folge bildet sich zuerst das sogenannte Parawolframat A mit der chemischen Formel  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  (siehe Gleichung 37) und durch Dimerisation das sogenannte Parawolframat B mit der chemischen Formel  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$  [85], dessen Ammoniumsalz eine geringe Löslichkeit besitzt, aus [4]. Dieser Umstand führt bei erhöhter Temperatur zum Auskristallisieren von APT mit Anteilen an Kristallwasser nach der Gleichung 38 [85].



Je nach eingestellter Temperatur und Ammoniak- bzw.  $\text{WO}_3$ -Konzentration in der Lösung, formiert sich APT-Tetrahydrat (4  $\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $c_{\text{WO}_3} = 5\text{-}15$  Gew.-% [85]), -Hexahydrat (6  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder -Nonahydrat (9  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Abbildung 4.46 zeigt diesen Zusammenhang in einem Dreiphasendiagramm [88].

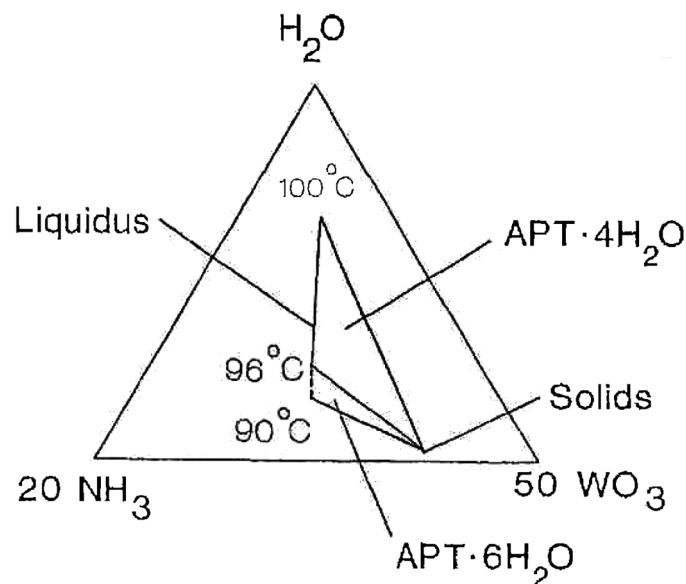


Abb. 4.46: Dreiphasendiagramm für die Kristallisation von APT ( $p = 1$  bar) [88]

Eine Impfbehandlung ermöglicht auch bei anfänglich hohen  $\text{WO}_3$ -Konzentrationen der Lauge ( $c_{\text{WO}_3} = 10\text{-}30$  Gew.-% bei  $c_{\text{NH}_3} = 5$  Gew.-%) eine Kristallisation ( $T = 90\text{-}100$  °C) von APT-Tetrahydrat und führt nebenbei zur vermehrten Bildung größerer Kristalle [85]. Das APT-Hexahydrat liegt bei Atmosphärendruck und Temperaturen zwischen 40 °C und 96 °C metastabil, über 96 °C instabil vor. Unter industriellen Verhältnissen ist praktisch nur das APT-Tetrahydrat darstellbar [88]. Vorhandene Verunreinigungen der Lauge wirken sich beim Eindampfen nicht nur auf die Produktqualität des APTs, sondern auch auf die Ausbildung (Morphologie) der Kristalle aus, indem sie die durchschnittliche Kristallgröße vermindern [4].

Ausgehend vom kristallisierten Produkt (APT) ist der letzte Verfahrensschritt der  $WO_3$ -Herstellung die Kalzination bei höheren Temperaturen unter Luftatmosphäre. In diesem pyrometallurgischen Prozess spaltet sich bei einer Temperatur unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zuerst das gebundene Kristallwasser des Tetrahydrats ab (siehe Gleichung 39). Bei einer weiteren Temperaturerhöhung bis auf  $450\text{ }^\circ\text{C}$  geht dann, neben weiteren Wassermolekülen, auch  $NH_3$  in die Gasphase über [64]. Die Änderung des  $NH_4^+/WO_3$ -Verhältnisses in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur ist in der Abbildung 4.47 dargestellt [85]. Ab  $450\text{ }^\circ\text{C}$  liegt der Feststoff schließlich vollständig als Wolfram(VI)-Oxid vor (siehe Gleichung 40) [64].

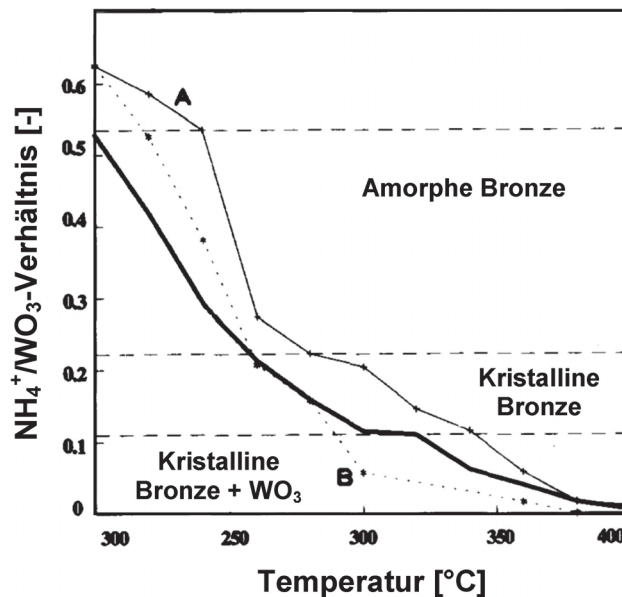
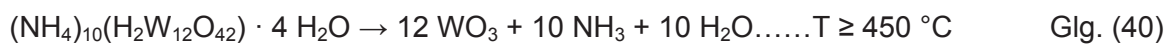


Abb. 4.47: Wolframhaltige Phasen in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur [85]

Die Umwandlung von APT-Tetrahydrat zu Wolframgelboxid ist mit einer stöchiometrischen Massenabnahme des Feststoffes von 11,17 % verbunden. Die entstehenden Gase (Wasserdampf und  $NH_3$ ) können durch eine einfache Kondensation wiedergewonnen und in den Prozess rückgeführt werden.

#### 4.8.1 Versuchsaufbau zur Gewinnung und Kalzination des reinen APTs

Das Eindampfen der gereinigten wolframhaltigen Lösung erfolgte im gleichen Aggregat wie die Vorbehandlung der Hartmetallweichschrotte (Trockenschrank der Fa. Binder). Dieser

Schritt diente nur der Gewinnung von APT und hatte keine weitere Reinigungsaufgabe. Um ein vollständiges Auskristallisieren des Ammoniumparawolframat-Tetrahydrates zu gewährleisten, wurde eine Verdampfungstemperatur von 95 °C gewählt, wobei sich die Behandlungsdauer nach der Laugenmenge richtete. Als Behälter dienten Bechergläser der Firma Schott-Duran. Diese sind bis zu einer Temperatur von 500 °C thermisch beständig und fanden somit auch für die Kalzination Verwendung.

Als Aggregat für die Kalzination unter Luftatmosphäre kam ein Veraschungsofen (Fa. Carbolite; AAF 12 18 1200 °C) zum Einsatz. Die Haltezeit für die Kalzination betrug 480 °C bei einer Behandlungszeit von 5 Stunden (inkl. Aufheizzeit). Die Abkühlung des Kalzinationsproduktes bis auf Raumtemperatur erfolgte nach Beendigung der Behandlung außerhalb des Ofens an Luft. Die Bestimmung der Spurengehalte (Qualitätskontrolle) wurde mittels ICP-OES-Analyse durchgeführt.

#### **4.8.2 Versuchsergebnisse zur Gewinnung und Kalzination des reinen APTs**

Je nach  $WO_3$ -Beladung der Lauge zeigte sich sehr rasch eine Bildung erster APT-Kristalle, bevorzugt an der Phasengrenzfläche Lauge/Atmosphäre. Diese sanken nach Überwindung der Oberflächenspannung allmählich zu Boden und wirkten weiterführend als Keimbilder. Die Lösung veränderte im Laufe der Einengung ihre Farbtonung von einer anfänglich farblosen in eine gelbliche Flüssigkeit. Dies steht im direkten Zusammenhang mit der beschriebenen  $WO_3$ -Anreicherung während des Eindampfprozesses. Die ausgebildeten APT-Kristalle zeigten im Vergleich zum reinen Produkt abweichende Kristallmorphologien und eine leichte bläuliche Verfärbung (siehe Abbildung 4.48). Beides wies auf enthaltene Verunreinigungen hin.

Diese Spurenelemente verblieben während der Kalzination im Feststoff und gelangten somit in das Endprodukt, welches ebenfalls eine geringfügige Verfärbung (Abweichung von der hellgelben Farbtonung) aufwies.

Das reinste Wolframoxid wurde über die Laugenreinigung mittels Ionentauscherharz (Kationentauscher) erzeugt. Alle Spurengehalte der Fremdelemente lagen dabei im Bereich bis maximal 200 ppm (siehe Tabelle 4.34). Verglichen mit den Verunreinigungsgehalten üblicher Primärerzeugnisse war dieser sekundäre Rohstoff jedoch noch stark verunreinigt, wodurch sich sein Einsatz in verschiedenen Anwendungsbereichen einschränkt.



Abb. 4.48: Gegenüberstellung von reinen (links) und verunreinigten (rechts) APT-Kristallen

## 4.9 Darstellung des Gesamtprozesses

In diesem Kapitel sind das Flussschema des neuen Aufarbeitungsverfahrens für Hartmetallweichschrotte und die Stoffflüsse der beiden Hauptkomponenten dieser Werkstoffe – Wolfram und das Bindemetall Cobalt – durch zwei Sankey-Diagramme dargestellt. Die Volldarstellung fasst alle wichtigen Schritte, die gefundenen optimalen Parameter und die chemische Zusammensetzung der Zwischenprodukte und des Endproduktes überblicksmäßig zusammen.

### 4.9.1 Flussschema des entwickelten Aufarbeitungsverfahrens

In der Abbildung 4.49 ist das Flussschema des entwickelten Recyclingverfahrens mit den einzelnen Prozessschritten dargestellt. Für die ausgeschleusten Reststoffe – die Co-hältige Lauge nach der sauren Bindemittelextraktion und der Ti-, Ta- und Nb-hältige Reststoff nach der  $WO_3$ -Laugung – wurde eine Weiterverarbeitung vorausgesetzt, die hinsichtlich ökonomischer und ökologischer Gesichtspunkte sinnvoll, jedoch nicht Thema dieser wissenschaftlichen Abhandlung war.

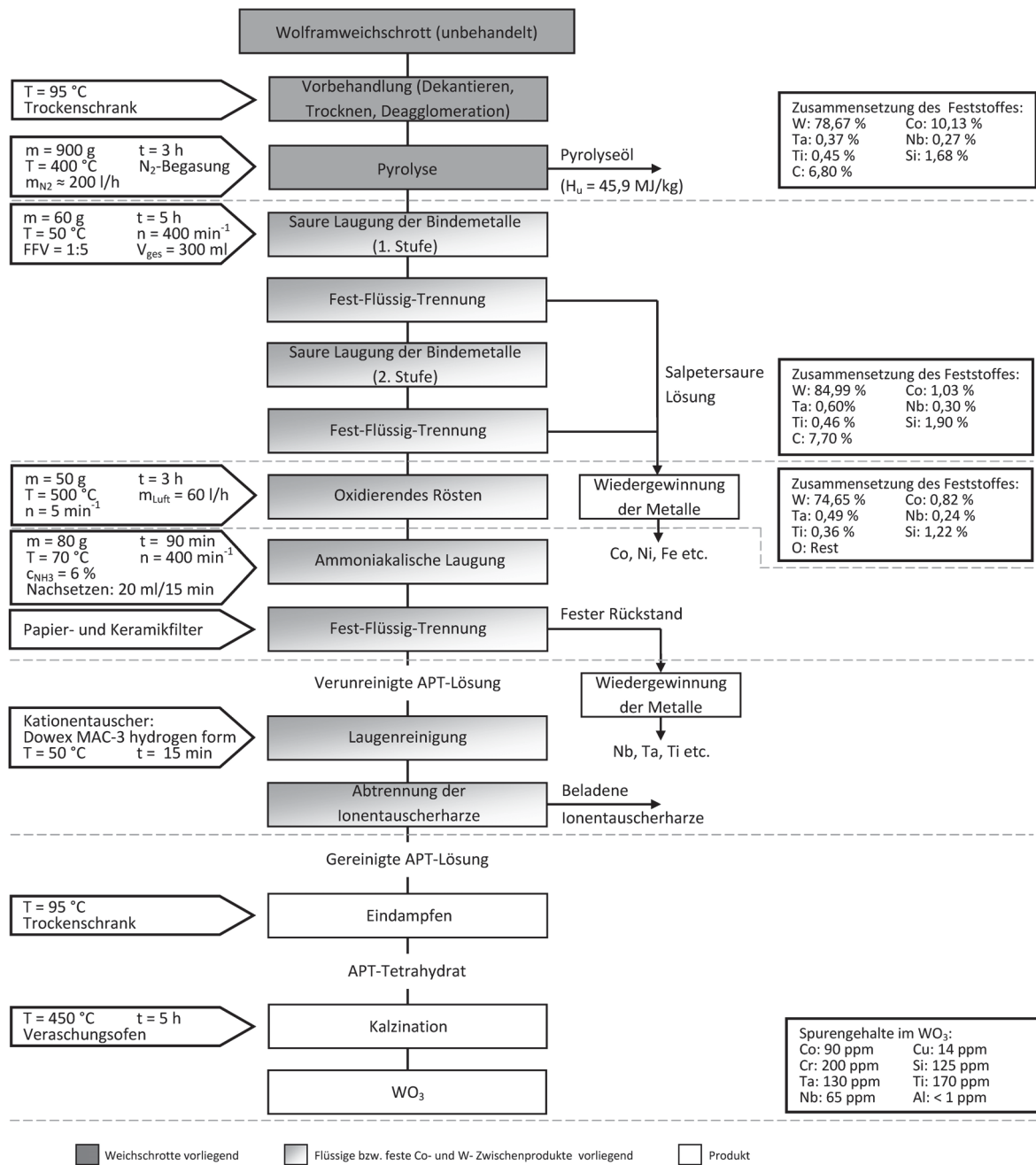


Abb. 4.49: Flussschema des entwickelten Recyclingverfahrens für Hartmetallweichschrott

#### 4.9.2 Darstellung der Stoffflüsse von Wolfram und Cobalt im neuen Aufbereitungsverfahren

Wie bereits diskutiert, sind im Sinne einer wirtschaftlichen Beurteilung nicht nur das Ausbringen in den einzelnen Verfahrensschritten, sondern auch die Massenströme der hierfür eingesetzten und gewonnenen Stoffe essenziell. In diesem Zusammenhang werden die Massenströme und Qualitäten der beiden hauptsächlich im Hartmetallweichschrott

(Mischung) vorkommenden Stoffe, Cobalt und Wolframkarbid, ausgehend von der Pyrolyse durch den gesamten Aufarbeitungsprozess verfolgt und über zwei Sankey-Diagramme dargestellt (siehe Abbildung 4.50). Hierbei ist gut zu erkennen, dass der Hauptanteil an Cobalt (Extraktionsrate ~ 91 %) durch die zweistufige, salpetersaure Laugung in Lösung geht. Das Co-hältige Filtrat wird nach der Fest-Flüssig-Trennung aus dem Prozess ausgeschleust. Durch eine geeignete Recyclingtechnologie ist Cobalt aus dieser Lösung wiederzugewinnen. Wolfram – zu diesem Zeitpunkt noch als Karbid vorliegend – reagiert nicht mit der sauren Lauge. Der verbleibende Feststoff geht anschließend in den Röstprozess. Kohlenstoff, abgebunden in den Metallkarbiden bzw. frei als Pyrolysekoks vorliegend, setzt sich in der oxidierenden Atmosphäre zu CO und CO<sub>2</sub> um und bildet einen Teil des Abgases. Alle Metallkarbide reagieren mit dem zugeführten Sauerstoff zu ihren Oxiden (höchste Oxidationsstufe). Das noch zu geringen Anteilen enthaltene Cobalt (9,1 % Co; dunkelroter Stoffstrom) oxidiert ebenso und verbindet sich mit dem Wolframoxid (3,4 % W; dunkelgelber Stoffstrom) zu Cobaltwolframat CoWO<sub>4</sub>. Im nachgeschalteten Verfahrensschritt – die nasschemische, ammoniakalische Extraktion von Wolfram(VI)-Oxid – geht der Hauptteil des Wolframoxids mit einer durchschnittlichen Extraktionsrate von 90,1 % in Lösung. Da Cobalt mit Ammoniumhydroxid komplexe Verbindungen eingeht, löst sich das Bindemetall in Spuren (< 200 ppm) in der basischen Lauge. Der verbleibende Feststoff besteht aus Cobaltwolframat und aus nicht gelaugtem, freiem Wolframoxid (6,5 % W; gelber Stoffstrom). Bei der Fest-Flüssig-Trennung gehen diese beiden Phasen zusammen mit den restlichen Bestandteilen der Schleifschlämme in den Reststoffstrom, der weiters große Mengen an Titan, Niob und Tantal enthält. Diese Fraktion bildet einen potenziellen sekundären Rohstoff zur Aufarbeitung in Richtung der drei Refraktärmetalle (Nb, Ta und Ti). Die Laugenreinigung durch Ionenaustausch (Kationentauscher) ermöglicht eine teilweise Abtrennung der unerwünschten Elemente. Cobalt geht bei diesem Prozessschritt auf einen Spurengehalt von < 100 ppm zurück. Mit den enthaltenen Metallionen wird auch ein gewisser Anteil an Wolfram (7,8 %) aus der Lauge ausgebracht. Nach dem Eindampfen der Lösung (APT-Gewinnung) und der Kalzination liegt schließlich das Endprodukt – sekundäres Wolframgelboxid – mit einem Gesamtausbringen von 82,3 % vor.

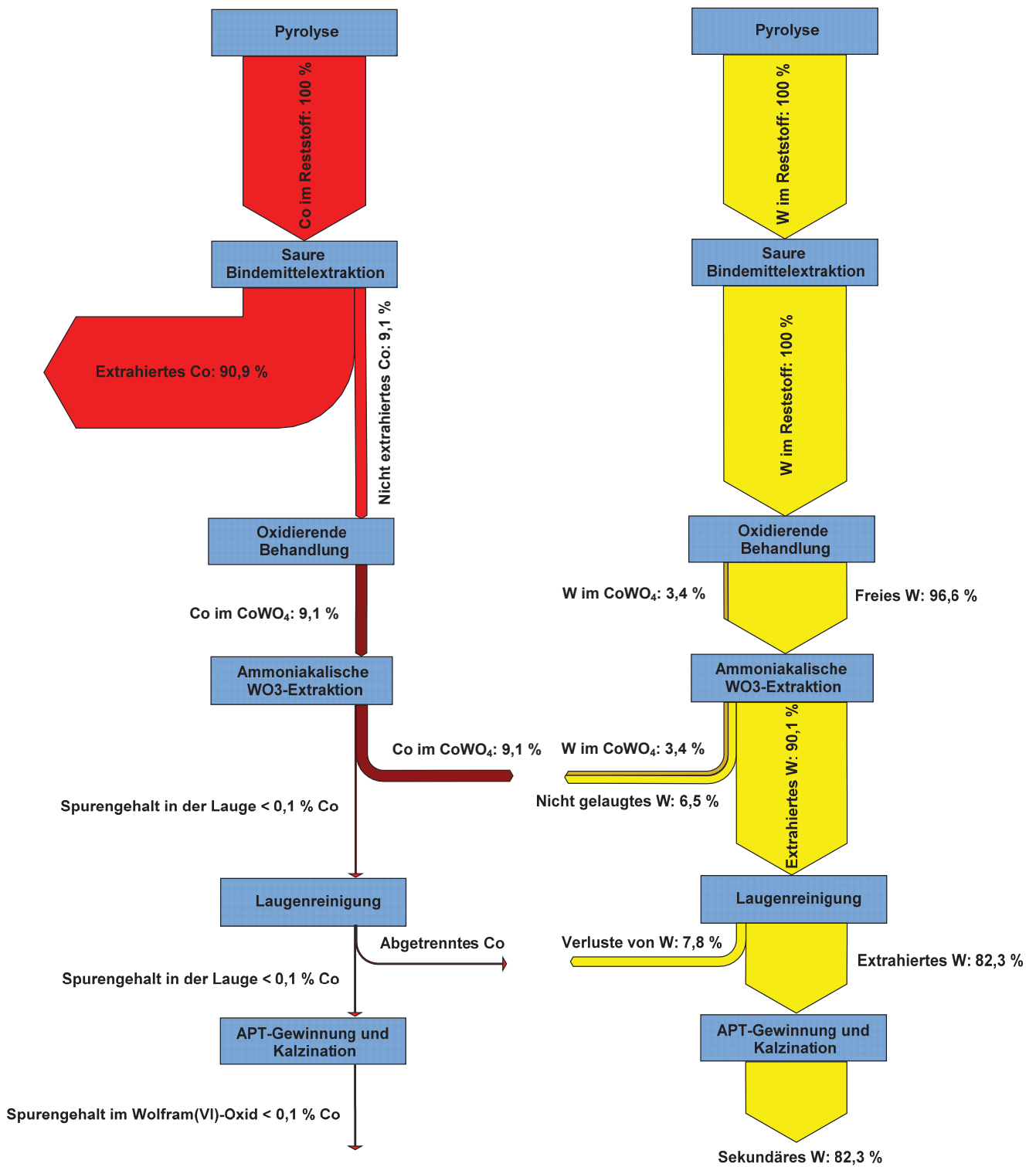


Abb. 4.50: Stoffströme von Cobalt (links) und Wolfram (rechts) im neuen Aufbereitungsverfahren (Sankey-Diagramm)



## 5. Ergebnisdiskussion

Das entwickelte Recyclingverfahren für Hartmetallweichschrotte ist aufgrund seiner Charakteristik den indirekten Aufarbeitungstechnologien zuzuordnen. Die chemische Umsetzung der beiden Hauptkomponenten, des Hartstoffs Wolframkarbid und des Bindemetalls Cobalt, ermöglicht eine Wiedergewinnung der Metalle auf hydro- und pyrometallurgischem Weg. Durch die Zusammenstellung einfacher Reaktoren und verfahrenstechnischer Komponenten können unterschiedlichste Hartmetallweichschrotte verarbeitet werden. Der dabei anfallende feste Rückstand – ein Gemisch aus Filtermaterialien, Refraktärmetalloxiden, dem gebildeten Cobaltwolframat und sonstigen Stoffen aus der Hartmetallproduktion (z.B. Schleifmittel) – bildet wiederum einen wertvollen sekundären Rohstoff zur Wiedergewinnung der Metalle Titan, Niob und Tantal. Darüber hinaus besitzen die Kondensate der Pyrolyse hohe Heizwerte ( $H_u = 45,9 \text{ MJ/kg}$ ), womit eine energetische Nutzung dieses flüssigen Abfallproduktes grundsätzlich in Betracht zu ziehen wäre. Aufgrund der guten Löslichkeit der einzelnen Reaktionsprodukte (Metallsalze) in der Bindemittel- und der  $\text{WO}_3$ -Extraktion sind die umzuwälzenden Flüssigkeitsmengen im Verarbeitungsprozess relativ gering. Anstatt der verfahrenstechnisch aufwändigen Solventextraktion sorgt ein Laugenreinigungsschritt (Kationentauscher) für die Verminderung diverser Fremdmittelgehalte (Spurengehalte). Ein attraktives Alternativverfahren zum Ionenaustausch ist das partielle Eindampfen der Lauge mit Abtrennung der ersten gebildeten Feststoffe. Diese müssen jedoch aufgrund minderwertiger Qualität verworfen werden. Die bei der Kristallisation von APT und dessen Kalzination zu Wolframgelboxid entstehenden Prozessgase (Wasserdampf und  $\text{NH}_3$ ) können ebenfalls durch einfache Kondensation recycelt werden.

Die neue Aufarbeitungstechnologie ermöglicht mit der dargestellten Prozessabfolge eine Extraktion des Bindemetalls Cobalt mit einer Ausbeute von rund 91 %. Für Wolfram liegt das Ausbringen bei ca. 82,3 %. Da für die Prozessentwicklung ein sehr stark verunreinigter Reststoff eingesetzt wurde und die beiden Extraktionsraten (Co und W) in Abhängigkeit der Schrottqualität variieren, können die entsprechenden Werte bei Verarbeitung qualitativ höherwertiger Schleifschlämme ansteigen. Der komplementäre Rest (chemisch nicht umgesetztes Cobalt und Wolfram bzw. diverse Verluste durch  $\text{CoWO}_4$  oder durch die Laugenreinigung) verteilt sich hauptsächlich auf die festen Rückstände. Entfällt die Laugenreinigung, so wäre bei Einsatz gleichwertiger Hartmetallreststoffe eine Ausbeute von rund 90 % möglich.

Das über die Prozesskette hergestellte, reinste Wolframoxid beinhaltet Spurengehalte von Fremdelementen im Bereich bis maximal 200 ppm. In Relation zur Primärroute ist dieser

sekundäre Rohstoff noch zu stark verunreinigt um in allen Anwendungsbereichen für Wolfram respektive seiner Verbindungen (z.B. WC) Einsatz zu finden.

Der Erhöhung der Produktqualität stehen grundsätzlich ökonomische Überlegungen gegenüber. Aus verfahrenstechnischer Sicht ist sie jedoch durchaus möglich.

## 6. Zusammenfassung

Wolfram ist das wichtigste Metall in der Gruppe der Refraktärmetalle. Vor allem sein Schmelzpunkt – Wolfram besitzt den höchsten Schmelzpunkt aller Metalle – macht es für den Einsatz in der Hochtemperaturindustrie interessant. In Verbindung mit Kohlenstoff bildet es einen sehr harten Stoff – das Wolframkarbid. In Verbindung mit Bindemetallen (z.B. Cobalt beziehungsweise anderen Metallkarbiden) wird es zu Hartmetall, einem Werkstoff, ohne den eine Metallbearbeitung und -verarbeitung heute nicht mehr denkbar wäre. Die Hartmetallindustrie benötigt rund 60 % des globalen Wolframverbrauchs. Bei der Produktion und nach Gebrauch der Endprodukte (z.B. Wendeschneidplatten) fallen Schrotte an. Nicht-gesinterte Teile (z.B. Schleifschlämme) tragen die Bezeichnung „Weichschrotte“, gesinterte die Bezeichnung „Hartschrotte“. Diese Reststoffe werden einer Aufarbeitung zugeführt, wobei sich die dafür in Verwendung stehenden Technologien anhand der chemischen Umsetzung der Karbid- bzw. Bindemetallphasen in direkte, semi-direkte und indirekte Recyclingverfahren unterteilen.

Der in dieser wissenschaftlichen Abhandlung beschriebene neue Recyclingprozess für Hartmetallweichschrotte zählt zu den indirekten Verfahren, da sowohl die Bindemetalle als auch das Wolframkarbid chemisch umgesetzt und extrahiert werden. Ausgehend von einer umfangreichen Analyse der Reststoffe wurde eine geeignete Prozessabfolge zur Verarbeitung der Schrotte sukzessive aufgebaut. Die einzelnen Hauptprozessstufen stellen dabei die Vorbehandlung der Schrotte inklusive eines Pyrolyseschrittes, die saure zweistufige Bindemetallextraktion, die Röstung, die ammoniakalische Laugung des Wolframoxids, die Laugenreinigung gefolgt von der APT-Gewinnung sowie die Kalzination zum Endprodukt  $WO_3$  dar. Um sowohl ein hohes Ausbringen von Cobalt und Wolfram als auch eine hohe Reinheit der Zwischen- und Endprodukte zu erzielen, mussten für alle Schritte die dafür optimalen Verfahrensparameter gefunden und definiert werden. Als geeignete Prozessabfolge erwies sich eine Abtrennung der wässrigen Phase der Schlämme durch eine Niedertemperaturbehandlung gefolgt von einer Dekantierung. Der Pyrolyseschritt unter Schutzgasatmosphäre sicherte eine gute nasschemische Behandelbarkeit der daraus pulverförmig anfallenden Reststoffe bei der zweistufigen sauren Bindemittellextraktion. Gefolgt von einer oxidierenden Behandlung konnte das gebildete Wolframoxid schließlich mittels ammoniakalischer Laugung extrahiert werden. Ein dafür erstelltes mathematisches Modell schuf die Grundlage für die Optimierungsmaßnahmen für diesen zentralen Prozessschritt. Um eine hohe Qualität der sekundären Rohstoffe zu gewährleisten, schloss sich der Extraktion eine Laugenreinigung (Ionentauscher) an. Durch Eindampfen der gereinigten W-hältigen Lösung und der Kalzination der gewonnenen APT-Kristalle wurde das Endprodukt Wolframgelboxid mit Verunreinigungsgehalten  $< 150$  ppm dargestellt.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] <http://itia.info/history.html> (abgerufen 01.06.2012).
- [2] Kluge, F. und Seebold, E.: Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache. 24. Auflage, Verlag Walter de Gruyter GmbH & Co. KG (2002), Berlin/D, ISBN: 3-11-017473-1.
- [3] Raine, A., et al.: HSC-Chemistry, 6.12, Outokumpu Reseach Oy, Pori/Finland, 2007
- [4] Schubert, W.-D. und Lassner, E.: Tungsten- Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Kluwer Academic/Plenum Publishers New York/USA (1999), ISBN 0-306-45053-4.
- [5] Gille, G. und Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen- In: Recycling und Rohstoffe (2012), Band 5, TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, Neuruppin/D, 537–560.
- [6] United States Geological Survey (USGS), <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tungsten/index.html#mis> (abgerufen am 22.02.2012).
- [7] <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html> (abgerufen am 22.02.2012).
- [8] <http://www.itia.info/applications.html> (abgerufen am 22.02.2012).
- [9] Köck, W., et al.: Die globale Rohstoffsituation am Beispiel von Wolfram. Vortrag, ASMET-Forum (2011), Montanuniversität Leoben/A.
- [10] <http://www.itia.info/tungsten-primary-uses.html> (abgerufen am 22.02.2012).
- [11] Brown, J., et al.: European Mineral Statistics 2005-10. British Geological Survey (2012), Keyworth-Nottingham/GB, <http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1389>.
- [12] Schubert, W.-D. und Lassner, E.: Tungsten. International Tungsten Industry Association (2009), ISBN 0-95300086-2-2.
- [13] Leichtfried, G., Sauthoff, G. und Spriggs, G. E.: Powder Metallurgy Data-Refractory, Hard and Intermetallic Materials. – In: Landolt-Börnstein-Group VIII: Advanced Materials and Technologies Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Vol. 2A2, Springer-Verlag GmbH (2002), Heidelberg/D, ISBN: 978-3-540-42961-6.
- [14] Tantalum and Niobium Primer-Two Critical Metals (2011). Bericht, Jacob Securities Inc. Equity Research, Toronto/Kanada.

- [15] Gille, G., et al.: Die Refraktärmetalle Niob, Tantal, Wolfram, Molybdän und Rhenium. – In: Winnacker, Küchler: Chemische Technik-Prozesse und Produkte (2006), 5. Auflage, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim/D, ISBN: 3-527-31578-0.
- [16] <http://www.hartmetall.hu/> (abgerufen 4. Nov. 2009).
- [17] <http://www.durit.com/de/technologie/beschichtungen.html> (abgerufen 25. Juli. 2012).
- [18] [http://www.durit.com/fileadmin/user\\_upload/PDFs/de/Grafik\\_Herstellung\\_DE.pdf](http://www.durit.com/fileadmin/user_upload/PDFs/de/Grafik_Herstellung_DE.pdf) (abgerufen 25. Juli. 2012).
- [19] Angerer, T., Luidold, S. und Antrekowitsch, H.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 1). World of metallurgy - Erzmetall (2011), Vol. 64, No. 1, 5–14.
- [20] Angerer, T., Luidold, S. und Antrekowitsch, H.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 2). World of metallurgy - Erzmetall (2011), Vol. 64, No. 2, 62–70.
- [21] Shedd, K.B.: Tungsten Recycling in the United States in 2000. Open File Report 2005-1028 (2000), U.S. Geological Survey/United States Department of the Interior.
- [22] Zeiler, B.: Recycling von Hartmetallschrotten. – In: Ruthardt, R. (Hrsg.): Hartstoffe, Hartstoffschichten, Werkzeuge, Verschleißschutz (1997), Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Frankfurt/D, ISBN: 3-88355-252-6.
- [23] Aronsson, B. und Pastor, H.: Processes for Recycling cemented Carbides and some Aspects of the influence of recycle materials on finished Products. Solid State Phenomena (1989), Vol. 8 & 9, 397–408.
- [24] Kieffer, B.F. und Lassner, E.: Tungsten recycling in todays environment. BHM (1994), Vol. 9, 340–345.
- [25] Stjernberg, K. und Johnson, J.: Recycling of cemented carbides. International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials (1998), Las Vegas/USA, 1-173–1-179.
- [26] Hämäläinen, M. und Isomäki, I.: Thermodynamic evaluation of the C-Co-Zn system. Journal of Alloys and Compounds (2005), Vol. 392, 220–224.
- [27] Srinivasan, G. N., Varadharaj, S. und Visvanthan, S.: Electrolytic Recovery of Tungsten Carbide and Cobalt from Scraps/Rejects of Cemented Tungsten Carbide. Transactions of the PMAI (1992), Vol. 19, 90–96.
- [28] Sampath, A. und Sudarshan, T. S.: Recycling of WC-Co from scrap materials. Powder Metallurgy (2002), Vol. 45-1, 21–24.

- [29] Aronsson, B.: Proceeding of the first international conference on the metallurgy and material science of tungsten, titanium, rare earths and antimony (1988). China, 640–645.
- [30] Paul, R.L., Te Riele, W.A.M. und Nicol, M.J.: A novel process for recycling tungsten carbide scrap. *International Journal of Mineral Processing* (1985), Vol. 15, 41–56.
- [31] Patent: US3635674.
- [32] Edtmaier, C., et al.: Selective removal of the cobalt binder in WC/Co based hardmetal scraps by acetic leaching. *Hydrometallurgy* (2005), Vol. 76, 63–71.
- [33] Gürmen, S. und Friedrich, B.: Recovery of Cobalt Powder and Tungsten Carbide from Cemented Carbide Scrap. Part I: Kinetics of Cobalt Acid Leaching. *Erzmetall* (2004), Vol. 57-3, 143–147.
- [34] Gürmen, S.: Recovery of nano-sized cobalt powder from cemented carbide scrap. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* (2005), Vol. 29, Issue 6, 343–350.
- [35] Patent: EP0106456 (A1).
- [36] Patent: US3438730.
- [37] Schiesser R.: Wertstoffrecycling wolframhaltiger Sekundärrohstoffe. Dissertation (2003). TU Wien, Wien/A.
- [38] Ashrafizadeh, S. N., et al.: Recovery of cobald and tungsten from scrap carbide pieces through a hydrometallurgic route. – In: Proceeding of the 5<sup>th</sup> international symposium of Hydrometallurgy-Electrometallurgy an environmental Hydrometallurgy (2003), Vancouver/CDN, Vol. 2, 1605–1615.
- [39] Patent: US4234333.
- [40] Ghandehari, M.H., Faulkner, J.K. & Schussler, M.: Selective dissolution of the binder phase alloy (Co-W) from WC-Co cemented carbides in particulate bed electrode systems. *Journal of the Electrochemical Society* (1982), Vol. 129, Issue 12, 2666–2668.
- [41] Guo, X., Zhao, C. und Okido, M.: A Novel Process for Reutilization of Spent WC-Co Cemented Carbide. – In: Proceeding of 5<sup>th</sup> International Symposium on East Asia Recycling Technology (1999), Tsukuba/J, 17–20.
- [42] Lin J.-C., Lin J.-Y. und Jou S.-P.: Selective dissolution of the cobalt binder from scraps of cemented tungsten carbide in acids containing additives. *Hydrometallurgy* (1996), Vol. 43, 47–61.

- [43] Venkateswaran, S., et al.: W-Scrap Recycling by the Melt Bath Technique. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials (1996), Vol. 14, 263–270.
- [44] Bhosale, S. N., Mookherjee, S. und Pardeshi, R. M.: Current Practices in Tungsten Extraction and Recovery. High Temperature Materials and Processes (1990), Vol. 9, No. 2-4.
- [45] Software FactSage 6.1. Fa. Thermfact/CRCT (Montreal/CDA) und GTT-Technologies (Gesellschaft für Technische Thermochemie und -physik mbH, Herzogenrath/ D).
- [46] Schatt, W., Wieters, K.-P. und Kieback, B.: Pulvermetallurgie-Technologien und Werkstoffe. 2. bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag (2007), Berlin/ D, ISBN 9783540681120.
- [47] Jana, R. K., et al.: Processing of tungsten alloy scrap for the recovery of tungsten metal. – In: Proceedings of NS-EWM (1996), 94–98.
- [48] Patent: DE3144295C1.
- [49] Patent: US4629503.
- [50] Patent: DE102006030731A1.
- [51] Patent: DE19521333C1.
- [52] Patent: US4603043.
- [53] Edtmaier, C., et al.: Recycling of hardmetal and heavy metal scraps by molten salts. Poster, EMC (2005), Dresden/ D.
- [54] Zarubitskii, O. G., Orel, V. P. und Dimitruk, B. F.: Pyrochemical processing of tungsten- and cobalt-containing raw materials. Russian Journal of applied chemistry (2004), Vol. 77, No. 11, 1743–1745.
- [55] Patent: US3887680.
- [56] Lassner, E.: From Tungsten Concentrates and Scrap to Highly Pure Ammonium Paratungstate (APT). International Journal of Refractory Metals & Hard Materials (1995), Vol. 13, 35–44.
- [57] Johns, M.W.: MINTEK - An electrochemical process for the recycling of tungsten carbide scrap. Report No. M58D (1984), South Africa (Council for Mineral Technology).
- [58] Patent: RU2110590C1.
- [59] Patent: AT380495B.

- [60] Patent: US5021133.
- [61] Madhavi Latha, T. und Ventkatachalam, S.: Electrolytic recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide scrap. *International Journal of Hydrometallurgy* (1989), Vol. 22, Issue 3, 353–361.
- [62] Power, G.P.: An electrochemical method for the recycling of tungsten carbide and other hard metal carbides using a rotating drum anode. *Chemistry in Australia* (1979), Vol. 46, No. 7.
- [63] Patent: US3560199.
- [64] Angerer, T., Luidold, S. und Antrekowitsch, H.: Technologien zum Recycling von Hartmetallschrotten (Teil 3). *World of metallurgy - Erzmetall* (2011), Vol. 64, No. 6, 328–336.
- [65] Adamson, A. W. und Gast, A. P.: *Physical Chemistry of Surfaces*. 6. Edition, A Wiley-Interscience publication (1997), New York/USA, ISBN: 0-471-14873-3.
- [66] Basu, P.: *Biomass Gasification and Pyrolysis-Practical Design and Theory*. Elsevier Inc. (2010), Oxford/GB, ISBN: 978-0-12-374988-8.
- [67] Weiss, H. J.: Oil Shale. – In: *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5. vollständig überarbeitete Ausgabe, Vol. A 18, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1991), Weinheim/D, ISBN: 3-527-20118-1.
- [68] Habashi, F.: *Principles of Extractive Metallurgy*. Gordon and Breach-Science Publishers Inc. (1980), New York/USA, ISBN 0-677-01780-4.
- [69] Holleman A.F. und Wiberg, N.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Verlag de Gruyter (1995), ISBN 3-11-012641-9.
- [70] <http://www.roempp.com/de/> (abgerufen 15. September 2011).
- [71] Meyer, R.J. und Pietsch, E.H.: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie – Cobalt (Teil A)*. 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH (1961), Weinheim/D.
- [72] London Metal Exchange. <http://www.lme.com/home.asp> (abgerufen 21. Februar 2013).
- [73] Jandova, J. et al.: Treatment of sulphate leach liquors to recover cobalt from waste dusts generated by the glass industry. *Hydrometallurgy*, Ausgabe 77, (2005), S. 67–73.



- [74] Zhang, P. et al.: Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy* (1998), Ausgabe 50, 61–75.
- [75] Alex, P., Mishra, P. und Suri, A. K.: Studies on processing of an Alnico scrap, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (2001), Ausgabe 22, 547–565.
- [76] <http://gestis.itrust.de> (abgerufen 15. Jänner 2013).
- [77] Schwister, K.: Taschenbuch der Verfahrenstechnik. 4. Aktualisierte Auflage, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag (2010), München/D, ISBN 978-3-446-42435-7.
- [78] Senanayake, G., Senaputra, A. und Nicol, M. J.: Effect of thiosulfate, sulfide, copper(II), cobalt(II)/(III) and iron oxides on the ammoniacal carbonate leaching of nickel and ferronickel in the Caron process. *Hydrometallurgy* (2010), Vol. 105, 60–80.
- [79] Hollemann, A. F. und Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102. Auflage, Walter de Gruyer & Co. (2008), Berlin/D, ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [80] Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Second English Edition, National Association of Corrosion Engineers (1974), Houston/USA.
- [81] Jander, G. und Hofmann, H.: Quantitative Analyse-Sammlung Göschen. Verlag Walter de Gruyer & Co. (1972), Berlin/D, ISBN: 3-11-003653-3.
- [82] [http://www.slac.stanford.edu/BFROOT/www/Detector/Backgrounds/BkG4Sim/Planning/Validations/neutronCounters/04\\_02\\_85.pdf](http://www.slac.stanford.edu/BFROOT/www/Detector/Backgrounds/BkG4Sim/Planning/Validations/neutronCounters/04_02_85.pdf) (abgerufen 15. Februar 2013).
- [83] Dorfner, K.: Ionentauscher. 3. Völlig neubearbeitete und erweiterte Auflage, Walter de Gruyer & Co. (1970), Berlin/D.
- [84] Lee, J.-C., et al.: Recycling of WC-Co hardmetal sludge by a new hydrometallurgical route. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* (2011), Vol. 29, 365–371.
- [85] Van Put, J. W.: Crystallisation and Processing of Ammonium Paratungstate (APT). *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* (1995), Vol. 13, 61–76.
- [86] Sobotka, C.: Ermittlung geeigneter Verfahren zur Reinigung ammoniakalischer wolframhaltiger Laugen. Diplomarbeit (2011), Montanuniversität Leoben/A.
- [87] [http://www.dowwaterandprocess.com/products/periodic\\_table/index.htm](http://www.dowwaterandprocess.com/products/periodic_table/index.htm) (abgerufen 17. Februar 2013).

- [88] Van Put, J. W., et al.: Seeded and Unseeded Batch Crystallisation of Ammonium Paratungstate. Proceedings of the 11<sup>th</sup> Symposium on Industrial Crystallisation (1990), Garmisch-Partenkirchen/D, 547–552.

## 8. Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1: Physikalische Eigenschaften von Wolfram.....	3
Tab. 1.2: Reaktionsverhalten von W mit Säuren und Basen in Abhängigkeit der Temperatur [4]....	4
Tab. 1.3: Reaktionsverhalten von W mit Nichtmetallen [4].....	4
Tab. 2.1: Typische Hartmetallwerkstoffe [13].....	13
Tab. 3.1: Vor- und Nachteile des Coldstream-Prozesses [22][24].....	17
Tab. 3.2: Vor- und Nachteile des Zink-Prozesses [22][23][24][27][28].....	19
Tab. 3.3: Vor- und Nachteile des Bloating/Crushing-(Coldstream)-Verfahrens [19].....	20
Tab. 3.4: Vor- und Nachteile der direkten Zerkleinerung [22].....	21
Tab. 3.5: Vor- und Nachteile des chemischen Löseverfahrens für Bindemetalle [22][24][32].....	24
Tab. 3.6: Verfahrensvarianten zum chemischen Laugen der Bindemetalle [19].....	25
Tab. 3.7: Verfahrensvarianten zum elektrochemischen Lösen der Bindemetalle aus Hartschrotten [19].....	28
Tab. 3.8: Vor- und Nachteile des elektrochemischen Löseverfahrens für Bindemetalle [19].....	29
Tab. 3.9: Vor- und Nachteile des Menstruum-Prozesses [43][46].....	31
Tab. 3.10: Vor- und Nachteile des alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [22][38][51].....	34
Tab. 3.11: Verfahrensvarianten zum alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [20].....	34
Tab. 3.12: Verfahrensvarianten zum oxidierenden Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung [20].....	37
Tab. 3.13: Vor- und Nachteile des oxidierenden Röstens mit nachfolgender alkalischer Laugung [24][56].....	37
Tab. 3.14: Vor- und Nachteile des OLSC-Verfahrens [38].....	38
Tab. 3.15: Verfahrensvarianten zum elektrochemischen Lösen der Bindemetalle und chemischen Umsetzen der Metallkarbide [20].....	41
Tab. 3.16: Vor- und Nachteile des elektrochemischen Löseverfahrens für die Bindemetalle und Metallkarbide [20].....	43
Tab. 3.17: Vor- und Nachteile der Chlorierung der Hartmetalle [20].....	44
Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung der unterschiedlichen verwendeten vollständig oxidierten Hartmetallreststoffe (RF-Analyse).....	48
Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung der pyrolysierten Mischung (RF- und Leco- CS-Analyse).....	49

CS-Analyse),.....	49
Tab. 4.3: Versuchsp Parameter der Pyrolyse,.....	54
Tab. 4.4: Relative Massenabnahmen bei der Niedertemperaturbehandlung (T = 120 °C, t = 24 h),.....	55
Tab. 4.5: Relative Massenabnahmen der Schlämme bei der Pyrolyse (T = 400 °C, t = 3 h),.....	58
Tab. 4.6: Chemische Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte,.....	59
Tab. 4.7: Versuchsp Parameter der sauren Laugung von Hartmetallschleifschlämmen,.....	64
Tab. 4.8: Versuchsergebnisse der Vorversuche zur Selektierung der Laugungsreagenz,.....	65
Tab. 4.9: Versuchsergebnisse der salpetersauren Laugung mit variierenden Parametern,.....	66
Tab. 4.10: Chemische Zusammensetzung der einstufig gelaugten Schleifschlämme,.....	67
Tab. 4.11: Ergebnisse der Versuche zur einstufigen sauren Co-Extraktion,.....	68
Tab. 4.12: Chemische Zusammensetzung der zweistufig gelaugten Schleifschlämme,.....	69
Tab. 4.13: Versuchsergebnisse der zweistufigen Versuche zur sauren Co-Extraktion,.....	70
Tab. 4.14: Chemische Zusammensetzung des eingedampften Nitratsalzgemisches,.....	71
Tab. 4.15: Versuchsp Parameter der oxidierenden Behandlung,.....	74
Tab. 4.16: Ergebnisse der Röstversuche bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben für die Co-hältigen Schleifschlämme,.....	79
Tab. 4.17: Ergebnisse der Röstversuche bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben für die Co-armen Schleifschlämme,.....	83
Tab. 4.18: Versuchsp Parameter der ammoniakalischen WO <sub>3</sub> -Extraktion für die Erstellung des MODDE-Modells,.....	88
Tab. 4.19: MODDE 7 <sup>®</sup> -Versuchsplan,.....	89
Tab. 4.20: Versuchsergebnisse der WO <sub>3</sub> -Extraktion (MODDE-Versuchsplan),.....	93
Tab. 4.21: Versuchsp Parameter zur Charakterisierung des Röstprozesses hinsichtlich der Extraktion von Wolfram aus den oxidierten Reststoffen,.....	99
Tab. 4.22: Versuchsp Parameter zur Ermittlung der optimalen Einstellungen für die ammoniakalische WO <sub>3</sub> -Extraktion,.....	99
Tab. 4.23: WO <sub>3</sub> -Ausbringen der oxidierten, Co-hältigen Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe (t <sub>Laugung</sub> = 10 min),.....	101
Tab. 4.24: WO <sub>3</sub> -Ausbringen der oxidierten, einstufig sauer gelaugten (Co-armen) Hartmetall- reststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe (t <sub>Laugung</sub> = 10 min),.....	103
Tab. 4.25: WO <sub>3</sub> -Ausbringen und Laugungsleistung der einstufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen,.....	106
Tab. 4.26: WO <sub>3</sub> -Ausbringen und Laugungsleistung der zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Versuchen,.....	108

Tab. 4.27: Maximal erlaubte Spurengehalte ausgewählter Elemente in primärem APT (Spezifikation der Wolfram Bergbau- und Hüttengesellschaft m.b.H.) [4].....	110
Tab. 4.28: Spurengehalte verschiedener Elemente in sekundärem Wolframgelboxid vor der Laugenreinigung (nach ICP-OES).....	111
Tab. 4.29: Stammlösungen für die Versuche zur Laugenreinigung.....	115
Tab. 4.30: Ergebnisse der Ermittlung notwendiger Reagenzmengen für die Fällung.....	115
Tab. 4.31: Parameter der Fällungs- und Ionenaustauschversuche.....	116
Tab. 4.32: Chemische Zusammensetzung des Fällungsproduktes der Sulfidfällung in Massen- und Atomprozent (nach REM-EDX) .....	118
Tab. 4.33: Raffinationseffekt der Sulfidfällung anhand der Spurengehalte im Endprodukt $WO_3$ (nach ICP-OES).....	118
Tab. 4.34: Raffinationseffekt des Kationentauschers anhand der Spurengehalte im Endprodukt $WO_3$ (nach ICP-OES).....	120
Tab. 4.35: Spurengehalte der beim partiellen Eindampfen erzeugten $WO_3$ -Proben (nach ICP-OES).....	121
Tab. 11.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten, vollständig oxidierten Hartmetall- reststoffe (RF-Analyse).....	150

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Weltweiter Wolframverbrauch der einzelnen Industriesparten im Jahr 2011 [5].....	5
Abb. 1.2: Einsatzgebiete für Hartmetalle [4].....	7
Abb. 2.1: Hydrometallurgische Herstellung von Wolframverbindungen [15].....	10
Abb. 2.2: Herstellungsweg von Hartmetallwerkstücken [18].....	14
Abb. 3.1: Verfahrensschema des Coldstream-Prozesses [22].....	17
Abb. 3.2: Dreiphasendiagramm Co-Zn-C bei 850 °C [26].....	18
Abb. 3.3: Verfahrensschema des Zink-Prozesses [22].....	19
Abb. 3.4: Verfahrensschema der direkten Zerkleinerung in Mahlaggregaten [19].....	21
Abb. 3.5: Verfahrensschema für das chemische Laugen der Bindemetalle [19].....	23
Abb. 3.6: Verfahrensschema für das elektrochemische Lösen der Bindemetalle [19].....	27
Abb. 3.7: Darstellung der Fe-W-C- und Co-W-C-Phasendiagramme [45].....	30
Abb. 3.8: Verfahrensschema für den Menstruum-Prozess [43].....	31
Abb. 3.9: Verfahrensschema für den alkalischen Schmelzaufschluss mittels Na-Salzschnmelzen [20].....	33
Abb. 3.10: Verfahrensschema für das oxidierende Rösten mit nachfolgender alkalischer Laugung [20].....	36
Abb. 3.11: Verfahrensschema für das OLSC-Verfahren [20].....	38
Abb. 3.12: Verfahrensschema für die saure elektrolytische Aufarbeitung von Hartschrott [38].....	42
Abb. 3.13: Verfahrensschema für die basische elektrolytische Aufarbeitung von Hartschrott [20].....	43
Abb. 4.1: REM-Aufnahme des Schleifschlammes B2 (links) und B3 (rechts) mit den detektierten Verunreinigungen.....	47
Abb. 4.2: Anlieferungszustand der Hartmetallreststoffe B1 (rechts) und B2 (links).....	50
Abb. 4.3: Kühlschmiermittel der angelieferten Hartmetallreststoffe (B2-B4, C1).....	50
Abb. 4.4: Binder Umlufttrockenschrank mit befüllter Kristallisierschale (Schlamm B1).....	53
Abb. 4.5: Drehtrommelofen für den Pyrolyseschritt.....	54
Abb. 4.6: Relative Massenabnahmen bei der Niedertemperaturbehandlung (T = 120 °C, t = 24 h).....	55
Abb. 4.7: Reststoffmorphologie in Abhängigkeit der Behandlungsdauer beim Trocknungsprozess [64].....	56
Abb. 4.8: REM-Aufnahmen des pyrolysierten Schleifschlammes C1 mit flockenförmigen Koagulaten.....	57

Abb. 4.9: Relative Massenabnahmen der Schlämme bei der Pyrolyse ( $T = 400\text{ °C}$ , $t = 3\text{ h}$ ).....	57
Abb. 4.10: Offenes Laugungssystem für die Bindemetalleextraktion .....	62
Abb. 4.11: Masse des gelaugten Kobalts in Abhängigkeit von der Laugungszeit bei unterschiedlichen Temperaturen und Fest-Flüssig-Verhältnissen.....	66
Abb. 4.12: Darstellung der salpetersauren, Co-hältigen Lösung.....	71
Abb. 4.13: Darstellung des Nabertherm Drehrohrofens mit Keramikdrehrohr.....	73
Abb. 4.14: Darstellung des Einsatzes aus thermoschockbeständigem Spezialglas.....	74
Abb. 4.15: Darstellung der Temperaturmesslanze mit Zündeinheiten.....	74
Abb. 4.16: Exemplarische Abgasanalyse inklusive Temperaturverlauf (Versuch 22, Schlamm B2).....	75
Abb. 4.17: Restkohlenstoffgehalt der Co-hältigen Schleifschlämme bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben .....	76
Abb. 4.18: Röstzeit der Co-hältigen Schleifschlämme bis zum Erreichen einer $\text{CO}_2$ -Konzentration im Abgas von 0,15 Vol.-% bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben.....	77
Abb. 4.19: Darstellung der Sintererscheinungen bei hohen Behandlungstemperaturen (Versuch 31, Schlamm B1).....	77
Abb. 4.20: Exemplarische Abgasanalyse inklusive Temperaturverlauf (Versuch 67, Schlamm B2).....	80
Abb. 4.21: Restkohlenstoffgehalt der Co-armen Schleifschlämme bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben.....	81
Abb. 4.22: Röstzeit der Co-armen Schleifschlämme bis zum Erreichen einer $\text{CO}_2$ -Konzentration im Abgas von 0,15 Vol.-% bei unterschiedlichen Behandlungstemperaturen und Luftzugaben.....	82
Abb. 4.23: Exemplarische Farbänderung des Schleifschlammes C1 durch die Oxidation .....	84
Abb. 4.24: REM-Aufnahme der rechteckigen $\text{WO}_3$ -Partikel (200x bzw. 5000x).....	87
Abb. 4.25: Darstellung der hohen Porosität (REM-Aufnahme, 7000x).....	87
Abb. 4.26: Versuchsergebnisse zur Verifikation des gewählten mathematischen Ansatzes.....	90
Abb. 4.27: Versuchsergebnisse zum $\text{NH}_3$ -Verlust über die Zeit bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen.....	91
Abb. 4.28: Laugungskurven der Versuche 2, 5, 7, 8, 9, 10 und 13 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen .....	92
Abb. 4.29: Löslichkeitsgrenze $a_1$ bei $T = 30\text{ °C}$ .....	95
Abb. 4.30: Löslichkeitsgrenze $a_1$ bei $T = 50\text{ °C}$ .....	95
Abb. 4.31: Löslichkeitsgrenze $a_1$ bei $T = 70\text{ °C}$ .....	95

Abb. 4.32: Geschwindigkeitskonstante $a_2$ bei $T = 30\text{ °C}$ .....	95
Abb. 4.33: Geschwindigkeitskonstante $a_2$ bei $T = 50\text{ °C}$ .....	95
Abb. 4.34: Geschwindigkeitskonstante $a_2$ bei $T = 70\text{ °C}$ .....	96
Abb. 4.35: 3D-Darstellung von $a_1$ ( $FFV = 0,2\text{ g/ml}$ ).....	96
Abb. 4.36: 3D-Darstellung von $a_2$ ( $FFV = 0,2\text{ g/ml}$ ).....	96
Abb. 4.37: $WO_3$ -Ausbringen der oxidierten, Co-hältigen Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe ( $t_{Laugung} = 10\text{ min}$ ).....	100
Abb. 4.38: $WO_3$ -Ausbringen der oxidierten, einstufig sauer gelaugten (Co-armen) Hartmetallreststoffe in Abhängigkeit der Rösttemperatur und Luftzugabe ( $t_{Laugung} = 10\text{ min}$ ).....	102
Abb. 4.39: $WO_3$ -Ausbringen der einstufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen.....	105
Abb. 4.40: $WO_3$ -Ausbringen der zweistufig sauer gelaugten und oxidierten Mischung bei unterschiedlichen Versuchen.....	108
Abb. 4.41: Darstellung der verfärbten, W-hältigen Lösung (Versuch 19).....	109
Abb. 4.42: Potenzial-pH-Wert-Gleichgewichtsdigramm für das System $SiO_2-H_2O$ ( $T = 25\text{ °C}$ ) [80].....	112
Abb. 4.43: Gegenüberstellung der Stammlösung A vor (links) und nach (rechts) der Sulfidfällung.....	117
Abb. 4.44: Darstellung des Fällungsproduktes der Sulfidfällung (REM-Aufnahme).....	117
Abb. 4.45: Gelblich-trübe Stammlösung B nach dem Kationenaustausch (links) und nach der Filtration (rechts).....	119
Abb. 4.46: Dreiphasendiagramm für die Kristallisation von APT ( $p = 1\text{ bar}$ ) [88].....	122
Abb. 4.47: Wolframhaltige Phasen in Abhängigkeit der Kalzinationstemperatur [85].....	123
Abb. 4.48: Gegenüberstellung von reinen (links) und verunreinigten (rechts) APT-Kristallen.....	125
Abb. 4.49: Flussschema des entwickelten Recyclingverfahrens für Hartmetallweichschrott.....	126
Abb. 4.50: Stoffströme von Cobalt (links) und Wolfram (rechts) im neuen Aufarbeitungsverfahren (Sankey-Diagramm).....	128
Abb. 12.1: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 1 (B1; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 30\text{ dm}^3/h$ ).....	151
Abb. 12.2: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 2 (B2; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 30\text{ dm}^3/h$ ).....	151
Abb. 12.3: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 3 (B3; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 30\text{ dm}^3/h$ ).....	152
Abb. 12.4: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 4 (B4; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 30\text{ dm}^3/h$ ).....	152
Abb. 12.5: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 5 (C1; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 30\text{ dm}^3/h$ ).....	152
Abb. 12.6: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 6 (B1; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 60\text{ dm}^3/h$ ).....	153
Abb. 12.7: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 7 (B2; $T = 500\text{ °C}$ , $m_L = 60\text{ dm}^3/h$ ).....	153



Abb. 12.8: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 8 (B3; T = 500 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	153
Abb. 12.9: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 9 (B4; T = 500 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	154
Abb. 12.10: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 10 (C1; T = 500 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	154
Abb. 12.11: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 11 (B1; T = 500 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	154
Abb. 12.12: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 12 (B2; T = 500 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	155
Abb. 12.13: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 13 (B3; T = 500 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	155
Abb. 12.14: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 14 (B4; T = 500 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	155
Abb. 12.15: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 15 (C1; T = 500 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	156
Abb. 12.16: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 16 (B1; T = 600 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	156
Abb. 12.17: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 17 (B2; T = 600 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	156
Abb. 12.18: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 18 (B3; T = 600 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	157
Abb. 12.19: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 19 (B4; T = 600 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	157
Abb. 12.20: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 20 (C1; T = 600 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	157
Abb. 12.21: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 21 (B1; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	158
Abb. 12.22: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 22 (B2; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	158
Abb. 12.23: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 23 (B3; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	158
Abb. 12.24: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 24 (B4; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	159
Abb. 12.25: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 25 (C1; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	159
Abb. 12.26: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 26 (B1; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	159
Abb. 12.27: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 27 (B2; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	160
Abb. 12.28: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 28 (B3; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	160
Abb. 12.29: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 29 (B4; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	160
Abb. 12.30: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 30 (C1; T = 600 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	161
Abb. 12.31: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 31 (B1; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	161
Abb. 12.32: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 32 (B2; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	161
Abb. 12.33: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 33 (B3; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	162
Abb. 12.34: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 34 (B4; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	162
Abb. 12.35: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 35 (C1; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	162
Abb. 12.36: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 36 (B1; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	163
Abb. 12.37: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 37 (B2; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	163
Abb. 12.38: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 38 (B3; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	163
Abb. 12.39: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 39 (B4; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	164
Abb. 12.40: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 40 (C1; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	164



Abb. 12.74: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 74 (B4; T = 600 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	176
Abb. 12.75: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 75 (C1; T = 600 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	176
Abb. 12.76: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 76 (B1; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	176
Abb. 12.77: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 77 (B2; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	177
Abb. 12.78: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 78 (B3; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	177
Abb. 12.79: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 79 (B4; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	177
Abb. 12.80: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 80 (C1; T = 700 °C, $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	178
Abb. 12.81: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 81 (B1; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	178
Abb. 12.82: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 82 (B2; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	178
Abb. 12.83: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 83 (B3; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	179
Abb. 12.84: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 84 (B4; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	179
Abb. 12.85: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 85 (C1; T = 700 °C, $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	179
Abb. 12.86: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 86 (B1; T = 700 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	180
Abb. 12.87: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 87 (B2; T = 700 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	180
Abb. 12.88: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 88 (B3; T = 700 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	180
Abb. 12.89: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 89 (B4; T = 700 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	181
Abb. 12.90: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 90 (C1; T = 700 °C, $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ ).....	181
Abb. 13.1: Versuchsergebnisse zum $\text{NH}_3$ -Verlust über die Zeit bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen .....	182
Abb. 13.2: Laugungskurven der Versuche 1, 3, 11, 12 und 14 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen .....	182
Abb. 13.3: Laugungskurven der Versuche 4, 6, 15, 16 und 17 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen .....	183

## 10. Akronymverzeichnis

A	Präexponentieller Faktor
AAS	Atomabsorptions-Spektroskopie
AMT	Ammoniummetawolframat
APT	Ammoniumparawolframat
$a_1$	Löslichkeitsgrenze
$a_2$	Geschwindigkeitskonstante, Zeitbeiwert
BGS	British Geological Survey
CAS	Chemical Abstracts Service
$c_{\text{NH}_3}$	Laugenmenge
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität
d	Durchmesser
$d_m$	Mittlerer Durchmesser
$\Delta H$	Enthalpie
E	Elastizitätsmodul
$E_a$	Aktivierungsenergie
EAF	Elektrolichtbogenofen
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ER	Extraktionsrate
€	Euro
f	Frequenz, Funktion
FFV	Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis
G	Schubmodul
$\Delta G$	Freie Reaktionsenthalpie
HM	Hartmetall
HP	Hochdruck
HV	Härtegrade nach Vickers
$H_u$	Unterer Heizwert
I	Stromstärke
i	Stromdichte, spezifische Stromstärke
ICP-OES	Atomemissions-Spektrometrie mit gekoppeltem, induktiven Plasma
ITIA	International Tungsten Industry Association
krz	kubisch-raumzentriert
LL	Laugungsleistung
LME	London Metal Exchange
m	Masse

$\Delta m$	Massendifferenz
M	Molar
n	Umdrehungsgeschwindigkeit
OLSC	Oxidation-leaching-spraying-carburisation
p	Druck
ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid
R	Ideale Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R <sup>2</sup>	Korrelationskoeffizient
Spilo	Spitzenlosschleifen
T	Temperatur
t	Zeit
T <sub>s</sub>	Schmelzpunkt
T <sub>b</sub>	Siedepunkt
U	Spannung
USGS	United States Geological Survey
V	Volumen
VOC	verdampfbare organische Verbindungen
WSP	Wendeschnidplatten
WZF	Werkzeugfertigung
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
$\alpha$	Wärmeausdehnungskoeffizient
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\rho$	Dichte

# 11. Anhang I: Chemische Analyse der Schleifschlämme

Tab. 11.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten, vollständig oxidierten Hartmetallreststoffe (RF-Analyse)

Nr.	Bezeichnung	Durchschnittliche relative Metallgehalte der realen Schleifschlämme																		
		Oxid/Element	W <sub>D3</sub> /W	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co	SiO <sub>2</sub> /Si	TiO <sub>2</sub> /Ti	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ta	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nb	K <sub>2</sub> O/K	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr	CaO/Ca	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	NiO/Ni	CuO/Cu	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V	MoO <sub>3</sub> /Mo	MnO/Mn	ZnO/Zn	Ag <sub>2</sub> O/Ag
	Herkunft	WC	Co Bindemetal	SiC SiO <sub>2</sub>	TiC TiN TiN <sub>1-x</sub>	TaC Ta <sub>2</sub> N Ta <sub>2</sub> N <sub>1-x</sub>	NbC NbN <sub>1-x</sub>	Schleif- emulsion	Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> CrN Cr <sub>2</sub> N Stahlspäne Bindemetal	CaO	Stahlspäne Bindemetal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlON	Bindemetal Stahlspäne	-	VC VN	Mo <sub>2</sub> C Stahlspäne	Stahlspäne	Stahlspäne	-	-
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
B1	Kissfilter	Oxid im Röstprodukt	79,72	10,73	4,01	1,58	1,31	0,457	0,290	0,252	0,247	0,2/8	0,203	0,097	0,0785	-	-	-	-	0,0273
		Metall im Röstprodukt	63,22	7,88	1,87	0,947	1,08	0,541	0,380	0,199	0,180	0,173	0,1/5	0,160	0,077	0,0440	-	-	-	-
B2	WSP	Oxid im Röstprodukt	78,02	10,97	5,63	1,50	1,20	0,646	0,347	0,0163	0,155	1,23	0,0767	0,086	0,0841	-	-	-	-	-
		Metalle im Röstprodukt	61,87	8,06	2,63	0,899	0,985	0,452	0,237	0,0117	0,108	0,653	0,0603	0,0685	0,0471	-	-	-	-	-
B3	MZF	Oxid im Röstprodukt	76,74	15,84	-	0,0413	-	0,0240	0,627	0,0175	6,42	-	0,0389	-	0,0793	0,069	0,0368	0,0216	0,0402	
		Metalle im Röstprodukt	60,86	11,63	-	0,0248	-	0,0199	0,429	0,0125	4,49	-	0,0306	-	0,0444	0,3463	0,0285	0,0174	0,0374	
B4	Spillo	Oxid im Röstprodukt	87,36	11,71	-	-	-	0,103	0,633	0,0287	0,0409	-	0,0292	-	0,0893	-	-	-	-	
		Metalle im Röstprodukt	69,28	8,60	-	-	-	0,0857	0,433	0,0205	0,0286	-	0,0229	-	0,0500	-	-	-	-	
C1	c. A.	Oxid im Röstprodukt	81,12	9,65	8,22	0,0143	-	0,0962	0,557	0,0223	0,0700	0,197	-	-	0,0568	-	-	-	-	
		Metalle im Röstprodukt	64,33	7,08	3,84	0,0086	-	0,0799	0,381	0,0159	0,0490	0,104	-	-	0,0318	-	-	-	-	

## 12. Anhang II: Ergebnisse der Röstversuche

### 12.1 Ergebnisse der Röstversuche Co-hältiger Hartmetallreststoffe

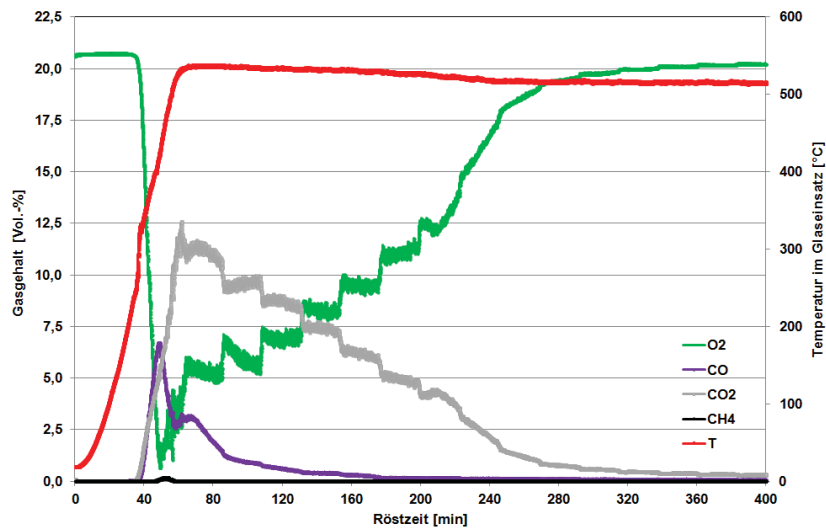


Abb. 12.1: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 1 (B1; T = 500 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

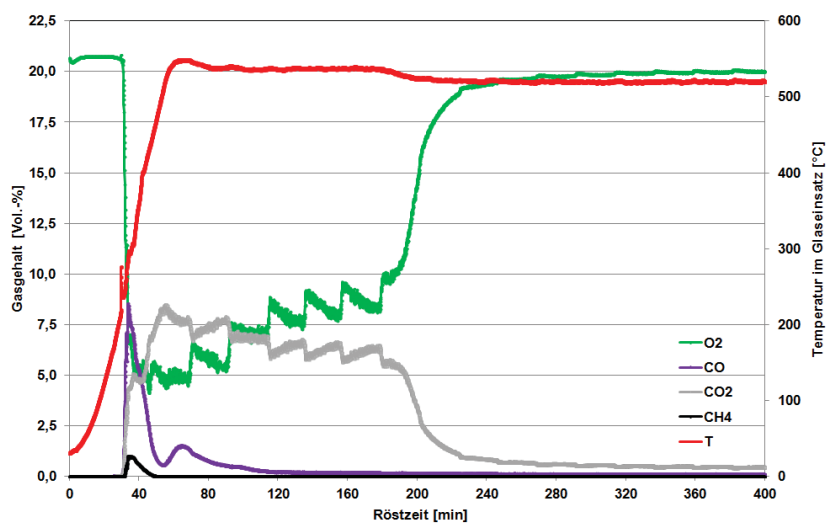


Abb. 12.2: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 2 (B2; T = 500 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

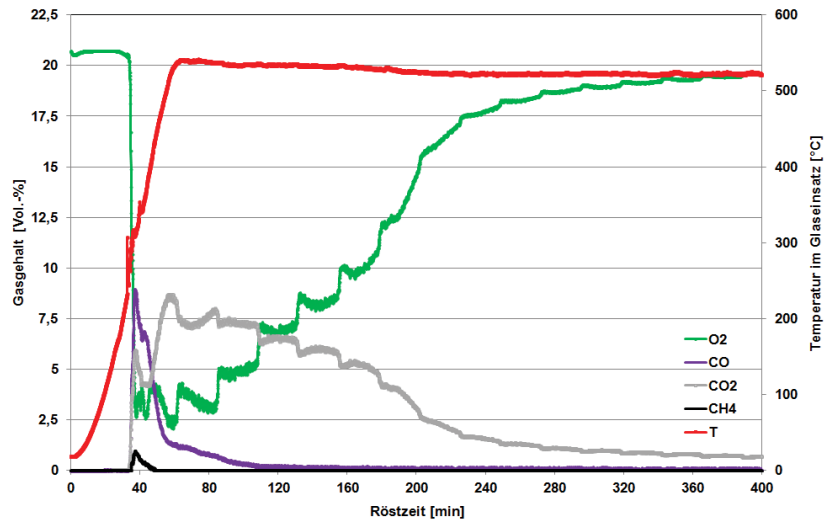


Abb. 12.3: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 3 (B3;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

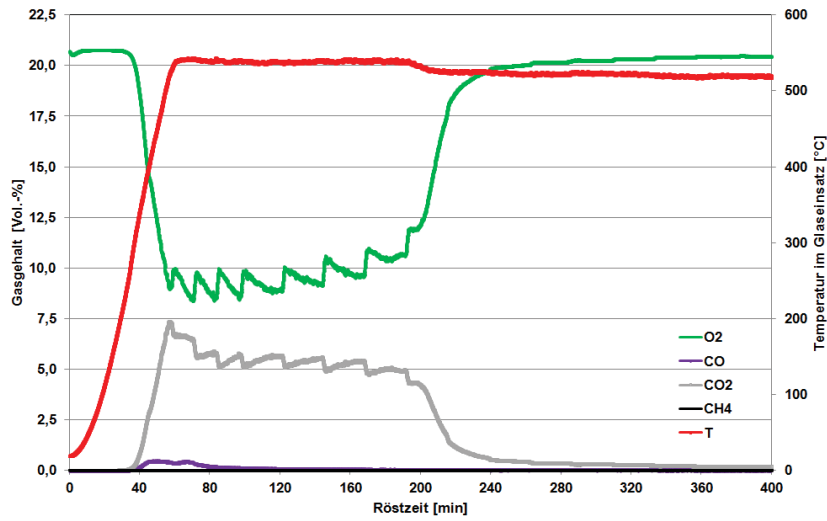


Abb. 12.4: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 4 (B4;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

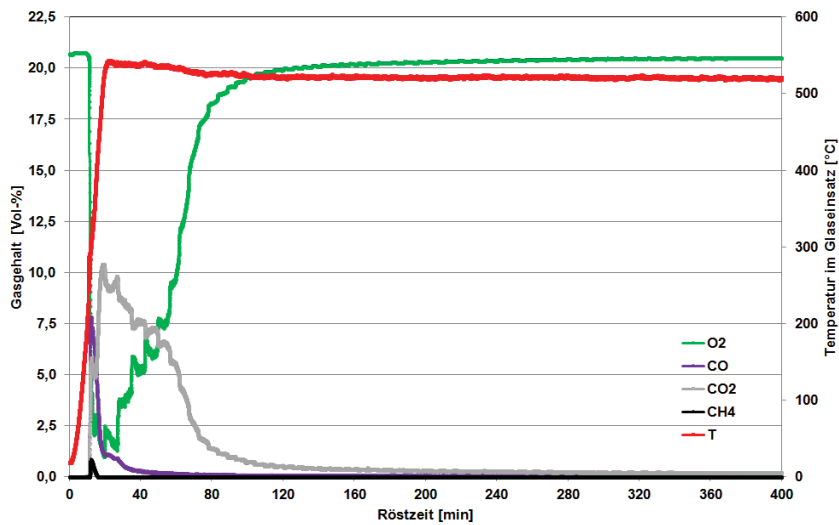


Abb. 12.5: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 5 (C1;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )



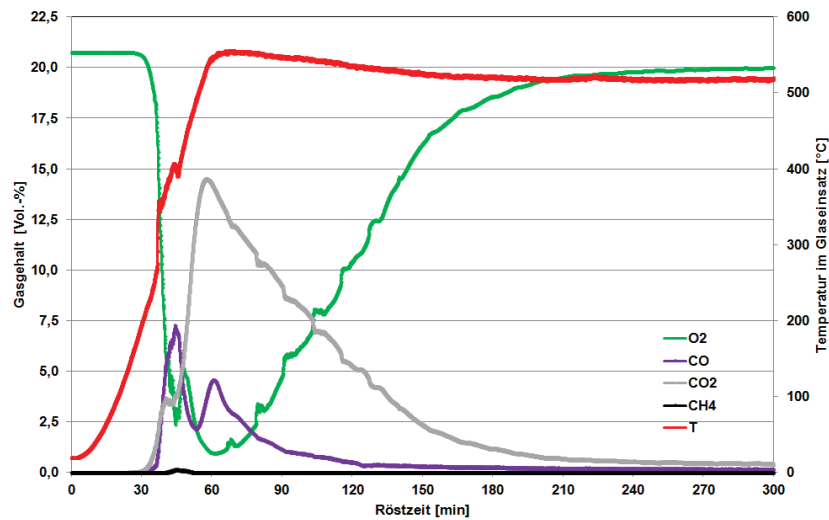


Abb. 12.6: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 6 (B1;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

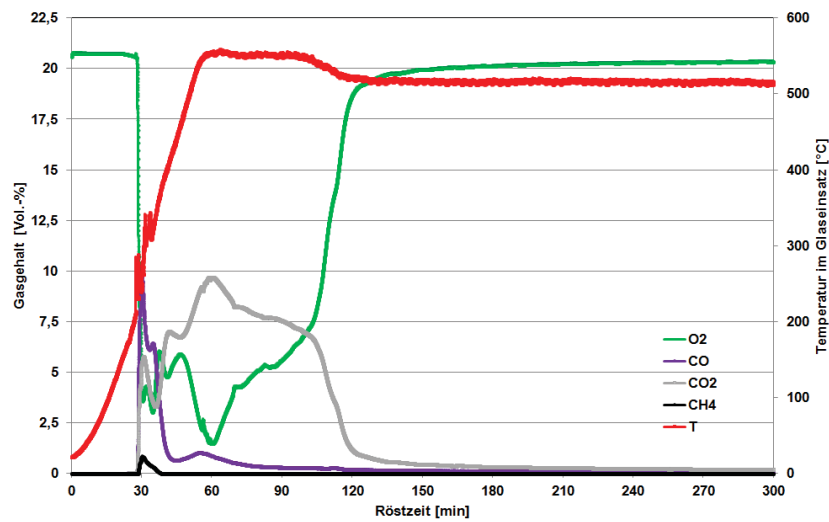


Abb. 12.7: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 7 (B2;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

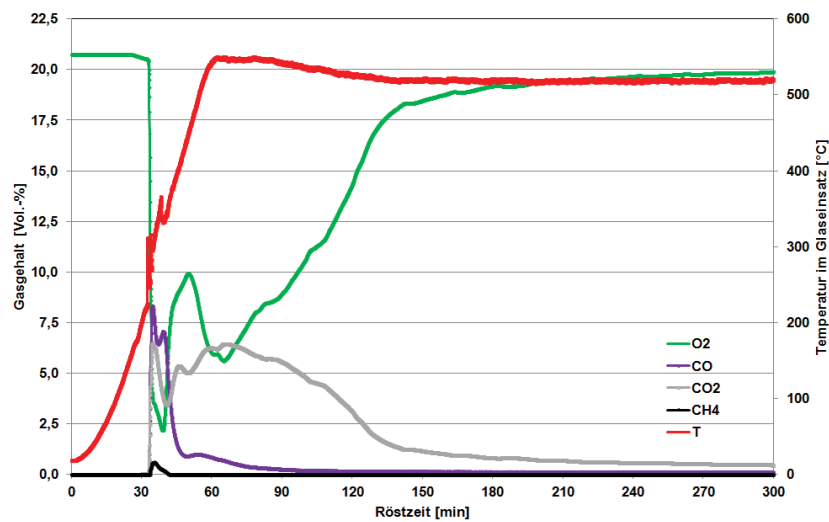


Abb. 12.8: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 8 (B3;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

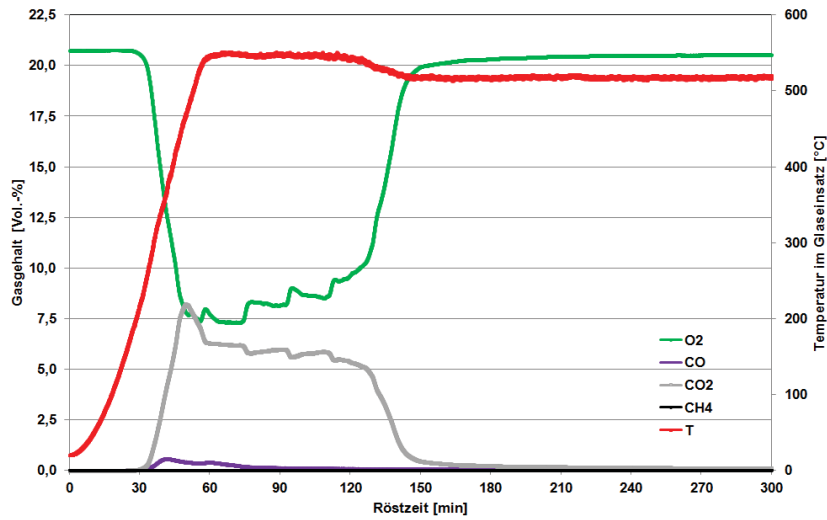


Abb. 12.9: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 9 (B4;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

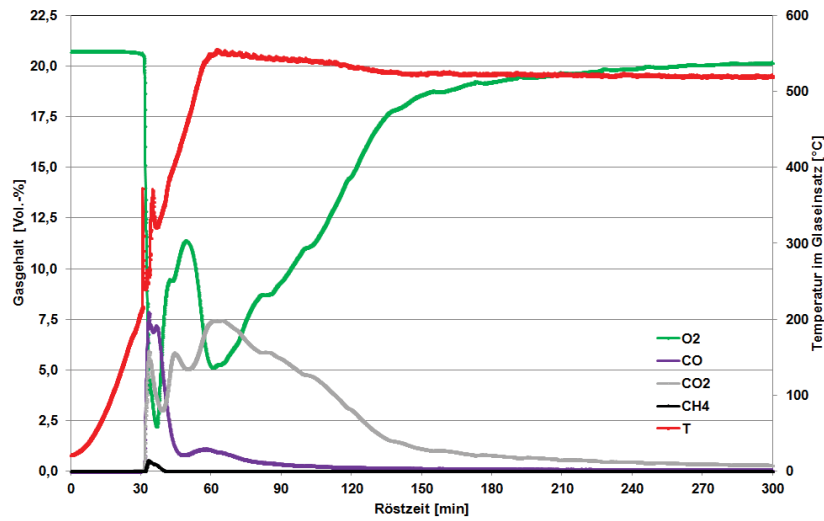


Abb. 12.10: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 10 (C1;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

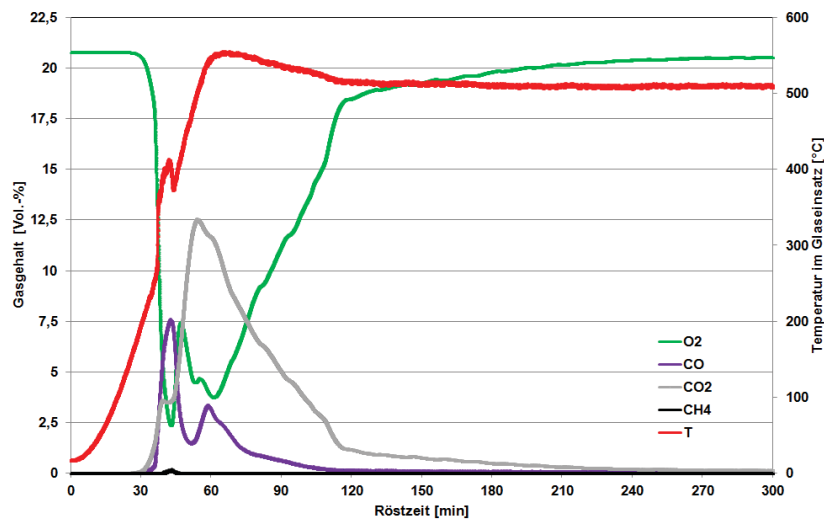


Abb. 12.11: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 11 (B1;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

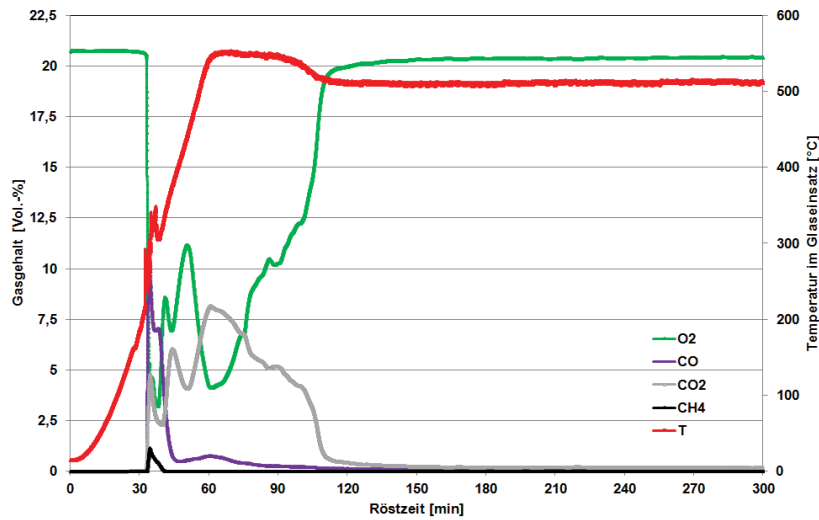


Abb. 12.12: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 12 (B2; T = 500 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

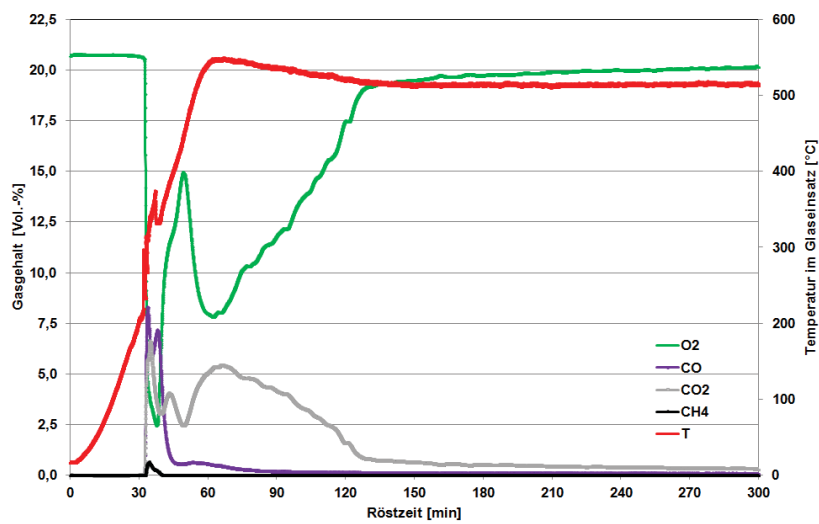


Abb. 12.13: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 13 (B3; T = 500 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

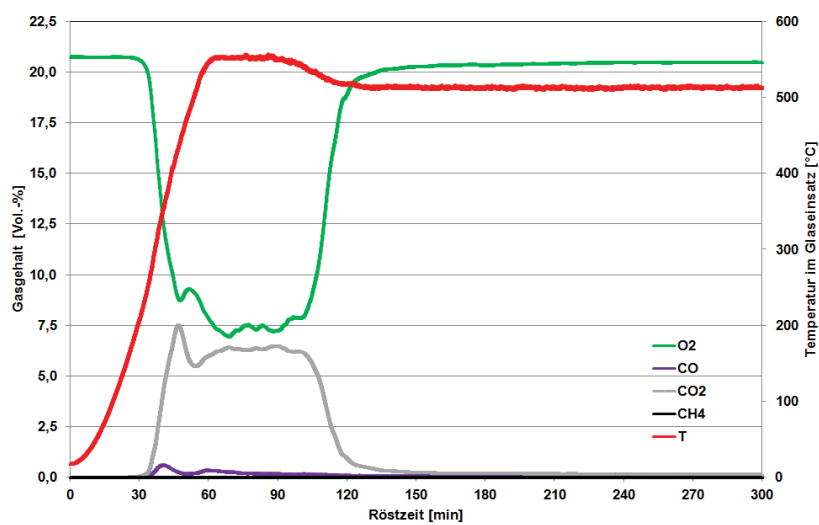


Abb. 12.14: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 14 (B4; T = 500 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

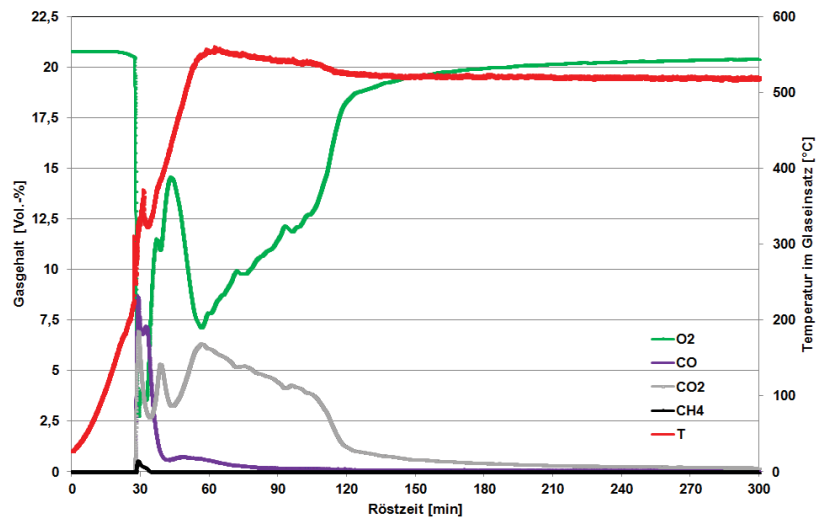


Abb. 12.15: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 15 (C1;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

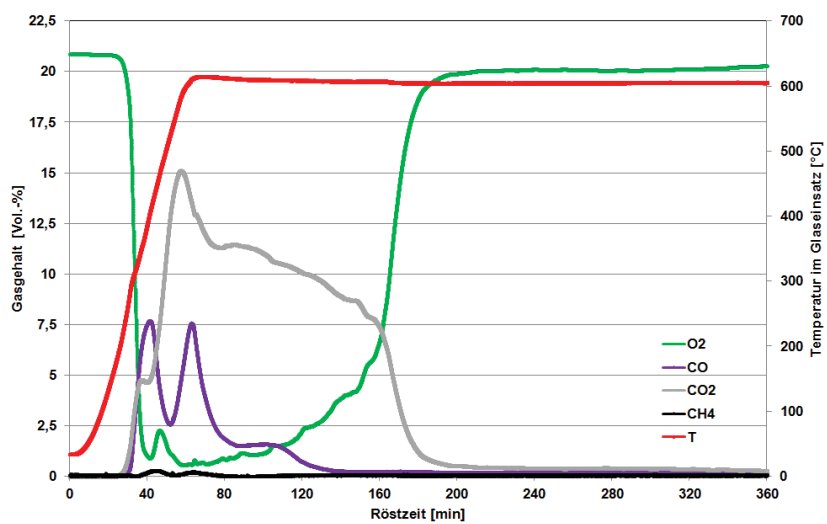


Abb. 12.16: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 16 (B1;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

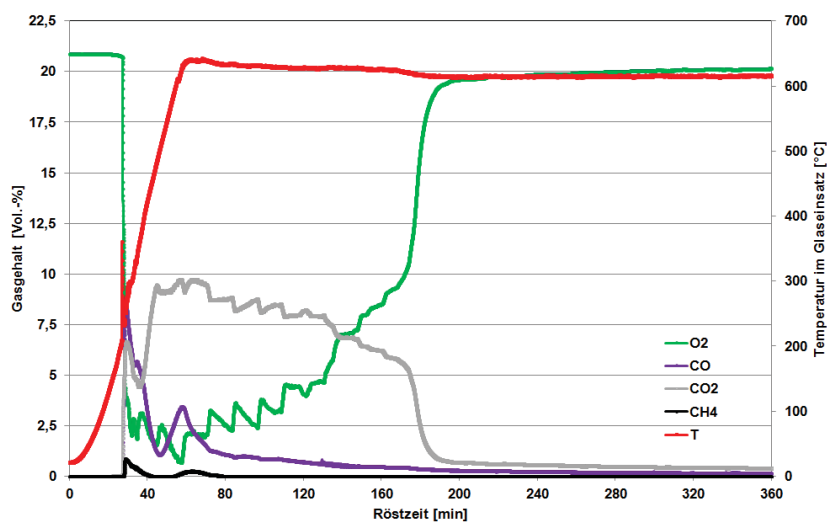


Abb. 12.17: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 17 (B2;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

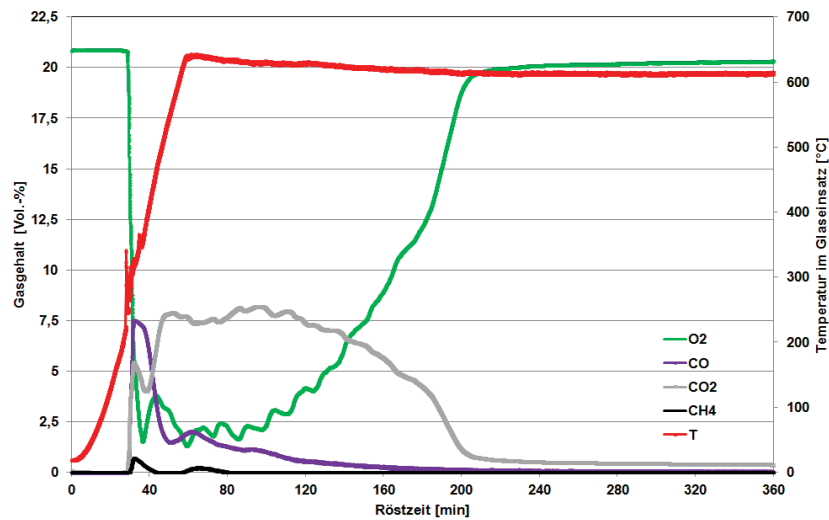


Abb. 12.18: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 18 (B3; T = 600 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

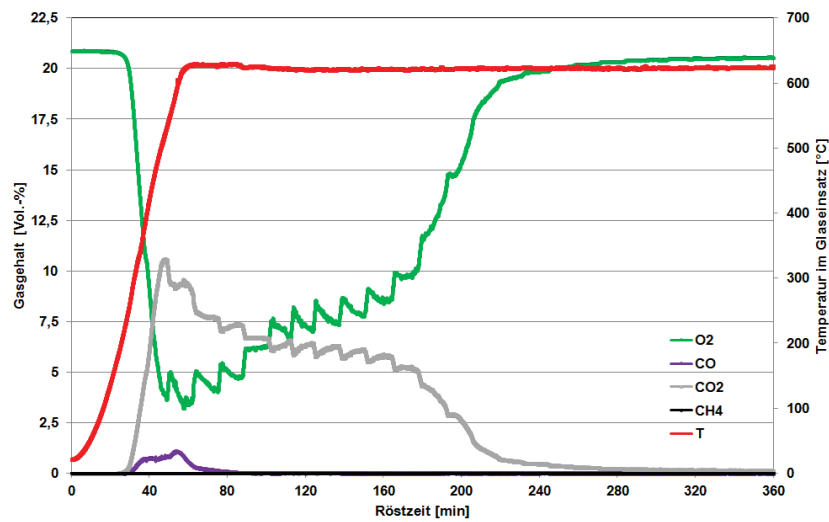


Abb. 12.19: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 19 (B4; T = 600 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

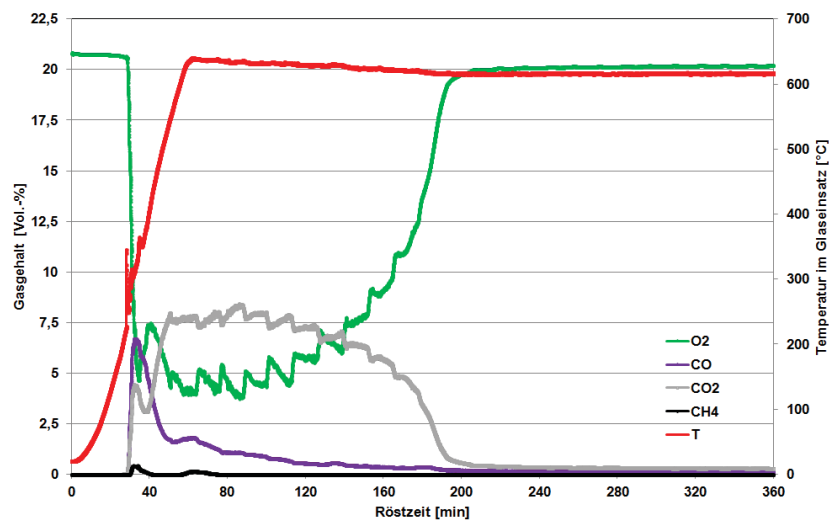


Abb. 12.20: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 20 (C1; T = 600 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

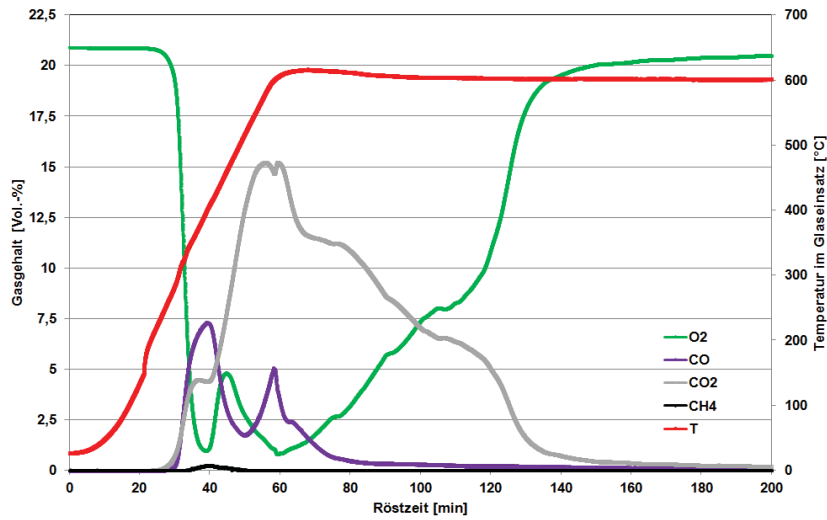


Abb. 12.21: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 21 (B1; T = 600 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

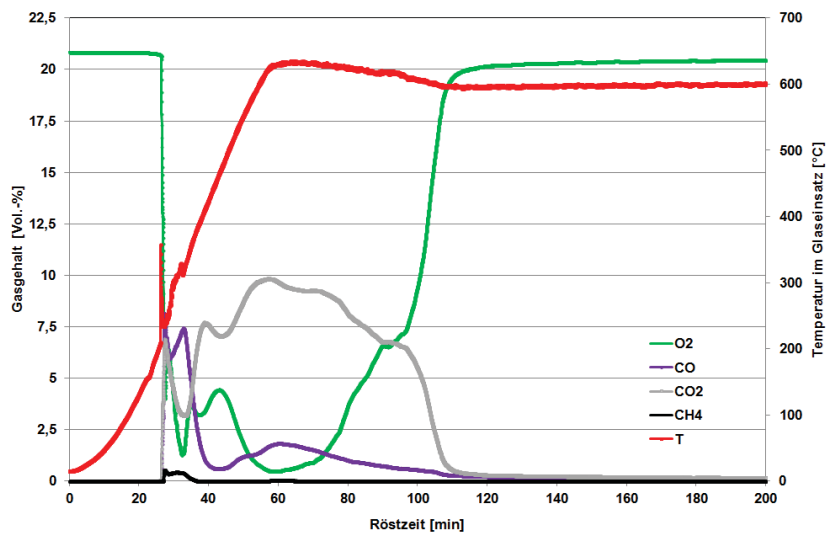


Abb. 12.22: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 22 (B2; T = 600 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

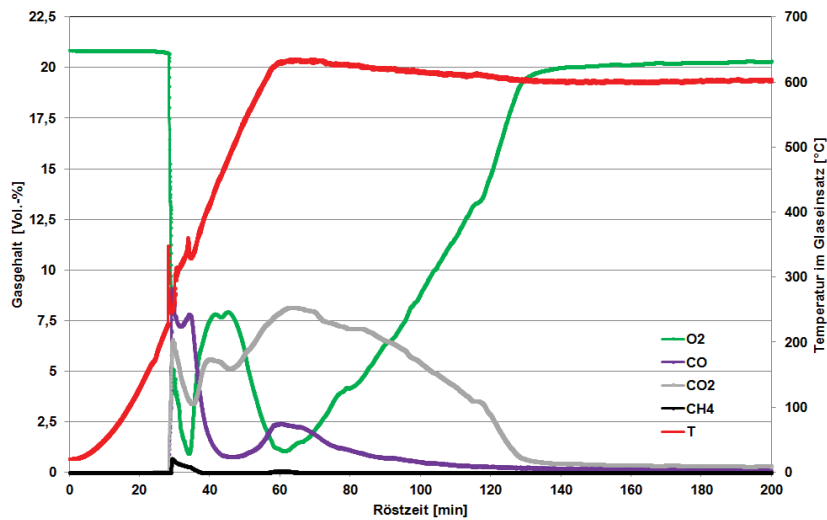


Abb. 12.23: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 23 (B3; T = 600 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

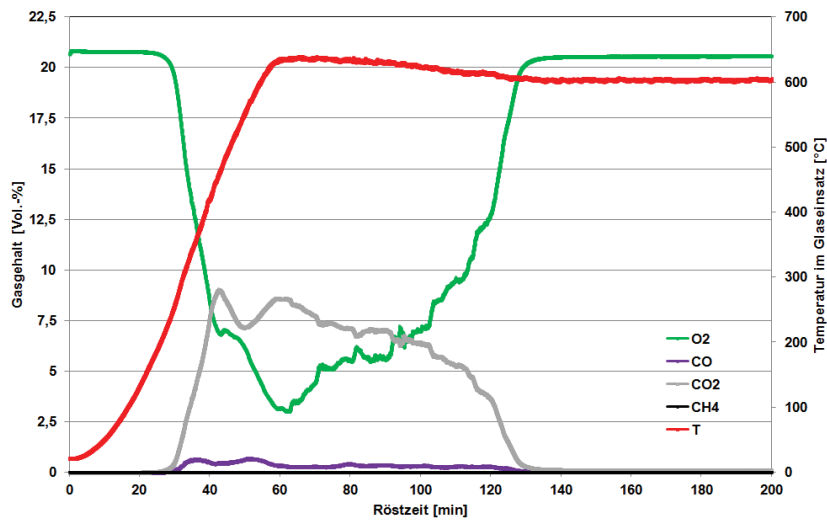


Abb. 12.24: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 24 (B4; T = 600 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

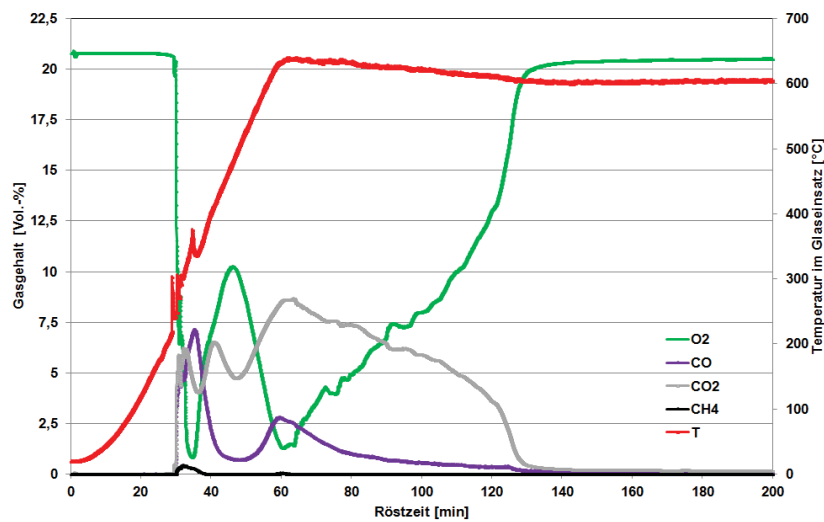


Abb. 12.25: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 25 (C1; T = 600 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

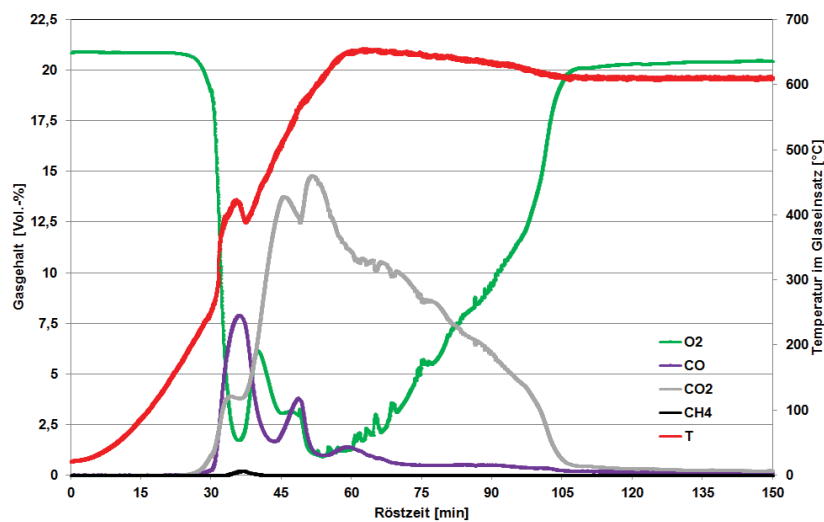
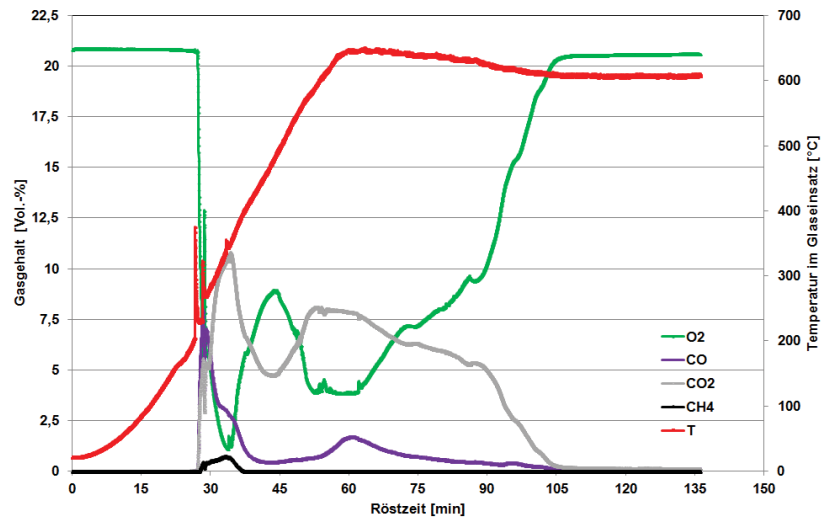
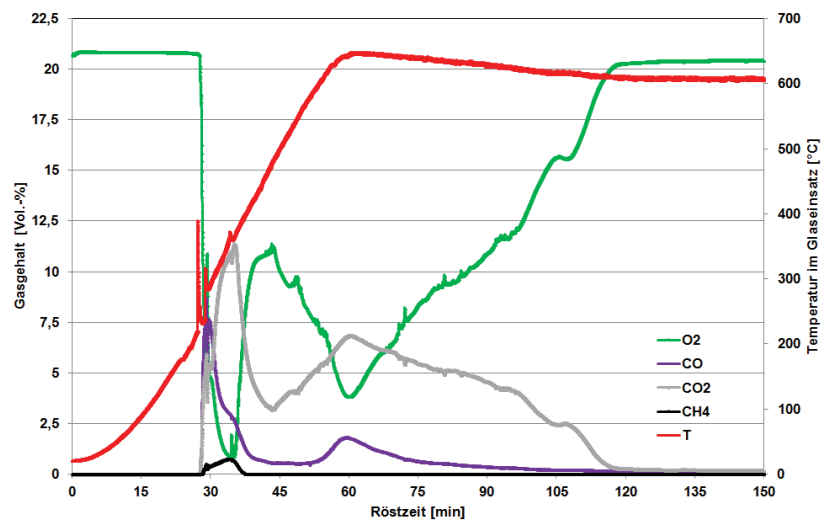
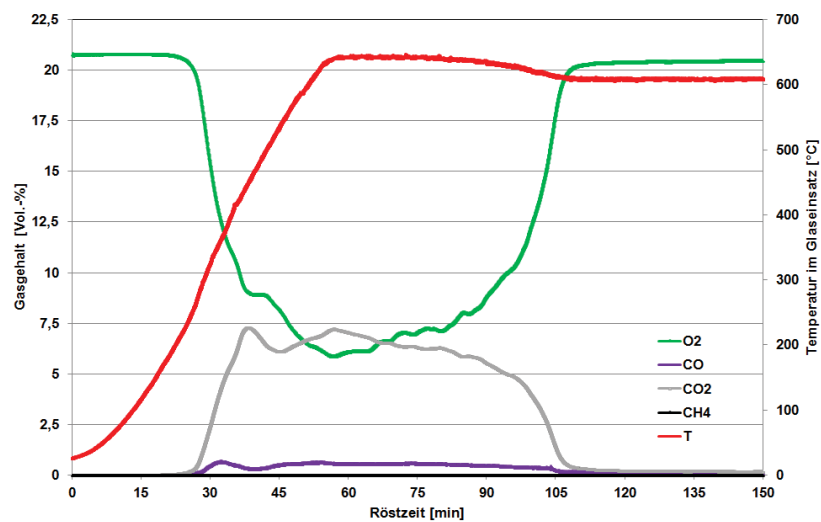


Abb. 12.26: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 26 (B1; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

Abb. 12.27: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 27 (B2; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )Abb. 12.28: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 28 (B3; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )Abb. 12.29: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 29 (B4; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )



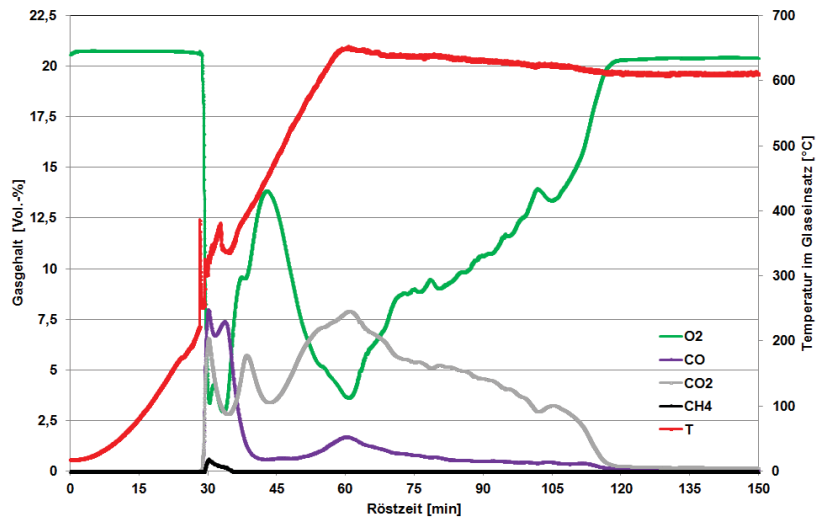


Abb. 12.30: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 30 (C1; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

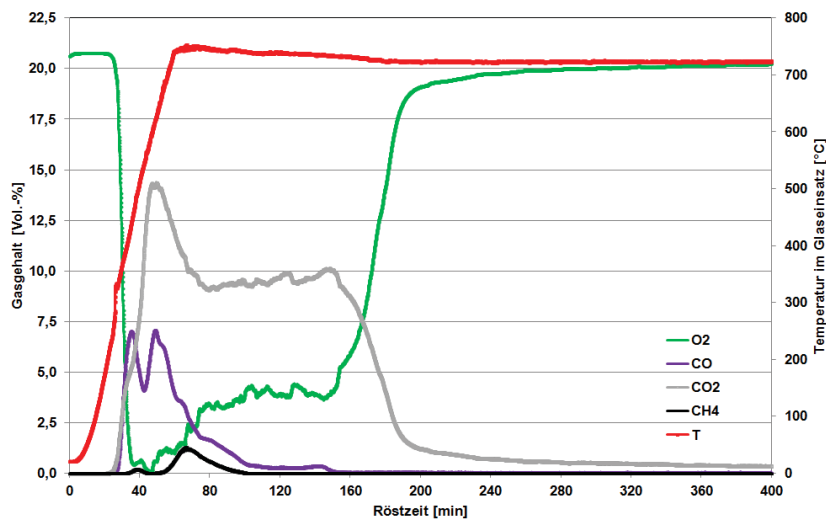


Abb. 12.31: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 31 (B1; T = 700 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

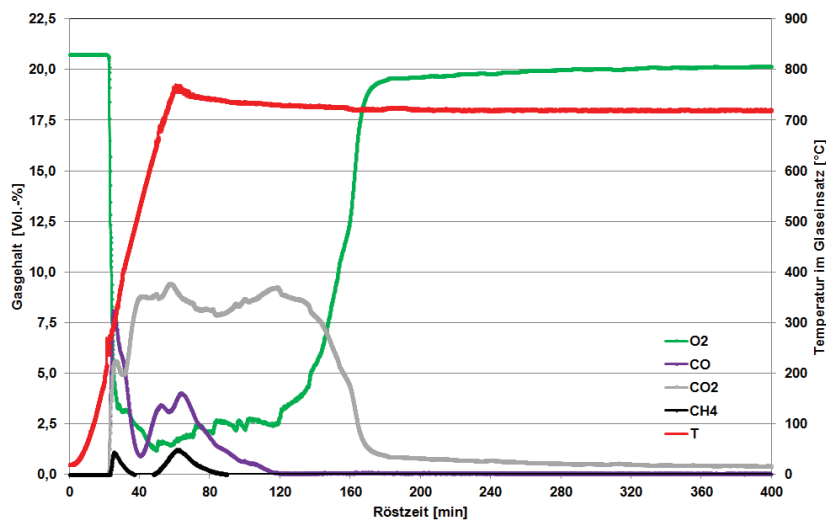


Abb. 12.32: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 32 (B2; T = 700 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

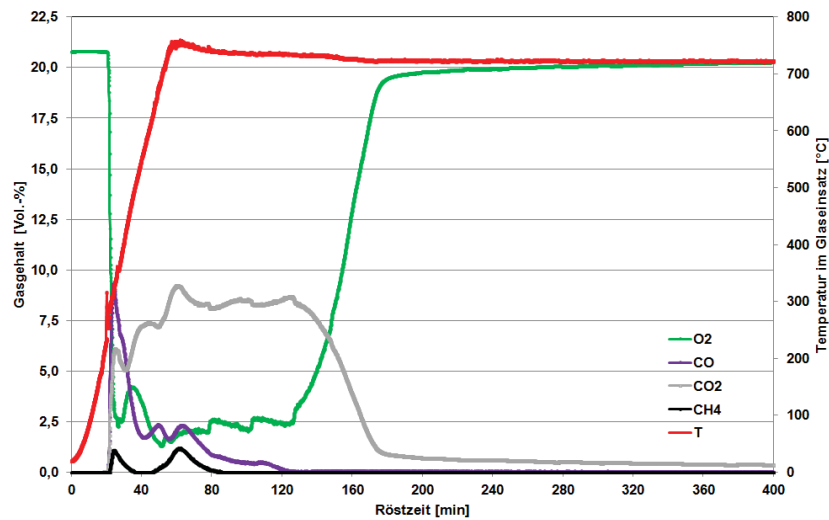


Abb. 12.33: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 33 (B3;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

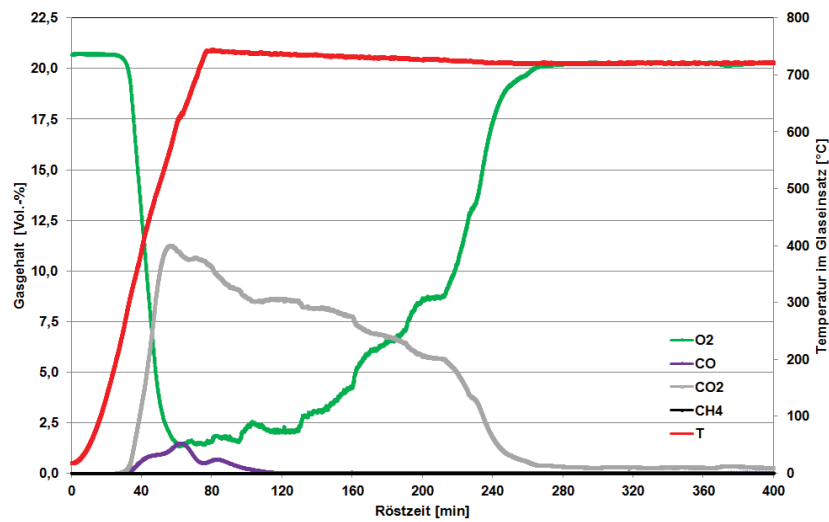


Abb. 12.34: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 34 (B4;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

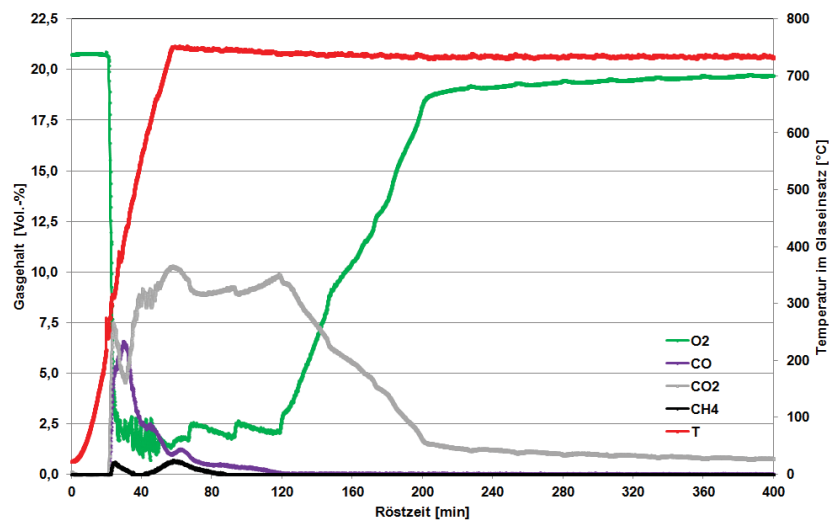


Abb. 12.35: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 35 (C1;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

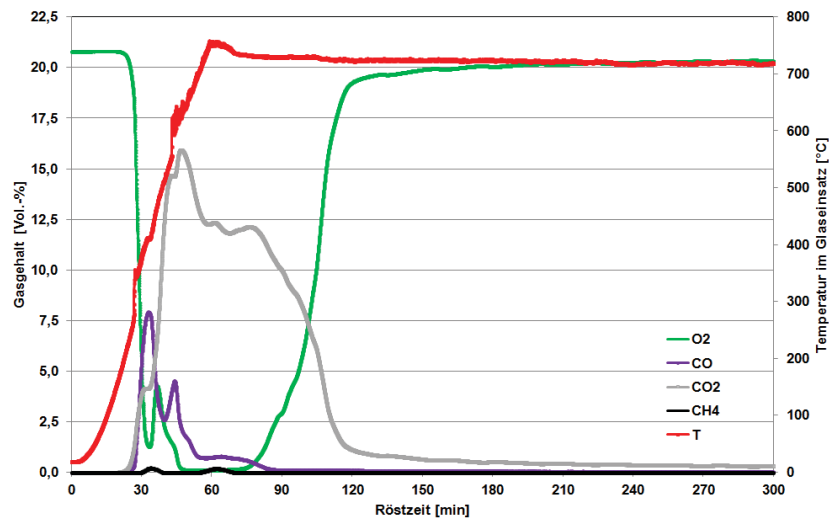


Abb. 12.36: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 36 (B1;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

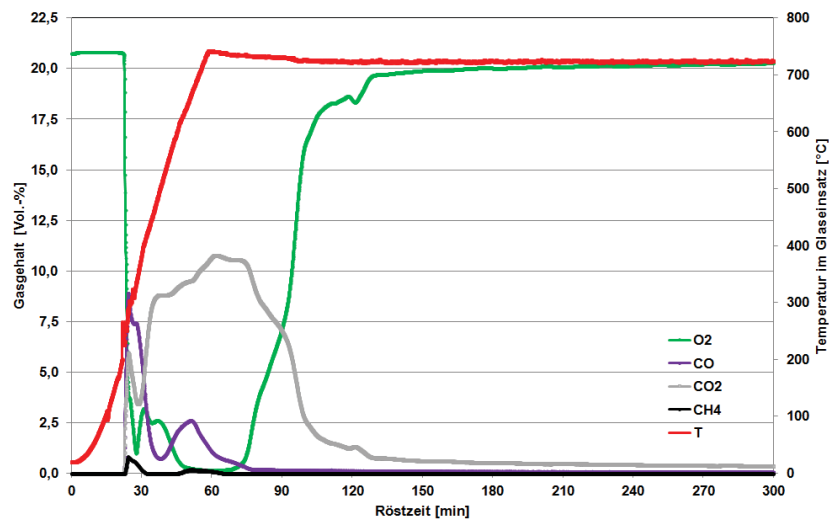


Abb. 12.37: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 37 (B2;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

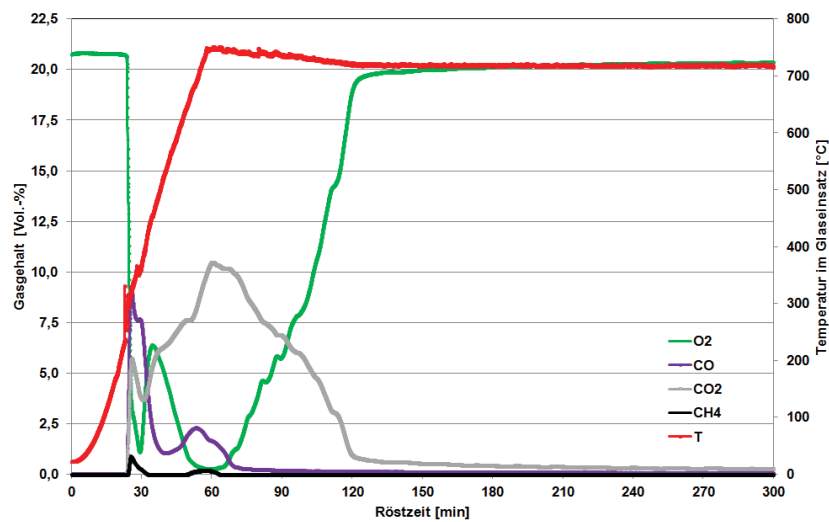


Abb. 12.38: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 38 (B3;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

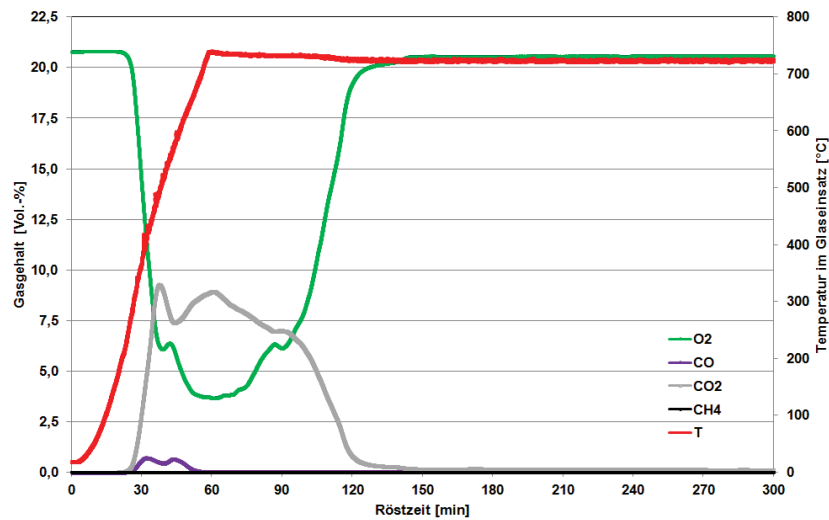


Abb. 12.39: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 39 (B4; T = 700 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

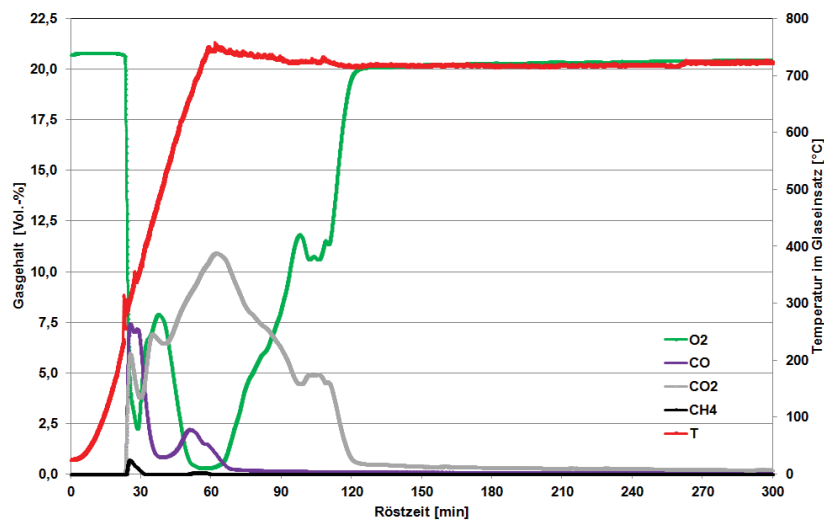


Abb. 12.40: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 40 (C1; T = 700 °C,  $m_L = 60 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

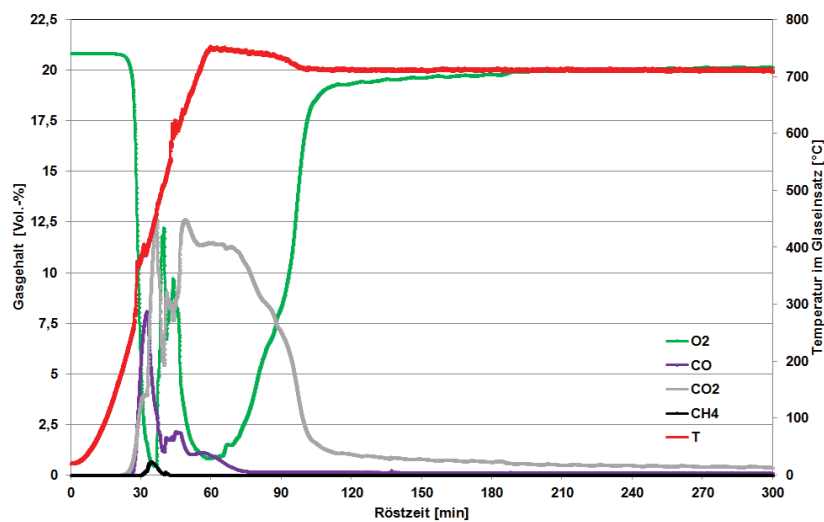


Abb. 12.41: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 41 (B1; T = 700 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

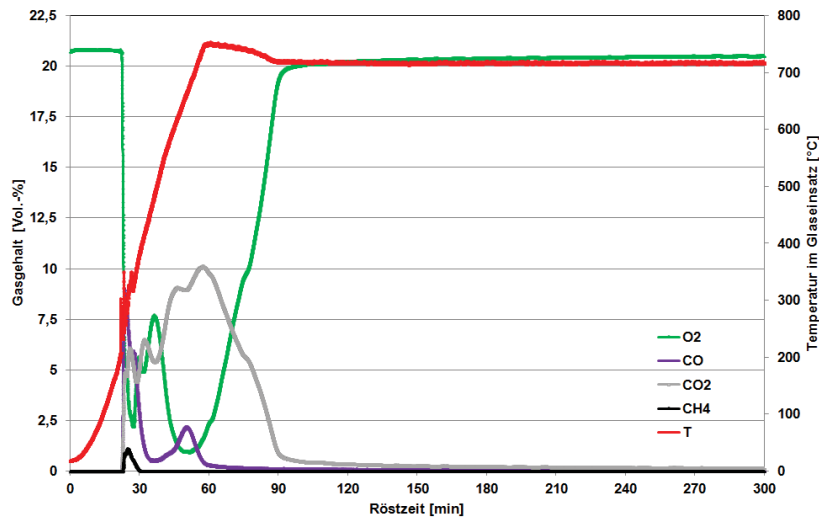


Abb. 12.42: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 42 (B2;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

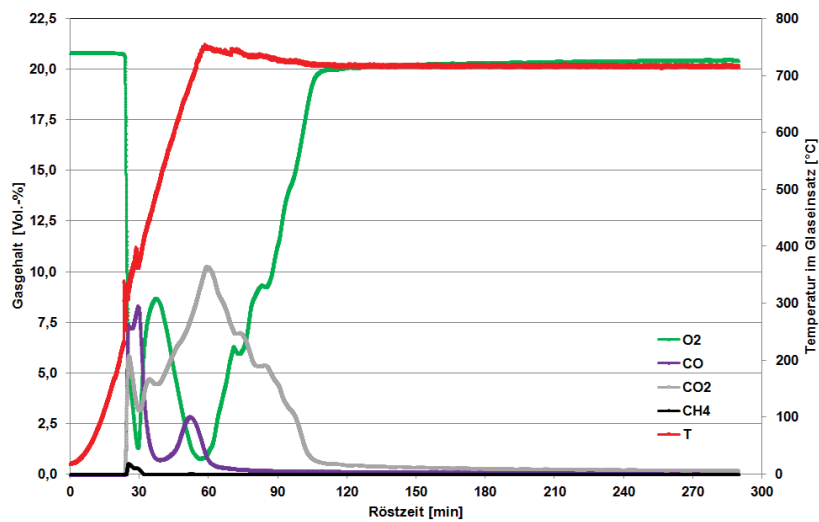


Abb. 12.43: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 43 (B3;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

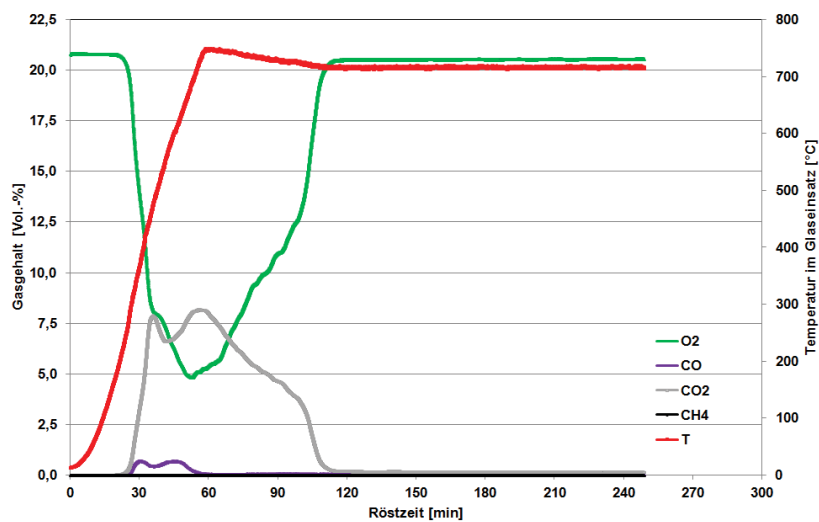


Abb. 12.44: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 44 (B4;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

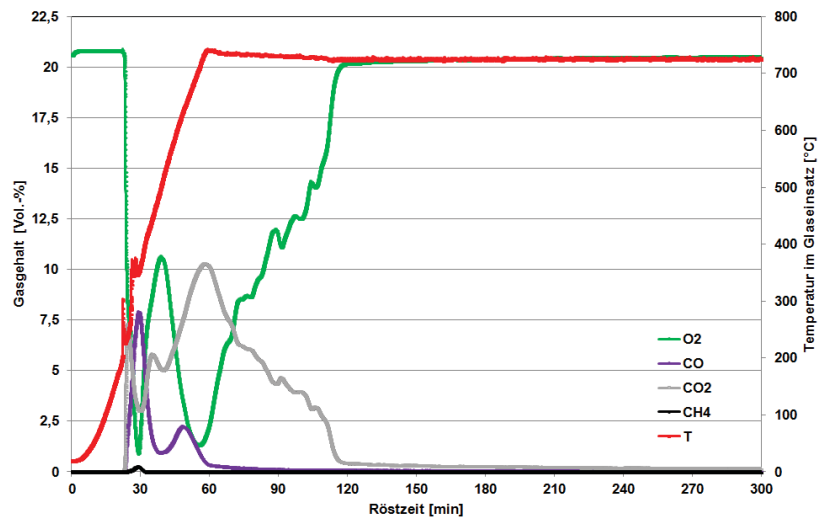


Abb. 12.45: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 45 (C1; T = 700 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

## 12.2 Ergebnisse der Röstversuche Co-armer Hartmetallreststoffe

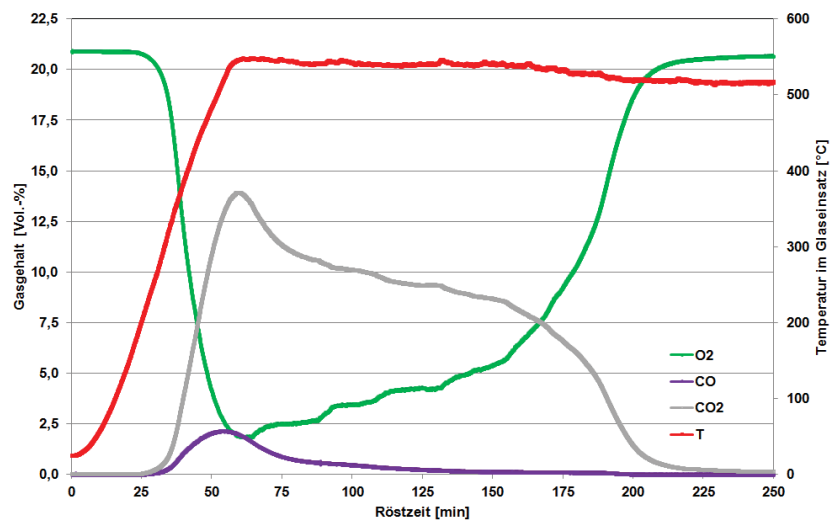


Abb. 12.46: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 46 (B1; T = 500 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

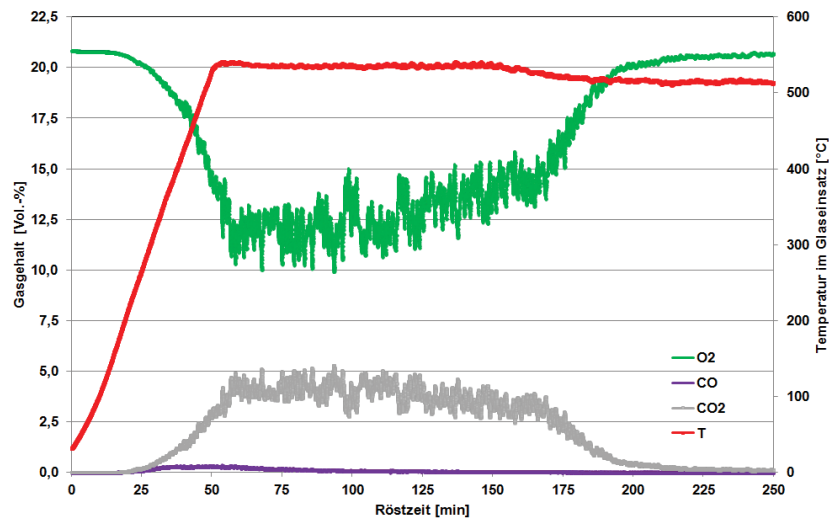


Abb. 12.47: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 47 (B2;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

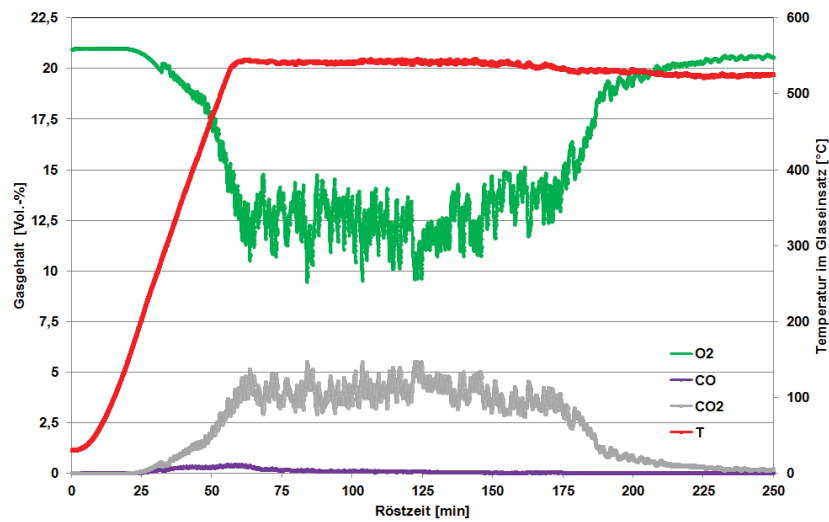


Abb. 12.48: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 48 (B3;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

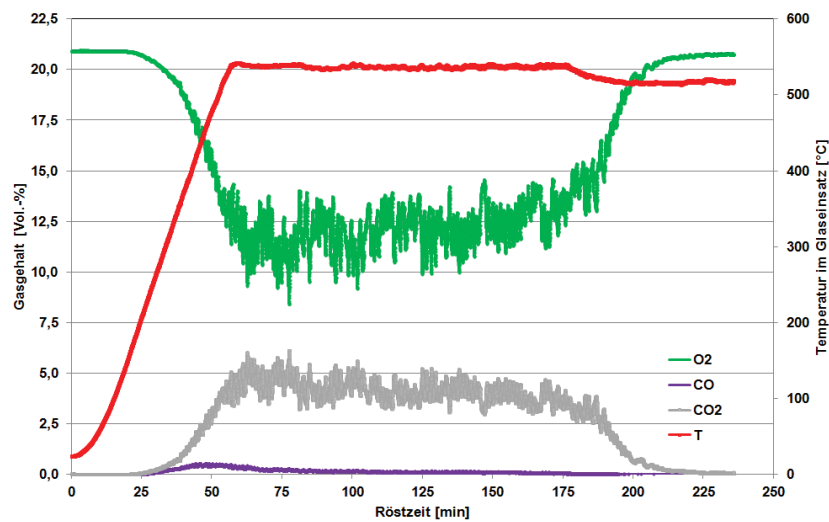


Abb. 12.49: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 49 (B4;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

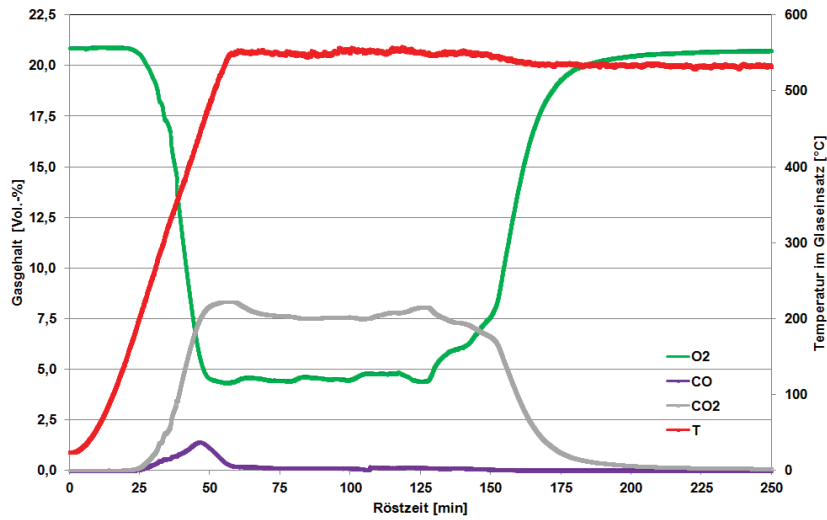


Abb. 12.50: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 50 (C1;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

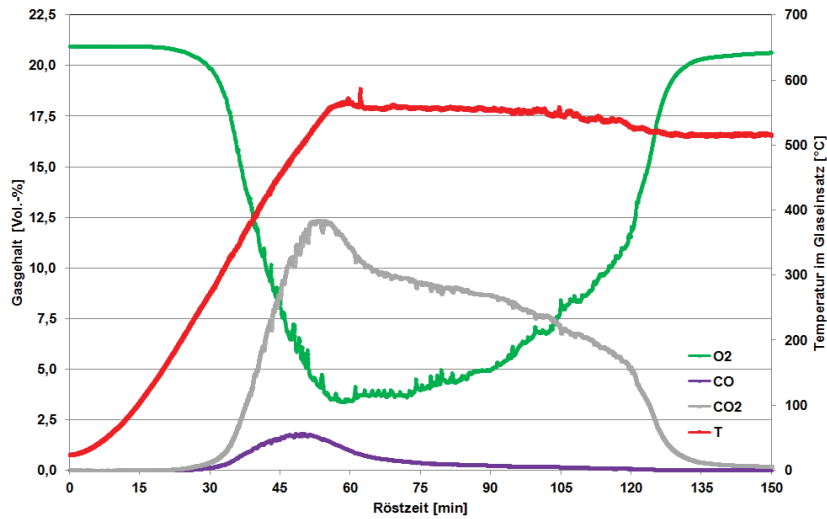


Abb. 12.51: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 51 (B1;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

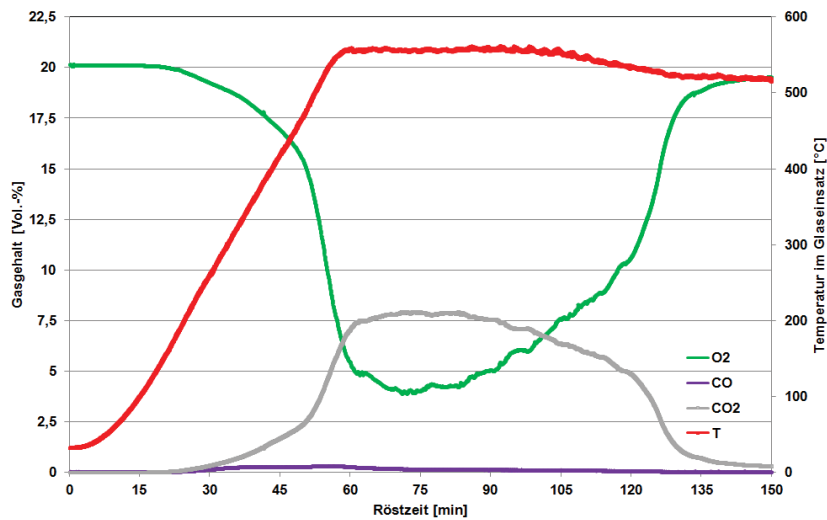


Abb. 12.52: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 52 (B2;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )



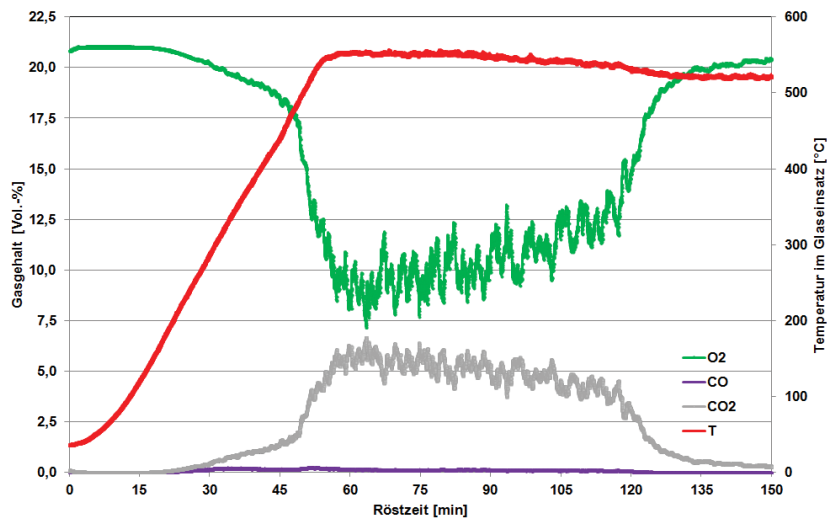


Abb. 12.53: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 53 (B3;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

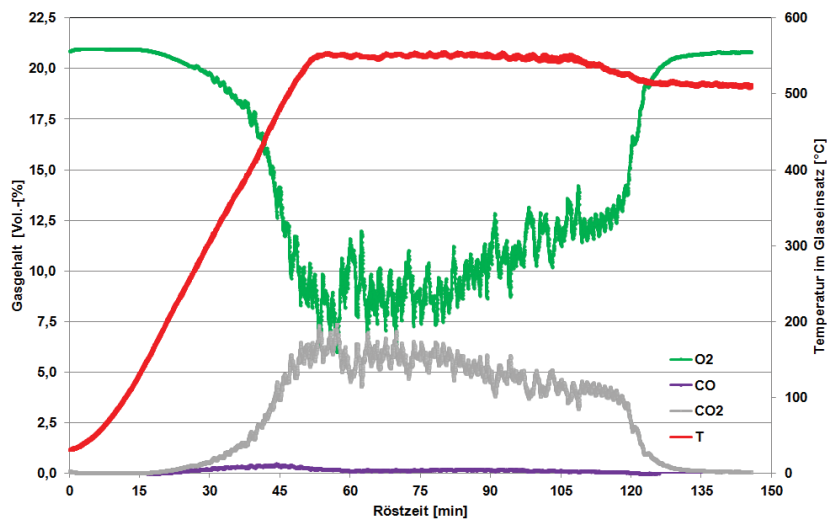


Abb. 12.54: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 54 (B4;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

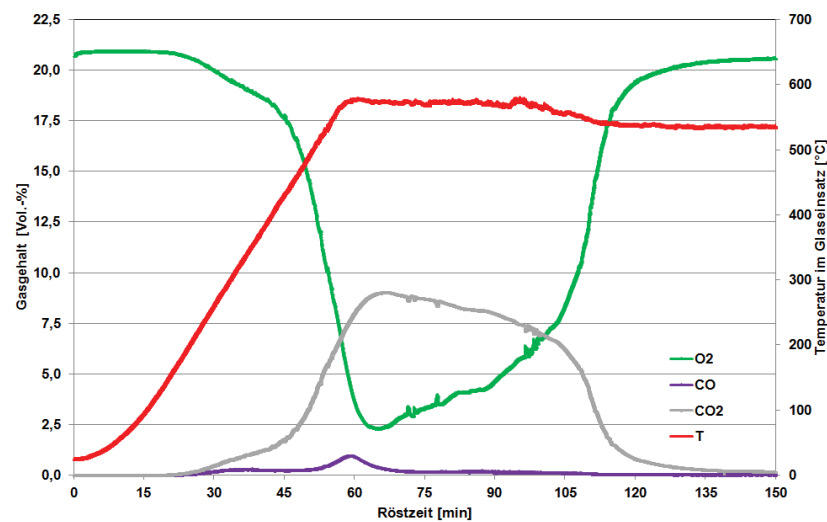


Abb. 12.55: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 55 (C1;  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

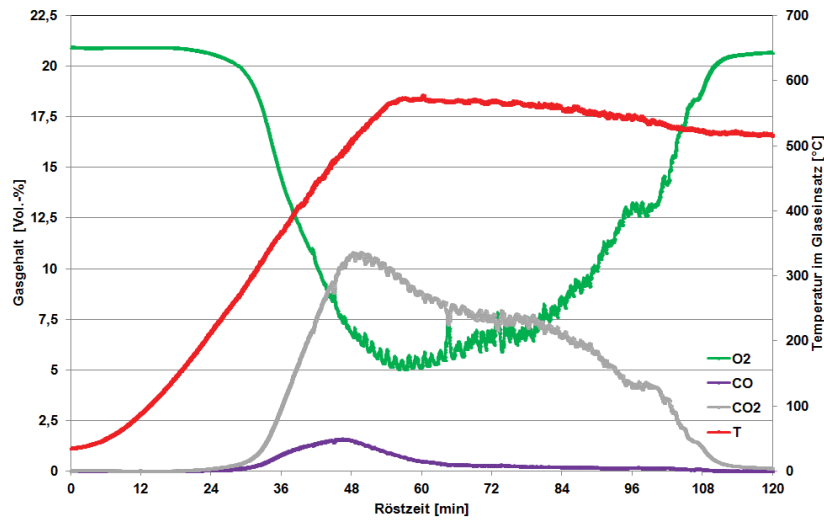


Abb. 12.56: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 56 (B1;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

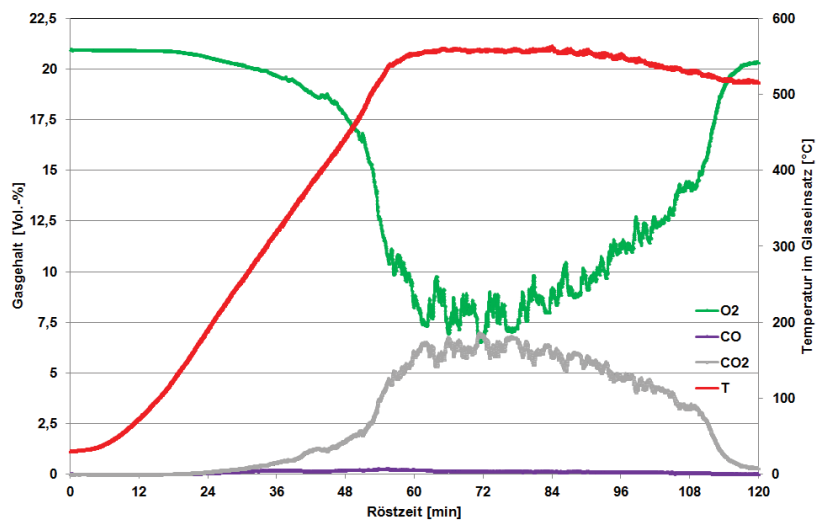


Abb. 12.57: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 57 (B2;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

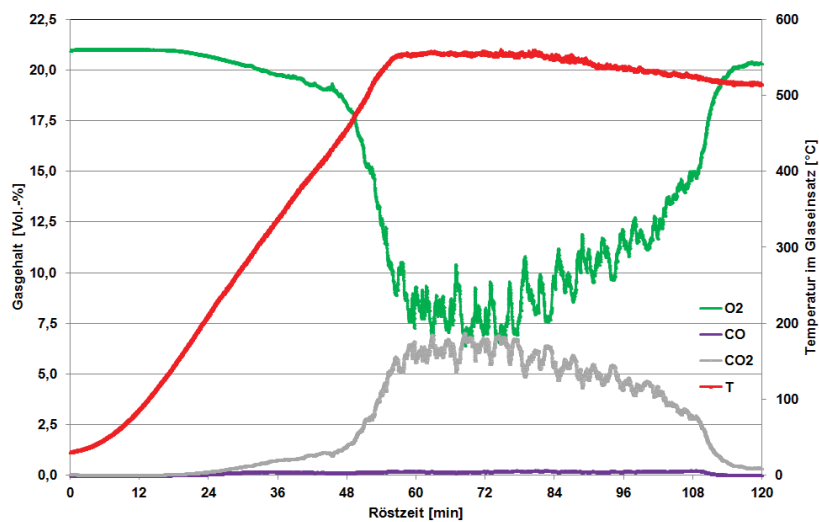


Abb. 12.58: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 58 (B3;  $T = 500\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

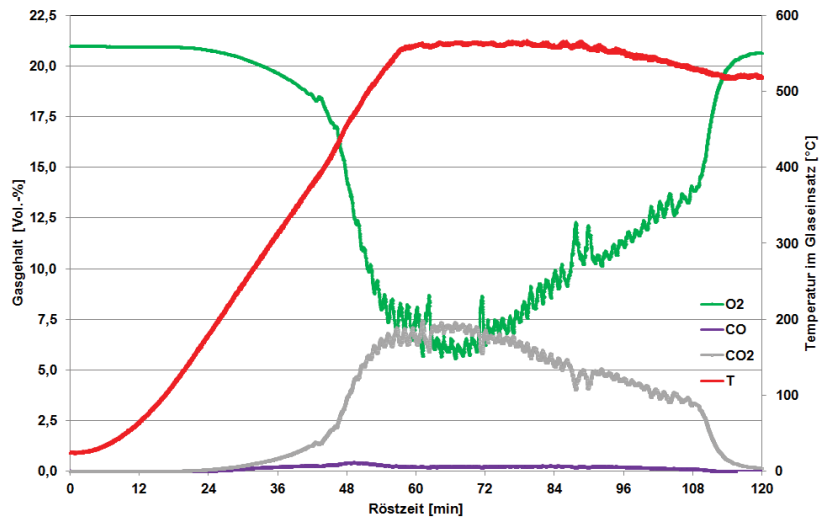


Abb. 12.59: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 59 (B4; T = 500 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

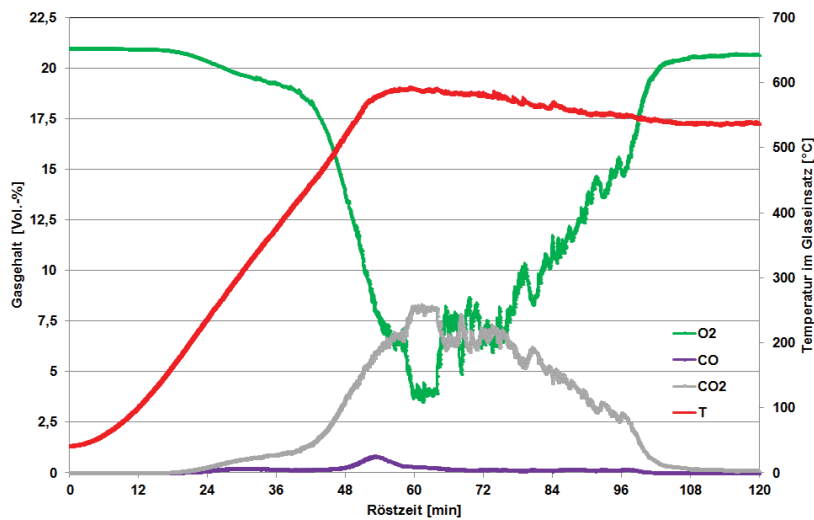


Abb. 12.60: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 60 (C1; T = 500 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

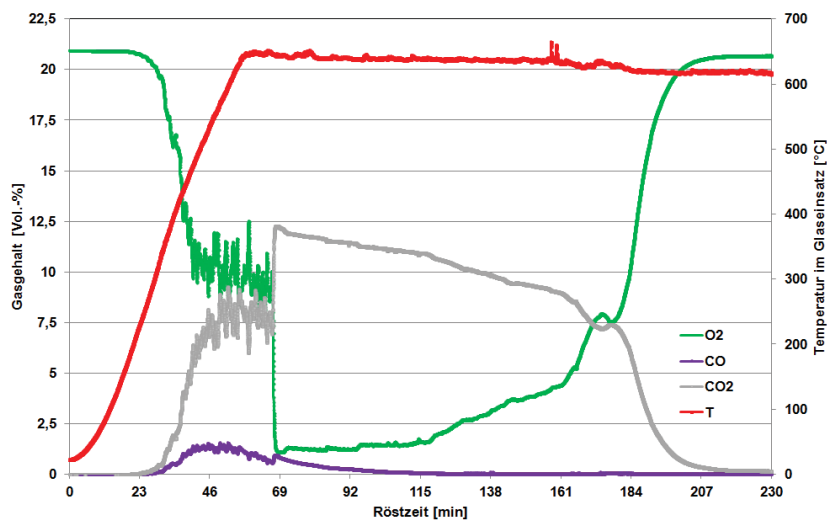


Abb. 12.61: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 61 (B1; T = 600 °C,  $m_L = 30 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

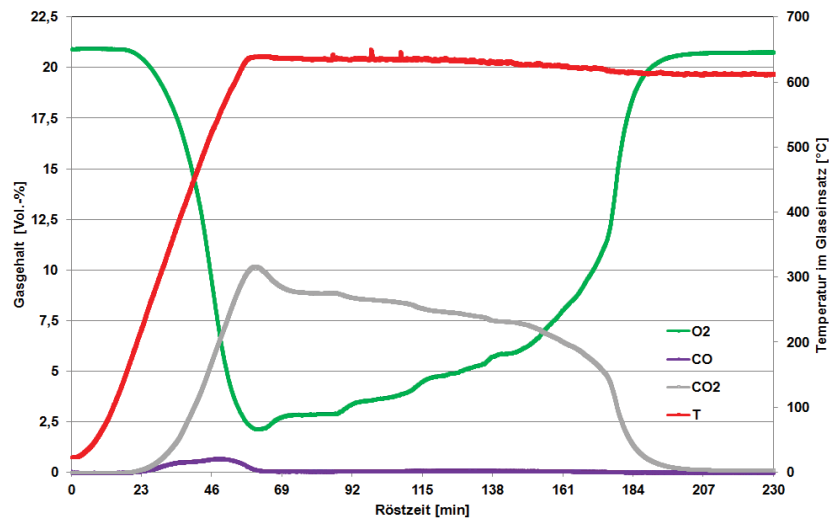


Abb. 12.62: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 62 (B2;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

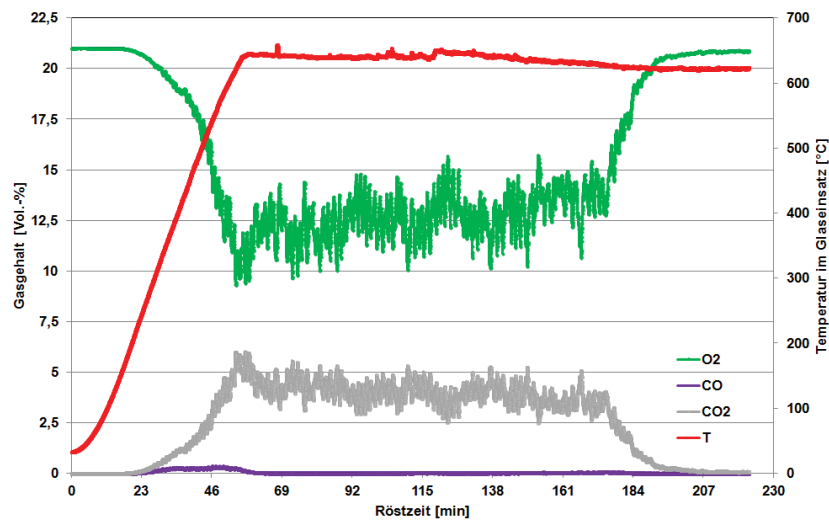


Abb. 12.63: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 63 (B3;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

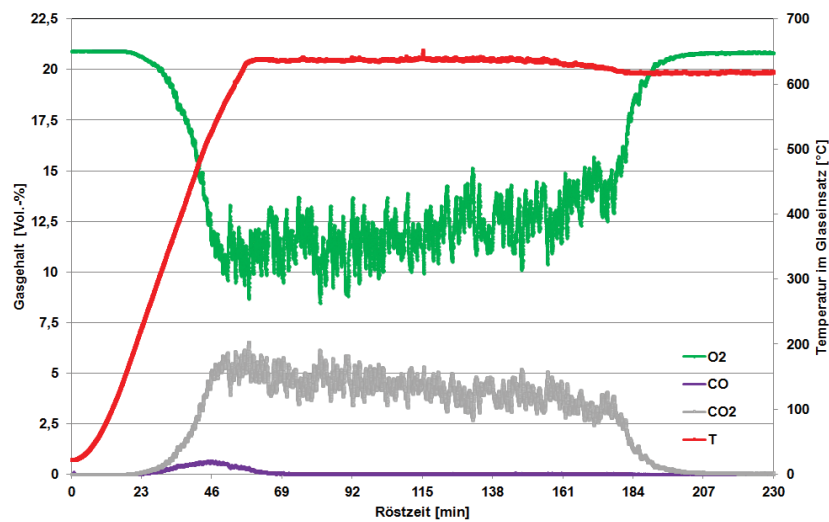


Abb. 12.64: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 64 (B4;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

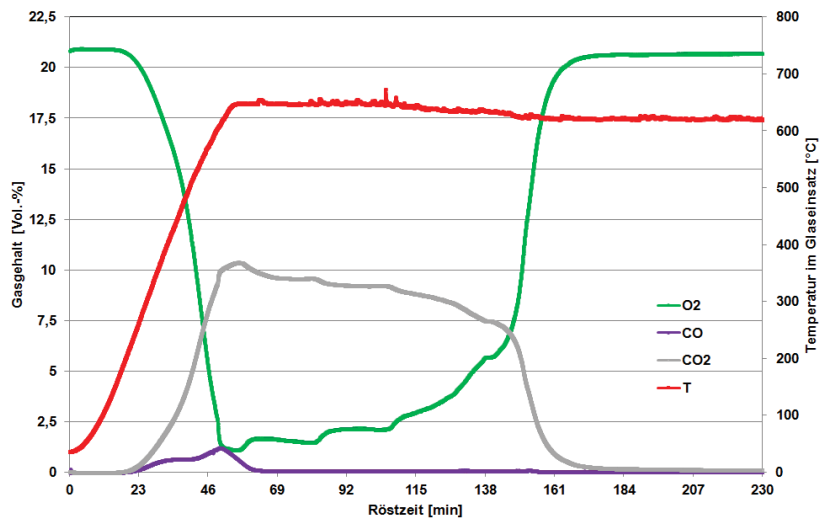


Abb. 12.65: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 65 (C1;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

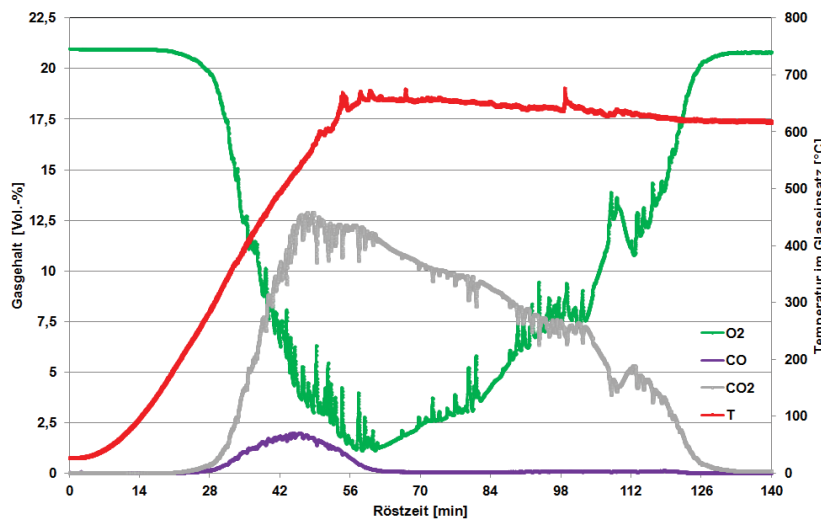


Abb. 12.66: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 66 (B1;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

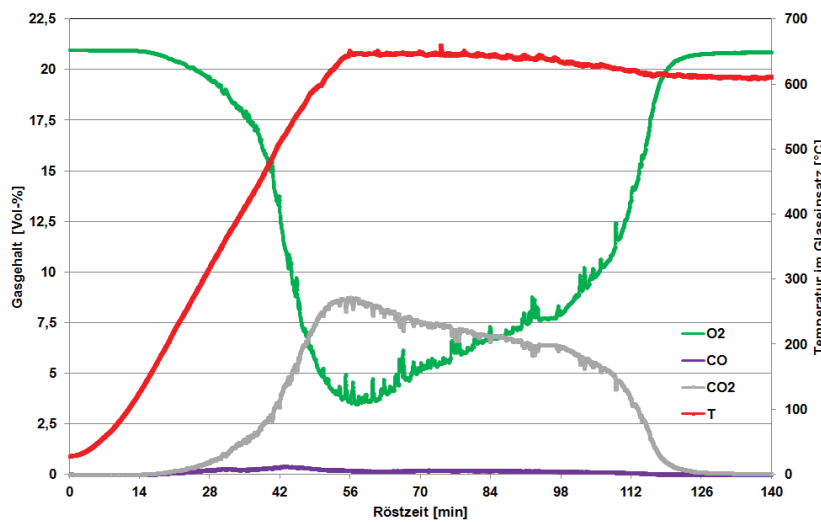


Abb. 12.67: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 67 (B2;  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

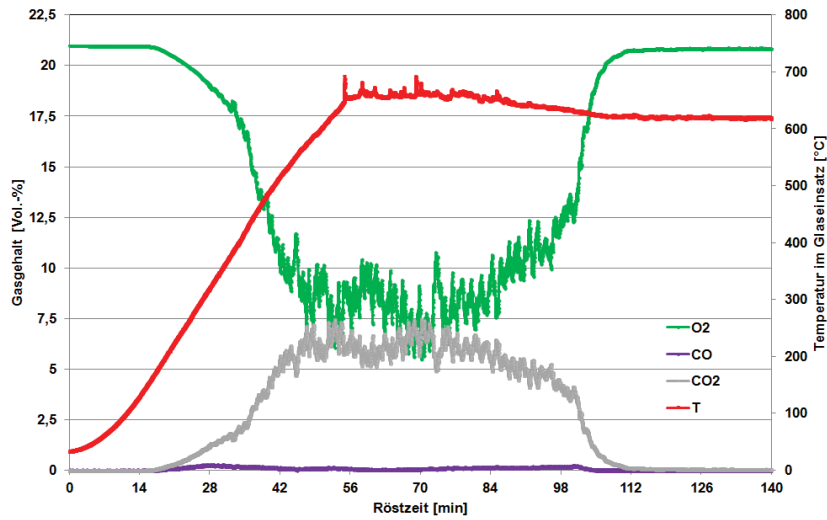


Abb. 12.68: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 68 (B3;  $T = 600\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

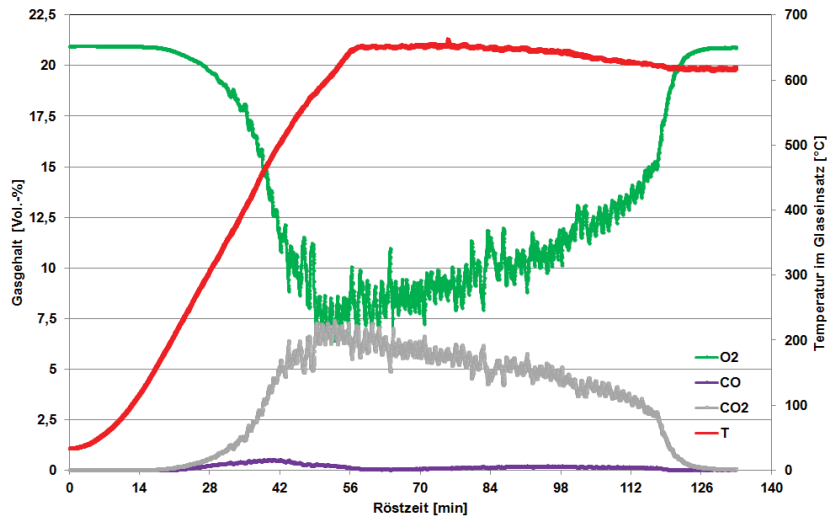


Abb. 12.69: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 69 (B4;  $T = 600\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

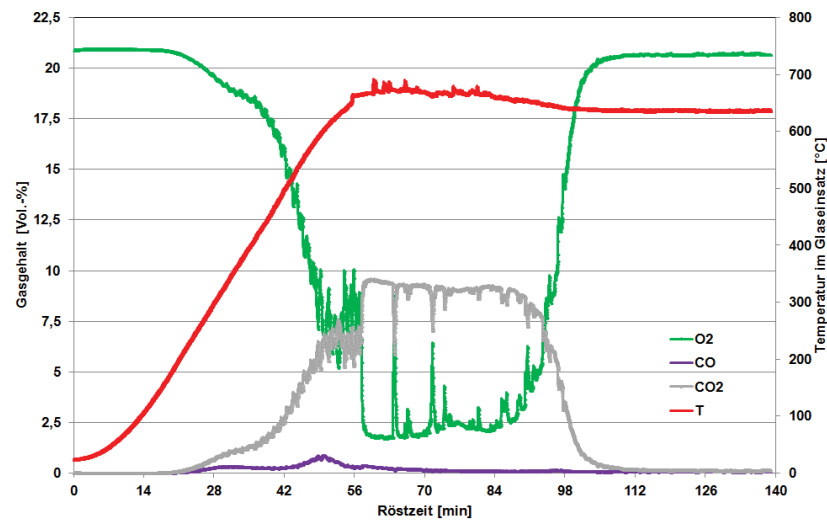


Abb. 12.70: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 70 (C1;  $T = 600\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

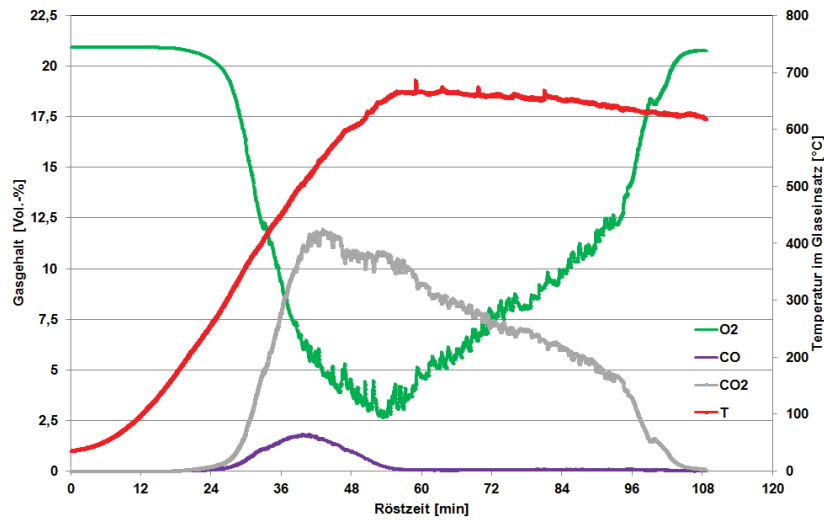


Abb. 12.71: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 71 (B1; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

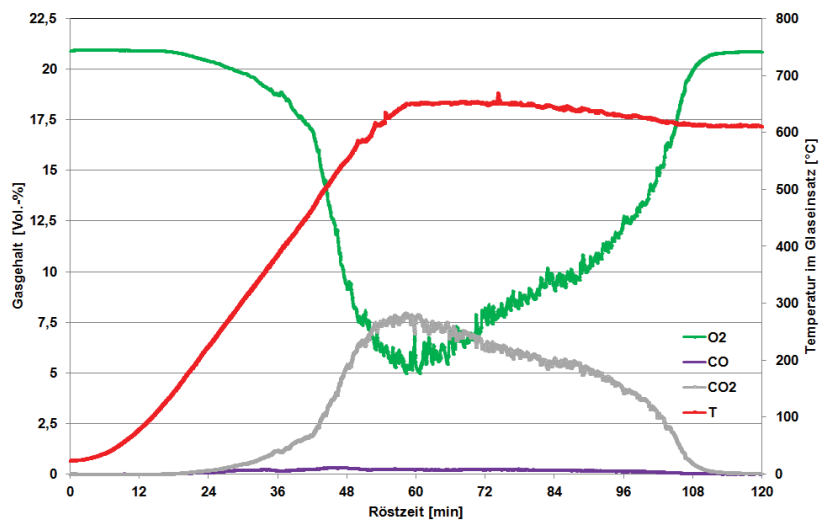


Abb. 12.72: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 72 (B2; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

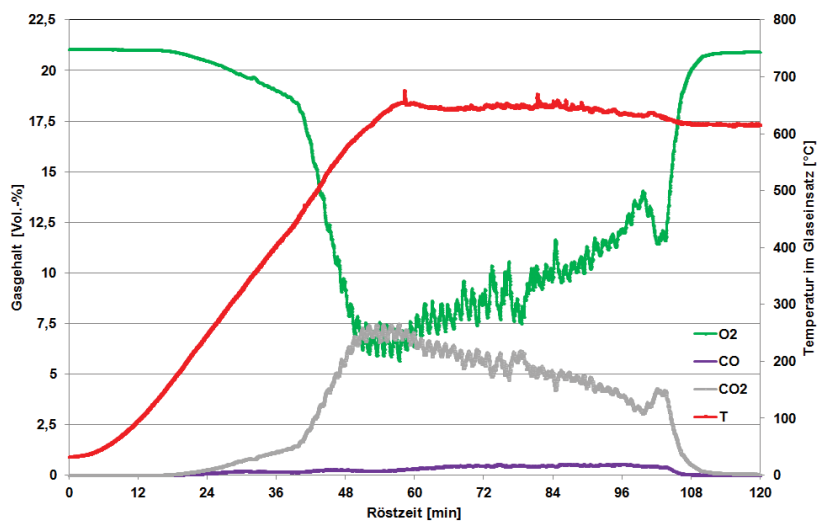


Abb. 12.73: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 73 (B3; T = 600 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

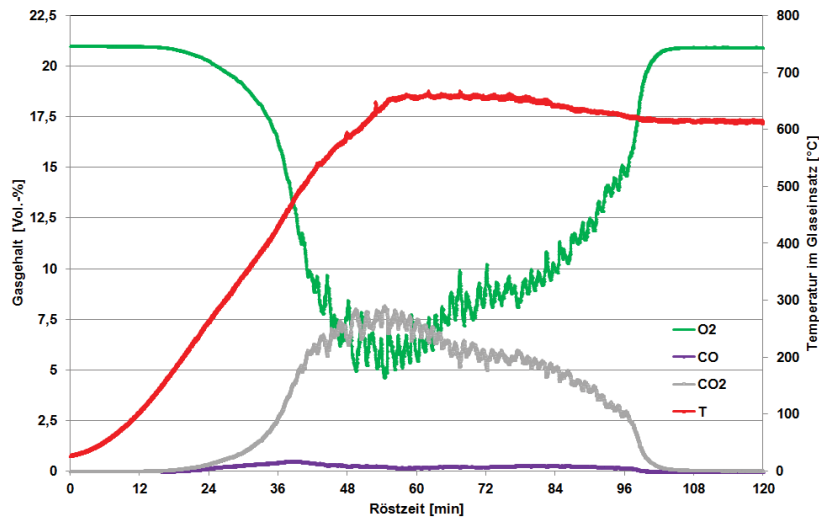


Abb. 12.74: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 74 (B4;  $T = 600\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

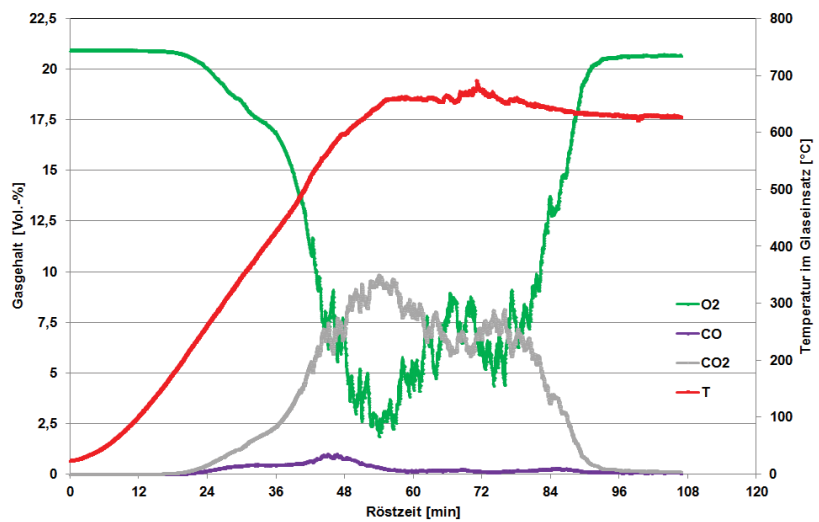


Abb. 12.75: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 75 (C1;  $T = 600\text{ °C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

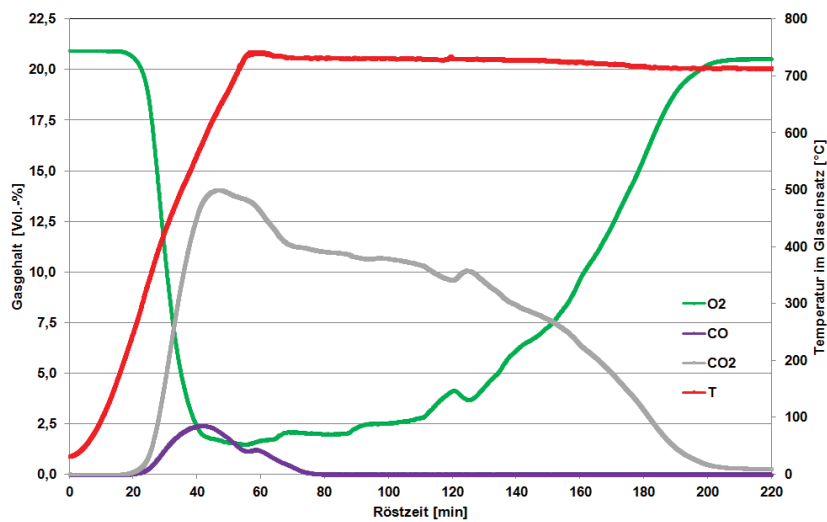
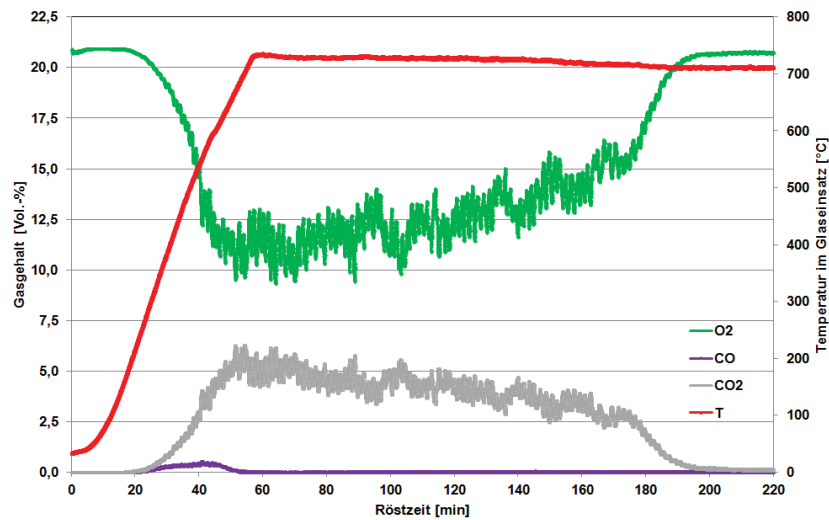
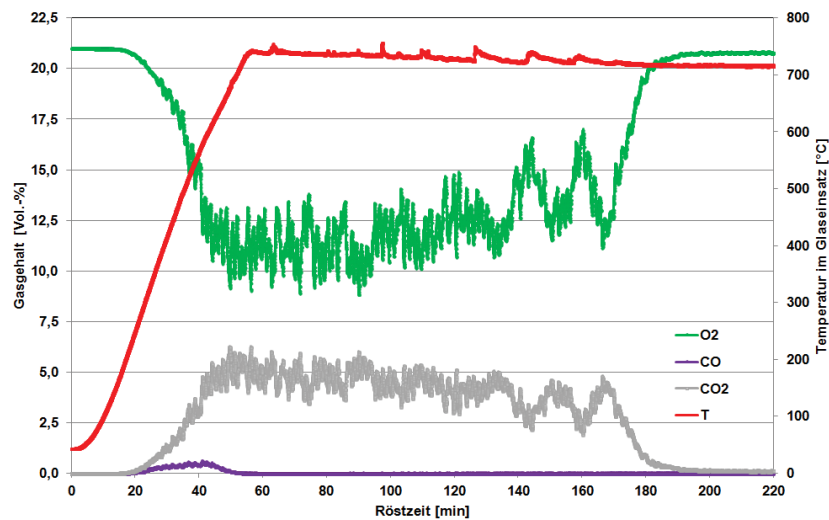
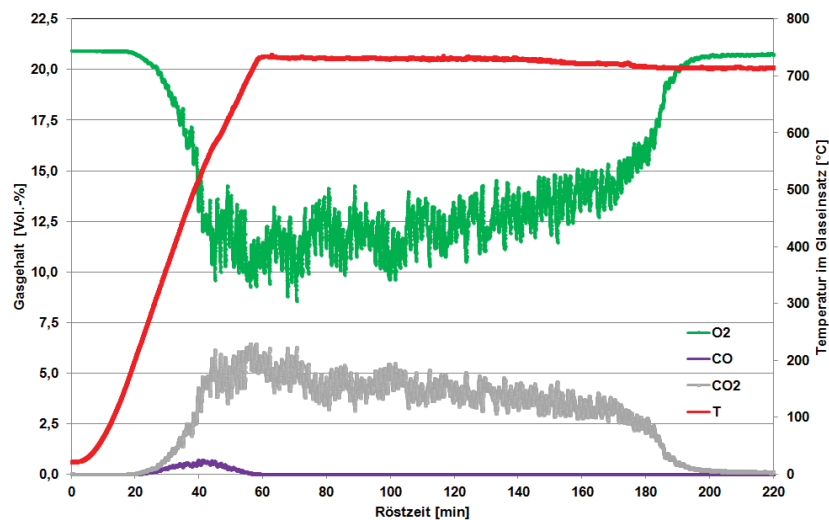


Abb. 12.76: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 76 (B1;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )



Abb. 12.77: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 77 (B2;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )Abb. 12.78: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 78 (B3;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )Abb. 12.79: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 79 (B4;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

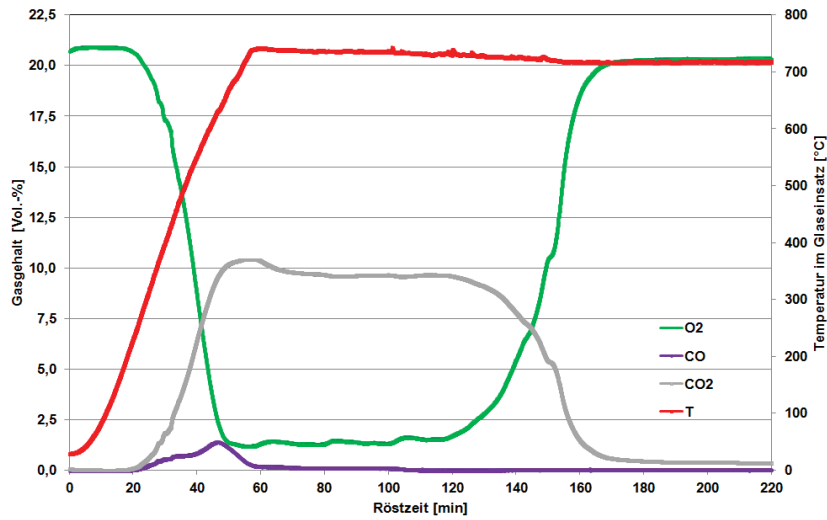


Abb. 12.80: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 80 (C1;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 30\text{ dm}^3/\text{h}$ )

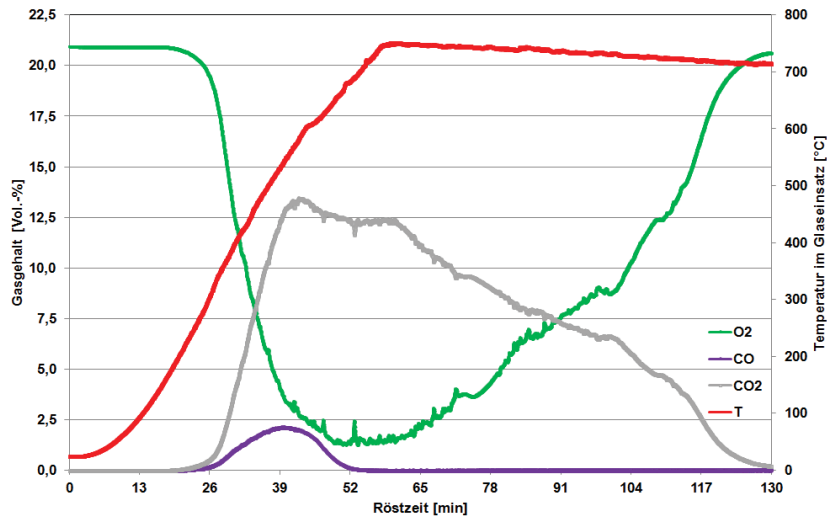


Abb. 12.81: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 81 (B1;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

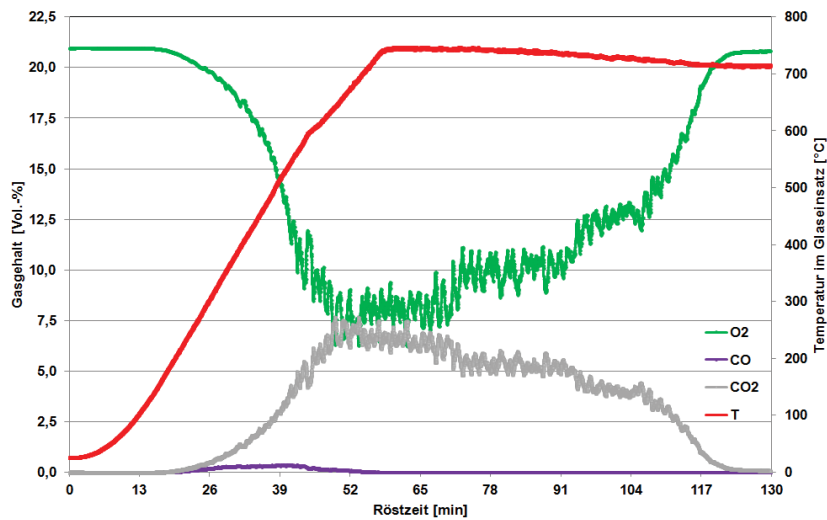


Abb. 12.82: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 82 (B2;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

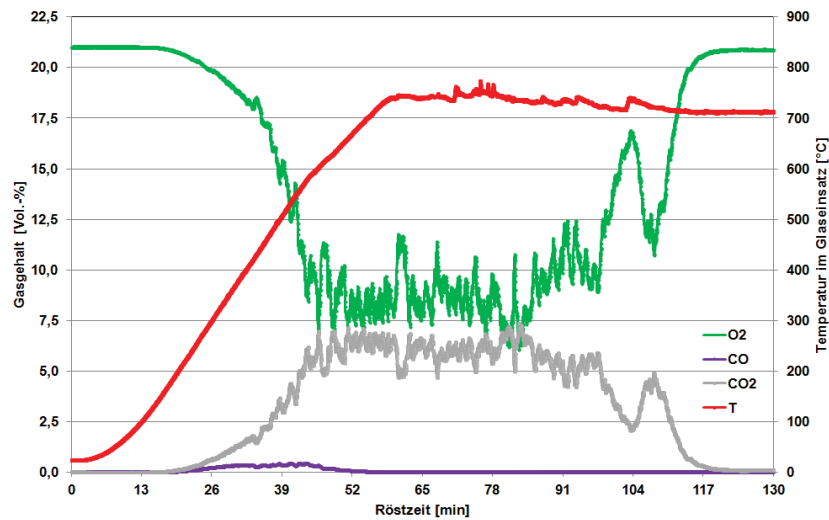


Abb. 12.83: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 83 (B3;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

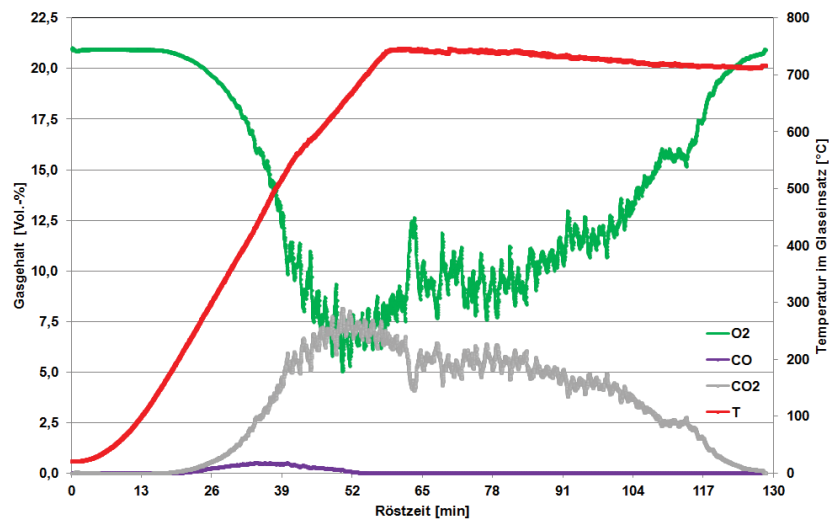


Abb. 12.84: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 84 (B4;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

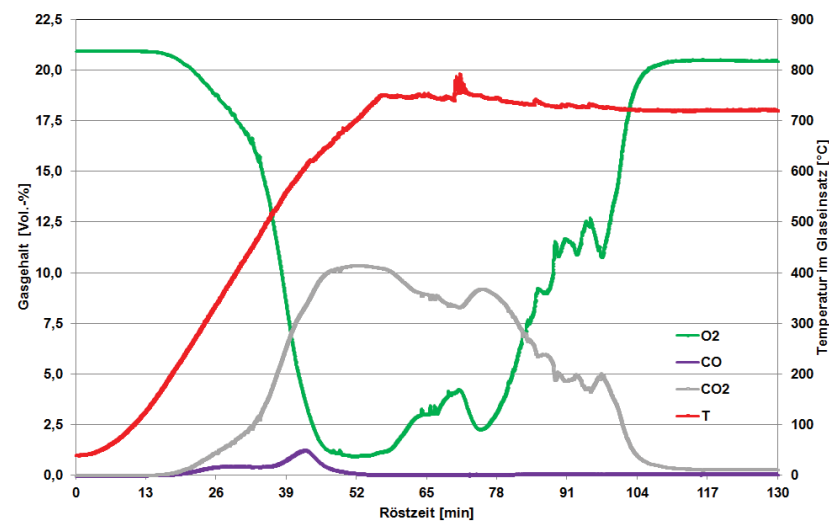


Abb. 12.85: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 85 (C1;  $T = 700\text{ °C}$ ,  $m_L = 60\text{ dm}^3/\text{h}$ )

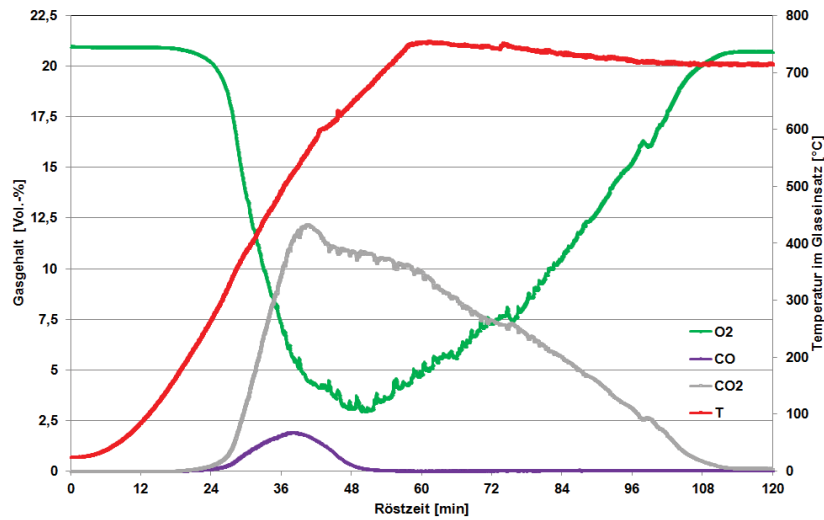


Abb. 12.86: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 86 (B1;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

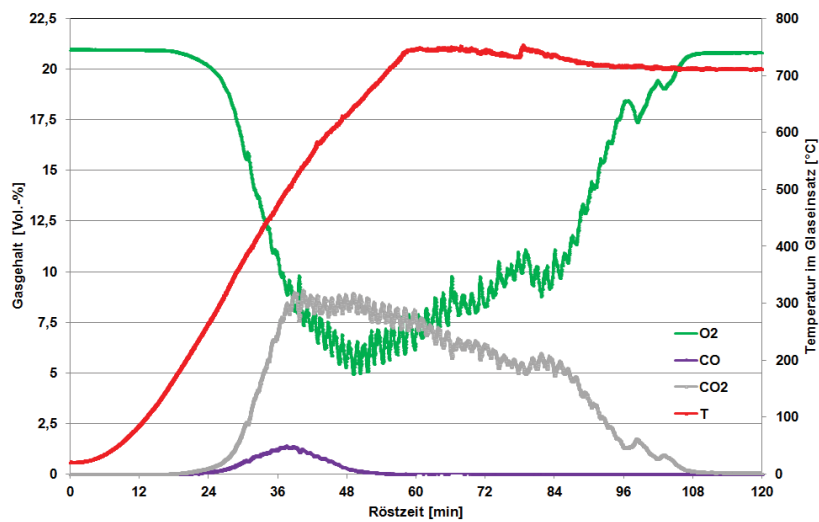


Abb. 12.87: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 87 (B2;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

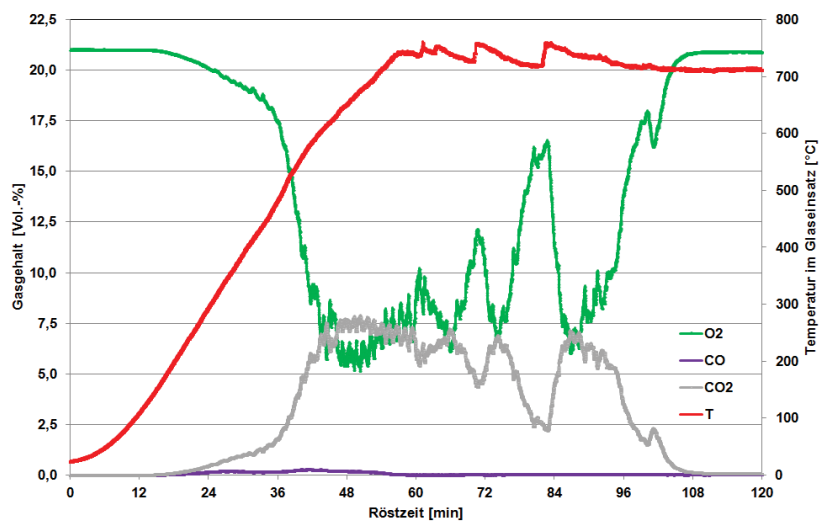


Abb. 12.88: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 88 (B3;  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $m_L = 90\text{ dm}^3/\text{h}$ )

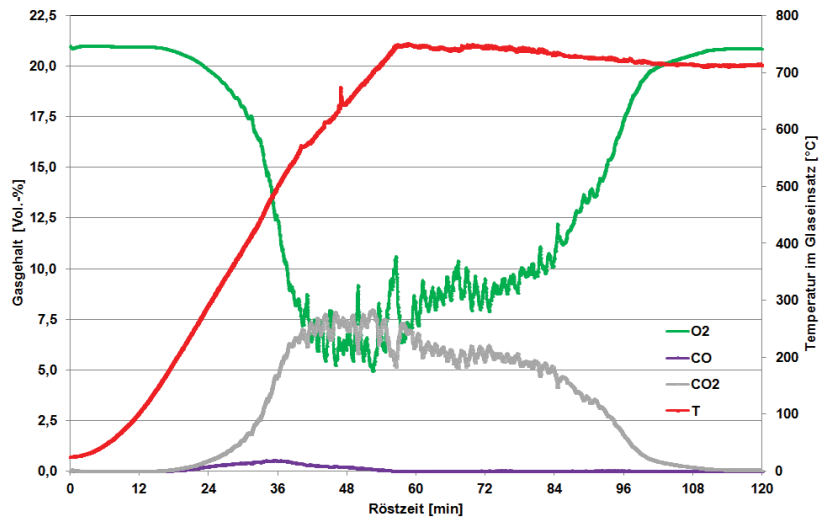


Abb. 12.89: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 89 (B4; T = 700 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

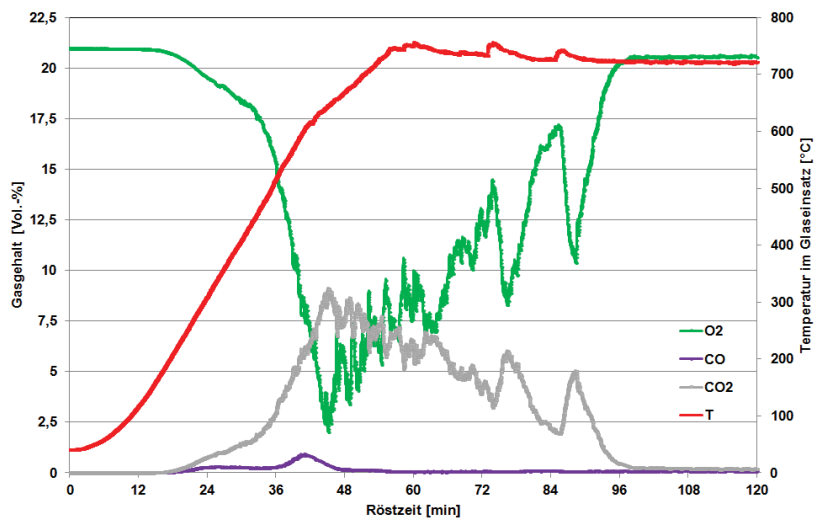


Abb. 12.90: Abgas- und Temperaturkurven vom Röstversuch 90 (C1; T = 700 °C,  $m_L = 90 \text{ dm}^3/\text{h}$ )

### 13. Anhang III: Versuchsergebnisse zur ammoniakalischen WO<sub>3</sub>-Extraktion

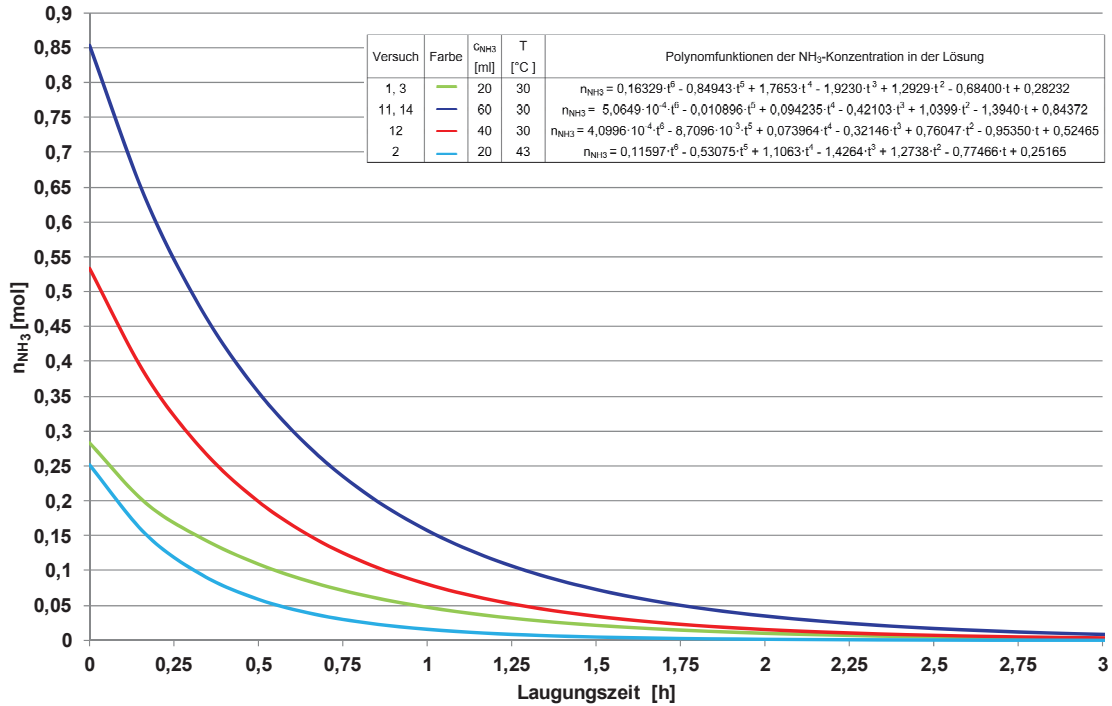


Abb. 13.1: Versuchsergebnisse zum NH<sub>3</sub>-Verlust über die Zeit bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

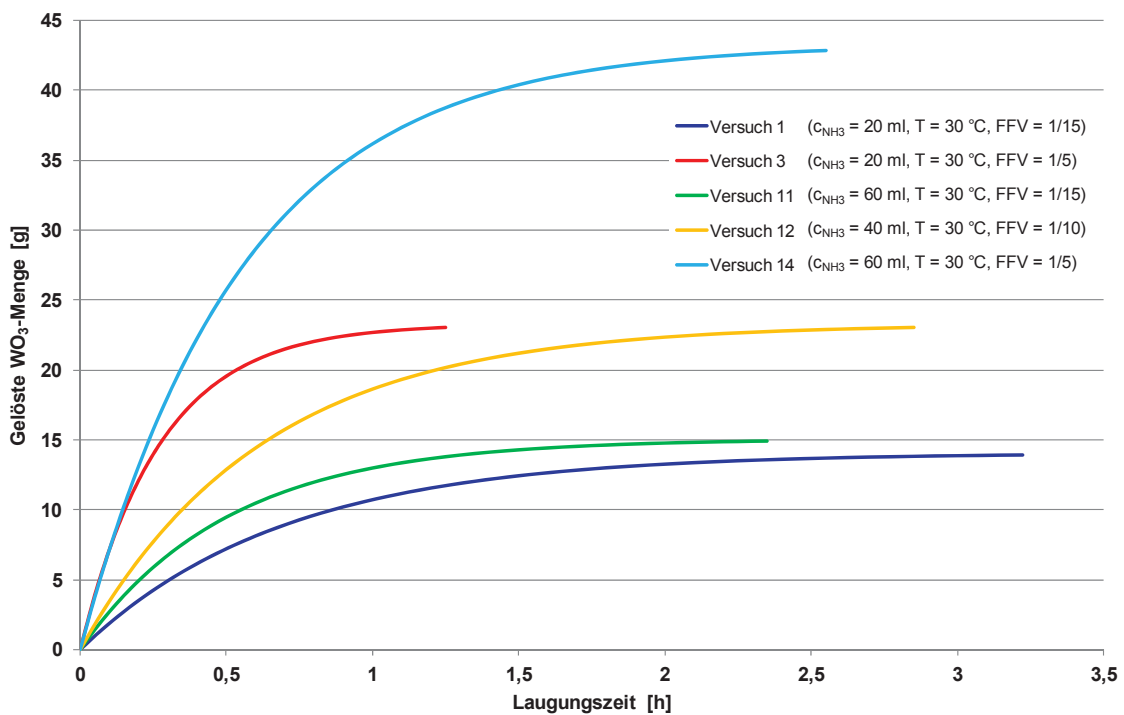


Abb. 13.2: Laugungskurven der Versuche 1, 3, 11, 12 und 14 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen

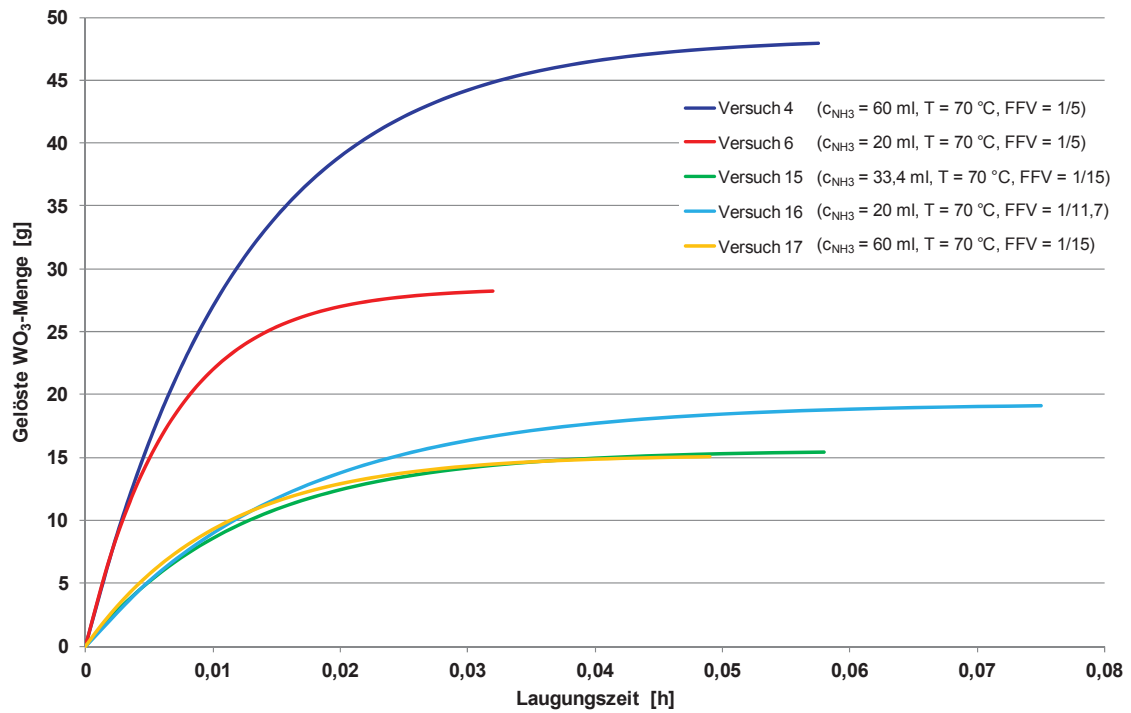


Abb. 13.3: Laugungskurven der Versuche 4, 6, 15, 16 und 17 bei unterschiedlichen Laugungsbedingungen