Zu Fragen der Charakterisierung und Aufarbeitung metallhaltiger Rest- und Kreislaufstoffe aus aufbereitungstechnischer Sicht – Vorstellung eines Dissertationsvorhabens

Lukas Marousek, Wolfgang Öfner und Helmut Flachberger

Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Department Mineral Resources Engineering, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich

Eingegangen 1. November 2020; angenommen 10. November 2020; online publiziert 23. November 2020

Zusammenfassung: Die überaus komplexen Zusammensetzungen und die sich daraus ergebenden wechselnden Eigenschaften von metallhaltigen Rest- und Kreislaufstoffen aus den unterschiedlichsten Stadien der Wertschöpfungskette verlangen nach fachübergreifenden Kenntnissen und Fertigkeiten zur Charakterisierung und Verarbeitung dieser Stoffmenge. Das Potenzial solcher sekundären Lagerstätten liegt in ihren vergleichsweise hohen Metallgehalten. Eine Investitionsentscheidung kann jedoch nur auf der Basis einer Evaluierung ihrer Verarbeitbarkeit getroffen werden. Für Unternehmen und Investoren ist es eine große Herausforderung, derartige Reststoffe mit ausreichender Sicherheit bewerten zu können. Für primäre Lagerstätten der Rohstoffindustrie haben sich dafür bereits Zertifizierungsschemen wie der „JORC Code“ oder „NI 43-101“ etabliert, diese sind jedoch für sekundäre Reststoffe aufgrund ihrer i. d. R. ausgesprochen heterogenen Zusammensetzungen kaum praktikabel anwendbar.

Drei Lehrstühle der Montanuniversität Leoben – „Geologie und Lagerstättenlehre“, „Nichteisenmetallurgie“ und „Aufbereitung und Veredlung“ – bildeten dazu eine Forschungsgemeinschaft im Rahmen des COMET-Projektes „Competence network for the assessment of metal bearing by-products“ (Kurzbezeichnung COMMBY). Durch die Zusammenführung der speziellen Kompetenzen dieser Lehrstühle soll ein standardisiertes Zertifizierungsschema für Reststoffe aus der metallproduzierenden Industrie entwickelt werden.

Der Forschungsgegenstand der in dieser Veröffentlichung vorgestellten Dissertation ist die Charakterisierung die-

ser Reststoffe aus aufbereitungstechnischer Sichtweise, darauf aufbauend das Aufzeigen von zur Trennung nutzbarer Merkmalsunterschiede, sowie die Mitarbeit an für die jeweilige Aufgabenstellung bestmöglich geeigneten Verfahrenskonzepten. Die zu untersuchenden Stoffe stammen zum Beispiel aus der Eisen, Blei, Zink und Aluminium verarbeitenden Industrie und haben ihren Ursprung entweder in primären Bergbautätigkeiten oder sekundären Kreislaufprozessen.

Schlüsselwörter: Reststoffe, Aufbereitung und Veredlung, Recycling, Metallurgie, Charakterisierung

Characterization and Processing of Metal Bearing By-products in Consideration of Mineral Processing Aspects

Abstract: Metal bearing by-products are quite complex in terms of their components and their resultant properties. The value chain of the raw material is very long; consequently, the points of origin of the by-products are very diverse. Extensive interdisciplinary expert knowledge is required to characterize and process the materials properly. The potential of these secondary raw materials is shown in their high metal contents; yet, investment decisions must be based on the results of an evaluation for processability. For companies and investors, it is a challenging task to evaluate by-products with satisfying certainty. For primary raw materials, there are well-known evaluation systems like the „JORC code“ or „NI 43-101“. These schemes, however, are hardly applicable to secondary raw materials due to their particular heterogeneous compositions.

Three chairs of Montanuniversität Leoben—namely the Chair of Geology and Economic Geology, the Chair of Nonferrous Metallurgy, and the Chair of Mineral Processing—constitute a research community within the COMET-project “Competence network for the assessment of metal bearing by-products” (abbr.: COMMBY). The expert knowl-

Dipl.-Ing. L. Marousek (✉)

Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Department Mineral Resources Engineering,
Montanuniversität Leoben,
Franz Josef Straße 18,
A-8700 Leoben, Österreich
lukas.marousek@unileoben.ac.at

edge of these chairs combined should lead to a standardized characterization scheme suitable for a certification of these by-products.

For the dissertation presented in this article, the research focus is on their characterization from the mineral processor's perspective complemented by highlighting the properties usable for separation and finally participation in the development of proper individual processing techniques. The by-products and residues of interest come, for example, from iron, lead, zinc and aluminum industries. Either they are residues from primary mining operations, like waste rock or tailings, or by-products from metallurgical processes.

Keywords: By-products, Mineral processing, Recycling, Metallurgy, Assessment

1. Einleitung

Mit stetig steigender Weltbevölkerung und wirtschaftlichem Aufschwung vieler Regionen der Welt nimmt ebenso der Bedarf an Rohstoffen zu. Wie in Abb. 1 zu sehen ist, hat sich in den letzten zehn Jahren die Gewinnung von Metallen gesteigert. Die produzierten Mengen der angegebenen Nichteisenmetalle (Al, Cu, Pb und Zn) und die der Eisenmetalle sind nahezu auf das Eineinhalbfache angestiegen [1, 2]. Es ist offensichtlich, dass mit steigender Rohstoffproduktion auch diverse Nebenprodukte bzw. Reststoffe in erhöhtem Ausmaß anfallen.

Die fortschreitende technologische Entwicklung erlaubt den Einsatz immer effizienterer Verfahren zur Extraktion der Wertstoffe aus ihren Erzen. Infolgedessen wird das Wertstoffausbringen weiter erhöht, die Bergbaulebensdauer primärer Lagerstätten kann verlängert werden und die Lagerkapazitäten der Deponien werden geschont. Dennoch ist auch nach dem besten Stand der Technik eine vollständige Verwertung der Rohstoffe sowohl technisch

als auch wirtschaftlich nicht möglich. Somit fallen auch bei heutzutage angewendeten Verfahren noch große Mengen an Reststoffen an, die immer noch interessante Wertstoffgehalte aufweisen können.

Das sog. Metallrad (Abb. 2) ist eine bildliche Darstellung gemeinsam vorkommender Wertelemente in der Primär- und Recyclingmetallurgie [3]. Der innere Kreis zeigt Metalle, welche typischerweise als Hauptmetall in einem entsprechenden Prozess gewonnen werden. Nach außen hin enthalten die Kreise Elemente, welche in verschiedenen Nebenprodukten verbleiben und unter Umständen ebenfalls der Gewinnung zur Verfügung stehen. Letztendlich findet man einige Elemente, die am Ende der Prozesskette stehen und derzeit noch nicht verwertet werden. Diese Reststoffe wie Schlacken, Schlämme und Stäube fallen als sog. Abgänge an [4, 5].

Neben den derzeitig produzierten Reststoffen haben sich über die letzten Jahrzehnte (und Jahrhunderte) viele Rückstände aus den unterschiedlichsten Verfahren aus den ebenso verschiedensten technologischen Entwicklungsstadien angehäuft, die auf Deponien und Halden gelagert sind. Viele dieser Halden besitzen im Vergleich zu heutigen primären Lagerstätten sehr hohe Wertstoffgehalte. Darüber hinaus sind die Halden zumeist gut zugänglich und die Mengen sind bereits bekannt bzw. können gut abgeschätzt werden. Das Potenzial für eine Verwertung dieser noch ungenutzten Reststoffe ist jedenfalls groß.

Aus bergbau- und aufbereitungstechnischer Sicht haben diese Reststoffe den Vorteil, dass sie bereits im zerkleinerten Zustand vorzufinden sind. Dadurch werden Prozessinfrastruktur und in weiterer Folge Energie und Kosten für zukünftige Prozesse eingespart. Allerdings können die Körner inzwischen oberflächlich verändert worden sein, z. B. durch Oxidation. Wird eine Flotation angedacht, müssen die Oberflächen erst durch kurze Mahlung, Attrition oder chemische Reaktionen wieder aktiviert werden.

Die zweite große Herausforderung ist, dass durch diverse Prozessschritte – vor allem metallurgischer Art – die

Abb. 1: Weltproduktion von Stahl und Roheisen sowie ausgewählter Nichteisenmetalle von 2009 bis 2018 [1, 2]. Die hier aufsummierten Hüttenprodukte – Aluminium, Kupfer, Blei und Zink – stellen den Trend dieser Nichteisenmetalle dar

Abb. 2: Das Metallrad zeigt die Vergesellschaftung der Hauptmetalle und deren Nebenmetallen in den primären Erzen an. Abbildung aus [6] modifiziert nach [4] und [5]

Reststoffe derart komplex in ihren Eigenschaften beschaffen sind, dass man schnell an die derzeitigen Grenzen der mechanischen Aufbereitung stößt. Diese Grenzen sollen durch aufbereitungstechnische Untersuchungen ausfindig gemacht und wenn möglich neu gesetzt werden.

2. Projektüberblick

Anhand von Fallbeispielen aus der Industrie soll ein Charakterisierungsverfahren auf Basis der aufbereitungstechnischen Merkmalsklassenanalyse entwickelt werden. Die derzeit bearbeiteten Reststoffe stammen aus der primären und sekundären Blei-Zink-Industrie, die in Abschn. 3 angeführt sind.

Die grundsätzlichen Fragestellungen zur Charakterisierung von Reststoffen stellen sich aus aufbereitungstechnischer Sicht wie folgt dar:

- Phasenbestand: Welche relevanten Phasen liegen im gegenständlichen Probegut in welcher Quantität vor?
- Verwachsungsverhältnisse: Liegen diese Phasen „aufgeschlossen“, also als „reine“ Partikel vor? Wenn ja, in

welchem Ausmaß? Wie kann der Aufschluss mit fortschreitender Zerkleinerung verbessert werden?

- Trennmerkmale: Welche physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften dieser Phasen kann man nutzen, um sie voneinander zu trennen?

Eine allgemeine Methodik der aufbereitungstechnischen Charakterisierung vom Probeneingang bis zur möglichen Prozessentwicklung ist dem Flussdiagramm in Abb. 3 zu entnehmen und wird nachfolgend kurz beschrieben. Die Nummerierungen (1 bis 7) in Abb. 3 entsprechen dabei den jeweiligen zweiten Ziffern der folgenden Absatznummierungen.

2.1 Probenahme und Probenherkunft

Belastbare aufbereitungstechnische Untersuchungen zur Ausstellung einer vollständigen Zertifizierung von Reststoffen basieren auf repräsentativen Proben. Deshalb bedarf es schon im Vorfeld ausführlicher Überlegungen und Planungen hinsichtlich der Probenahme. Diese reichen von der Durchsicht von Aufzeichnungen zur Historie der Rest-

Abb. 3: Flussdiagramm zur aufbereitungstechnischen Untersuchung von Reststoffen

stoffe bis zu stochastischen Ansätzen und können schon vor Beginn der eigentlichen Charakterisierungen eine der größten Herausforderungen darstellen.

Primäre Reststoffe aus historisch bzw. rezenten Bergbautätigkeiten, wie z.B. Aufbereitungsrückstände, Ausbruchmaterial oder nicht aufbereitete Lagerstättenteile mit geringen Gehalten. Ihre Charakteristik ist meist vergleichbar mit Rohgut aus aktuell abgebauten wertstoffarmen Lagerstätten.

Sekundäre Reststoffe aus metallurgischen Prozessen, wie z.B. Schlacken, Schlämme und Stäube. Die Partikel entstehen meist erst im Prozess aus gasförmigen oder flüssigen Phasen. Daher sind sie mineralogisch schwerer zu beschreiben und zeichnen sich durch sehr feine Verwachsungen aus.

2.2 Erhebung relevanter Merkmale

Bei Arbeiten mit Reststoffen – vor allem metallurgischer Art – sind nicht nur die Aufbereitungscharakteristika von Belang, sondern auch umwelttechnische Aspekte und daraus abgeleitet die Arbeitssicherheit. Diese beeinflussen die Handhabung bei der Probenahme sowie im Labor und somit die aufbereitungstechnische Charakterisierung. Daher müssen auch solche Fragen hinsichtlich relevanter Merkmale bereits in die Überlegungen zur Probenahme einfließen. Neben den klassischen Merkmalen, wie der Dispersitätsverteilung der Partikel und der chemisch-mi-

neralogischen Zusammensetzung, ist auch das Verhalten der enthaltenen Phasen in Kontakt mit Wasser zu klären. Prozessrelevante Eigenschaften (Reaktivität, pH-Wert, Löslichkeit usw.) sowie auch potenzielle Gefahren, die von solchen Reststoffen ausgehen können, müssen evaluiert werden. Eine Eluatwertbestimmung, z.B. nach ÖNORM EN 12457-4:2003-01, liefert die dafür notwendigen Informationen. Im Vergleich der zu untersuchenden, oben genannten Proben wird von den sekundären Wälzschlacken des zinkrückgewinnenden Wälzprozesses (s. Abschn. 3) ein höheres Gefahrenpotential zu erwarten sein als von den primären Pb-/Zn-Bergen.

2.3 Zerkleinerung

Sofern dieser Schritt erforderlich ist, erfolgt die Ermittlung des Energiebedarfs und Zerkleinerungswiderstandes sowie Erfassung des Dispersitätszustandes der erzeugten Korngrößenverteilungen. Das Zerkleinerungsverhalten wird in Abhängigkeit von den untersuchten Reststoffen und den entsprechend gewählten Zielkorngrößen über mehrere Zerkleinerungsstufen ermittelt. Beispielsweise zeigen die verschiedenen Wälzschlackenarten große Unterschiede im Zerkleinerungsverhalten und folglich auch im Energiebedarf.

2.4 Merkmalsklassenanalyse

Darunter versteht man die Erstellung von aufbereitungstechnisch relevanten Merkmalsklassen unter Durchführung einer analysenscharfen Trennung nach physikalischen (und chemischen) Eigenschaften (Merkmalen), wie z.B. Korngröße, Dichte und magnetische Suszeptibilität. Diese Merkmale sind stetig, daher müssen die Klassengrenzen festgelegt und alle Partikel physisch in diese Klassen getrennt werden. Für die Korngröße, die Dichte und für die magnetischen Eigenschaften sind Merkmalsklassenanalysen objektiv realisierbar. Untersuchungen auf andere spezifische Merkmale hängen dagegen von sehr vielen Einflussparametern ab, welche nur schwer bis gar nicht kalkulierbar sind. Zur Steigerung der Objektivität und Reproduzierbarkeit dieser Methoden verwendet man nach Möglichkeit automatisierte Laboreinrichtungen. Ein Beispiel dafür sind Flotationsuntersuchungen mittels Batch-Tests. Zur Minimierung des Anwendereinflusses und damit verbesserter Objektivität wurden für diesen Zweck Labor-Flotationszellen mit automatisierten Schaumabstreifern entwickelt, die den Schaum stets in gleicher Weise austragen.

2.5 Analysen

Die erzeugten Merkmalsklassen werden nachfolgend einer physikalischen, chemischen und mineralogischen Analyse (Nasschemie, RFA, RDA, REM, Lichtmikroskopie usw.) unterzogen. Derartige Analysen sind aufbereitungstechnisch relevant und auf jedes Probegut abzustimmen. Nur durch den rechnerischen Zusammenhang chemisch-mineralogi-

scher und aufbereitungstechnischer Untersuchungen können letztendlich die untersuchten Proben hinsichtlich ihrer Aufbereitbarkeit evaluiert werden.

Im COMMBY-Projekt wird diese Aufgabe vor allem in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde durchgeführt. Belastbare chemische Analysen bedeuten meist einen hohen und damit meist kostspieligen Aufwand und müssen daher immer mit Bedacht veranlasst werden. Die Verknüpfung von physikalischen mit chemischen Messmethoden kann zu einer deutlichen Kosten- und Zeiteinsparung führen. Ein Beispiel dafür ist die Beurteilung des aufbereitungstechnischen Trennerfolges durch die Ermittlung des Glühverlustes (LOI) der Aufbereitungsprodukte bei Magnesit und Talk [7].

2.6 Evaluierung & Bilanzierung

Zur Evaluierung der Aufbereitbarkeit werden die Ergebnisse aus den Schritten 4 und 5 (Merkmalsklassenanalyse und Analysen) mittels Bilanzrechnung verknüpft und ergeben den Sortiererfolg, der genau bei den jeweiligen gewählten Merkmalsklassengrenzen, unter Annahme idealer Sortierung und Klassierung, erzielt werden kann. In einem weiteren Schritt können dieselben Ausgangsdaten zur Erstellung eines Henry-/Reinhardt-Schaubilds verwendet werden. Dadurch wird die Prognose von den Klassengrenzen der Analyse unabhängig.

2.7 Prozessentwicklung

Nach Abschluss der ersten Charakterisierungen (Rohgut- und Reststoffcharakterisierung) und Evaluierung auf Aufbereitbarkeit können Tests in Hinblick auf die Prozessentwicklung in Betracht gezogen werden. Das gezeigte Flussdiagramm (Abb. 3) weist nach erster Charakterisierung und Prozessentwicklung wieder zurück zu Schritt 3. „Erhebung relevanter Merkmale“ Das bedeutet, dass alle neu erzeugten Produkte abermals diesem Charakterisierungsschema (bzw. Teilschritten davon) unterliegen. Dieser Prozess wird solange durchlaufen, bis alle Eigenschaften hinreichend genau bekannt sind.

3. Teilergebnisse aus den Untersuchungen

Im Folgenden sollen Teilergebnisse zu drei der aktuell untersuchten Proben vorgestellt werden. Bei den in Abschn. 3.1 untersuchten Proben handelt es sich zum einen um „Aufbereitungsberge“ und zum anderen um „Ausbruchmaterial“ aus den Vortriebstätigkeiten im historischen Bad Bleiberg Blei-Zink-Bergbau. Hierzu wurden in einer umfangreichen Probenahmekampagne drei unterschiedliche Halden beprobt. Neben den schon genannten Elementen Blei und Zink ist hier auch Molybdän von Interesse.

Ein etabliertes Verfahren des Zinkrecyclings ist der sog. Wälzprozess [8]. Dabei werden zinkhaltige Reststoffe, die unter anderem in Stahlwerken anfallen, mit Reduktionsmitteln und Schlackenbildnern pelletiert und einem Drehrohfen zugeführt. Bei Ofentemperaturen von ca. 1200°C wird das enthaltene Zink selektiv verdampft und noch im Gasstrom zu feinem festem Zinkoxid oxidiert. Dieser als Wälzoxid bezeichnete Feststoff verlässt den Drehrohfen im Abgasstrom und wird als sekundärer Rohstoff wieder der Zinkindustrie zugänglich gemacht. Dabei fällt als prozesstechnisch unvermeidbarer Rückstand die sogenannte Wälzschlacke an, welche in diesem Rahmen aufbereitungstechnisch untersucht wird (Abschn. 3.2 und 3.3). Hier besteht vor allem Interesse an der Anreicherung eisenreicher Phasen.

3.1 Bergehalden Bad Bleiberg

Nach der Siebanalyse wurde jede Korngrößenklasse für sich durch Schwimm-/Sink-Analyse in drei Dichteklassen eingeteilt. Als Klassengrenzen wurden die Dichten 3,0 und 2,67 g/cm³ gewählt. In Abb. 4 sind sie als Leichtgut, Mittelgut und Schwergut einander gegenübergestellt.

Die unterschiedliche stoffliche Zusammensetzung ist bereits optisch leicht erkennbar und wird durch die Ergebnisse der Dichtemessung in Tab. 1 bekräftigt, in der das Ergebnis der Schwimm-/Sink-Analyse von zwei verschiedenen Haldenproben aufgelistet ist. Dass sich die mittlere Dichte des Mittelgutes kaum von der des Leichtgutes bei beiden Proben und allen Korngrößenklassen unterscheidet, deutet bereits auf einen hohen Aufschlussgrad der Minerale mit hoher Dichte hin.

Erwartungsgemäß besitzen beide Proben das höchste Masseausbringen an Schwergut in der feinsten Korngrö-

Abb. 4: Dichteklassen der Korngrößenklasse 315/100 µm. Halde 4, Bad Bleiberg. a Leichtgut, b Mittelgut, c Schwergut

TABELLE 1
Ergebnisübersicht der Schwimm-/Sink-Analyse; Bad Bleiberg

		Korngrößenklasse, mm					
		1/0,5	0,5/0,315	0,315/0,1	1/0,5	0,5/0,315	0,315/0,1
Probe	Dichteklasse	Masse, %			Mittlere Dichte, g/cm ³		
Halde 3	Leichtgut	14,7	10,8	5,1	2,76	2,77	2,77
	Mittelgut	62,0	56,3	50,0	2,76	2,77	2,80
	Schwergut	23,2	32,8	45,0	3,99	3,99	3,99
	Gesamt	100,0	100,0	100,0	2,97	3,08	3,23
Halde 4	Leichtgut	11,8	11,8	8,6	2,74	2,75	2,73
	Mittelgut	80,8	76,9	68,4	2,74	2,75	2,76
	Schwergut	7,4	11,3	23,0	4,05	4,21	4,40
	Gesamt	100	100	100	2,81	2,87	3,02

TABELLE 2
RFA-Ergebnisse der Produkte aus der Schwimm-/Sink-Analyse, Halde 4; Bad Bleiberg

Produkt		Leichtgut			Mittelgut			Schwergut		
KG-KI	mm	1/0,5	0,5/0,315	0,315/0,1	1/0,5	0,5/0,315	0,315/0,1	1/0,5	0,5/0,315	0,315/0,1
Pb	%	1,20	1,27	1,33	0,83	0,76	0,90	26,97	27,94	33,32
Mo	%	0,04	0,04	0,06	0,13	0,08	0,05	3,67	3,29	3,39
Zn	%	1,41	1,39	1,51	0,55	0,66	0,87	16,95	16,18	12,14
Fe	%	0,56	0,61	0,68	0,31	0,35	0,50	7,02	7,22	5,46
CaO	%	88,52	89,70	93,43	95,91	95,58	90,91	20,27	19,24	21,03
SiO ₂	%	4,77	4,60	20,47	0,86	1,07	1,65	2,19	2,53	2,39

TABELLE 3
Prognoseergebnisse für eine ideale Dichtesortierung der Korngrößenklasse 1/0,1 mm; Halde 4, Bad Bleiberg

		Pb				Mo				Zn			
Produkt	g/cm ³	Masse, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Ausbringen, %
Leichtgut	<2,67	10,66	1,26	2,67	0,05	0,88	1,43	5,91					
Mittelgut	3,0/2,67	75,58	0,84	12,60	0,09	12,87	0,68	19,78					
Schwergut	>3,0	13,76	30,89	84,74	3,44	86,25	13,97	74,31					
Gesamt	–	100,00	5,02	100,00	0,55	100,00	2,59	100,00					
		Fe				CaO				SiO ₂			
Produkt	g/cm ³	Masse, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Gehalt, %	Ausbringen, %	Ausbringen, %
Leichtgut	<2,67	10,66	0,61	5,41	90,20	11,49	9,22	44,97					
Mittelgut	3,0/2,67	75,58	0,38	24,19	94,24	85,13	1,16	40,12					
Schwergut	>3,0	13,76	6,13	70,40	20,54	3,38	2,37	14,91					
Gesamt	–	100,00	1,20	100,00	83,67	100,00	2,18	100,00					

Benklasse (höherer Aufschlussgrad). Während die Leichtgutanteile der entsprechenden Korngrößenklassen über beide Proben hinweg sehr ähnlich sind, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Aufteilung zwischen Mittel- und Schwergut. Halde 3 sticht mit hohem Schwergutanteil schon ab der größten Korngrößenklasse hervor. Ausgewählte Elemente bzw. Oxide aus der chemischen Analyse von Halde 4 sind exemplarisch in Tab. 2 aufgelistet und zur Verdeutlichung der Trennergebnisse zusätzlich als Schaubild in Abb. 5 illustriert. Die chemische Zusammensetzung wurde unter Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Pulverpresstabletten vom Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenlehre ermittelt. Die Messergebnisse der RFA wurden als Oxide für die korrespondierenden Elemente

angegeben. Die Gehalte der Elemente Pb, Mo, Zn und Fe wurden aus den Oxiden stöchiometrisch berechnet.

Im Wesentlichen sind die Gehalte innerhalb einer Dichteklasse aus den drei Korngrößenklassen sehr ähnlich. Der einzige auffällige Unterschied ist der SiO₂-Gehalt der drei Leichtgüter. Des Weiteren decken sich die Gehalte im Allgemeinen gut mit den Dichtewerten der Schwimm-/Sink-Analyse (s. Tab. 1). Beispielsweise ist in den Leichtgutprodukten der Korngrößenklassen der SiO₂-Gehalt im Vergleich zu den anderen Dichteklassen erhöht. Auch der CaO-Gehalt ist erwartungsgemäß im Mittelgut hoch, da in diesem Dichtebereich (2,67/3,0 g/cm³) die gesteinsbildenden karbonatischen Gangmineralphasen wie Dolomit und Kalzit liegen. Die Metallgehalte (Pb, Mo, Zn, Fe) von Leicht- und Mittelgut (aller Korngrößenklassen) lassen sich zum einen auf feins-

Abb. 5: Schaubild der RFA-Ergebnisse der Produkte aus der Schwimm-/Sink-Analyse, Halde 4; Bad Bleiberg

te Verwachsungen zurückführen, zum anderen ist auch eine Schwimm-/Sink-Analyse selbst bei größter Sorgfalt mit einer gewissen Trennschärfe behaftet.

Der auffällig hohe CaO-Gehalt im Schwergut aller drei Korngrößenklassen lässt sich zum einen auf die bekannte Anwesenheit von Fluorit (CaF_2) zurückführen, zum anderen ist von Verwachsungen mit Karbonaten auszugehen. Der im Vergleich zum Mittelgut leicht erhöhte SiO_2 -Gehalt des Schwergutes kann durch die Anwesenheit von verschiedenen Zink-Silikat Mineralen, auch „Galmei“ genannt, in unterschiedlichsten Verwachsungsstufen erklärt werden.

Die Schwergutprodukte der Korngrößenklassen besitzen durchaus interessante Metallgehalte und zeigen das Potenzial dieser Halde auf. In Tab. 3 ist das Ergebnis einer Prognoserechnung für die zusammengefasste Korngrößenklasse 1/0,1 mm der Halde 4 zu sehen. Dafür wurden die Ergebnisse aus der Schwimm-/Sink-Analyse aus

Tab. 1, der RFA-Analyse aus Tab. 2 und der Siebanalyse der Gesamtprobe – welche für die Korngrößenklasse 1/0,1 mm einen Masseanteil von ca. 7 % ergibt – mittels Bilanzrechnung zusammengeführt. Die angegebenen Prognosewerte für Masseausbringen, Gehalte und Inhaltsausbringen basieren auf der Annahme einer idealen Dichtesortierung mit den Trenndichten 2,67 und 3,0 g/cm³. Der Trennerfolg ist bei 2,67 g/cm³ erwartungsgemäß nicht gegeben. Bei der Dichtesortierung bei 3,0 g/cm³ ergibt sich dagegen ein gutes Schwergutkonzentrat mit einem Bleigehalt von 30,9 % bei 84,7 % Ausbringen. Der Molybdängehalt beträgt 3,4 % mit einem Ausbringen von 86,3 %, der Zinkgehalt liegt bei rund 14 % mit einem Ausbringen von 74,3 %. Alle drei Metalle werden etwa um den Faktor 6 angereichert.

Diese Prognoserechnung zeigt, dass man aus dem Korngrößenbereich 1/0,1 mm der Probe Halde 4 ohne jegliche Zerkleinerung bereits nach nur einem Sortierdurchgang vielversprechende Metallkonzentrate erzeugen kann. Laut Siebanalyse machen diese Korngrößen etwa 7 % der gesamten Probe aus. Die Untersuchungen der größeren Korngrößenklassen sind noch im Gange. Sie werden nach entsprechender Zerkleinerung den gleichen Analysen unterzogen. Ob dieser Mehraufwand bei einer eventuellen Aufarbeitung der Halde wirtschaftlich vertretbar ist, kann letztendlich nur auf Basis dieser Untersuchungen beantwortet werden.

3.2 Wälzschlacke A

Eine Wälzschlackenprobe wurde nach der Siebanalyse mit einem Handmagneten in ein Magnetprodukt und unmagnetischen Rückstand getrennt. Abb. 6 zeigt die gesamte Korngrößenklasse <100 µm (die Aufgabe) sowie Magnetprodukt und unmagnetischen Rückstand.

Während das Magnetprodukt optisch kaum von der Aufgabe (Abb. 6a) unterschieden werden kann, hebt sich der unmagnetische Rückstand deutlich ab. Eine Dichtemessung ergibt für das Magnetprodukt eine mittlere Dichte von 4,22 g/cm³ und für den unmagnetischen Rückstand 2,80 g/cm³. Die rückgerechnete Aufgabedichte ergibt 3,48 g/cm³. Gemessen wurde eine mittlere Dichte der Aufgabe von 3,51 g/cm³, was die Plausibilität der Werte belegt.

Abb. 6: Trennung der Korngrößenklasse <100 µm der Wälzschlacke A mittels Handmagnet. a Aufgabe (gesamte Korngrößenklasse), b Magnetprodukt, c unmagnetischer Rückstand

TABELLE 4

Windsichtung und äquivalenter Magnetitgehalt von drei Wälzschlackeproben

		Äquiv. Magnetit-			
Schlacke	Fraktion	Masse	-gehalt	-ausbringen	Dichte
–	µm	%	%	%	g/cm ³
1	100/63	44,67	9,10	51,18	4,17
	63/40	13,60	7,86	13,45	3,99
	40/20	14,21	8,15	14,58	3,97
	20/10	13,48	7,83	13,28	3,88
	<10	14,04	4,25	7,51	3,35
	Gesamt	100,00	7,95	100,00	3,94
2	100/63	47,20	17,75	65,02	3,66
	63/40	13,00	11,96	12,07	3,35
	40/20	13,02	10,89	11,01	3,26
	20/10	14,38	8,90	9,93	3,20
	<10	12,39	2,05	1,97	2,89
	Gesamt	100,00	12,88	100,00	3,38
3	100/63	51,99	23,80	56,22	4,55
	63/40	15,22	23,21	16,06	4,55
	40/20	13,88	26,10	16,46	4,65
	20/10	10,00	18,84	8,57	4,55
	<10	8,91	6,64	2,69	3,90
	Gesamt	100,00	22,00	100,00	4,49

3.3 Aufbereitungstechnische Untersuchungen an den Wälzschlacken B, C und D

Nach ersten mikroskopischen Untersuchungen (Auflicht, REM) ist bekannt, dass die Schlacken neben diversen oxidierten Phasen auch noch elementares Eisen bzw. Eisenlegierungen in Form von einzelnen größeren „Tropfen“ und von „Nestern“ aus vielen kleinen Tropfen enthalten. Aufgrund der Duktilität von Metallen können Tendenzen zur selektiven Zerkleinerung erwartet werden. Der Grundgedanke ist, dass metallische Phasen bei Zerkleinerungsvorgängen eher deformiert als zerkleinert werden und bevorzugt in bestimmten Korngrößenklassen auftreten. Ob sie sich eher in gröberen oder feineren Klassen anreichern, hängt maßgeblich von der sog. Tröpfchengrößenverteilung und damit von der Prozessführung in der Zink-Rückgewinnung ab.

Zur Untersuchung von Anreicherungseffekten von eisenreichen Schlackenphasen wurden orientierende aufbereitungstechnische Untersuchungen in trockener Fahrweise durchgeführt. Dafür wurden die Anteile >1 mm der Eingangsproben auf unter 1 mm zerkleinert und anschließend die Fraktion <100 µm mit einem Laborwindsichter klassiert. Wohldefinierte, sehr enggestufte Gleichfälligkeitsklassen können bei entsprechender Aufgabe auch einen Sortiereffekt, z. B. nach der Dichte, aufweisen. Aus früheren Untersuchungen am Lehrstuhl für Aufbereitung ist zum Beispiel bekannt, dass beim Sichten von Stäuben aus der Eisen- und Stahlerzeugung ein deutlicher Zusammenhang zwischen Korngröße und der chemischen Zusammensetzung vorhanden sein kann [9].

Der Hersteller des Laborwindsichters erstellte für eine homogene Kalksteinprobe eine „Eichkurve“. Diese zeigt

die Trennkorngröße bei gegebener Sichterzahl an. Um eine möglichst trennscharfe Sichtung zu erreichen, wird die Sichtluftmenge an die Drehzahl angepasst. Da die Dichte der Körner in den vorliegenden Proben eine breite Verteilung aufweist und sie sich direkt auf deren Endfallgeschwindigkeit auswirkt, können für die Gleichfälligkeitsklassen dieser Proben keine sinnvollen Korngrößenangaben gemacht werden. Die Korngrößenangaben bei den hier beschriebenen Sichtversuchen beziehen sich daher als „nominelle Korngrößen“ direkt auf diese „Eichkurve“.

Um einen schnellen ersten Eindruck der Probenzusammensetzung zu erhalten, wurde mittels Satmagan-Magnetwaage der sog. „äquivalente Magnetitgehalt“ bestimmt. Dieser gibt an, welchen Magnetitgehalt eine ansonsten unmagnetische Vergleichsprobe haben müsste, um dieselbe magnetische Kraftwirkung zu erfahren wie die analysierte Probe, und steht folglich in Summe für alle starkmagnetischen Phasen der Probe. Welche Phasen das genau sind (z. B. metallisches Eisen, Eisenlegierungen oder Eisenoxidphasen), kann ohne weitere Untersuchungen nicht angegeben werden. In Kombination mit einer Dichtemessung erhält man so jedoch eine rasche Aussage zur Beurteilung des Aufbereitungserfolges.

In Tab. 4 sind die Klassierungsergebnisse von drei verschiedenen Wälzschlacken dargestellt. Die Schlacken B und C weisen den höchsten äquivalenten Magnetitgehalt in der größten Fraktion (100/63 µm) auf. Dieser sinkt – mit einer Ausnahme – mit abnehmender Korngröße kontinuierlich ab. Die mittlere Dichte der Fraktionen korreliert sehr stark mit diesen Gehalten. Alle drei Proben weisen signifikant niedrigere Gehalte und Dichten in der Feinstfraktion <10 µm auf. Schlacke D unterscheidet sich durch den höchsten Ge-

Abb. 7: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Klassierprodukte von Wälzschlacke B. **a** Klassierprodukt 100/63 µm, **b** Klassierprodukt 63/40 µm, **c** Klassierprodukt 40/20 µm

halt in der Fraktion 40/20 µm, was sich auch im Dichtemaximum dieser Fraktion widerspiegelt.

Bei Schlacke D könnte aus den Dichtewerten geschlossen werden, dass sich die stoffliche Zusammensetzung zwischen 100 und 10 µm (ausgenommen 40/20 µm) kaum verändert. Die Gehalte variieren dagegen deutlich, und zwar stärker als es im Vergleich mit den Dichtewerten der Schlacke B zu erwarten wäre. Während bei einem 2-Phasen-System die Zuordnung von mittlerer Dichte und Mischungsverhältnis in beiden Richtungen eindeutig ist, kann bei der komplexen Zusammensetzung der Schlacken dieselbe mittlere Dichte von vielen Mischungsverhältnissen verursacht sein. Das zeigt die Notwendigkeit der Verknüpfung mit chemisch-mineralogischen Analyseergebnissen auf.

Generell kann man bei allen drei der hier gezeigten Schlacken in der groben Fraktion 100/63 µm einen gewissen Anreicherungseffekt der magnetischen Phasen erkennen. Dieser ist jedoch bei B und D in der Praxis vernachlässigbar klein. Lediglich bei C wird der äquivalente Magnetitgehalt in dieser Fraktion auf das 1,5-fache angehoben. Das hohe Inhaltsausbringen dieser Fraktionen von ca. 51 bis 65 % ist aber hauptsächlich ihren annähernd ebenso hohen Anteilen an den analysierten Proben geschuldet und ist nicht Folge einer Aufkonzentrierung.

Auch wenn bei den drei Proben das Sichten eindeutig einen gewissen Sortiereffekt zeigt, ist dieser – mit den gewählten Sichtereinstellungen – zu gering, um sinnvoll ausgenutzt werden zu können. Zusätzlich ist die Korngrößenverteilung der gesichteten Teilproben sehr ungünstig. Nachdem die Aufgabefractionen für die Sichtversuche (<100 µm) Masseanteile an der jeweiligen Gesamtprobe von nur ca. 1,6%, 3,8% und 9,2% aufweisen, kann auf dieser Basis bei weitem nicht auf die vollständigen Proben geschlossen werden. Untersuchungen mit anderen Sichtereinstellungen, die den Großteil der Proben erfassen sollen, sind noch ausständig.

Der stoffliche Unterschied der Klassierprodukte kann unter dem Mikroskop beobachtet werden. In Abb. 7 sind Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskop) ausgewählter Klassierprodukte von Schlacke B zu sehen. Man kann den steigenden Aufschluss der hellen Phasen (Eisen und Eisenoxidverbindungen) mit abnehmender Korngröße gut erkennen.

Für die Wälzschlackeproben erscheint die Magnetscheidung geeigneter, denn die Handmagnetprodukte am Beispiel der Wälzschlacke A heben mit ihren unterschiedlichen

Dichtewerten das Potenzial dieses Sortierverfahrens hervor. Entsprechende Untersuchungen dazu sind derzeit in Arbeit.

Die große aufbereitungstechnische Herausforderung, die derartige Wälzschlacken mit sich bringen, wird mit diesem Beispiel eindrücklich illustriert.

4. Ausblick

Wie die Gegenüberstellung der zugehörigen Dichteklassen, Magnetprodukte oder Klassierprodukte in Abb. 4, 6 und 7 zeigt, sind auch bei den im COMMBY-Projekt untersuchten Proben die physikalischen Unterschiede der Partikel großteils durchaus geeignet, um sie für einen technischen Trennprozess auszunutzen.

Was aus diesen Abbildungen nicht hervorgeht, ist einerseits das Masseausbringen, andererseits die chemische Zusammensetzung der möglichen Produkte. Beide sind essentielle Informationen, die gemeinsam bestimmen, ob ein Trennprozess auf dieser Basis wirtschaftlich möglich ist. Während das Masseausbringen direkt ein Ergebnis der aufbereitungstechnischen Untersuchungen ist, muss die chemische Analyse von anderer Seite beigesteuert werden.

Für die Charakterisierung und Bewertung einer Probe ist ihre gesamte Korngrößenverteilung zu berücksichtigen, was im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht möglich ist, da viele Untersuchungen noch anstehen. Es zeigen sich aber bereits jetzt einige der Herausforderungen, die die Aufbereitung solch komplexer Reststoffe zu einer sehr anspruchsvollen Unternehmung machen.

Danksagung. Die Autoren bedanken sich bei den Förderern und Unterstützern für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Förderung. Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden im Rahmen eines „COMET“-Projektes durchgeführt. Die Förderungsgeber dieses Programms sind das Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation und Technologie (BMK) und das Bundesministerium für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort (BMDW). Weitere Unterstützung kommt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG), der Steirischen Wirtschaftsförderungsgesellschaft (SFG), der Wirtschaft Burgenland GmbH sowie dem Land Burgenland und dem Land Steiermark.

Funding. Open access funding provided by Montanuniversität Leoben.

Open Access Dieser Artikel wird unter der Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz veröffentlicht, welche die Nutzung,

Vervielfältigung, Bearbeitung, Verbreitung und Wiedergabe in jeglichem Medium und Format erlaubt, sofern Sie den/die ursprünglichen Autor(en) und die Quelle ordnungsgemäß nennen, einen Link zur Creative Commons Lizenz beifügen und angeben, ob Änderungen vorgenommen wurden.

Die in diesem Artikel enthaltenen Bilder und sonstiges Drittmaterial unterliegen ebenfalls der genannten Creative Commons Lizenz, sofern sich aus der Abbildungslegende nichts anderes ergibt. Sofern das betreffende Material nicht unter der genannten Creative Commons Lizenz steht und die betreffende Handlung nicht nach gesetzlichen Vorschriften erlaubt ist, ist für die oben aufgeführten Weiterverwendungen des Materials die Einwilligung des jeweiligen Rechteinhabers einzuholen.

Weitere Details zur Lizenz entnehmen Sie bitte der Lizenzinformation auf <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>.

Literatur

1. World Steel Association; Steel Statistical Yearbook 2019, S. 2–28 <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook.html> (10.10.2020)
2. Metallstatistik 2008–2018, World Bureau of Metal Statistics, Ed.106, England, 2019, S. 8–35
3. Reuter, M.A.; Hudson, C.; van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C.: Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure, A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International Resource Panel, United Nations Environment Protection (UNEP), 2013, S. 62 <https://www.resourcepanel.org/reports/metal-recycling> (20.07.2020)
4. Verhoef, E.V.; Dijkema, G. P. J.; Reuter, M. A: Process Knowledge, System Dynamics and Metal Ecology, Journal of Industrial Ecology, 8 (2004), Nr. 1-2, S. 23–43
5. Reuter, M.A.; Verhoef, E.V.: A dynamic Model for the Assessment of the Replacement of Lead in Solders, Journal of Electronic Materials, 33 (2004), Nr. 112, S. 1567–1580
6. Angerer et al.: Rohstoffe für die Energieversorgung der Zukunft: Geologie – Märkte – Umwelteinflüsse (Schriftenreihe Energiesysteme der Zukunft), Eigenverlag, München 2016. <https://www.acatech.de/publikation/rohstoffe-fuer-die-energieversorgung-der-zukunft-geologie-maerkte-umwelteinfluesse/>
7. Mortimer, C.E.; Müller, U.: Das Basiswissen der Chemie, 12. Auflage, Stuttgart: George Thieme Verlag KG, 2015, S. 461
8. Befesa, www.befesa-steel.com, <https://www.befesa-steel.com/web/de/nuestra-tecnologia/detalle/Das-SDHL-Waelzverfahren/> (10.08.2020)
9. Öfner, W.: Einsatzmöglichkeiten und -grenzen der aufbereitungs-technischen Merkmalsklassenanalyse zur Charakterisierung feinkörniger Reststoffe der Eisen- und Stahlproduktion als Grundlage eines verbesserten Wiedereinsatzes, Dissertation, Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Leoben: Montanuniversität, 2013

Hinweis des Verlags. Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.