

Entzinkung von Stahlschrotten

Eberhard Gock, Volker Vogt, Ingo Schönfelder, Otto Carlowitz, Torsten Zeller und Andreas Sauter

1.	Problem	393
2.	Entsorgungsstrategien für verzinkte Stahlschrotte.....	394
2.1.	Produktionsintegrierte Entzinkung.....	394
2.2.	Vorentzinkung.....	395
2.2.1.	Pyrometallurgische Routen	396
2.2.2.	Hydrometallurgische Routen	397
3.	Saure Bypass-Vorentzinkung.....	401
3.1.	Theoretischer Hintergrund.....	401
3.2.	Verfahrenstechnik.....	403
3.3.	Pilotanlage.....	405
3.4.	Ökonomische und ökologische Bewertung.....	406
4.	Perspektiven.....	407
5.	Literatur.....	408

Der Beitrag wurde bereits im Buch *Recycling und Rohstoffe, Band 3* veröffentlicht. Die Verfahrensentwicklung wird im Rahmen der R²-Initiative des BMBF gefördert und als *Leuchtturmprojekt* eingestuft. Da sich gegenwärtig verschiedenste Gruppen in der Automobilindustrie mit der zeitnahen Einführung der neuen Prozesstechnik befassen, wird die Verfahrenstechnik der Vorentzinkung nochmals einem breiten Leserkreis zugänglich gemacht.

1. Problem

Der Weltverbrauch an Zink liegt derzeit bei etwa 11 Millionen Tonnen pro Jahr. Davon werden etwa 50 % für den Korrosionsschutz von Stahl eingesetzt. Da die sicheren Primärrohstoffreserven gegenwärtig auf nur 220 Millionen Tonnen geschätzt werden, sind zur Rohstoffsicherung hoch effiziente Recyclingtechnologien Voraussetzung. Bezogen auf die deutschen Verhältnisse fallen allein bei der Feinblechverarbeitung der Automobilindustrie jährlich drei Millionen Tonnen verzinkte Neuschrotte an, die direkt in das Stahlrecycling überführt werden müssen. In den Stahlwerken erfolgt die Zinkabtrennung über die Staubabscheidung, was mit erheblichem verfahrenstechnischen Aufwand verbunden ist. Hinzu kommt, dass bei der nachfolgenden metallurgischen Aufarbeitung der Stäube auf Zink über den Wälzprozess große Metallverluste und zusätzlich Verunreinigungen durch Fluor und Chlor entstehen, die bei der Zinkelektrolyse erhebliche Störungen verursachen.

Der günstigste Weg für die Rückgewinnung des Zinks wäre eine vorlaufende Entzinkung der Schrotte. Entzinkte und legierungsfreie Schrotte sind eine wesentliche Voraussetzung für die nachhaltige Versorgung der deutschen Gießereiindustrie mit Rohstoffen. Für diesen Schrottyp sind Zusatzerlöse von 40 bis 50 Euro üblich. Legt man die in Deutschland anfallenden verzinkten Neuschrotte mit drei Millionen Tonnen pro Jahr zu Grunde, handelt es sich um ein Zinkmetallpotenzial von 60.000 Tonnen mit einem derzeitigen Marktwert von etwa 100 Millionen Euro.

2. Entsorgungsstrategien für verzinkte Stahlschrotte

Die heute üblichen Entzinkungsstrategien sind unmittelbar mit der Stahlherstellung verbunden. Mit dem zunehmenden Aufkommen an verzinkten Stählen ergibt sich insbesondere für die Gießereiindustrie ein Mangel an zinkfreien Stahlschrotten für hochwertige Anforderungen. Neben der bisher üblichen produktionsintegrierten Entzinkung in den Elektroschmelzwerken mit nachfolgendem Wälzprozess werden in Zukunft Vorentzinkungsverfahren eine zunehmende Bedeutung erlangen.

Im Hinblick auf geeignete Stahlschrottqualitäten für die Gießereien und im Hinblick auf die Recyclingquote für Zink hat die Vorentzinkung eine konkrete Chance für die Bildung einer eigenständigen Recyclingbranche. Die bisher auf diesem Gebiet realisierten technischen Umsetzungen sind aber nur bedingt erfolgreich.

2.1. Produktionsintegrierte Entzinkung

Aus systematischen Gründen wird nachfolgend ein Überblick über die heute üblichen produktionsintegrierten Entzinkungsverfahren gegeben. Bild 1 zeigt das Prinzip der produktionsintegrierten Entzinkung durch Kopplung von Elektrostahl-, Konverter- und Wälzprozess. Grundsätzlich ist bei dem Wälzprozess mit zwei unterschiedlichen Problemen zu rechnen. Zum Einen schwanken die Zinkgehalte der Flugstäube zwischen 20 % und 40 % und zum Anderen befinden sich Chloride und Fluoride in den oxidischen Stäuben, die über die Verbrennung von Kunststoffverbunden im Stahlschrott anfallen [1].

Die schädliche Wirkung von Chlor und Fluor tritt bei der hydrometallurgischen Gewinnung von Zink aus Wälzoxiden, die bis zu 90 % ZnO enthalten, in Erscheinung. Chlor führt in der Zinkelektrolyse zu einer verstärkten Korrosion der Aluminiumkathoden und der Blei-Silber-Anoden. Die maximal zulässige Chlorkonzentration wird in der Literatur [1] mit 30 bis 200 mg/l angegeben. Bei Fluor besteht die schädliche Wirkung ebenfalls in einer massiven Kathodenkorrosion und in dem starken Anhaften des abgeschiedenen Zinks an der Aluminiumkathode, so dass Probleme beim Strippen auftreten. Als Ursachen werden die Bildung von ZnF^+ -Komplexen angegeben, die durch ihre positive Ladung zur Kathode wandern und sich unter Bildung von HF zersetzen. HF als sehr starke Säure greift die schützende Al_2O_3 -Schicht der Aluminiumkathoden an, so dass eine direkte und festhaftende Verbindung zwischen Zink und Aluminium entsteht. Eine weitere Folge ist, dass auch Aluminium einer massiven Korrosion unterliegt. Die Grenzwerte für Fluor werden mit 10 bis 50 mg/l genannt [1]. Höhere Grenzwerte sind nur dann zulässig, wenn in der Zinkelektrolyse eine Kathodenwaschvorrichtung vorhanden ist. Da Fluor und Chlor aus dem Elektrolyten nicht entfernbar sind, ergeben sich für den Einsatz von Wälzoxiden in der Zinkhütte strenge Anforderungen, die nur durch ein dem Wälzprozess nachgeschaltetes Laugeverfahren mit $NaCO_3$ bzw. durch Verschneiden mit den Primärrohstoffen in der Zinkhütte zu umgehen sind.

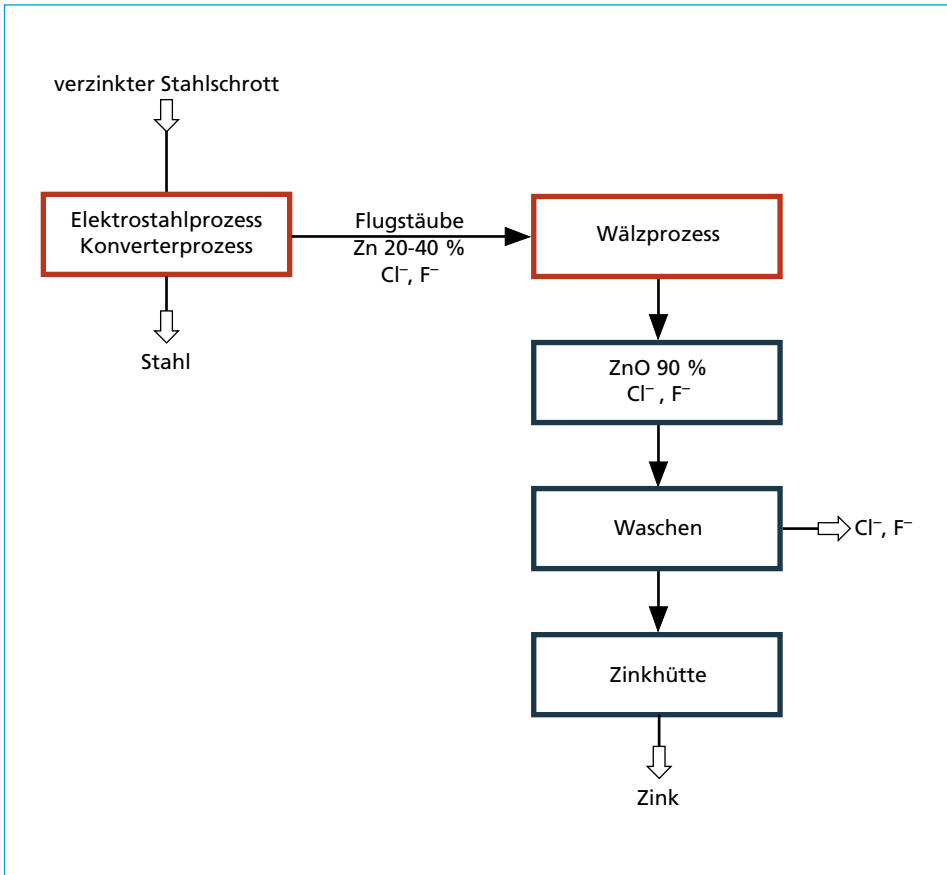


Bild 1: Prinzip des produktionsintegrierten Entzinkens durch Kopplung von Elektrostahl-, Konverter- und Wälzprozess

In der Wälztechnologie ist aus Umweltschutzgründen die saure Fahrweise mit Quarz als Zuschlagsstoff durch die basische Fahrweise mit CaCO_3 abgelöst worden. Ein Nebeneffekt ist die Senkung des Kohlenstoffbedarfs. Die Verwertung der Schlacken erfolgt im Straßenbau; nur in Ausnahmefällen erfolgt eine Deponierung. Anlass dafür sind nicht zulässige Bleielutionen [1].

Der Wälzprozess, der eine große Bedeutung auch für andere zinkhaltige Abfälle wie Phosphatierschlämme, Galvanikschlämme usw. hat, wird auch in Zukunft durch die hier vorgestellten Vorentzinkungsmaßnahmen nicht vollständig substituierbar sein.

2.2. Vorentzinkung

Die Vorentzinkung unterscheidet sich von der produktionsintegrierten Entzinkung dadurch, dass ein zinkfreier Stahlschrott entsteht und eine direkte Gewinnung von metallischem Zink erfolgt, ohne dass der Umweg über die Gewinnung von Zink aus ZnO -Stäuben beschritten werden muss. Als Rohstoffe sind besonders geeignet verzinkte Neuschrotte, die noch keinen Lebenszyklus durchlaufen haben.

Für die Vorentzinkung kommen zwei verfahrenstechnische Routen in Betracht:

- die pyrometallurgische Route und
- die hydrometallurgische Route.

In Bild 2 ist das allgemeine Schema der zurzeit bekannten Verfahrensvorschläge und Verfahren zur Vorentzinkung dargestellt. Beide Routen zeichnen sich durch spezifische Maßnahmen aus, die sich im Wesentlichen mit der selektiven Gewinnung von Zink befassen und die Oxidation des Eisens bzw. die Auflösung des Eisens verhindern sollen.

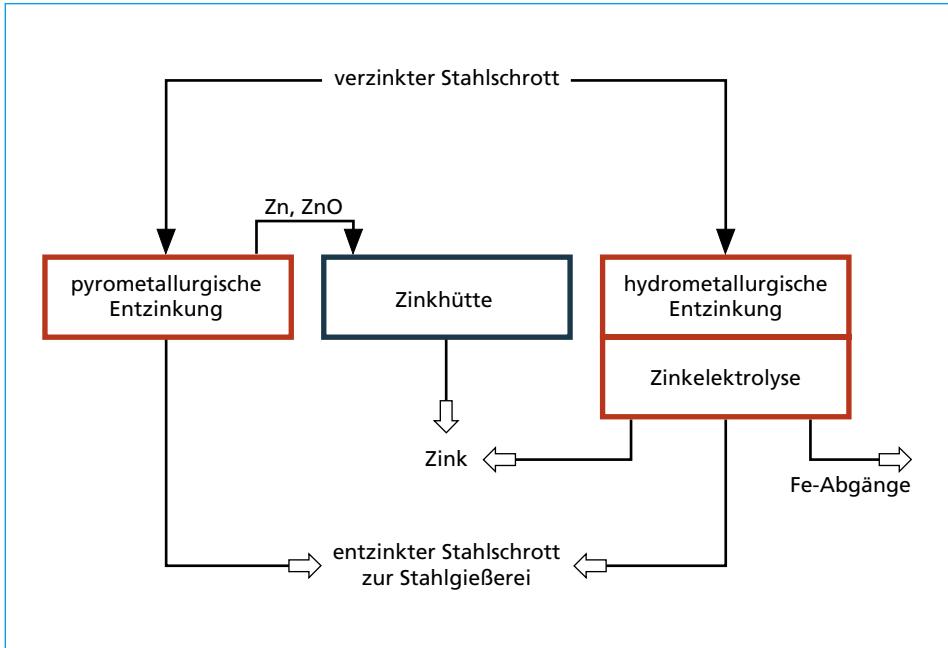


Bild 2: Allgemeines Schema der zurzeit bekannten Verfahrensvorschläge und Verfahren zur Vorentzinkung

Die Schwierigkeiten der Vorentzinkung kommen zum Ausdruck durch eine Vielzahl von Veröffentlichungen und langwierige Entwicklungsarbeiten zu den Verfahrensstrategien im Labor- und Pilotmaßstab.

Neben der Auseinandersetzung mit den thermodynamischen Vorgängen der Prozesse haben unterschiedlichste Reaktorbauweisen einen hohen Anteil bei den patentrechtlich beanspruchten Ideen.

2.2.1. Pyrometallurgische Routen

Die überwiegende Zahl der Entwicklungen zur pyrometallurgischen Vorentzinkung kommt aus Japan, gefolgt von englischen Vorschlägen. Die übrigen Patentierungen lassen keine signifikante Zuordnung zu. Im Mittelpunkt steht die Erzeugung von reinen Stahlschrotten mit hoher Qualität. Die Zinkgewinnung ist ein Nebenschauplatz. Vergleiche dazu auch: [2 bis 16].

Die Vielfalt der Verfahrensvorschläge zur pyrometallurgischen Entzinkung hat bis heute keine kommerzielle Umsetzung erfahren. Die einzige heute bekannte pyrometallurgische Entzinkungsanlage, die nach dem Prinzip der Vakuumverdampfung arbeitet, wird von zwei Recyclern der Mitsubishi-Gruppe in Japan betrieben. Das Verfahren scheint unwirtschaftlich zu sein [17].

2.2.2. Hydrometallurgische Routen

Die hydrometallurgische Entzinkung ist gekennzeichnet durch das pH-Milieu:

- die basische Entzinkung und
- die saure Entzinkung.

Im Mittelpunkt der hydrometallurgischen Verfahren steht die selektive Auflösung von Zink, da mit der Auflösung von Eisen ein Abfallproblem verbunden ist. Während bei der basischen Entzinkung durch Komplexbildung das Eisenproblem weitgehend umgangen wird, lässt sich bei der sauren Route eine partielle Eisenauflösung nicht vermeiden. Die sauren Verfahrensvorschläge sind daher grundsätzlich dadurch gekennzeichnet, die Eisenfracht so gering wie möglich zu halten. Aus reaktionskinetischen Gründen wäre jedoch ein saurer Weg vorteilhaft, da er durch die Kürze der Reaktionsdauer erlaubt, große Massenströme durchzusetzen.

Gemeinsam ist den hydrometallurgischen Prozessen, dass hochwertiger Stahl sowie reines Zinkmetall und reine Zinkverbindungen entstehen. Nachfolgend wird der technische Entwicklungsstand an Hand von Patenten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen in Kurzform dargestellt.

Basische Entzinkung

Umfangreicher als die Bibliographie zur sauren Entzinkung sind die Veröffentlichungen und Patente sowie die Bemühungen zur technischen Einführung der basischen Entzinkung [18 bis 34].

1993 wird von F. J. Dudek, E. J. Daniels und W. A. Morgan [34] über eine bereits 1992 angekündigte Pilotanlage mit 50.000 Tonnen pro Jahr in East-Chicago berichtet, die Anfang 1993 in Betrieb ging.

In der US-Patentanmeldung 1996-680344 vom 17.07.1996 durch Metal Recovery Industries Inc. mit den Erfindern A. William, F. J. Dudek, E. J. Daniels wird das seit 1990 mehrfach vorgestellte basische Entzinkungsverfahren mit elektrolytischer Unterstützung modifiziert, in dem sich die Auflösung von Zink auf die natürlichen elektrochemischen Korrosionsvorgänge beschränkt. Diese Modifizierung ist das Ergebnis eines Erkenntnisprozesses aus den seit 1990 betriebenen basischen Entzinkungsstudien [32 bis 36]. Das Patent wurde 1998 unter der Nr. US5779878 [37] mit folgender Prozessbeschreibung erteilt: Der galvanisierte Stahl wird in 15-prozentiger Natrium- oder Kaliumhydroxidlaugung bei Temperaturen von mindestens 75 °C behandelt. Dabei wird Zink durch galvanische Korrosion von der Oberfläche des galvanisierten Stahls abgelöst. Das Material, das die Kathode bildet, sollte prinzipiell ein Standardelektrodenpotenzial zwischen dem von Zink und Cadmium haben. Die korrosive Zinkauflösung kann durch folgende Maßnahmen beschleunigt werden:

- Erhöhung der Anzahl der Korrosionspunkte pro Fläche durch mechanische Aufrauung oder Deformation des galvanisierten Stahls.
- Aufheizung des galvanisierten Stahls, um Zinklegierungen an der Oberfläche zu bilden.
- Mischung des galvanisierten Stahls mit einem Material, dessen Standardpotenzial zwischen Zink und Cadmium liegt.
- Relativbewegung der Stahlteile gegeneinander und im Elektrolyten.

Diese Erkenntnisse werden auch im Weltpatent von 1999 unter der Nr. WO9955939 beansprucht [38]. Ergänzt wurde dann die Patentierung durch das US-Patent US5855765 vom 05.01.1999, in dem zusätzlich die Transporteinrichtung, die den Stahl durch das Elektrolysebad bewegt, mit aufgenommen wird [39]. Die Transporteinrichtung ist elektrisch vom Erdpotenzial isoliert und besteht aus einem kathodischen Material, dessen Standardelektrodenpotenzial zwischen dem von Zink und Cadmium liegt. Dieses US-Patent wird zu dem Weltpatent mit der Nr. WO9955938 vom 14.11.1999 erweitert [40]. Das Gesamtfließbild des Verfahrens zeigt Bild 3, das gleichzeitig die Grundlage für das *Meretec-Verfahren* bildet.

Das Verfahrensfließbild in Bild 3 zeigt die einzelnen Prozessstufen des Verfahrens. Der Entzinkungsteil umfasst den Laugereaktor und zwei nachfolgende Spültanks. Der Transport des zu entzinkenden Materials erfolgt über hintereinander geschaltete Bänder. Der Laugereaktor enthält eine wässrige NaOH-Lösung mit 150 bis 500 g NaOH/l, die auf Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C aufgeheizt wird. Die Reaktionszeiten werden mit etwa zehn Minuten für eine Temperatur von 75 °C angegeben, wobei der Transport mit Hilfe eines Bandes erfolgt. Die Reaktion läuft selbständig ab, so dass auf eine externe Spannung verzichtet werden kann. Die aus dem Laugereaktor kommende zinkhaltige Lösung weist eine Zinkkonzentration zwischen 25 und 40 g/l auf; der freie Laugeanteil liegt zwischen 150 und 300 g/l NaOH. Im Fällungstank, der sich vor der Elektrolyse befindet, werden Aluminium, Blei, Kupfer, Bismut und Eisen chemisch gefällt und abfiltriert. Die gereinigte Lösung wird der Elektrolyse zugeführt. Der Elektrolyse-Vorgang erfolgt zwischen 30 °C und 45 °C. Zink wird z.B. an einer Magnesiumkathode als Pulver oder in dendritischer Form abgeschieden und kontinuierlich von der Kathode entfernt. Die Metallpulversuspension wird in einem Filter oder in einer Zentrifuge entwässert. Der Filterkuchen wird brikettiert. Die regenerierte Laugelösung (< 20 g Zn/l) wird in den Laugereaktor zurückgeführt. Erfahrungen bestehen für verschiedene Schrotte mit Zinkbeschichtungsanteilen zwischen 0,5 % und 7 % Zink, die abgesenkt werden können auf minimal 0,002 %, im Durchschnitt auf 0,02 % Zink.

Von der AMEC, einem britisch/amerikanischen Engineering-Unternehmen, wurde eine Entzinkungsanlage nach dem Meretec-Prinzip entworfen und 2003 in East Chicago in Betrieb genommen. Im Jahr 2007 wurde von der CMA Corp. Ltd., Australien, eine weitere Anlage in Melbourne übernommen [41].

Der Meretec-Prozess besteht aus einem sechsstufigen Verfahrensgang:

- Shreddern,
- Basisches Entzinken,
- Waschen,
- Laugenreinigung,
- Reduktionselektrolyse,
- Gewinnung von Zinkpulver.

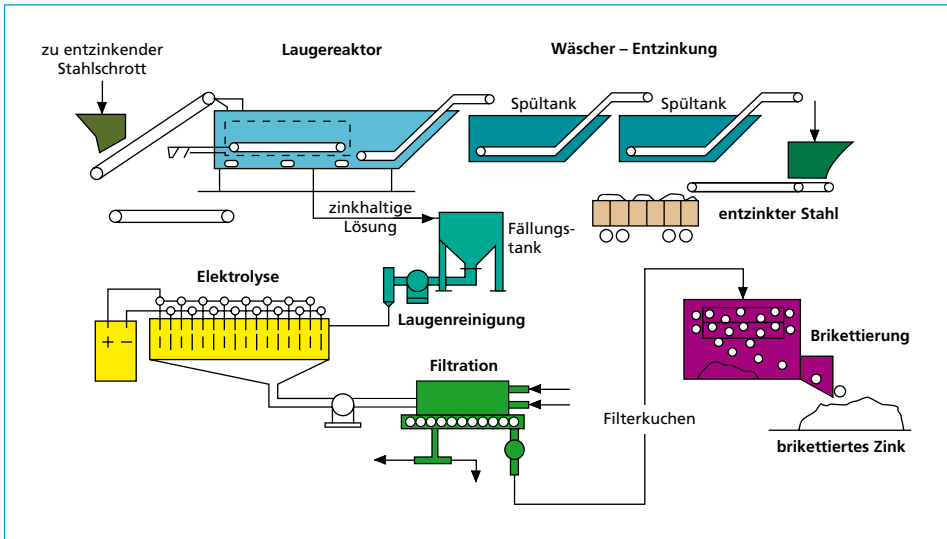


Bild 3: Meretec Prozess aus Patentschrift WO9955939

Quelle: Morgan, W. A. (Metal Recovery Ind. Inc., USA): Process for dezincing galvanized steel using an electrically isolated conveyor. Patent No. WO9955938, 1999-11-04

Die Kapazität beider Anlagen liegt bei etwa 120.000 Tonnen verzinktem Stahl pro Jahr aus denen 2.000 Tonnen Zink gewonnen werden [42]. Bei dem Meretec-Prozess handelt es sich um ein autarkes Verfahren, bei dem eine industrielle Vernetzung mit vorhandenen Zinkgewinnungsbetrieben, die alle saure Technologien haben, nicht realisierbar ist. Eine Abhängigkeit besteht nur von der Zulieferung des zu entzinkenden Schrotts. Die Unabhängigkeit wird erkaufte durch sehr hohe Betriebskosten, die sich aus den hohen Reaktionstemperaturen, der langen Behandlungszeit und der geringen Zinkkonzentration der basischen Lösungen ergeben. Weiterhin besteht keine Möglichkeit der direkten Verwendung der Zinkatlösungen, so dass eine eigene Laugenreinigung und eine Gewinnungselektrolyse unumgänglich sind. Wirtschaftlichkeitsberechnungen haben gezeigt, dass diese Anlagentechnik am Standort Deutschland auf Grund der hohen Energiekosten nicht wirtschaftlich betreibbar ist.

Saure Entzinkung

Im Hinblick auf eine elektrolytische Abscheidung von Zink aus sauren Lösungen kommen vorzugsweise sulfatische Lösungen in Betracht. Andere Säuren haben wegen des höheren verfahrenstechnischen Aufwandes eine untergeordnete Bedeutung [43 bis 48].

Von der Societe de Prayon [49] wird 1972 ein Patent beansprucht, das mit H_2SO_4 ein unabhängiges Recycling von Zink und Eisen aus galvanisiertem Schrott zum Ziel hat. Eingesetzt wird wässrige H_2SO_4 , der als Inhibitor zur Verzögerung der Eisenauflösung ein kolloidales Flockungshilfsmittel wie z.B. Gelatine, Knochenmark, Stärke, Dextrin, Guar Gummi oder Polyacrylamid zugesetzt wird. Die Konzentration des zugesetzten Kolloides kann 20 bis 200 g/m³ betragen. Mit 20 bis 200 g freier Schwefelsäure pro Liter wird das Laugeverfahren im Temperaturbereich zwischen 5 °C und 40 °C vorzugsweise bei 20 °C durchgeführt. Die Zinkgewinnung erfolgt durch Elektrolyse. Ebenfalls von der Societe de Prayon [50] wurden im darauffolgenden Jahr 1973 Einrichtungen zur technischen Umsetzung des oben genannten Verfahrens geschützt.

Ab den neunziger Jahren werden die vorgeschlagenen sauren Entzinkungsverfahren aufwändiger und praxisnäher.

Von Nippon Steel Corp [51] wird eine Anlage zur sauren Entzinkung 1992 kreiert, bei der zunächst der zinkhaltige Stahl so vorzerkleinert wird, dass gebogene und verformte Oberflächen entstehen. Bei dieser Vorbehandlung wird bereits ein Teil des Zinks mechanisch abgetrennt. Es folgt eine magnetische Entfernung des teilentzinkten Stahls. Dieser wird einem Extraktionsbehälter aufgegeben, in dem die Blechabschnitte mit H_2SO_4 in Kontakt gebracht werden. Durch die verformten Oberflächen wird ein direktes Aufeinanderliegen der Blechabschnitte verhindert, so dass eine vollständige Auflösung des Zinks erfolgen kann. Zur Unterbrechung der sauren Laugung wird der entzinkte Schrott in einem Zwischentank neutralisiert. Anschließend wird mit heißem Wasser gewaschen und unter natürlichen Bedingungen getrocknet. Der Schrott ist zinkfrei und von hohem Wert. Die zinkhaltige schwefelsaure Lösung wird in einem Stapeltank mit Zinkstaub versetzt und ein spezifischer pH-Wert eingestellt, um das Eisen als Hydroxid auszufällen. Die Gewinnung von Zink erfolgt elektrolytisch.

Im Nachgang zum vorgenannten Patent ergänzt Nippon Steel Corp. [52] sein Verfahren um einen Apparat mit mechanischen Vorrichtungen zur verbesserten Fest-Flüssig-Trennung. Es wird damit dem Problem der Abtrennung der restlichen zinkhaltigen Lösung begegnet.

Ebenfalls anlagentechnische Verbesserungen werden 1993 von Nippon Steel Corp. [53] zu dem vorhergehenden Patent ergänzt. Es wird eine Anlage vorgestellt, die aus einem Laugereaktor gefüllt mit Säure, einem Neutralisationsbehälter mit Wasser und einem Reinigungsbehälter besteht. Alle Behälter sind mit Aufnahmevorrichtungen für Stahlschrott ausgerüstet. Der Stahlschrott wird von Stufe zu Stufe zur wiederholten Behandlung bewegt.

Eine Unterstützung der sauren Laugung durch Elektrolyse wird 1998 von C. Lupi et al. [54] von der Università di Roma postuliert. Der entwickelte Prozess beinhaltet eine Vorzerkleinerung des galvanisierten Schrottes, eine elektrochemische Auflösung des Zinks mit Hilfe einer Stahlanode und die Gewinnung von Zink oder Zinksulfat aus der anfallenden Lösung. Es wurden Tests zur Optimierung der chemischen und elektrochemischen Betriebsbedingungen durchgeführt. Eine Labortechnikumsanlage wurde zur Verifizierung der Voruntersuchungen betrieben. Der Prozess ermöglicht einen sehr geringen Energieverbrauch, sehr hohe Metallausbeuten und eine gute Qualität der Produkte.

Aus dem Rahmen fällt die von Paques Bio Syst, BV [55] 2001 entwickelte Entzinkungsmethode für Stahlbleche mit Schwefelsäure in Gegenwart von Bakterien und Elementarschwefel. Zink wird als Zinksulfid durch biologische Reduktion von Schwefel oder Schwefelverbindungen ausgefällt. Der Prozess wird unter anaeroben Bedingungen in einem Bioreaktor durchgeführt.

S. Aktas et al. [56] von der Istanbul Technical University 2002 beschäftigten sich mit der Abtrennung von Zink nach der schwefelsauren Laugung von galvanisiertem Stahlschrott. Gelaugt wird bei pH-Werten $< 0,2$. Die erhaltene Lösung mit 80 bis 85 g Zn/l und 0,02 g Fe/l wird durch mehrstufige Laugung hergestellt. Durch Zusatz von Ethanol wird Zink in Form von $\text{ZnSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gefällt. Diese Verbindung enthält 36,4 % Zn und nur 0,02 % Fe und wird als hochwertiges Rohmaterial für den kommerziellen Einsatz bezeichnet. Das Ethanol kann durch Destillation bei 78 °C in weniger als 20 Minuten mit 90-prozentiger Ausbeute zurückgewonnen werden.

Trotz des verhältnismäßig großen wissenschaftlichen und technischen Aufwandes zur sauren Entzinkung, gibt es wegen der unbefriedigend gelösten Trennung von Eisen und Zink und den damit verbundenen Abfallproblemen keine kommerzielle Umsetzung. Zur Kopplung mit der klassischen Zinkroute gibt es keine Hinweise.

3. Saure Bypass-Vorentzinkung

Aus der Gegenüberstellung der basischen und sauren Prozessroute zur Stahlentzinkung lässt sich unschwer aus reaktionskinetischer Sicht erkennen, dass die saure Route die Forderung nach großen Massendurchsätzen am ehesten erfüllt. Die entscheidende Schwierigkeit bei der sauren Entzinkung ist das Abfallproblem, das sich durch die notwendige Abtrennung des mitgelösten Eisens vor der Zinkelektrolyse ergibt. Da das Zink das Nebenprodukt darstellt, ist aufgrund der zu geringen Massen der verfahrenstechnische Aufwand für die Laugenreinigung und für die Zinkelektrolyse wirtschaftlich nicht darstellbar. Gegenwärtig wird ein neues Verfahren zur sauren Vorentzinkung [57], die Bypass-Vorentzinkung, im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes [58] eingeführt.

Die Verbundpartner kommen aus der Forschung, der Automobilindustrie, dem Schrotthandel, der Zinkmetallurgie, der Gießereiindustrie und dem Maschinen- und Anlagenbau. Es handelt sich um ein kaltes Entzinkungsverfahren für Stahlschrott, das mit dem Endelektrolyten der Primärzinkmetallurgie für die Zinkablösung arbeitet. Das Problem der Eisenabtrennung wird gelöst, in dem die erzeugten hoch zinkhaltigen Lösungen in den Primärzinkgewinnungsprozess zurückgeführt werden. Mit diesem Bypass-Prinzip gelingt ein abfallfreies Zinkrecycling. Den Verfahrensverbund bei der Bypass-Vorentzinkung zwischen saurer Schrottentzinkung, Zinkhütte und Gießereiindustrie zeigt Bild 4.

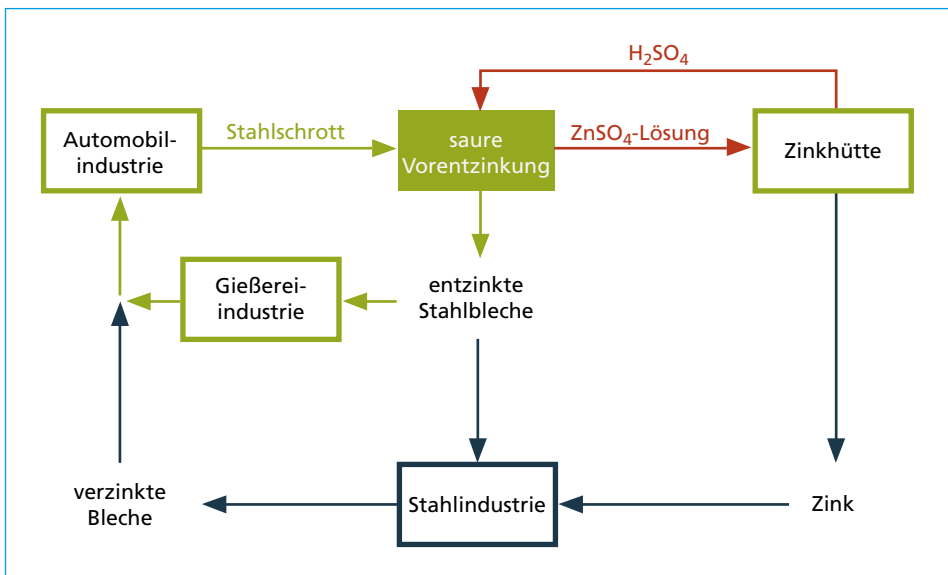


Bild 4: Verfahrensverbund zur *Bypass-Vorentzinkung* durch Kopplung von saurer Stahlschrottentzinkung, Zinkhütte und Gießereiindustrie

3.1. Theoretischer Hintergrund

Bei dem Reaktionsmechanismus des Verfahrens handelt es sich um eine Redoxreaktion, wobei die Auflösung von Zink die Oxidation (1) und die Umsetzung von Hydroniumionen zu Wasserstoff die Reduktion (2) darstellen.



Die Gesamtreaktion (3) zeigt, dass die Wasserstoffherzeugung thermodynamisch unumgänglich ist. Bei einem Massenverhältnis von Stahl zu Zink von 1.000 zu 14 stellt der entstehende Wasserstoff jedoch kein Gefährdungspotenzial beim Anlagenbetrieb dar. Er kann mit einem Luftüberschuss an die Atmosphäre abgegeben werden. Der verwendete Endelektrolyt hat einen Restzinkgehalt von 20 bis 50 g/l und einen Anteil an freier H_2SO_4 von etwa 180 g/l. Die Prozesstemperatur entspricht der der Umgebungsbedingungen. Die vorlaufenden Zinkionen bewirken eine beschleunigte Startreaktion im Vergleich zu unbeladener Schwefelsäure, so dass die Reaktionsdauer zur vollständigen Entzinkung maximal etwa zehn Minuten beträgt. Die Kinetik der Startreaktion zeigt Bild 5.

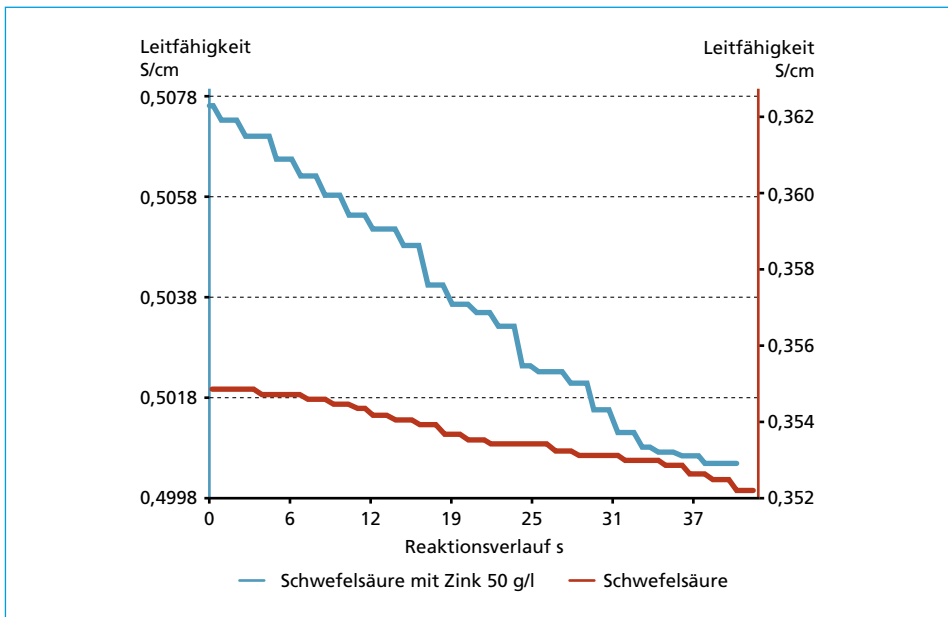


Bild 5: Kinetik der Startreaktion in Abhängigkeit von der vorlaufenden Zinkkonzentration bei der sauren Entzinkung von Stahlschrotten

Es wird die Zinkauflösung indirekt über die Leitfähigkeitsänderung verfolgt. Das Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion ist die Steigung der linearen Funktion der Leitfähigkeit. Während reine Schwefelsäure zu einer verzögerten Zinkauflösung führt, was durch die Steigung der Leitfähigkeitsfunktion belegt wird, ist die Auflösengeschwindigkeit in Gegenwart von 50 g/l Zink zehnfach höher. Für die Prozessbedingungen ist diese Phase der Reaktion von entscheidender Bedeutung. Zur Veranschaulichung wird der Auflösevorgang bei der Startreaktion mit vorlaufendem Zink in Bild 6 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Entzinkung an der Schnittkante der Blechabschnitte beginnt und zur Mitte hin fortschreitet. Der dunkelgraue Flächenanteil ist Restzink. Die höchste Umsatzgeschwindigkeit ergibt sich an den Schnittkanten der Bleche aufgrund der geringen Überspannung der Wasserstoffbildung an der unverzinkten Stahloberfläche.



Bild 6: Detailansicht der Zinkauflösung an der Blechoberfläche

Beim Einsatz von Neuschrott wird die Reaktion zusätzlich günstig beeinflusst durch die im Karosseriebau verwendeten Zieh- und Waschöle. In Gegenwart von Ölen ergibt sich eine Inhibitorwirkung für die Auflösung von Eisen [59]. Aufgrund dieses Effektes vermindert sich die Auflösengeschwindigkeit von Eisen um einen Faktor 10, so dass die gewonnene hochzinkhaltige Lösung Eisengehalte von weniger als drei Prozent hat.

Wirtschaftlich wichtig für das Verfahren ist die maximal erreichbare Zinkkonzentration der Prozesssäure. Sie liegt bei > 110 g/l Zink. Bild 7 zeigt den Verlauf der Beladung von Zellsäure mit Zink und Eisen. Nach zwölf Minuten liegt der Zinkgehalt bei > 110 g/l, während der Eisengehalt in der Größenordnung von 0,15 g/l Eisen verbleibt.

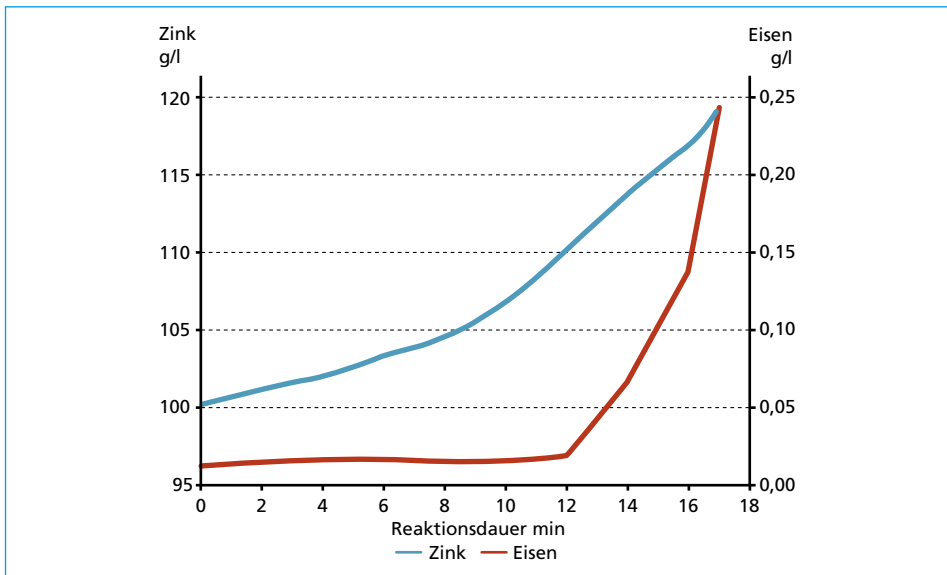


Bild 7: Beladungsgrad von Zellsäure mit Zink- und Eisenionen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bei der sauren Entzinkung von Stahlschrotten

3.2. Verfahrenstechnik

Auf der Grundlage von Laborbasisdaten wurde eine Pilotanlage zum Entzinken von verzinkten Neuschrotten aus der Automobilindustrie geplant, konstruiert und gebaut. Diese Anlage ging im April 2010 in Betrieb. Der maximale Durchsatz beträgt etwa 1.000 kg pro

Stunde. Diese Anlage besteht aus fünf Modulen, wobei die Ablösung von Zink in den ersten beiden Modulen erfolgt und die restlichen drei Module als Washstufen ausgelegt sind. Die Kopplung der Module wird durch Anflanschen vorgenommen, so dass die Gestaltung der Prozessschritte variabel ist.

Die verfahrenstechnische Kopplung zwischen dem Primärzink-Prozess und der Bypass-Vorentzinkung ist Bild 8 zu entnehmen.

Die sich an die Eisenfällung anschließende Zinkelektrolyse wird aus energetischen Gründen so betrieben, dass der Endelektrolyt minimal 20 g/l Zink enthält. Der Endelektrolyt wird üblicherweise in die Laugestufe zurückgeführt. Für die Bypass-Vorentzinkung wird die benötigte Säuremenge als Teilstrom dem Endelektrolyten entnommen. Dieser Teilstrom wird nach der Entzinkung des Schrottes hochbeladen dem Primärzinkprozess in der Stufe der Eisenfällung wieder aufgegeben. Die Bypass-Führung verlagert die Zink-Eisen-Trennung vollständig in den Primärzinkkreislauf, so dass die Bypass-Vorentzinkung abfallfrei ist.

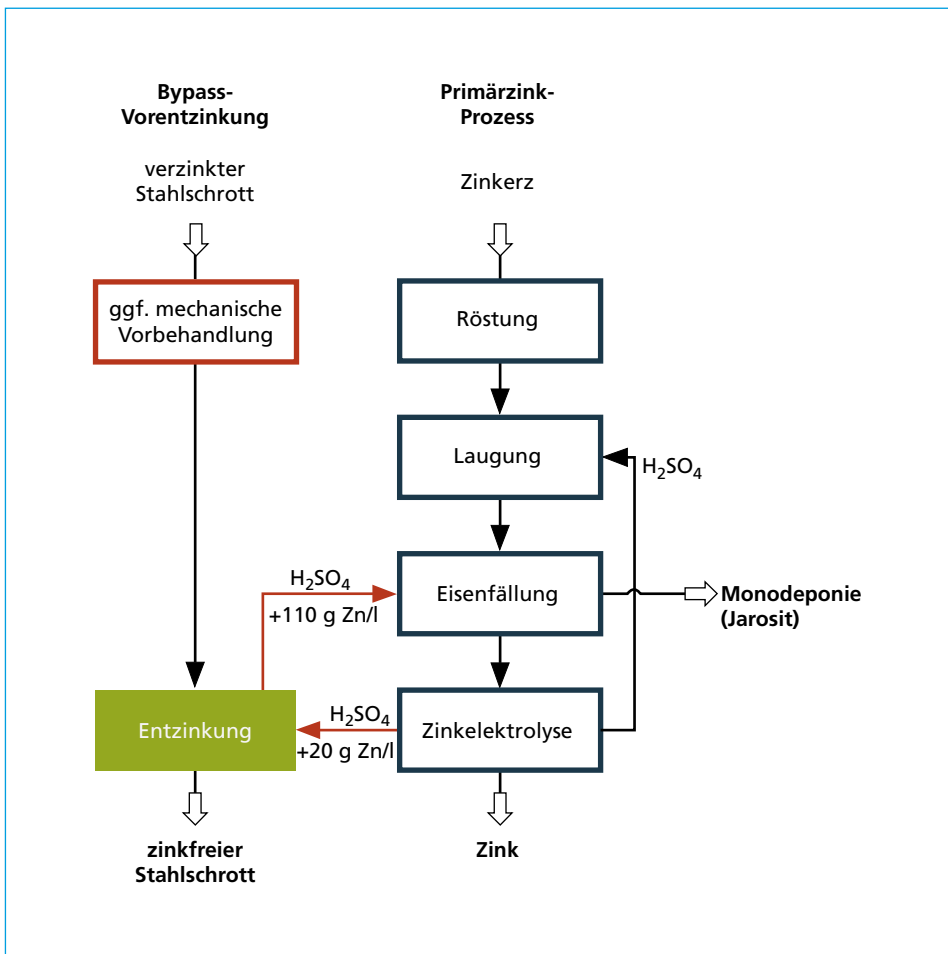


Bild 8: Verfahrenstechnische Kopplung zwischen dem Primärzink-Prozess und der Bypass-Vorentzinkung

3.3. Pilotanlage

Die Pilotanlage wurde von der Andritz AG, Wien in einer Versuchshalle der CUTEC-Institut GmbH, Clausthal errichtet und befindet sich gegenwärtig in der Einfahrphase. Bild 9 zeigt ein Übersichtsfoto der Gesamtanlage.



Bild 9:

Pilotanlage zur Bypass-Vorentzinkung von verzinkten Neuschrotten (Gesamtübersicht)

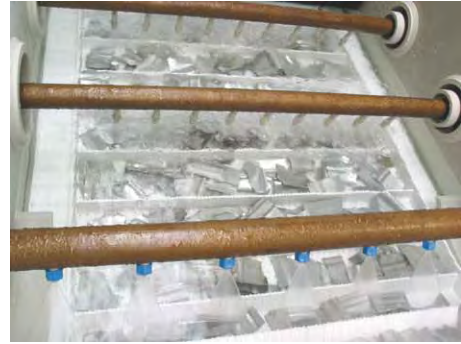
Im Vordergrund ist die Aufgabe mittels Vibrationsförderer zu sehen, von dem der Blechschrott der ersten Laugestufe zugeführt wird. Es schließen sich eine weitere Laugestufe und drei Waschstufen an. Die Anlage ist vollständig gekapselt und an eine Absauganlage angeschlossen, die eine Gas-Wäsche enthält. Die Peripherie bilden zwei Säuretanks mit Ölabscheidern mit einem Volumen von insgesamt 20 m^3 . Die Versorgung mit Endelektrolyt und der Abtransport der beladenen Säure wird durch Tankwagen sichergestellt. Zur Peripherie gehört auch eine Abwasserbehandlungsanlage zur Ausfällung von Restmetallionen durch Neutralisation. In der letzten Stufe werden die entzinkten Schwarzbleche im Luftstrom getrocknet. Der noch verbleibende Ölfilm bildet zudem einen willkommenen Korrosionsschutz, so dass die zinkfreien Bleche einen optimalen Vorstoff für den Einsatz in der Gießereiindustrie darstellen. Die Bilder 10a bis 10d geben Details des Prozessablaufs wieder.

In Bild 10a ist die Vibratoraufgabe in die erste Laugestufe zu sehen. Die Blechabschnitte haben eine Größe von etwa $15 \times 15 \text{ cm}^2$. Diese Begrenzung der Blechgröße ist anlagenspezifisch. Angestrebt wird eine Entzinkung von Blechabschnitten bis zu einem Meter. Die im Kreislaufbetrieb geführte Säure wird zusätzlich über Düsensysteme mit den Blechen in Kontakt gebracht. Der Transport der Blechabschnitte im Säurebad erfolgt mit Hilfe verstellbarer Leisten auf einem Endlosband (Bild 10b). Die Übergabe in die jeweils nachfolgende Stufe wird mit Hilfe einer Steilstrecke des flüssigkeitsdurchlässigen Transportbandes erreicht (siehe dazu Bild 10c). Der Austrag der entzinkten Blechabschnitte und die Luftdüsen zur Trocknung sind in Bild 10d zu sehen.

Gegenwärtig läuft der Versuchsbetrieb zur Ermittlung weiterer Basisdaten für eine Industrieanlage.



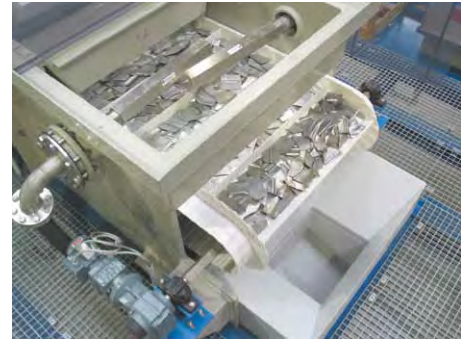
a) Aufgabe von verzinktem Neuschrott



b) Transport im Entzinkungsbad mit Säurebebrausung



c) Modulübergabe



d) Austrag von entzinktem Schrott

Bilder 10a bis d: Pilotanlage zur Bypass-Vorentzinkung von verzinkten Neuschrotten aus der Automobilindustrie (Detailansichten)

3.4. Ökonomische und ökologische Bewertung

Für eine Industrieanlage zur Bypass-Vorentzinkung wird von einem Schrottdurchsatz von 1.000 t/d ausgegangen. Es handelt sich um das Schrottaufkommen eines einzigen großen Automobilherstellers pro Tag. Der jährliche Durchsatz ergibt dann 250.000 Tonnen.

Eine Abschätzung ergibt, dass bei Schrottmengen zwischen 500 bis 1.500 t/d und einem Zinkgehalt von 1,5 % die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei 700 t/d erreicht wird, wenn der Blechzusatzlerlös 30 EUR/t beträgt und der Zinkerlös gleich Null gesetzt wird. Die Gesamterlöse der Bypass-Vorentzinkung für Tagesblechdurchsätze zwischen 500 und 1.500 t/d in Abhängigkeit von den Blechzusatzlerlösen zeigt Bild 11.

Je nach Rahmenbedingungen des zugrunde gelegten Kosten- und Erlösmodells wird sich die Bypass-Vorentzinkung bereits nach wenigen Jahren amortisieren können. Zur Ermittlung der ökologischen Auswirkungen der Bypass-Vorentzinkung wurde die neue Technologie mit der aktuellen Wälztechnik verglichen. Bei der Wälztechnik handelt es sich um ein pyrometallurgisches Anreicherungsverfahren für Zinkoxid, das den Vorstoff für die hydrometallurgische Route der Zinkelektrolyse darstellt und gekennzeichnet ist durch ein hohes Schlackeaufkommen und Probleme mit der Metallmobilisierung beim Deponieren.

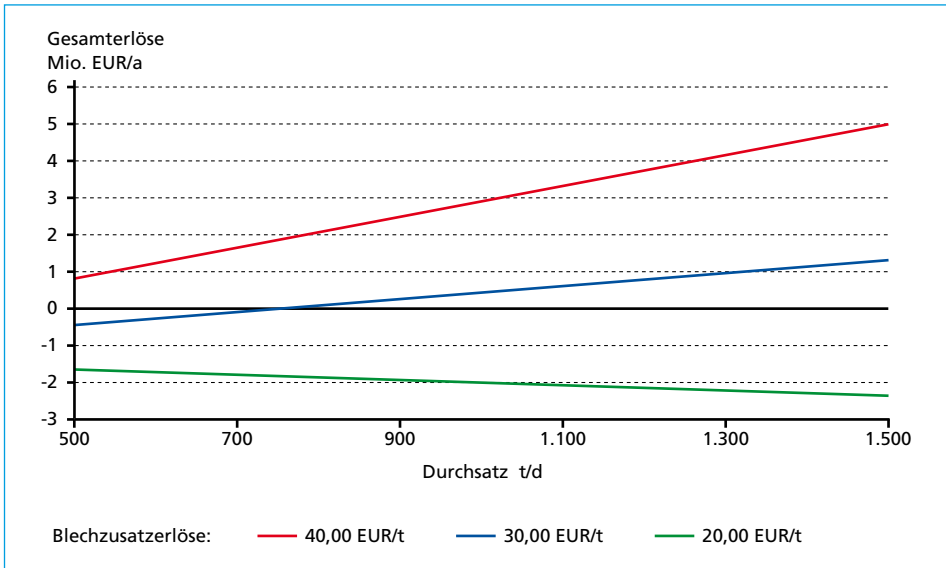


Bild 11: Bypass-Vorentzinkung: Gesamterlöse in Abhängigkeit vom Tagesblechdurchsatz und vom Blechzusatzlerlös (Annahme: Zinkerlöse gleich 0)

Es wurden die Massenbilanz, die Transportbilanz und die Energiebilanz verglichen. Da die ermittelten Daten stark standortspezifisch sind, beschränken wir uns hier auf den Vergleich der Energiebilanzen von Stahlwerk und Wälzanlage und der Energiebilanz der Bypass-Vorentzinkung. Tabelle 1 zeigt den ermittelten Energiebedarf für das Verdampfen des Zinks im Stahlwerk und den Energiebedarf des Wälzprozesses zur Herstellung eines Zinkoxidkonzentrates aus den Flugstäuben der Stahlwerke im Verhältnis zur Bypass-Vorentzinkung für eine Zinkgewinnung von 3.750 Tonnen Zink pro Jahr.

Tabelle 1: Aktuelle Energiebilanz versus Energiebilanz unter Anwendung der Bypass-Vorentzinkung

	benötigte Energie	CO ₂ -Emissionen
	kWh/a	t/a
Stahlwerk (Zinkverdampfung 3.750 t/a)	18.125.000	5.029
Wälzprozessanlage (Wälzoxidherstellung)	29.554.264	17.733
Summe: pyrometallurgische Entzinkung	47.679.264	22.761
Bypass-Vorentzinkungsanlage	1.000.000	600

Bei der Gegenüberstellung der Energiebilanzen wird ersichtlich, dass sich der energetische Aufwand der Bypass-Vorentzinkung gegenüber der herkömmlichen Verfahrenstechnik um den Faktor 50 vermindert. Gleichzeitig vermindern sich auch die CO₂-Emissionen um den Faktor 40.

4. Perspektiven

Aus verfahrenstechnischer und energetischer Sicht ist die Vorentzinkung von Stahlblechen der logischste Weg zur Zinkabtrennung. Da sich die Einführung der Verzinkung als

Korrosionsschutzmaßnahme in der Automobilindustrie über einen Zeitraum von fünfzehn Jahren vollzogen, wurde die Notwendigkeit, neue Entzinkungstechnologien zu entwickeln, zunächst verdrängt. Es wurden vielmehr die konventionellen Wege der Zinkabtrennung mit dem Filterstaub der Stahlwerke und die Nachkonzentrierung von Zinkoxid durch den Wälzprozess bzw. die Verbringung der Stäube in Untertagedeponien favorisiert. Nachdem vor zehn Jahren in den Versatzbergwerken die Zinkgehalte der Stahlwerksstäube auf maximal 10 % begrenzt wurden, verblieb als einzige Variante die Verwertung durch den Wälzprozess. Mit den steigenden zinkhaltigen Flugstaubmassen wurden die Anforderungen der Zinkelektrolyse an die Wälzoxide in Bezug auf die Reinigung von Chlor und Fluor strenger. Die Abtrennung von Chlor und Fluor erfordert eine zusätzliche Waschstufe für das Wälzoxid, so dass diese Verfahrensrouten heute ernsthafte wirtschaftliche Probleme aufwirft. Auch als Folge der Wirtschaftskrise wurde in diesem Zusammenhang in Deutschland die einzige Zinkhütte in Datteln, die vorwiegend Wälzoxide verarbeitete, zu Beginn des Jahres 2009 geschlossen. Heute werden deutsche Wälzoxide als Vorstoff für die Zinkgewinnung zur Verarbeitung bis nach Kanada exportiert.

Vor diesem Hintergrund sind die Bedingungen für hydrometallurgische Vorentzinkungsprozesse außerordentlich günstig. Die Volkswagen AG in Wolfsburg trifft gegenwärtig Vorbereitungen zur Einführung der sauren Vorentzinkung im Jahr 2013. Vorgesehen ist eine Demonstrationsanlage für einen Durchsatz von 40.000 t/a Neuschrott aus dem Presswerk 1 in Wolfsburg. Abnehmer für die entzinkten Stahlschrotte wird die Gießerei Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG in Stadtallendorf sein. Der Grundgedanke dabei ist, spezifische Strahlqualitäten der jeweiligen Automobilhersteller im Kreislauf zu führen, um Vermischungen mit Fremdlegierungen zu vermeiden.

5. Literatur

- [1] GDMB Schriftenreihe: Vernetzung von Zink und Stahl. GDMB Medienverlag, Heft 109, 2006
- [2] Yasuhito, Y.; Fujio, S. (Toyota Motor Co. Ltd.): Method and apparatus for treating steel scrap. Patent No. JP57085936, 1982-05-28
- [3] Masaru, M. (Nippon Steel Corp.): Dezincification method for galvanized steel sheet scrap. Patent No. JP5148552, 1993-06-15
- [4] Koichi, A. (Ishikawajima Harima Heavy Ind.): Dezincification treating system. Patent No. JP5070855, 1993-03-23
- [5] Okada, Y.; Takeuchi, Y.; Fujio, S.: Development of method for removal of zinc from automobile body scrap. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 18A, 767-770, 1994
- [6] Okada, Y.; Fujio, S.; Kawamura, N. (Toyota Motor Corp.; Nippon Steel Corp.): Method for removing zinc of metallic member stuck with zinc. Patent No. JP6108173, 1994-04-19, 1994
- [7] Mitsuo, I.; Takehiko, I.; Okada, Y.; Fujio, S.; Suzuki, K. (Kawasaki Heavy Ind. Ltd.; Toyota Motor Corp.; Toyokin KK.): Method and device for removing zinc from scrap of galvanized steel sheet. Patent No. JP6184657, 1994-07-05
- [8] Kenji, M. (Ishikawajima Harima Heavy Ind.): Evaporated zinc recovering device, Patent No. JP7034149, 1995-02-03
- [9] Mamoru, I.; Michiaki, S.; Seiichi, K. (Nippon Steel Corp.): Treatment of scrap. JP7138664, 1995-05-30
- [10] Okada, Y.; Takeuchi, Y.; Fujio, S.: Development of method for removal of zinc from automobile body scraps. Galvatech '95 Conference Proceedings. The Use and Manufacture of Zinc and Zinc Alloy Coated Sheet Steel Products into the 21st Century, Chicago, Sept. 17-21, 1995

- [11] Franzen, A.; Pluschkell, W.: Removal of zinc layers from coated steel strip by evaporation. Institut Für Metallurgie, TU Clausthal, Germany, Steel Research, 70(12), Publisher: Verlag Stahleisen GmbH, 1999
- [12] Tee, J. K. S.; Fray, D. J.: Removing impurities from steel scrap using air and chlorine mixtures. Cambridge, UK. JOM 51(8), 24-27. Publisher Minerals, Metals & Materials Society, 1999
- [13] Fray, D. J.; Kruesi, P. R.: Recycling PVC while degalvanizing scrap. REWAS'99-Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, proceedings, San Sebastian, Spain, Sept. 5-9, 1999
- [14] Masayuki, O.; Tadashi, N.; Kenichiro, T. (Kawasaki Heavy Ind. Ltd.): Zinc recovering melting system and its method. Patent No. JP2003193149, 2003-07-09
- [15] Shiro, S.; Etsuo, K.; Masaki, Y.; Taisuke, O.; Yoshiharu, Y. (Aisin Takaoka Ltd.; Nippon Heating KK.): Dezincification method from metal scrap. Patent No. JP2006037146, 2006-02-09
- [16] Takehama, R.; Shiino, J.; Tanaka, N.; Washimi, I.: Use of zinc-containing iron scrap in iron manufacture. Patent No. JP2007177284, 2007-07-12
- [17] Pillkahn, H.-B.: persönliche Unterlagen, 2008
- [18] Houlachi, G.; Rosato, L.; Stanley, R. W.: Quality issues in the recycle of zinc from steel scrap. Steelmaking Conference Proceedings, 75, 757-64, 1992
- [19] Niedringhaus, J. C.; Rodabaugh, R. D.; Leeker, J. W.; Streibick, A. E.: A technical evaluation of dezincification of galvanized steel scrap. Res. Techn. Cent., Middletown, OH, USA, Steelmaking Conference Proceedings, 75, 725-41, 1992
- [20] Leeker, J. W.; Niedringhaus, J. C.; Rodabaugh R. D. (Armco Steel Co. LP.): Alkaline leaching of zinc recovery from galvanized steel scrap. Patent No. EP0479326, 1992-04-08
- [21] Leeker, J. W.; Niedringhaus, J. C.; Rodabaugh, R. D. (Armco Steel Co. LP.): Recovering zinc from steel scrap whereby the metals scrap moves counter currently to the caustic leaching solution in a plurality of tanks. apparatus therefore, Patent No. NZ240131, 1993-05-26
- [22] Shu, K. (Sumitomo Metal Ind. Ltd.): Separation and recovery of zinc from ferro-scrap. Patent No. JP05271820, 1993
- [23] Leroy, R. L.; Janjua, M. B. I. (Noranda Inc.): Galvanic dezincing of galvanized steel. Patent No. US5302260, 1994-04-12
- [24] Van, R.; Pieter W.; Campenon, B.; Mooij, J. N.: Dezincing of steel scrap. Galvatech '95 Conference Proceedings. The use and manufacture of zinc and zinc alloy coated sheet steel products into the 21st century, Chicago, Sept. 17-21, 543-47, 1995
- [25] Van, R.; Pieter, W.; Campenon, B.; Mooij, J. N.: Dezincing of steel scrap. Iron and Steel Engineer, 74(4), 32-34, 1997
- [26] Ma, Z. T.; Chen, Q. B. G.; Ni, R. M.; Wei, S. K.: Dezincification of galvanized steel scrap by electrolyzing. Beijing University Science Technology, Beijing, Steel Research, 68(12), 528-533, 1997
- [27] Wijenberg, J.; Droog, J.: Dezincing of zinc alloy coated steel scrap in hot caustic soda. Steel Research, 70(6), 227-232, 1999
- [28] Silva, C. J.; Wagner, R. H. O.; Van, T. C.; Ferron, C. J. (Lakefield Research Ltd. Canada): Caustic leaching for zinc recovery galvanized scrap and similar wastes. Patent No. CA2233518, 1999
- [29] Groult, D.; Marechalle, R.; Klut, P.; Bonnema, B. T. H.: Dezincing of zinc coated steel scrap: current situation at Saint Saulve dezincing plant of Compagnie Europeenne de Dezingage. International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, Proceedings, 4th, Pittsburgh, Pa, USA, Oct. 22-25, 201-209, 2000
- [30] Alonzo, V.; Darchen, A.; Hauchard, D.; Paofai, S.: Acceleration of zinc corrosion in alkaline suspensions containing iron oxides or iron hydroxides. Electrochimica Acta, 48(8), 951-955, 2003

- [31] Dowgird, A.; Tomassi, P.: Zinc recovery from galvanized steel sheet scrap, *Ochrona przed Korozja*, Warsaw, Pol., 48(10), 341-343, 2005
- [32] Dudek, F.; Daniels, E. J.; Nagy, Z.; Zaromb, S.; Yonco, R. M.: Electrolytic separation and recovery in caustic of steel and zinc from galvanized steel scrap. Argonne Natl. Lab., USA, *Separation Science and technology* 25(13-15), 2109-31, 1990
- [33] Dudek, F.; Daniels, E. J.; Morgan, W. A.; Kellner, A. W.; Harrison, J.: A recycling process for dezincing steel scrap. *Steelmaking Conference Proceedings*, 75, 743-8, 1992
- [34] Dudek, F.; Daniels, E. J.; Morgan, W. A.: Recycling galvanized steel: Operating experience and benefits. Argonne Natl. Lab., USA, *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, 7(93), 515-22, 1993
- [35] Dudek, F.; Daniels, E. J.; Morgan, W. A.: Benefits of recycling galvanized steel scrap for recovery of high-quality steel and zinc metal, Argonne Natl. Lab., USA, *Miner., Met. Environ.*, 495-502, 1992
- [36] Dudek, F.; Daniels, E. J.; Morgan, W. A.: Recycling zinc by dezincing steel scrap. Argonne Natl. Lab., USA, *Proceedings of the International Symposium on the Extraction and Applications of Zinc and Lead*, Sendai, may 22-24, 557-565, 1995
- [37] Morgan, W. A.; Dudek, Frederick J.; Daniels, Edward J. (Metal Recovery Ind. Inc., USA): Process for dezincing galvanized steel. Patent No. US5779878, 1998
- [38] Morgan, W. A. (Metal Recovery Ind. Inc., USA): Process for dezincing galvanized steel using an electrically isolated conveyor. Patent No. WO9955938, 1999-11-04, 1999
- [39] Morgan, W. A. (Metal Recovery Ind. Inc., USA): Process for dezincing galvanized steel using an electrically isolated conveyor. Patent No. US5855765, 1999
- [40] Morgan, W. A.; Frederick, J.; Daniels, E. J. (Metal Recovery Ind. Inc., USA): Process for dezincing galvanized steel. Patent No. WO9955939, 1999-11-04
- [41] <http://www.meretec.com>; 29.08.2008
- [42] Virkus, K.; Kuhn, H.: Ein schwieriger Prozess. *RECYCLING magazine* (2008), Nr. 20, S. 12-15
- [43] Koninklijke Zwavelzuurfabrieken voorheen ketjen N. V.: Removal and recovery of metal coatings from steel. Patent No. NL45549, 1939
- [44] Gregory, J. E. (E. I. du Pont de Nemours & Co.): Dezincing galvanized scrap. Patent No. US20307625, 1943
- [45] Sen, P. K.; Roy, S.: Recovery of zinc from galvanized steel scrap. *Dep. Metall. Eng., Jadavpur University, Calcutta, India. Transactions of the Indian Institute of Metals*, 28(5), 404-5., 1975
- [46] Marthur, P. B.; Venkatakrishan, N. (Council of Scientific and Industrial Research, India): Dezincing of steel scrap by leaching with inhibitor impregnated acid. Patent No. IN143253, 1977
- [47] Cosgrove, M.; Weaver, R. W. (British Steel Ltd.; Corus UK Ltd.): Acidic bath for removal of coatings from scrap metal in recycling. Patent No. GB2334969, 1999
- [48] Ijomah, M. N. C.; Ijomah, A. I.: Chemical recycling of galvanized steel scrap. *Indian Journal of Chemical technology*, (2003), 10 (2), 169-165
- [49] Societe de Prayon: Treatment of galvanized scrap iron by a wet method. Patent No. BE773906 1972
- [50] Societe de Prayon: Wet treatment of galvanized scrap iron Patent No. BE789772, 1973
- [51] Masaru, M.; Norio, K. (Nippon Steel Corp.): Dezincification method for galvanized steel plate scrap. Patent No. JP421034, 1992-07-31
- [52] Meguro, M.; Kawamura, N. (Nippon Steel Corp.): Recovery of zinc from galvanized steel scrap by leaching. Patent No. JP04280933, 1992

- [53] Meguro, M. (Nippon Steel Corp.): Apparatus for removal of zinc galvanized steel sheets. Patent No. JP05009607, 1993
- [54] Lupi, C.; Pilone, D; Cavallini, M.: Recovery of zinc from steel scrap by electrometallurgical techniques. Proceedings of the International Symposium on Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries, 3rd, Calgary, Alberta, Aug. 16-19, 1998
- [55] Dor, C. X.; Janssen, G. H. R.; Buismann Cees, J. N.: Biological method of dezincifying galvanized scrap metal. Patent No. EP1114873, 2001-07-11
- [56] Aktas, S.; Acma, E.: Recovery of zinc from galvanized scraps. Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences, (2002), 26(5), 395-402
- [57] Pillkahn, H.-B.; Meynerts, U.; Gock, E.: Saure Entzinkung. DE 102008 016323.6, 28.03.2008
- [58] BMBF-Projekt: Entzinkung von Stahlschrotten. FKZ: 033R021, 2009
- [59] Pillkahn, H.-B.; Meynerts, U.; Gock, E.: Verfahren zur selektiven sauren Entzinkung von Stahlschrott. DE 102008 048493.8, 23.09.2008

ICH HEISSE **KUPFER** UND BIN NACH 17 JAHREN ENDLICH WIEDER FREI!

SUCHE
NEUE WERTVOLLE
PARTNERSCHAFT!



**100% Reinheit und Lust auf
neue Partnerschaften - das ist die Welt von TST.**

Maschinen, Module und Anlagen von TST trennen wertvolle Rohstoffe bis zu **100% sortenrein** und machen sie zu attraktiven Kandidaten auf dem Rohstoffmarkt.

Recycling und Schüttgut sind unsere Kernkompetenzen.

TST. Trennen und Sortieren.

trennsso-technik.de

