

Tantalum Recovery from Tin Slags and other Residues

Mareike Carolin Taube, Christian Adam, Burkart Adamczyk,
Tobias Beckmann, Markus Reuter and Michael Stelter

Since the recycling of tantalum bearing post-consumer waste is practically not existent, metallurgical residues are the most important feed for the tantalum recycling. Most tin ores naturally contain significant quantities of refractory metals. During the smelting process in primary tin production these elements are enriched in the slag phase. This slag is a highly valuable raw material for tantalum production due to its considerable concentration of tantalum and its functioning as an additional slag former in further pyrometallurgical treatment.

In this paper the first process stage of an existing pyrometallurgical process for tantalum recovery, mainly from low grade pyrometallurgical residues, is discussed. Smelting trials were carried out in a pilot-scale electric arc furnace to analyse the effect of feeding on the activity of carbon as a reducing agent. Therefore, blowing petroleum coke through an iron lance and the manual adding of coke into the melting bath were tested. During the pyrometallurgical treatment elements with a high affinity to carbon were reduced to their carbide form and enriched in the molten iron-based metal phase. The objective of the process was to reduce the oxidic tantalum completely and to enrich it into the metal phase. Furthermore, the transfer of unwanted elements such as titanium into the metal phase was aimed to be avoided.

Spoon test specimens were taken from the liquid mineral melt to follow the evolution of the reduction process. The cooled down solidified melting bath was investigated by using the XRD and EDX method to characterise the slag system and to identify relevant mineral phases.

Tantal-Rückgewinnung aus Zinnschlacken und weiteren Reststoffen

Mareike Carolin Taube, Christian Adam, Burkart Adamczyk,
Tobias Beckmann, Markus Reuter und Michael Stelter

1.	Grundlagen	380
1.1.	Tantalprimärproduktion und -recycling.....	380
1.2.	Tantalrückgewinnung aus pyrometallurgischen Rückständen	382
2.	Experimenteller Teil.....	383
3.	Ergebnisse	384
4.	Schlussfolgerungen	391
5.	Literatur	391

Tantal (Ta) wurde auch im Jahr 2017 von der EU als kritischer Rohstoff eingestuft. Es ist noch immer von großer wirtschaftlicher Bedeutung und lässt sich in den meisten Anwendungsbereichen kaum substituieren. Als sogenanntes *Technologiemetall* dient es hauptsächlich zur Produktion von Sinterkondensatoren für Hochleistungselektronik. Obwohl Sinterkondensatoren den größten Anteil am weltweiten Ta-Bedarf darstellen, spielen sie für das Recycling keine nennenswerte Rolle. Zurzeit existieren keine geeigneten Sammelsysteme und aufgrund ihrer geringen Größe kommt es zu einer starken Verdünnung des Wertstoffanteils in den Recyclinginputströmen. Das derzeitige Ta-Recycling konzentriert sich daher auf metallurgische Massenreststoffe wie Schlacken, Schlämme oder Stäube.

In der Natur treten Erze des Zinns (Sn) wie Kassiterit oft vergesellschaftet mit Niob (Nb) und Ta auf. Schlacken aus der primären Sn-Produktion eignen sich deshalb besonders für die pyrometallurgische Ta-Erzeugung. Da die Primärproduktion von Ta auf einige wenige Länder beschränkt ist und die EU über keine eigenen bedeutsamen Vorkommen verfügt, nimmt die Verarbeitung der Schlacken daher eine Schlüsselrolle für die Sicherstellung der Ta-Versorgung Europas ein.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) arbeitet zurzeit in einem gemeinsamen Forschungsvorhaben mit der Ta-produzierenden Industrie an der Optimierung eines bestehenden pyrometallurgischen Recyclingprozesses basierend auf metallurgischen Reststoffen mit geringer Wertstoffkonzentration. Gegenstand der Untersuchungen ist eine Reduktionsbehandlung im Elektrolichtbogenofen (LBO). Zurzeit werden zwei Aspekte des Prozesses betrachtet:

1. Da der Prozess mit einem Überschuss an Reduktionsmittel (RM) erfolgt, werden auch unerwünschte Begleitelemente wie Titan (Ti) reduziert, die sich neben Ta in der Metallphase anreichern. Diese Begleitelemente sind besonders für die hydro-metallurgische Raffination des Ta-Konzentrats problematisch. Ihre Anreicherung in der Metallphase soll daher vermieden werden.
2. Ist das Ta-Ausbringen in die Metallphase trotz des RM-Überschusses noch zu gering, müssen teils große Mengen der abgegossenen Schlacke in die erste Prozessstufe zurückgeführt werden. Dies gilt es zu vermeiden.

Ziel der Untersuchung ist es, die ablaufenden Reduktionsprozesse besser zu verstehen, um so Ansätze für die Prozessoptimierung zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurde der Prozess im kleintechnischen LBO der BAM reproduziert und verschiedene Arten der RM-Zugabe untersucht, da diese ein wichtiges Instrument zur Einflussnahme auf den Reduktionsprozess darstellt. Besonderes Augenmerk der Untersuchungen lag auf der Charakterisierung des vorliegenden Schlackesystems und der Bestimmung der Mineralphasen. Hierfür wurden umfangreiche Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (XRD) sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt.

1. Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Fakten zur Primärproduktion und zum Recycling von Ta erörtert. Zudem werden Verfahren zur Ta-Rückgewinnung aus pyrometallurgischen Rückständen vorgestellt und die erste Prozessstufe des untersuchten Recyclingprozesses näher erläutert.

1.1. Tantalprimärproduktion und -recycling

Mit einem durchschnittlichen Gehalt von 5 g/t in der Erdkruste ist Ta zwar kein häufiges Metall, dennoch zählt es noch nicht zu den seltenen Metallen wie Thallium oder Silber. In der Natur sind Ta und Nb ausschließlich vergesellschaftet als isomorphe Niobate und Tantalate anzutreffen, sulfidische Ta-/ Nb-Erze sind nicht bekannt. Obwohl Ta-Erze zumeist große Mengen an Nb aufweisen, sind die meisten Nb-Erze eher Ta-arm. Ihr durchschnittlicher Ta-Gehalt beträgt zwischen 0,2 und 2 %. Die für den Ta-Bergbau zurzeit bedeutendsten Erze sind die Tantalite $((\text{Fe},\text{Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6)$ sowie Niobite $((\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6)$ [8, 7].

Tantalite und Niobite sind in der Natur oft mit Kassiterit vergesellschaftet [5]. Die während der Sn-Verhüttung anfallenden Schlacken stellen daher eine weitere wichtige Rohstoffquelle für die Ta-Gewinnung dar. Die Primärproduktion von Raffinations-Sn ist hauptsächlich auf den asiatischen Raum konzentriert. Besonders ist hier China zu erwähnen, dessen Marktanteil im Jahr 2016 48 % betrug [2].

Der durchschnittliche Nb-Gehalt der Erdkruste beträgt etwa 65 g/t. Nb-Erze sind demzufolge häufiger als die vergleichsweise seltenen Ta-Erze anzutreffen. Die Hauptreserven für Nb bilden die Pyrochlore $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$. Diese beinhalten von allen

bekanntes Nb-Erzen die geringsten Ta-Mengen. Da die Vorkommen von Pyrochlor jedoch sehr zahlreich sind, gilt der Ta-Bedarf als gesichert [8, 7].

Die weltweite Ta-Förderung ist aktuell auf einige wenige Länder konzentriert (Bild 1). Dem U.S. Geological Survey zufolge wurde im Jahr 2017 das meiste Ta in den zentralafrikanischen Staaten Ruanda und der Demokratischen Republik Kongo gefördert. Die größten Ta-Reserven liegen zurzeit in Australien (78.000 Tonnen), gefolgt von Brasilien (34.000 Tonnen) [15].

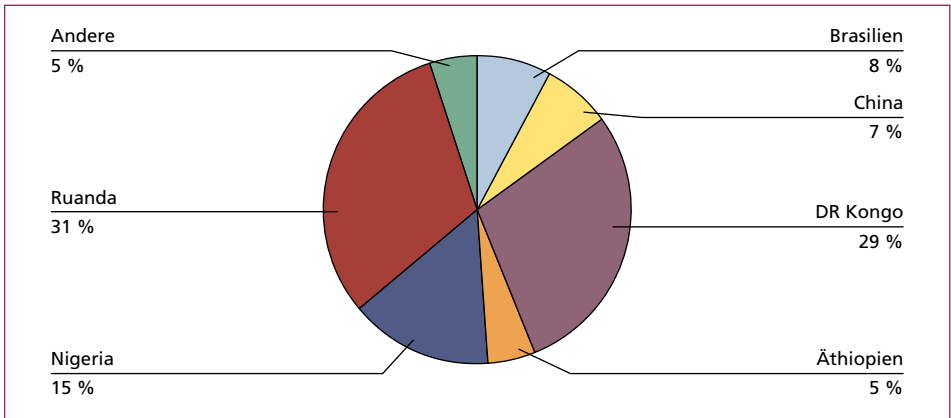


Bild 1: Übersicht des weltweit geförderten Tantals nach Staaten im Jahr 2017

nach: USGS - U.S. Geological Survey (2018): Mineral Commodity Summaries, 200 S., <https://doi.org/10.3133/70194932>.

Die Anwendungsbereiche von Ta sind vielseitig (Bild 2). Wegen seines ausgezeichneten Korrosionsverhaltens wird Ta bevorzugt im chemischen Apparatebau eingesetzt. Sein hoher Schmelzpunkt macht Ta-Karbid (TaC) zu einem wichtigen Rohstoff für die Herstellung von Hartmetallen. Ta verfügt zudem über eine gute Verformbarkeit und eignet sich auch als Legierungselement zur Stabilisierung rostfreier Stähle [10].

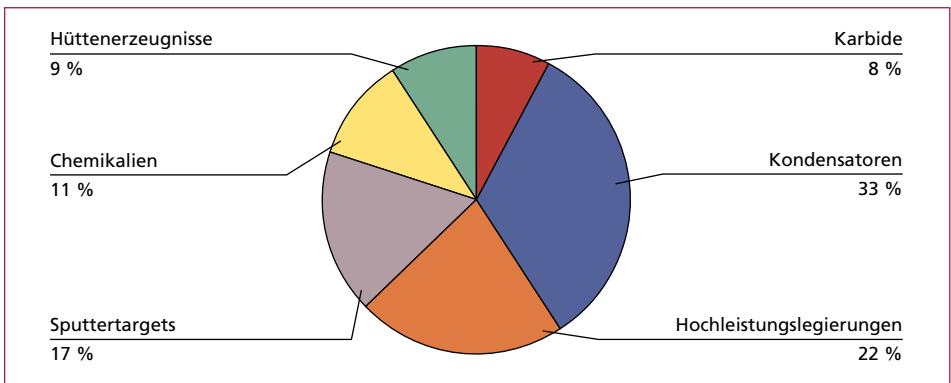


Bild 2: Endanwendungen von Tantal (globaler Durchschnitt für die Jahre 2010–2014)

nach: European Commission (2017): Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Critical Raw Materials Factsheets, 517 S.; Brüssel

Das meiste Ta wird zur Herstellung von Sinterkondensatoren für Hochleistungselektronik eingesetzt. Aufgrund der äußerst kleinen Bauformen der Kondensatoren kommt es jedoch zu einem sehr hohen Verdünnungsfaktors des Wertstoffanteils in den Endgeräten. Auch wegen fehlender Sammelsysteme ist das Recycling von Ta-Sinterkondensatoren aus Elektronikschrott mit den derzeitigen Verfahren noch nicht etabliert. Das Ta-Recycling beschränkt sich deshalb größtenteils auf die Rückführung produktionsinterner Abfälle oder Fehlchargen. Dennoch werden sowohl Ta-haltige Komponenten aus dem Anlagenbau aber auch Sputtertargets mit bereits hohen Recyclingraten wiederverwertet. Auch TaC-haltiger Legierungs- und Hartmetallschrott lässt sich erneut einschmelzen und kann so dem Recycling zugeführt werden. Ta-haltige Chemikalien werden derzeit noch nicht wiederverwertet [5].

Trotz all dieser Bemühungen ist die end-of-life Recyclingquote von Ta bisher sehr gering. Im Jahr 2011 ging das United Nations Environment Programme (UNEP) [14] von weniger als 1 % aus.

1.2. Tantalrückgewinnung aus pyrometallurgischen Rückständen

Bereits in den 1970er Jahren gab es Bestrebungen, Ta und Nb aus Sn-Schlacken zurückzugewinnen. Gustison [6] beschreibt ein Verfahren, das neben Sn-Schlacken weitere Ta-haltige Reststoffe als Einsatzmaterial nutzt. Die Einsatzmischung wird mit Kohlenstoffüberschuss geschmolzen und das enthaltene oxidische Ta und Nb in seine Karbidform überführt. Unerwünschte Begleitelemente in der erschmolzenen karbidreichen Metallphase werden durch die gezielte Zugabe selektiver Oxidationsmittel verschlackt. In einer abschließenden Schmelzbehandlung werden Ta und Nb von ihrer Karbidform wieder in das jeweilige Pentoxid überführt. Die Ta- und Nb-haltige Schlacke bildet das Konzentrat für die weitere Raffination.

Bei Scott [13] werden Sn-Schlacken unter Zugabe von RM und Schlackebildnern in einem LBO niedergeschmolzen. Durch den Reduktionsprozess kommt es in der Schlacke zur Ausbildung einer Ta- und Nb-reichen Metallphase als feine Tröpfchen. Diese sinken herab, verbinden sich mit weiteren Tröpfchen und bilden am Boden des Ofengefäßes einen Metallsumpf. In regelmäßigen Abständen erfolgt ein Abguss der ausreduzierten Schlacke. Danach wird weiteres Material mit veränderter hochschmelzender Schlackenzusammensetzung nachchargiert und niedergeschmolzen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis genügend Metallphase für einen Abstich zur Verfügung steht. Im Anschluss wird das abgekühlte Metall mechanisch aufbereitet. Das zerkleinerte Material wird abschließend mittels Magnetscheidung von letzten Schlackeresten befreit.

Ein vergleichsweise junges Verfahren zur Ta- und Nb-Rückgewinnung stammt von Eckert et al. [4]. Es besteht aus drei pyrometallurgischen Behandlungsstufen und ähnelt stark dem hier betrachteten Verfahren. Ta- und Nb-haltige Konzentrate werden mit RM-Zusätzen, Schlackebildnern und Flussmittel in einem LBO geschmolzen. Die erzeugte Ta- und Nb-haltige Eisen (Fe)-basierte Legierung wird so lange zerkleinert, bis sie als feines Pulver vorliegt. Dieses wird oxidativ geröstet und das Röstgut in einem weiteren LBO geschmolzen. Es wird nur das enthaltene Fe reduziert, sodass Ta und Nb als Oxide in der Schlacke verbleiben. Die Schlacke dient wie bei Gustison als Konzentrat für die weitere Behandlung.

Das hier behandelte Recyclingverfahren verfügt über eine sehr komplexe Einsatzmischung. Sn-Schlacken, unzureichend reduzierte Schlacke aus der ersten Prozessstufe sowie verschiedene interne Produktionsrückstände sorgen für einen ausreichend hohen Wertstoffanteil. Zu dieser Mischung kommen Flussmittel und RM sowie weitere Schlackebildner hinzu. Alle Einsatzstoffe werden in einem Mischer homogenisiert und in einem LBO niedergeschmolzen. Wie bei Gustison erfolgt die Reduktion mit deutlichem Kohlenstoffüberschuss, sodass die Karbidbildung von Ta begünstigt wird. Es entsteht eine Metallphase, welche sich am Boden des Ofengefäßes als annähernd feste bzw. hochviskose Phase sammelt. In dieser Metallphase reichern sich die Karbide an.

Nach der Reduktionsbehandlung wird die Schlacke abgegossen und weiteres Einsatzmaterial nachchargiert. Die TaC-reiche Metallphase verbleibt im Ofengefäß. Das neue Material wird niedergeschmolzen und nach erfolgter Reduktionsbehandlung abgegossen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis das gesamte Ofengefäß mit TaC-reicher Fe-Phase gefüllt ist. Die erzeugte Fe-Phase dient als Ausgangsmaterial für die folgenden pyrometallurgischen Behandlungsstufen.

2. Experimenteller Teil

Die Schmelzversuche wurden im kleintechnischen LBO der BAM (Bild 3) durchgeführt. Dieser ist wechselstrombetrieben und verfügt über eine Leistung von 480 kVA. Der Energieeintrag erfolgt über drei Graphitelektroden mit einem Durchmesser von jeweils 60 mm. Der hieraus resultierende Brennkreis beträgt 240 mm. Die Position der Elektroden kann mittels einer hydraulischen Hebevorrichtung an die Höhe des Schmelzbades angepasst werden.

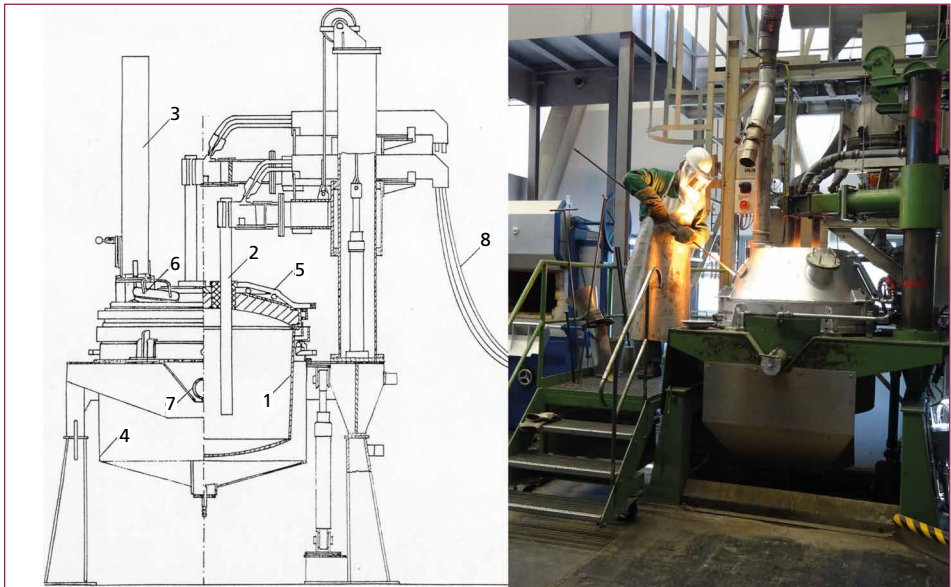


Bild 3: Kleintechnischer Lichtbogenofen der BAM: 1 – Ofengefäß, 2 – Graphitelektroden, 3 – Abgasstutzen, 4 – Kühlwassermantel, 5 – Ofendeckel, 6 – Chargieröffnung, 7 – Gießschnauze, 8 – Stromzufuhr

Sowohl Ofendeckel als auch -gefäß sind wassergekühlt. In den Ofendeckel sind zwei verschließbare Chargieröffnungen eingelassen. Der maximale Materialdurchsatz über diese Öffnungen beträgt etwa 150 kg/h. Der Ofendeckel wird vollständig abgesaugt und ist zusätzlich an eine Abgasreinigungsanlage angeschlossen. Der Innendurchmesser des LBO beträgt 950 mm, das Ofengefäß besitzt eine Höhe von 600 mm. Um schmelzflüssiges Material über die stählerne Gießschnauze abzugießen, kann der gesamte Ofenaufbau bis zu einem Winkel von 35° gekippt werden.

Der folgende Versuch wurde als Blockschmelze durchgeführt. Als Feuerfestzustellung diente eine Graphitform mit passender Bodenplatte, welche in eine Schüttung von Korundsand eingebettet wurde. Der Ofendeckel wurde als Feuerfestmaßnahme mit einer korundbasierten Stampfmasse ausgekleidet. Nach der Zündung des Lichtbogens über eine Vorlage, folgte die schnelle Zugabe der Ta-haltigen Einsatzmischung.

Es wurde eine Einsatzmischung verwendet, wie sie derzeit auch im großtechnischen Prozess zur Ta-Gewinnung eingesetzt wird. Einen Teil dieser reststoffbasierten Einsatzmischung macht die Zinnschlacke aus. Die Einsatzmischung wurde gänzlich ohne Koks angesetzt. Stattdessen wurden in zwei aufeinanderfolgenden Versuchen jeweils bestimmte Mengen an Kohlenstoff mit verschiedenen Methoden (Einblasen bzw. händische Dosierung von Koks) in das Schmelzbad zugegeben, die benötigt werden, um das enthaltene oxidische Ta und Nb vollständig zu reduzieren.

Nach der Bildung eines zusammenhängenden primären Schmelzbades wurde im ersten Versuchsdurchgang die zuvor kalkulierte Menge an Koks mithilfe einer Lanze in die Schmelze eingeblasen. Anschließend wurde für den nächsten Reduktionsvorgang weitere Einsatzmischung nachchargiert. Nachdem dieses Material aufgeschmolzen war, erfolgte die händische Zugabe der berechneten Koksmenge für die zuchargierte Menge. Die händische Zugabe von Koks auf die Schmelzbadoberfläche ist gängige Praxis im Schmelzbetrieb, um die Restkonzentration der Schlacke unter den festgelegten Grenzwert für Ta_2O_5 zu senken.

In regelmäßigen Abständen wurden bei beiden Versuchsdurchgängen Löffelproben aus dem Schmelzbad entnommen, um den Fortschritt der Reduktionsreaktion verfolgen zu können. Zudem wurde während jeder Löffelprobenahmeserie die Temperatur des Schmelzbades bestimmt. Die erkalteten Löffelproben wurden aufgemahlen und zu Pulverpresslingen verarbeitet. Anschließend wurde mittels RFA eine Multielementanalyse der Pulverpresslinge durchgeführt. Das erstarrte Schmelzbad wurde als Ganzes aus der Schmelzform geborgen und zwecks Probenahme manuell zerkleinert.

3. Ergebnisse

Bild 4 zeigt den Konzentrationsverlauf prozessrelevanter Oxide in der mineralischen Schmelze basierend auf den RFA-Messungen der aus dem Schmelzbad entnommenen Löffelproben. Die Messunsicherheit wurde als Standardabweichung angegeben. Die Entnahme der ersten Löffelprobenserie aus dem Schmelzbad erfolgte während der Reduktionsbehandlung mittels Einblasens von Petrolkoks. Bei allen betrachteten Oxiden ist hier ein nahezu linearer Rückgang der Konzentration eingetreten.

Nur die TiO_2 -Konzentration der Schmelze steigt am Ende der Reduktionsbehandlung wieder leicht an. Der vorgegebene Grenzwert für Ta_2O_5 konnte durch die stöchiometrische Zugabe von Kohlenstoff unterschritten werden.

Während der händischen Koks zugabe blieb der TiO_2 -Gehalt der Schmelze nahezu konstant. Zwar wurden Teile des enthaltenen Ta_2O_5 und Nb_2O_5 reduziert, dennoch wurde der vorgegebene Grenzwert für Ta_2O_5 nicht unterschritten. Die Temperatur des Schmelzbades lag bei beiden Versuchsdurchgängen oberhalb von $1.800\text{ }^\circ\text{C}$.

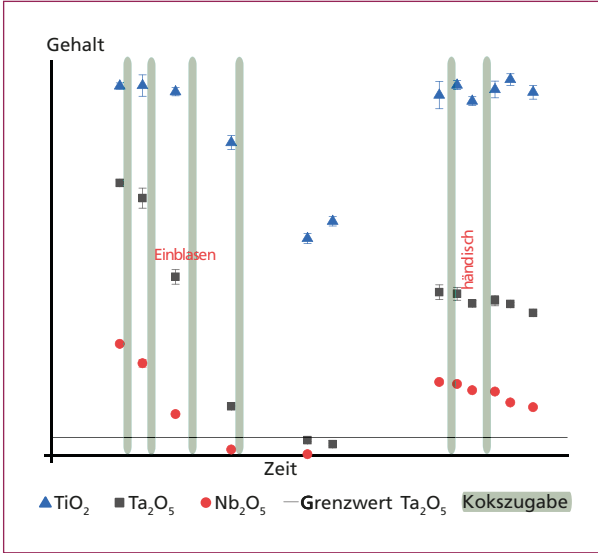


Bild 4:

Qualitativer Reduktionsverlauf prozessrelevanter Oxide basierend auf den normierten RFA-Messungen der aus der Schmelze entnommenen Löffelproben (links: Einblasen von Koks mittels Lanze, rechts: händische Zugabe von Koks auf das Schmelzbad. Die Konzentrationen und Zeitangaben wurden zum Schutz von Betriebsheimnissen ausgeblendet.)



Bild 5: Erstarrtes Schmelzbad nach langsamer Abkühlung im Lichtbogenofen; links mit Metallphase; rechts Profilansicht der Schlacke

Das erstarrte Schmelzbad wurde als zusammenhängender, vollständig aufgeschmolzener Block aus dem LBO geborgen. Seine Höhe betrug 150 mm mit einem Durchmesser von 500 mm . Während der Schmelzbehandlung trat eine Separation von Schlacke- und Metallphase ein. Die Metallphase liegt in Form von zwei Schichten vor (Bild 5, links),

die durch verschieden große Schlackeeinschlüsse voneinander getrennt sind. Jede dieser Metallschichten besitzt eine Höhe von etwa 10 mm. Darüber befindet sich eine etwa 130 mm hohe zusammenhängende Schlackeschicht.

Tabelle 1 zeigt einen Auszug der chemischen Zusammensetzung der beprobten Zonen des Schlackeblocks. Am Boden des Blocks sind die gemessenen Gehalte der prozessrelevanten Oxide zumeist am höchsten. Dies lässt sich durch feine Einschlüsse der noch unzureichend abgesetzten Metallphase erklären. Die nächst höheren Gehalte liegen im oberen Bereich vor. Diese werden sowohl von restlichen Oxidbestandteilen der Schlacke als auch von karbidreichen Metalleinschlüssen hervorgerufen. Die in diesem Bereich gemessenen Gehalte stimmen jedoch gut mit denen der zuletzt entnommenen Löffelprobe überein. Im Zentrum des Blocks sind die gemessenen Gehalte der hier betrachteten Oxide jeweils am geringsten.

Tabelle 1: Massenanteile prozessrelevanter Oxide im erstarrten Schmelzbad (Schlackephase) nach langsamer Abkühlung im Lichtbogenofen

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2
	w_i (%)		
Oberer Bereich	0,656 ± 0,037	1,497 ± 0,061	3,404 ± 0,121
Zentrum	0,159 ± 0,001	0,375 ± 0,008	2,740 ± 0,021
Bodenbereich	0,413 ± 0,001	1,026 ± 0,023	4,808 ± 0,054

Die Schlacke zeigt insgesamt eine leichte Schichtung und ist direkt unter der Oberfläche von feinen Lunkern durchzogen (Bild 5, rechts). Die Oberfläche ist nahezu eben und zeigt keine Anzeichen eines Zerfalls. Aufgrund der verhältnismäßig dunklen Farbe und des charakteristischen Geruchs [9] kann die vorliegende Schlacke eindeutig den karbidischen Schlacken zugeordnet werden.

In der Schlacke sind zwei unterschiedliche Arten von Kristallen enthalten (Bild 6). In den oberen 20 mm hat sich eine durchgängige Schicht mit leicht grünstichigen, teils kubischen Kristallen ausgebildet. Die Kantenlänge der größten Kristalle beträgt etwa 4 mm. Im Zentrum der Schlackeschicht sind ebenfalls vereinzelt Areale mit ausgeprägtem Kristallwachstum zu erkennen. Diese Kristalle sind vergleichsweise klein und von gleicher Farbe wie die restliche karbidische Schlacke.



Bild 6: Kristalle im erstarrten Schmelzbad nach langsamer Abkühlung im Lichtbogenofen; links kubische Kristalle aus dem oberen Bereich der Schlackeschicht; rechts kleinere Kristalle aus dem Zentrum der Schlackeschicht

Beide Kristallarten sowie verschiedene Areale der Schlacke wurden beprobt, um einen möglichst großen Querschnitt des Blocks abzubilden. Die Schlackeproben wurden zu einem feinem Pulver gemahlen und mittels XRD untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kristalle zeigten keine nennenswerten Unterschiede zu den restlichen Schlackeproben. Die abweichende Morphologie kann daher nur auf unterschiedliche Abkühlbedingungen innerhalb der Schmelze zurückgeführt werden.

Bild 7 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Schlacke am Beispiel der kubischen Kristalle aus dem oberen Bereich der Schlackeschicht. Die Auswertung erfolgte mit der Software Match! (Version 3.6.2.12; Datenbank COD-Inorg REV204654 2018.01.02). Die Schlacke besteht demzufolge aus 57,4 % Gehlenit und 39,0 % Cuspidin. Die restlichen 3,5 % entfallen auf das Nb-haltige Mineral Perowskit.

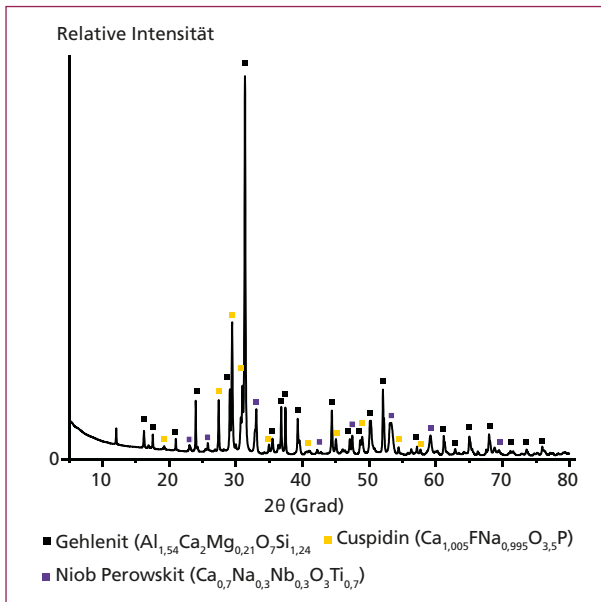


Bild 7:

Röntgenpulverdiffraktogramm der kubischen Kristalle aus dem oberen Bereich der Schlackeschicht

Das Calciumaluminiumsilikat Gehlenit gehört zur Mischkristallreihe der Melilit-Gruppe ($(\text{Ca},\text{Na})_2[(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{AlSi})_3\text{O}_7]$). Der reine Gehlenit ($\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$) bildet das Magnesium (Mg)-freie, der reine Äkermanit ($\text{Ca}_2[\text{MgSi}_2\text{O}_7]$) das Mg-reiche Endglied dieser Mischkristallreihe [3]. Ein weiterer Hauptbestandteil der Schlacke ist das Gruppensilikat Cuspidin. In der Literatur sind die Angaben zum Chemismus von reinem Cuspidin nicht eindeutig. Folgende Schreibweise überwiegt zumeist: $\text{Ca}_4(\text{F},\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [12]. Die Untersuchungen von van Valkenburg und Rynders [16] haben jedoch gezeigt, dass Wasserstoff kein zwingender Bestandteil von Cuspidin ist. Im Kristallgitter können zudem Ca^{2+} und Si^{4+} durch Na^+ und P^{5+} ersetzt sein [11].

Das Mineral Perowskit besteht hauptsächlich aus CaTiO_3 , jedoch kann Calcium (Ca) auch hier von anderen Elementen wie seltenen Erden oder Alkalien ersetzt werden. Anstelle von Ti können Ta oder Nb im Kristallgitter vorhanden sein. Der Chemismus von Perowskit kann daher zusammenfassend als $(\text{Ca},\text{Na},\text{Fe}^{2+},\text{Ce},\text{Sr})(\text{Ti},\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ geschrieben werden [3].

Auch die zwischen den Metallschichten eingeschlossene Schlacke wurde einer XRD-Untersuchung unterzogen. Die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme zeigten zwar geringe Anteile von TaC (< 1 %), unterschieden sich dennoch nur unwesentlich von den restlichen Schlackeproben.

Da die Schlackeproben nicht ausreichend leitend sind, müssen sie für die Untersuchung im REM mit Kohlenstoff bedampft werden. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass bei den durchgeführten EDX-Messungen kohlenstoffreicher Phasen ein Teil des gemessenen Kohlenstoffs von der Bedampfung selbst stammt. In allen ermittelten Spektren war jedoch so viel Kohlenstoff messbar, dass sich dieser Massenanteil nicht allein über den Kohlenstoffeintrag der Bedampfung erklären ließe. Da es sich um eine karbidische Schlacke handelt, müssen Teile des detektierten Kohlenstoffs physikalisch gelöst vorliegen. Bild 8 zeigt die REM-Aufnahme der kubischen Kristalle aus dem oberen Bereich der Schlacke.

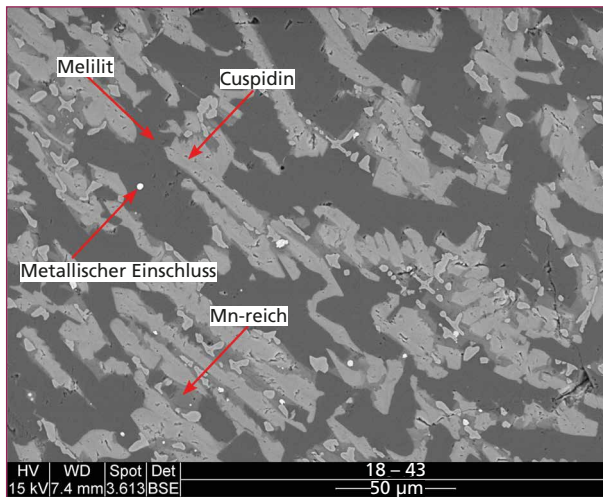


Bild 8:

REM-Aufnahme der kubischen Kristalle aus dem oberen Bereich der Schlackeschicht

Die Schlackenmatrix besteht aus einer sehr kontrastreichen Phase. Diese ist von einer weiteren Phase mit hellem Saum durchbrochen. Zwischen den Mineralphasen befinden sich vereinzelt einige sehr kontrastarme Partikel. Ihre sehr geringe Größe erschwert die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels EDX, da aufgrund des Randeffektes auch die umliegenden Mineralphasen erfasst werden. Die Partikel verfügen jedoch über einen sehr hohen Fe-Gehalt, sodass es sich um feine metallische Einschlüsse handeln muss. Geringe Anteile von Wolfram (W) und Sn identifizieren diese Einschlüsse als Reste der reduzierten karbidreichen Metallphase, die offenbar noch nicht zum Boden des Ofengefäßes herabgesunken ist.

Mithilfe des pseudoquaternären Phasendiagramms des Systems Al_2O_3 -CaO-MgO-SiO₂ (Bild 9) konnte die kontrastreiche Schlackenmatrix als Melilit identifiziert werden. Die zweite Hauptphase ähnelt in ihrer chemischen Zusammensetzung stark dem Cuspidin, verfügt jedoch zusätzlich über geringe Mengen von Zirkonium (Zr), Ti und Nb. Die mittels EDX gemessenen Anteile von Ca und Fluor (F) sind für einen reinen Cuspidin

zu gering. Es ist deshalb davon auszugehen, dass Teile von Ca im Kristallgitter durch Zr, Ti und Nb ersetzt wurden. Die schlechte Erfassbarkeit leichter Elemente durch das EDX erklärt den zu geringen F-Gehalt.

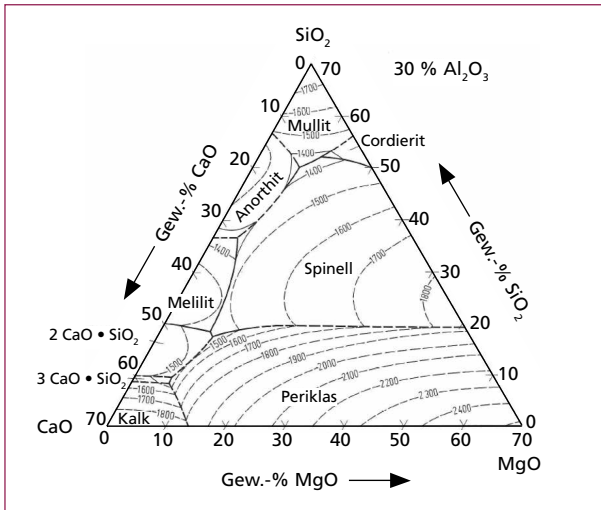


Bild 9:

Pseudoquaternäres Phasendiagramm des Systems Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 mit 30 % Al_2O_3

nach: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (1981): Schlackenatlas, Verlag Stahl Eisen M. B. H., Düsseldorf

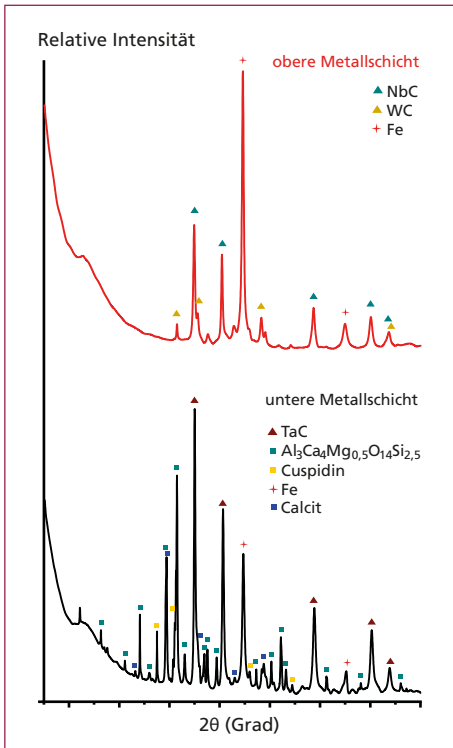


Bild 10: Röntgenpulverdiffraktogramme der metallischen Proben

Die saumbildende Mangan (Mn)-haltige dritte Phase besitzt eine sehr komplexe chemische Zusammensetzung. Es ist anzunehmen, dass es sich hier um ein Mischspektrum aus Cuspidin, Perowskit und dem umliegenden Melilit handelt. Das gemessene Mn stammt vermutlich vom Cuspidin, da aus der Natur bekannt ist, dass Cuspidin geringe Mengen Mn enthalten kann [1].

Bild 10 zeigt die aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme der metallischen Proben. In beiden Metallschichten haben sich Karbide angereichert. In der oberen Schicht liegen Niobkarbid (NbC) und Wolframkarbid (WC) gemeinsam vor, in der unteren Schicht handelt es sich ausschließlich um TaC. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass die Hauptreflexe der verschiedenen Karbide sehr dicht beieinander liegen. Die Unterscheidung von NbC und TaC ist besonders schwierig, da die Reflexe

hier nahezu identisch sind. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch in der oberen Metallschicht TaC enthalten ist.

Die auf der XRD-Messung basierende Quantifizierung ergibt für die obere Schicht eine chemische Zusammensetzung von 60,6 % Fe, 33,5 % NbC und 5,8 % WC.

Die untere Schicht muss über massive Schlackeeinschlüsse verfügen, da hier schlackebildende Mineralien wie Cuspidin detektiert worden sind. Anstelle des Gehlenits liegen in dieser Schicht jedoch Calcit (CaCO_3) sowie das synthetische Mineral $\text{Al}_3\text{Ca}_4\text{Mg}_{0,5}\text{O}_{14}\text{Si}_{2,5}$ vor. Dieses Mineral kann eindeutig der melilitischen Mischkristallreihe zugeordnet werden. Die Bildung von Calcit lässt auf ein großes Kohlenstoffangebot innerhalb der Schmelze schließen.

Da die metallischen Proben ausreichend leitend sind, konnte hier bei den REM-Untersuchungen auf eine Kohlenstoffbedampfung verzichtet werden. Bild 11 zeigt eine REM-Aufnahme der oberen Metallschicht. Deutlich sind Mischkarbide aus Nb, Ta, W und Ti zu erkennen, die als feine Kristallite in die Fe-Matrix eingebettet sind. Einige dieser Kristallite fallen durch ihre längliche unregelmäßige Struktur auf. Hier scheint es sich um Sekundärkarbidausscheidungen zu handeln, die sich während des Erstarrens an den Korngrenzen der Fe-Matrix gebildet haben.

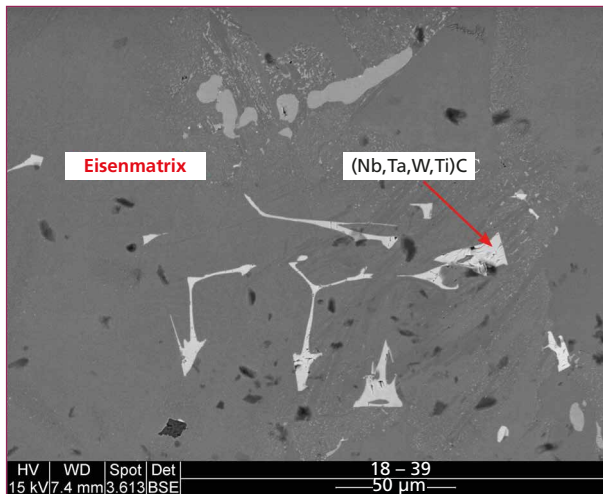


Bild 11:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme der oberen Metallschicht

Auch in der unteren Metallschicht sind Mischkarbide aus Ta, Nb und Ti enthalten (Bild 12). Sie besitzen bereits ihre typische Würfelstruktur und sind insgesamt deutlich kleiner und zahlreicher als die Karbide der oberen Schicht. Einige verfügen zudem über eine helle Ta-reiche Kernstruktur. Aufgrund ihrer sehr gleichmäßigen Beschaffenheit scheint es sich um Primärkarbide zu handeln, die sich bereits in der noch schmelzflüssigen Metallphase gebildet haben. W-haltige Mischkarbide, wie in der oberen Schicht, sind hier nicht enthalten.

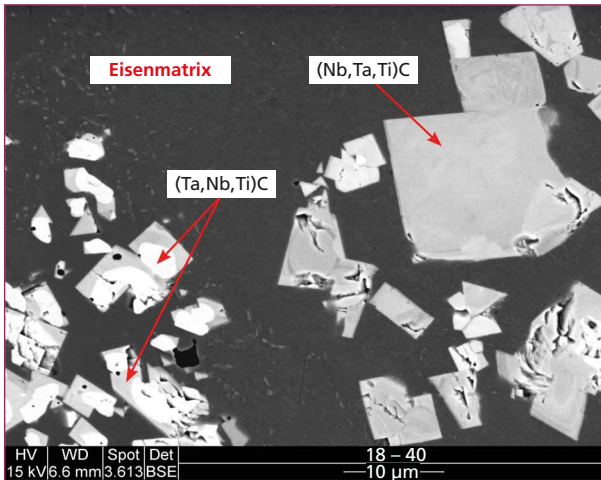


Bild 12:

Rasterelektronenmikroskopaufnahme der unteren Metallschicht

4. Schlussfolgerungen

Anhand ihrer stratigraphischen Abfolge und der mittels XRD und EDX detektierten Phasen können die Metallschichten eindeutig den entsprechenden RM-Zugaben zugeordnet werden.

Die untere Schicht stammt vom Versuchsabschnitt mit Kokseinblasen. Diese Art der RM-Zugabe führte im kleintechnischen LBO offenbar zu einer starken Verwirbelung der Schmelze, sodass große Teile der Schlacke in der sich absetzenden Metallphase eingeschlossen wurden. Die Karbide dieser Schicht sind im Vergleich der Versuchsvarianten allerdings deutlich zahlreicher und verfügen über einen höheren Ta-Gehalt, was auf eine bessere Reduktionswirkung durch die Einbringung des Kohlenstoffs durch das Einblasen hinweist.

Die obere Metallschicht stammt vom Versuchsabschnitt mit händischer Kokszugabe. Sie verfügt zwar nicht über solch starke Schlackeeinschlüsse wie die obere Schicht, dennoch ist das Wertstoffausbringen hier äußerst schlecht. Aufgrund des mangelhaften RM-Angebots ist auch die Bildung von Primärkarbiden gehemmt, sodass hauptsächlich Sekundärkarbide vorliegen.

Die Prozessführung ist in weiteren Versuchen so zu optimieren, dass die Reduktion und die Überführung von Ta in die Metallphase weitgehend stattfindet, während sie für in der Metallphase unerwünschte Elemente wie Ti verhindert wird.

5. Literatur

- [1] Anthony, J. W.; Bideaux, R. A. et al.: Handbook of Mineralogy. Mineralogical Society of America (Hrsg.): Chantilly, USA, 2003: <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [2] BGR – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Deutschland – Rohstoffsituation 2017: Hannover, 2018, S. 190.

- [3] Deer W. A.; Howie, R. A. et al.: An Introduction to the Rock Forming Minerals, 2. Auflage: Essex, Vereinigtes Königreich: Longman Scientific & Technical, 1992.
- [4] Eckert, J.; Tolle, K. et al.: Process for the production of tantalum-niobium concentrates: USP 5,573,572., 1995.
- [5] Gille, G.; Meier, A.: Recycling von Refraktärmetallen. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Goldmann, D. (Hrsg.): Recycling und Rohstoffe, Band 5: Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, S. 537-560.
- [6] Gustison, R.: Electric arc furnace method of beneficiating tantalum- and niobium-containing tin slags and the like: USP 3,721,727., 1971.
- [7] Kieffer, R.; Braun, H.: Vanadin Niob Tantal: Die Metallurgie der reinen Metalle und ihrer Legierungen: Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1963.
- [8] Kieffer, R.; Jangg, G. et al.: Sondermetalle: Metallurgie/Herstellung/Anwendung: Wien: Springer-Verlag, 1971.
- [9] Leitner, F.; Plöckinger, E.: Die Edeltahlerzeugung: Schmelzen, Gießen, Prüfen, 2. Auflage: Wien: Springer-Verlag, 1965.
- [10] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde: Berlin: Walter de Gruyter & Co, 1983.
- [11] Piotrowski, A.; Kahlenberg, V. et al.: $\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{F}_2$, The first diphosphate of the cuspidine family. In: American Mineralogist: Band 85: 2000, S.1534-1539.
- [12] Saburi, S.; Kawahara, A.: The refinement of the crystal structure of cuspidine. In: Mineralogical Journal: Band. 8, Nr. 5: 1977, S. 286-298.
- [13] Scott, J.: Process for the recovery of tantalum and niobium and other metals from tin slag: USP 3,923,497., 1974.
- [14] United Nations Environment Programme – UNEP: Recycling Rates of Metals: A Status Report: International Resource Panel, Working Group of the Global Metal Flows (Hrsg.): 2011, S. 44: ISBN: 978-92-807-3161-3.
- [15] U.S. Geological Survey - USGS: Mineral Commodity Summaries: Washington, USA: 2018, S. 200: <https://doi-org/10.3133/70194932>.
- [16] Van Valkenburg, A.; Rynders, G. F.: Synthetic Cuspidine. In: The American mineralogist: Band 43: Washington DC, USA: 1958, S. 1195-1202.

Danksagung

Dieses Projekt wird durch das European Institute of Innovation and Technology (EIT) gefördert. Diese Institution der EU wird durch das European Union`s Horizon 2020 research and innovation programme unterstützt.

Unser Dank gilt Markus Ostermann für die Durchführung der RFA-Messungen sowie Ines Feldmann für die Unterstützung bei den REM-Untersuchungen.

Ansprechpartner



Mareike Carolin Taube, M. Sc.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

4.4 Thermochemische Reststoffbehandlung und

Wertstoffrückgewinnung

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Richard-Willstätter-Straße 11

12489 Berlin, Deutschland

+49 30 8104-5681

mareike-carolin.taube@bam.de

Weitere beteiligte Institutionen

H.C. Starck Smelting GmbH & Co. KG

Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie

TU Bergakademie Freiberg,

Institut für Nichteisen-Metallurgie und Reinstoffe

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Thomas Pretz, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 6
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-47-3 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2019
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Claudia Naumann-Deppe, Sarah Pietsch,
Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.