

Anwendungspotentiale von Wasserstoff in der Nichteisen-Metallurgie

Alexander Birich, Kartikeya Marepalli, Florian Wegmann, Hanwen Chung, Bernd Friedrich

Wasserstoff stellt ein vielversprechendes Reduktionsmittel für die Metallurgie im Rahmen der Dekarbonisierungsstrategie dar. Während die Wasserstoffreduktion in der primären Stahlherstellung stark erforscht und teilweise angewendet wird (siehe H2 Green Steel oder HYBRIT), erfährt das Verfahren in der Nichteisen-Metallurgie deutlich weniger Aufmerksamkeit und das, obwohl Nichteisenmetalle häufig einen höheren relativen CO_2 -Ausstoß verursachen und wegen ihres höheren Preises die Kosten für das teure Reduktionsmittel eher kompensieren könnten. Primäre Vorkommen von Nichteisenmetallen können jedoch in der Regel aufgrund der niedrigen Ausgangskonzentration oder dem Vorliegen nicht-oxidischer bzw. stabiler chemischer Verbindungen nicht direkt für die Wasserstoffreduktion verwendet werden. Einige wenige Ausnahmen der industriellen Wasserstoffreduktion finden sich lediglich in der Reduktion von Refraktärmetallen oder Ni-

ckel und Cobalt. Vor allem jedoch industrielle Rückstände stellen ein aussichtsreiches near-zero-waste Konzept dar, auch unter Berücksichtigung der Vorteile einer höheren Selektivität sowie der niedrigeren Prozesstemperaturen bei der Wasserstoffreduktion. Zusätzlich bietet Wasserstoff einen vielversprechenden Ansatz, magnet- oder titanhaltige Schrotte mittels Hydrierung-Dehydrierung effizient zurückzugewinnen, ohne dabei die metallurgische Gewinnungs- und Raffinationsroute abfahren zu müssen. In dieser Literaturstudie werden verschiedene Wasserstoff-Technologien in der Nichteisen-Metallurgie vorgestellt und anhand ihrer industriellen Anwendbarkeit und der Verarbeitung nichteisenhaltiger Rückstände bewertet.

Schlüsselwörter:

Wasserstoffreduktion – Nichteisen-Metallurgie – CO_2 -Neutralität – Kreislaufwirtschaft – Zero-waste

Application potential of hydrogen in non-ferrous metallurgy

Hydrogen is a promising reducing agent for metallurgy as part of the decarbonisation strategy. While hydrogen reduction is being heavily researched and partially applied in primary steel production (see H2 Green Steel or HYBRIT), the process is receiving significantly less attention in non-ferrous metallurgy, even though non-ferrous metals often cause higher relative CO_2 emissions and could more easily compensate for the costs of the expensive reducing agent due to their higher price. However, primary deposits of non-ferrous metals cannot usually be used directly for hydrogen reduction due to the low initial concentration or the presence of non-oxidic or stable chemical compounds. A few exceptions to industrial hydrogen reduction can only be found in the reduction of refractory metals or nickel and cobalt. However, industrial residues in particular represent a promising near-zero-waste concept, also taking into account the advantages of higher selectiv-

ity and lower process temperatures in hydrogen reduction. In addition, hydrogen offers a promising approach to efficiently recover magnetic or titanium-containing scrap by means of hydrogenation-dehydrogenation without having to go down the metallurgical extraction and refining route. In this literature study, various hydrogen technologies in non-ferrous metallurgy are presented and evaluated on the basis of their industrial applicability and the processing of non-ferrous residues. In this literature study, various hydrogen technologies in non-ferrous metallurgy are presented and evaluated on the basis of their industrial applicability and the processing of non-ferrous residues.

Keywords:

Hydrogen reduction – Non-ferrous metallurgy – CO_2 neutrality – Circular economy – Zero-waste

Potentiels d'application de l'hydrogène dans la métallurgie des métaux non ferreux

Potenciales de aplicación del hidrógeno en la metalurgia no ferrosa

1 Einleitung

Mit dem Beschluss der Europäischen Union zur Dekarbonisierung soll Europa bis 2050 der erste klimaneutrale Kontinent werden und 95 % weniger Treibhausgase im Vergleich zum Referenzjahr 1990 emittieren [1]. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen alle emissionsintensi-

ven Industrien zu einer umweltfreundlichen Produktion umstellen. Mit einem Rekordwert von 296 Mt oder 0,8 % der weltweiten Emissionen im Jahr 2016 ist die Nichteisen-Industrie einer der größten CO_2 -Emittenten [2]. Im Vergleich zu Stahl und Zement verursachen die Nichteisen-Metalle in Summe zwar deutlich weniger Treibhausgase, jedoch entgegengesetzt einen viel höheren relativen

Tab. 1: Globale CO₂-Emissionen aus der Primärproduktion von Metallen [2, 3]

Metall		% der totalen Metallproduktion	Globale jährliche Produktion [Mt]	Tonnen CO ₂ pro Tonne Metall	Globaler jährlicher Energieverbrauch [GJ]	Globales jährliches CO ₂ [t]	% der globalen greenhouse gas Produktion*
Kupfer	Pyro	80	15,6	3,25	$6,13 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^7$	0,21
	Hydro	20		6,16			
Nickel	Pyro	60	1,66	11,45	$2,42 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^7$	0,08
	Hydro	40		16,08			
Blei	BF	89	3,55	2,07	$7,5 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^6$	0,03
	ISP	11		3,18			
Zink	Elektrolytisch	90	10,5	4,61	$4,95 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^7$	0,16
	ISP	10		3,34			
Aluminium		100	38	21,81	$8,0 \cdot 10^9$	$8,3 \cdot 10^8$	2,9
Stahl	BF/BOF	70	924	2,19	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^9$	7,0
Zement			2600	~0,9	$1,46 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^9$	8,1

* Globale jährliche Produktion von CO₂ von fossilen Brennstoffen = 28.962 Mt (IEA, 2009)

CO₂-Ausstoß pro Tonne produziertem Metall (Tabelle 1). In Anbetracht dieses Sachverhaltes und der stetig steigenden Produktionszahlen der Nichteisen-Metalle wird das enorme Potential zur Verminderung von Emissionen erkennbar. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass einige Metalle eine höhere Abhängigkeit von kohlenstoffbasierten Reduktionsmitteln aufweisen, während Metalle wie Aluminium vor allem wegen des hohen prozessbedingten Energieverbrauches basierend auf fossilen Brennstoffen eine schlechte CO₂-Bilanz aufweisen [2].

Kohlenstoff ist das dominante Reduktionsmittel in vielen metallurgischen Reduktions- und Raffinationsverfahren und damit eine der größten CO₂-Quellen in der Metallurgie. Folglich stellt Wasserstoff eine vielversprechende Alternative zu kohlenstoffbasierten Reduktionsmitteln dar, da bei seiner Verbrennung keine schädlichen Gase entstehen und eine nachhaltige Versorgung durch die Elektrolyse von Wasser gegeben ist. Voraussetzung für eine nachhaltige Wasserstoffmetallurgie sind jedoch, dass der Wasserstoff aus „grünem Strom“ generiert wird und ausreichende Mengen bei akzeptablen Kosten für die Metallurgie bereitgestellt werden können. Zwar werden heutzutage 96 % des Wasserstoffs aus Erdgas generiert, jedoch hat die Europäische Kommission im Rahmen des Green Deal beschlossen, 20 Mio. t erneuerbaren Wasserstoff bis 2030 auf den europäischen Markt zu bringen [4].

Obwohl sich thermodynamisch eine Vielzahl verschiedener Metalle für die Wasserstoff-Reduktion eignen, wird das Verfahren industriell bisher lediglich bei der Gewinnung von Refraktärmetallen, wie Wolfram und Molybdän (pyrometallurgisch), der Reduktion von Nickel- und Kobalt-Sulfat (hydrometallurgisch) sowie zunehmend auch für die Eisenreduktion angewendet [5]. In der Forschung wird zunehmend die Wasserstoffreduktion für weitere Metalle aus primären und sekundären Stoffströmen in Pyro- und Hydrometallurgie berücksichtigt, wie in Abbildung 1 zusammengefasst.

Die geringen Gehalte der meisten Nichteisenmetalle und -konzentrate sowie das Vorliegen stabiler chemischer Verbindungen limitieren die Anwendung der Wasserstoffreduktion in der primären Nichteisen-Metallurgie.

Durch Überführung der stabilen Metalloxide in ein Suboxid oder eine andere Verbindung sowie durch Anwendung von Plasma kann die Wasserstoff-Reduktion dennoch ermöglicht werden. NE-haltige Schrotte, Schlacken oder Flugstäube hingegen sind eine wertvolle Sekundärquelle und dessen Verwertung stellt sowohl einen weiteren ökologischen Vorteil als auch einen ökonomischen dar, wenn Deponiekosten vermieden werden können. In der europäischen Union fielen allein im Jahr 2020 mehr als 8,6 Mt Nichteisenabfälle an, was einem Anstieg von 67,4 % seit 2010 entspricht [2]. Daher wird zunehmend die Anwendung von Wasserstoff zur Metallrückgewinnung aus industriellen Rückständen und Schrotten untersucht. (Abbildung 2) stellt die unterschiedlichen Anwendungsbereiche der Wasserstoffreduktion dar, die in dieser Übersichtsarbeit diskutiert werden.

Die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger und alternativen Brennstoff stellt weitere Potentiale zur Reduktion von CO₂-Emissionen in der Metallurgie dar. Dieses Themengebiet wird in der vorliegenden Übersichtsarbeit jedoch nicht berücksichtigt, da der Fokus auf die extraktive

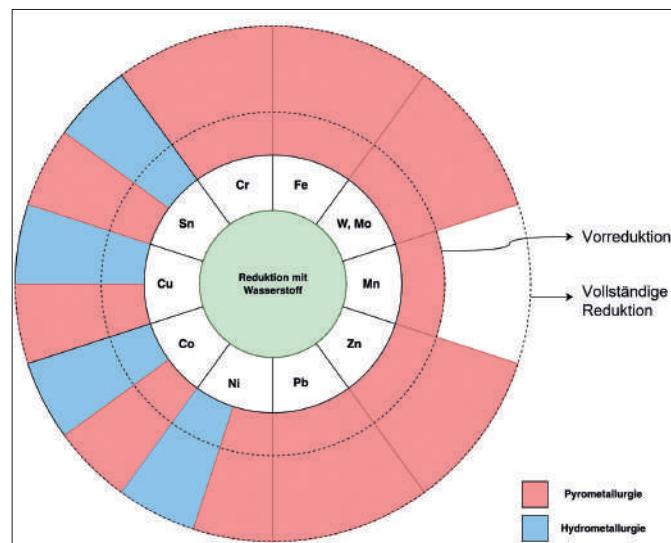


Abb. 1: Wasserstoffbasierte Reduktionsmöglichkeiten von Metallverbindungen nach Pyrometallurgie, Plasmareduktion und Hydrometallurgie (eigenes Diagramm)

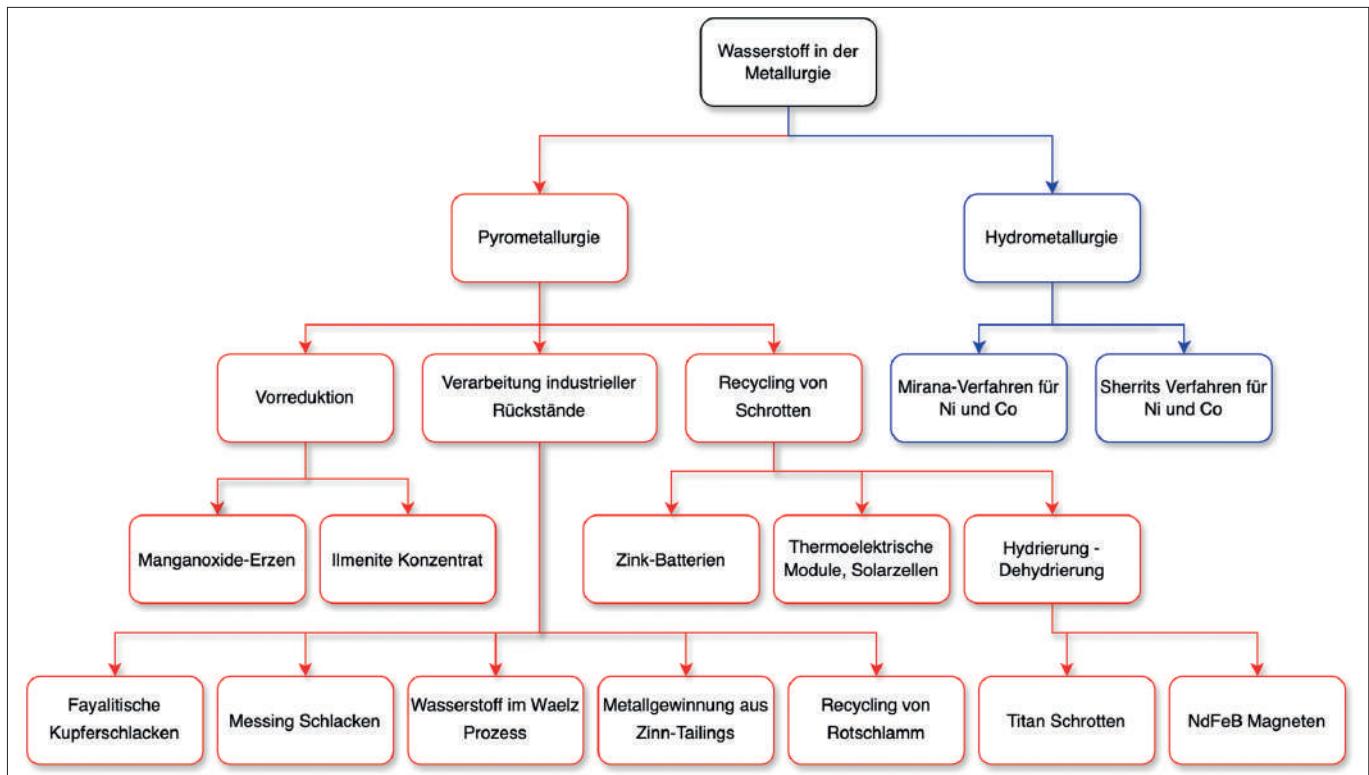


Abb. 2: Pyrometallurgie, Hydrometallurgie und Plasmaverfahren (eigenes Diagramm)

ve Metallurgie bzw. die Wasserstoffreduktion gelegt wird. Weiterhin werden die Themengebiete Stahl und Stand der Technik sowie die Plasmatechnologie nicht bzw. nur oberflächlich dargestellt, da es hierzu bereits ausführliche Studien gibt [6].

2 Theoretische Grundlagen

Die Reduktion ist ein Prozess, bei dem positiv geladene Metallionen Elektronen aufnehmen und die Oxidationszahl der Metalle verringert wird. Für die Reduktion sind Reduktionsmittel erforderlich, die Elektronen abgeben und sich dabei selber oxidieren.

Das Richardson-Ellingham-Diagramm (Abbildung 3) veranschaulicht die Thermodynamik von Reduktions- bzw. Oxidationsprozessen und ermöglicht es, die Richtung einer chemischen Reaktion für reine Stoffe, unter Berücksichtigung der Partialdrücke gasförmiger Reduktionsmittel, vorherzusagen. Die Reduktion eines Metalloxids ist nur möglich, wenn die Gerade des Reduktionsmittels unter der des Metalloxids liegt, d.h. dass die freie Reaktionsenthalpie (ΔG°) der Reaktion kleiner 0 ist. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass im Richardson-Ellingham-Diagramm Reinstoffe dargestellt sind und das Verhalten von Metalloxiden in einem Materialgemisch abhängig von der Konzentration bzw. Aktivität ist [7]. Außerdem gibt das Diagramm keine Auskunft über die Kinetik des Prozesses.

Die Position der Wasserstoff-Kurve gibt Auskunft über die Metalle die durch Wasserstoff (H_2) reduziert werden können. Die Oxide von Ni, Cu, Pb, Fe, Co und Zn können durch H_2 -Gas zu Metallen reduziert werden. Oxide unedler Metalle wie Al, Ca, Mg und Ti können dagegen nicht durch

Wasserstoff reduziert werden, da sich die freie Gibb'sche Energie der Reaktion steigt. Die freie Reaktionsenthalpie

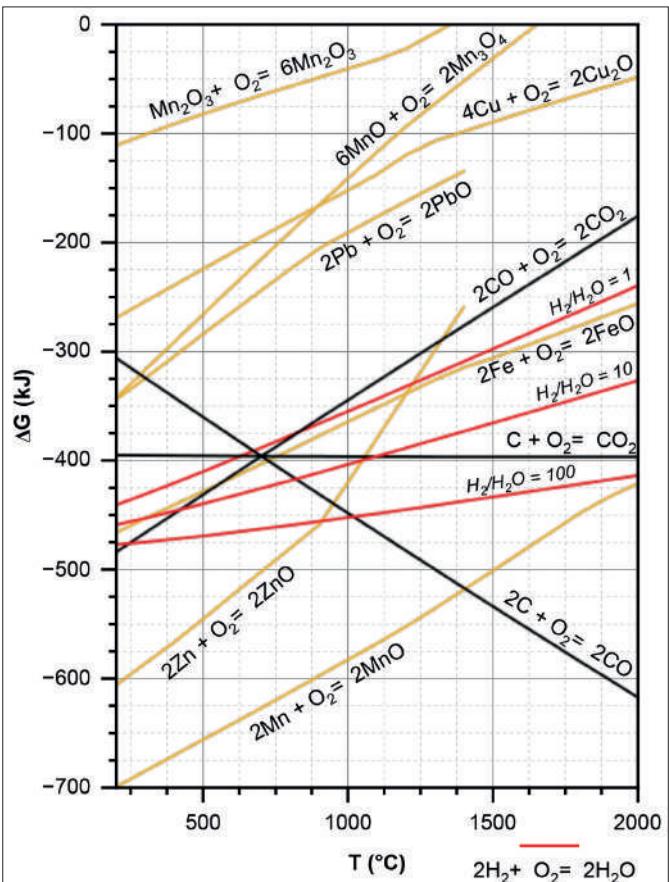
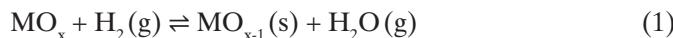


Abb. 3: Richardson-Ellingham-Diagramm für die Bildung von reinen Metalloxiden (eigenes Diagramm, berechnet mit FactSage 8.0.)

der H_2O -Bildung nimmt mit steigender Temperatur zu und somit die Reduktionsfähigkeit von Wasserstoff bei höheren Temperaturen ab. Die positive Steigung der Wasserstoffkurve im Richardson-Ellingham-Diagramm steht für eine endotherme Reaktion, d.h. hierbei ist ein Temperaturabfall zu erwarten, was eine prozesstechnische Herausforderung darstellt [6]. In Abbildung 3 sind drei Wasserstoffkurven, jeweils mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Gasatmosphäre bzw. der Zusammensetzung aus Wasserstoff und Wasserdampf dargestellt. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Wasserdampfkonzentration das Reduktionspotential gemindert wird.

RUKINI et al. [6] haben eine eingehende Untersuchung der Wasserstoffreaktionen mit Nichteisenmetalloxiden durchgeführt. Die allgemeine Reaktion für die Wasserstoffreduktion von Metalloxiden (MO_x) und die Berechnung der freien Energie nach Gibbs lassen sich aus den Gleichungen (1) bis (4) ableiten. Obwohl die Reaktion von Wasserstoff mit Chrom-, Mangan- und Seltenerdmetalloxiden bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch nicht durchführbar ist, kann die Gibbs'sche freie Energie bei Erhöhung der Temperatur und schneller Evakuierung des Wasserdampfs aus dem System negativ werden, d.h. eine Reduktion ermöglichen, wie es in Abbildung 3 durch verschiedene H_2/H_2O -Verhältnisse dargestellt ist.



$$K = p_{H_2O}/p_{H_2} \quad (3)$$

$$P_{\text{total}} = P_{H_2O} + P_{H_2} \quad (4)$$

Unedle Metalle, wie Mn, Al, Ti oder Si, können thermodynamisch nicht mittels Wasserstoffgas in Form des Wasserstoffmoleküls H_2 reduziert werden. Um das Reduktionspotential von Wasserstoff zu erhöhen, müsste das Molekül in seine mobileren Atome zerlegt werden oder in ionische oder radikale Spezies überführt werden. Dies wird beispielsweise durch eine Plasmabehandlung des Gases ermöglicht [8]. Aus Abbildung 4 geht hervor, dass die treibende Kraft der Reduktion bei monoatomarem und ionischem Wasserstoff höher ist, wodurch thermodyna-

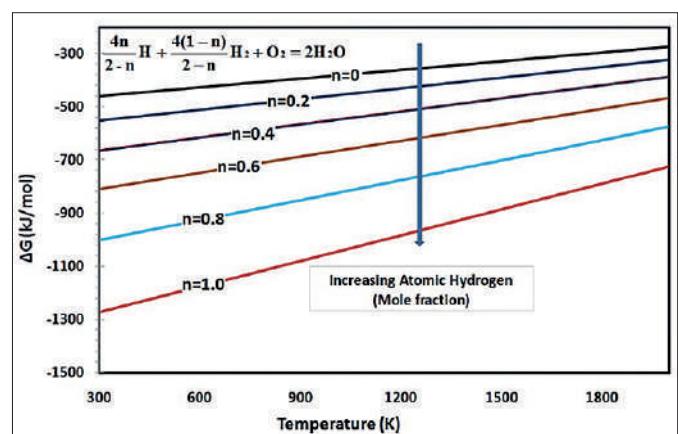


Abb. 4: Verschiebung der Wasserstofflinie im Ellingham-Diagramm mit zunehmend atomarem Wasserstoff im reduzierenden Gasgemisch [9]

mischi eine Reduktion fast aller Metalloxide bei niedrigen Temperaturen ermöglicht wird.

In Abbildung 5 wird der Mechanismus der Metalloxidreduktion durch Wasserstoffgas dargestellt. Die am besten passenden Modelle für die Gas-Feststoff-Reduktion sind das Modell des schrumpfenden Kerns und das Keimbildungsmodell. Die Reaktionsschritte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Transport von Wasserstoffgas an die Partikel-Oberfläche,
- Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in Wasserstoffatome,
- Diffusion von Wasserstoffatomen zur Reaktionsgrenzfläche,
- Chemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff im Metalloxid,
- Keimbildung und Wachstum von Metallteilchen,
- Abtransport von Wasserdampf von der Reaktionsgrenzfläche.

Das Vorhandensein von Sauerstofflücken in Metallen oder Metalloxiden fördert die Wasserstoffdiffusion durch das

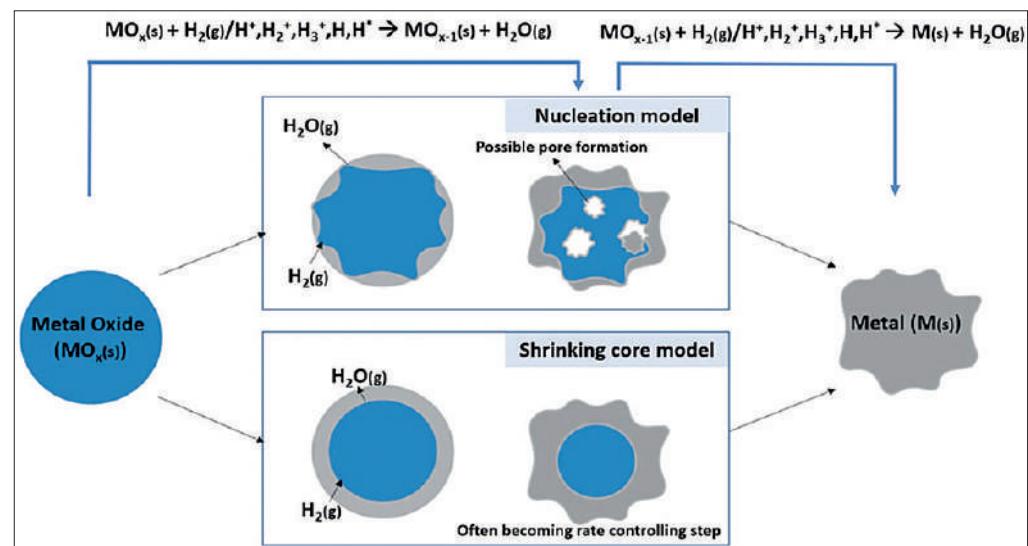


Abb. 5:
Reaktionsmechanismus für die Wasserstoffreduktion von Metalloxiden [6]

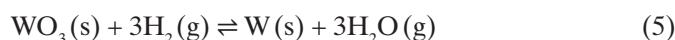
Metalloxid und beschleunigt so die Reaktion. Metalle wie Co, Cu und W haben katalytische Eigenschaften, die die weitere Wasserstoffsorption durch die Bildung von Zwischenmetallhydriden unterstützen [6]. Dies führt zu einer schnelleren chemischen Reaktion nach der anfänglichen Keimbildung des Metalls.

3 Wasserstoffreduktion in der Nichteisen-Metallurgie – Stand der Technik

3.1 Wolfram- und Molybdän-Herstellung

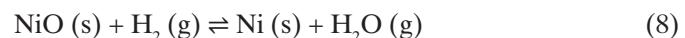
Nach einer aufwendigen mehrstufigen Anreicherung wird WO_3 aufgrund seines hohen Schmelzpunktes und dem Mangel an beständigen Feuerfestmaterialien im festen Zustand reduziert. Wasserstoff ermöglicht dank seines hohen Diffusionskoeffizienten die Reduktion auch bei niedrigeren Temperaturen und ist damit Stand der Technik bei der industriellen Herstellung von Wolfram. Nach einer Anreicherung des Wolframoxides kann dieses stufenweise zu Wolframschwamm reduziert werden, wie in Gleichung (5) bis (7) beschrieben. Die Feststoffreduktion findet vorzugsweise in Drehrohröfen statt, in denen Wasserstoff und Oxidpulver im Gegenstrom bei 600 bis 1100 °C geführt werden [5]. Bei niedrigen Temperaturen und Wasserdampfdruck diffundiert H_2 in das Wolframoxid und generiert einen porösen, metallischen Rückstand, den Wolframschwamm. Bei hohen Temperaturen bzw. hohem Wasserdampfdruck ist die Wasserstoffaktivität an der Diffusionsgrenzfläche jedoch begrenzt [10, 11].

Die Reaktion ist autokatalytisch, d.h. das reduzierte W fungiert als Katalysator für die weiteren Reduktionprozesse. Durch Zugabe von Pd kann die Reaktion weiter beschleunigt werden [12]. Die Reduktion mittels Kohlenstoff bedarf Temperaturen von über 1000 °C und wird durch die Bildung von Wolframkarbid unterbunden. Abgesehen von dem abweichenden Anreicherungsprozess seiner Oxide erfolgt die Herstellung von Mo analog zu W.



3.2 Nickel- und Cobalt-Gewinnung

Natürliche Vorkommen von Nickel sind oxidischer oder sulfidischer Natur. Während Nickelsulfid primär pyrometallurgisch verarbeitet wird (zu etwa 75 %), bietet sich bei niedriger-konzentrierten, oxidischen Erzen vor allem die hydrometallurgische Route an [13]. Nickeloxid als Zwischenprodukt beider Prozesswege kann nach Gleichung 8 durch Wasserstoff durch eine Feststoff-Gas-Reaktion zum Metall reduziert werden. Die Porosität des Einsatzmaterials, die Anreicherung von Wasserdampf und die damit beeinträchtigten Grenzflächeneigenschaften sowie die Prozesstemperaturen spielen eine wesentliche Rolle [14] bei der Reduktion.



Cobalt ist in der Natur häufig mit Nickel vergesellschaftet, wie z.B. in Laterit- oder Limonit-Erzen. Daher fällt etwa die Hälfte der weltweiten Cobaltproduktion als Nebenprodukt der Nickelgewinnung an. Laterit-Erze werden kalziniert, konvertiert und anschließend im Druckreaktor schwefelsauer gelaugt (250 bis 270 °C), um Eisen und weitere Verunreinigungen abzutrennen. Das gelöste Ni und Co wird mittels H_2S -Zugabe zu einem Sulfid-Konzentrat gefällt, welches in Ammoniaklösung gelöst und aufbereitet wird, bevor es abschließend mittels Wasserstoffreduktion im Autoklaven gefällt werden kann (s. Gleichung 9). Einen ähnlichen hydrometallurgischen Ansatz verfolgt der Sherritt-Prozess, bei dem Nickel- und Cobalt-haltige Sulfidkonzentrate bzw. Steine aus dem pyrometallurgischen Prozess direkt mit Ammoniak via Drucklaugung aufgeschlossen, separiert und anschließend mittels Wasserstoff reduziert werden [15, 16].



4 Innovative Anwendungsgebiete der Wasserstoffreduktion

In diesem Kapitel wird die Verwendung von Wasserstoff zur Vorreduzierung untersucht. Anschließend wird das Recycling von Nichteisenmetallen aus metallischen Abfällen behandelt. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Erkenntnisse sowie die derzeit verfügbare Literatur aufgeführt.

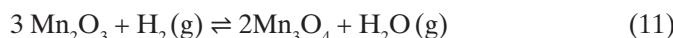
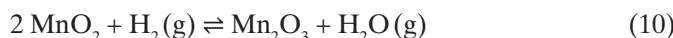
	Einsatzmaterial	Zielmetall	Quelle
Vorreduktion	Vorreduktion von Manganoxid-Erzen	Mn (MnO)	[17, 18]
Verarbeitung industrieller Rückstände	Eisen-Reduktion aus Ilmenitkonzentrat	Fe, TiO_2	[19-23]
	Fayalitische Kupferschlacken	Cu, Sn, Zn, Pb	[24, 25]
	Messingschlacken	Zn, Cu	[26]
	Wasserstoff im Waelz-Prozess	Zn	[27, 28]
	Metallgewinnung aus Zinn-Tailings	Sn	[29]
	Recycling von Rotschlamm	Fe	[30]
Recycling von Schrotten	Zink-Batterien	Zn, (MnO)	[31-34]
	Thermoelektrische Module, Solarzellen	Te, Cd, Bi	[35]
	Hydrierung-Dehydrierung von Titanschrotten	Ti, (Ti-Legierung)	[36-38]
	Hydrierung-Dehydrierung von NdFeB-Magneten	NdFeB	[39]

Tab. 2:
Zusammenstellung der Literatur
zur Wasserstoffmetallurgie bzw.
Wasserstoffreduktion

4.1 Vorreduktion

4.1.1 Vorreduktion von Mn_xO_y zu MnO

Die Reduktion von Mn-Oxiden zum metallischen Zustand ist aufgrund des beschränkten Reduktionspotentials von Wasserstoff zwar nicht möglich, jedoch birgt die nicht-karbothermische Vorreduktion bereits ein nennenswertes CO_2 -Einsparpotential. Der letzte Reduktionsschritt von MnO zu Mn müsste weiterhin karbo- oder metallothermisch erfolgen. SAFARIAN beschreibt hierzu einen kombinierten Prozess zur Herstellung von Mn, FeMn- und AlMn-Legierungen, bei dem Mn-oxidhaltige Pellets in Wasserstoffatmosphäre bei 1000 °C vorreduziert und in einem anschliessenden Schmelzprozess mit Aluminium zu Mangan bzw. bei Zugabe von Eisen oder Eisenoxid zu FeMn reduziert wird [17]. Die Reaktionsstufen der Manganoxid-Vorreduktion sind in den Gleichungen (10) bis (12) dargestellt [18]. Die Reduktion von Mn-Oxiden zu MnO wurde von weiteren Forschern auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen von bis zu 400 °C beschrieben [40-45].



4.1.2 Vorreduktion von Ilmenit-Konzentraten

Als Alternative zur traditionellen Verarbeitung von Ilmenit im Sorel-Verfahren entwickelt CHOI et al. [19-20] eine Methode zur Vorreduktion von Ilmeniterz mit Wasserstoff, um anschließend in einem Elektroofen Roheisen und TiO_2 -Schlacke zu gewinnen. Dies ermöglicht eine Einsparung an CO_2 -Emissionen von über 50 % [19]. Weitere Untersuchungen zeigten eine deutlich höhere Reduktions-Effizienz über den Reduktionsverlauf von H_2 im Vergleich zu CO, wie in Abbildung 6(A) dargestellt. Bei CO und H_2/CO -Gemischen schwankt die Aktivierungsenergie im Verlauf der Reduktion kontinuierlich, während es bei reinem Wasserstoff im Verlauf der Reaktion relativ stabil bleibt. Dies liegt vor allem daran, dass H_2 eine geringere Diffusionsaktivierungsenergie und ein höheres Durchdringungsvermögen als CO aufweist, was auf seine kleinere Molekülgröße zurückzuführen ist.

Bei reduzierenden Atmosphären – CO und H_2/CO -Gemische – variierte die Aktivierungsenergie bei verschiedenen

Reduktionsgraden erheblich. Mit zunehmender H_2 -Konzentration im Reduktionsgas werden die Schwankungen geringer, wie in Abbildung 6(B) zu sehen.

4.2 Verarbeitung industrieller Rückstände

4.2.1 Fayalitische Kupferschlacken

Die bei der Kupferprimär- und Sekundärproduktion anfallenden Schlacken enthalten nach dem Schlackenarm schmelzen oft noch etwa 1 Gew.-% Cu. Die anfallende Schlackenmenge beläuft sich auf 2 bis 3 t pro Tonne produziertem Kupfer. Aufgrund der strenger werdenden Anforderungen an die Schlackenzusammensetzung müssen diese oft weiterbehandelt werden, um im Bausektor verkauft zu werden. In dem von der EU geförderten Projekt HARARE wird die Tiefenreduktion von fayalitischen Kupferschlacken zur Rückgewinnung von Cu, Pb und Zn untersucht. Basierend auf thermochemischen Simulationen von HOVESTADT et al. [24] kann CuO bei geringer Wasserstoffzugabe selektiv reduziert werden. Mit abnehmender CuO -Aktivität werden ZnO und PbO sowie Eisenoxide reduziert, was auch experimentell nachgewiesen werden konnte (Abbildung 7). Zink- und Bleioxid konnten nahezu vollständig reduziert werden, während nur etwa 2/3 des CuO reduziert wurde. Bei diesen Prozessparametern bleiben die Fe-Oxide größtenteils bestehen, wodurch die hohe Selektivität zu Cu, Zn und Pb belegt wird. Die Wasserstoff-Konzentration im Reduktionsgas zeigte ebenfalls einen Einfluss auf die Reduktion der Oxide. Während die Reduktion von Cu- und Fe-Oxiden vorzugsweise bei er-

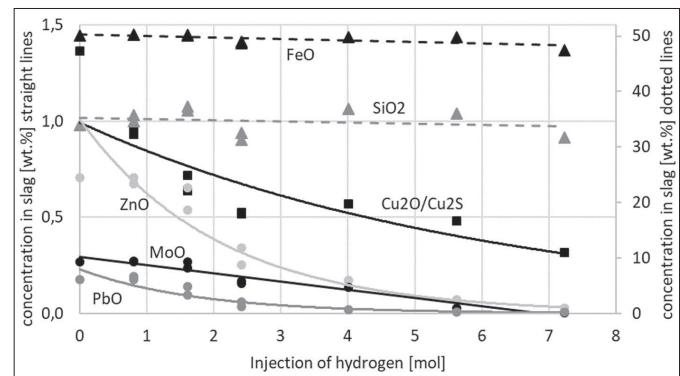


Abbildung 7: Experimentelle Ergebnisse der Reduktion einer Kupfer-Fayalitschlacke mittels Wasserstoff [24]

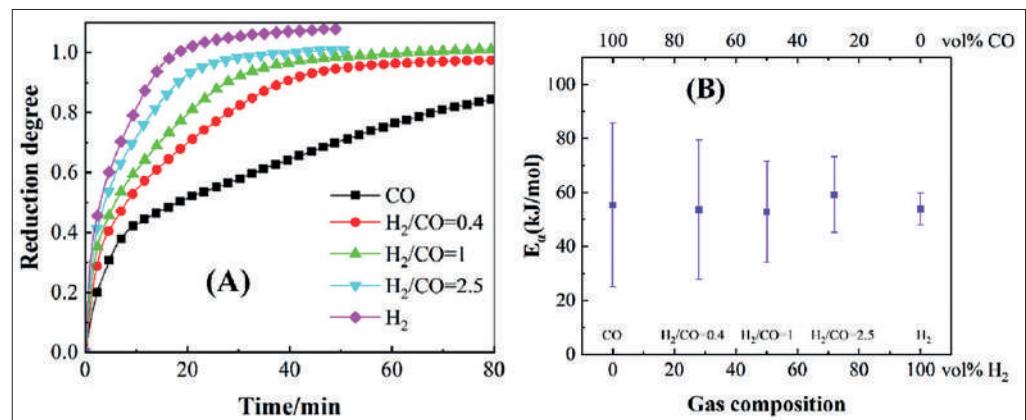


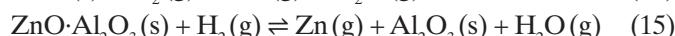
Abb. 6:
Verlauf der Ilmenit-Reduktion bei verschiedenen Reduktionsgaszusammensetzungen (A) und durchschnittliche Aktivierungsenergie der Reduktionsreaktion bei unterschiedlichen reduzierenden Atmosphären (B) [21]

höhter H_2 -Konzentration stattfindet, verläuft die Gerade bei Zink- und Bleioxid anders herum [24].

4.2.2 Messinghaltige Rückstände

Messingrückstände enthalten hauptsächlich ZnO , CuO und einen $ZnO \cdot Al_2O_3$ -Spinell sowie weitere Bestandteile abhängig von den verarbeiteten Legierungen, wie z.B. SiO_2 , Pb , Ca , Fe und Mg . Die Wasserstoffreduktion von Messingstäuben $<75 \mu m$ bei über $900^\circ C$ zeigte einen mehrphasigen Reaktionsprozess (s. Reaktionsgleichungen 13 bis 15). Zunächst diffundiert Wasserstoff zu den Korngrenzen des Messingstaubs und reagiert mit ZnO und CuO zu Zn und Cu , welche mit steigender Ofentemperatur bei etwa 500 bzw. $600^\circ C$ eine Legierung bilden. Beim Erreichen des Siedepunkts von Zn ($907^\circ C$) verdampft dieses und hinterlässt bei über $1000^\circ C$ einen nahezu Zn -freien, festen Kupfer-Rückstand. Dieser enthält je nach Zusammensetzung des Einsatzmaterials weitere metallische Verunreinigungen wie Pb oder Fe . Der entstehende Zn -Dampf kann metallisch kondensiert und separat zurückgewonnen werden.

Die Wasserstoffreduktion von Messingstäuben ist kinetisch durch den Abtransport von Zinkgas und Wasserdampf sowie die Diffusion von Wasserstoff zum Oxid bestimmt. Die Bildung von Rissen und Poren aufgrund der Abspaltung von oberflächigem ZnO fördert zwar den Gastransport, ist jedoch den Diffusionprozessen nachgelagert. Der Spinell $ZnO \cdot Al_2O_3$ ist stabiler als Cu - und Zn -Oxid und wird daher erst gegen Ende des Prozesses reduziert. Das Aluminiumoxid kann vom Wasserstoff nicht reduziert werden und verbleibt als fester Rückstand, während Zn verdampft. Ähnlich verhält es sich mit SiO_2 , CaO und MgO [26].



4.2.3 Wasserstoff als Alternative im Waelz-Prozess

Zur Entwicklung kohlenstoffneutraler Recyclingtechnologien wurde die Wasserstoffreduktion von Flugasche aus dem Elektrolichtbogenofen des Stahlrecyclings zur Rückgewinnung von Blei- und Zinkdämpfen zusammen mit einem Eisen-Rückstand untersucht. Aufgrund der Gefahr des Austrags von Feinstaubpartikeln bietet sich die Agglomeration zu Pellets oder eine Reduktion im Wirbelschichtreaktor an. Der Mechanismus der Pellet-Reduktion durch Wasserstoff wird im vorherigen Szenario für Messingstaub erläutert. Die wichtigsten Phasen im Flugstaub sind Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe , $ZnFe_2O_4$, ZnO und PbO . Das Phasendiagramm für die Beständigkeit von Zn - und Fe -Verbindungen unter H_2/H_2O -Atmosphäre in Abbildung 8 lässt erkennen, dass mit einer Erhöhung der Reduktionstemperatur der für die Reaktion erforderliche Wasserstoffpartialdruck abnimmt. Wiederum kann ZnO bei hohem Wasserstoffpartialdruck bereits bei unter $600^\circ C$ reduziert werden [46, 47].

Die Präsenz mehrerer Metalloxide im Flugstaub, die um die Wasserstoffmoleküle konkurrieren, erfordert für die

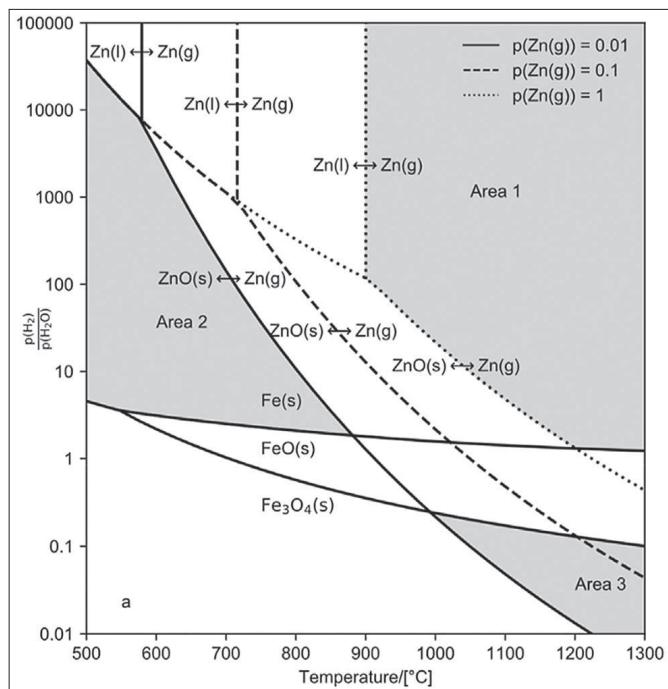
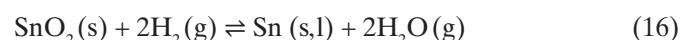


Abb. 8: Phasendiagramm metallischer und oxidischer Fe- und Zn-Phasen unter wasserstoffreduzierenden Bedingungen [46]

Reduktion von Zn - und Pb -Oxiden eine höhere Wasserstoff-Durchflussrate. Die Reduktion von aufgeschütteten Flugstaub-Pellets mit einem Wasserstoffdurchfluss von 10 l/min bei $950^\circ C$ im Labormaßstab erzielte einen hohen Eisen-Metallisierungsgrad von 98.5% und ermöglichte die Trennung von 96.8% des Zn - und 71.1% des Pb -Gehalts. Obwohl der Dampfdruck von Pb bereits ab $800^\circ C$ ansteigt, konnte bei den vorherrschenden Prozesstemperaturen keine vollständige Pb -Verflüchtigung erzielt werden [46]. Verschiedene Forscher berichten von der Rückreaktion des Zinks mit Wasserdampf im Gasstrom zu ZnO und H_2 [27, 28, 48]. Ähnlich wie beim Waelz-Verfahren kann in dieser Form reines Zinkoxid gewonnen werden sowie darüber hinaus das Reduktionsmittel Wasserstoffgas recycelt und in die Reduktionszone zurückgeführt werden.

4.2.4 Rückgewinnung von Sn aus Rückständen der Kassiteritanreicherung

Die Anreicherung von Sn-Konzentraten wird durch das Vorliegen oxidischer Verbindungen erschwert, weswegen die Rückstände einen nennenswerten SnO_2 -Gehalt aufweisen, welche heutzutage aufgrund der zunehmenden Knappheit des Metalls für die metallurgische Verarbeitung berücksichtigt werden. Als emissionsarme Alternative zur herkömmlichen karbothermischen Reduktion wurde Wasserstoffgas zur Reduktion von SnO_2 zwischen 773 K und 1023 K erforscht [29]. Die Untersuchung der Reaktionstemperatur, des Wasserstoffpartialdrucks und der kinetischen Analyse ergab eine nahezu vollständige Reduktion innerhalb von weniger als 10 Minuten, abhängig von der Konzentration des SnO_2 im Einsatzgemisch. Die Reaktion erster Ordnung (s. Gleichung (16)) weist eine relativ niedrige Aktivierungsenergie von 62.5 kJ/mol auf.



4.2.5 Eisenreduktion aus Rotschlamm

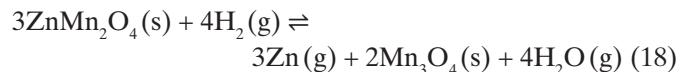
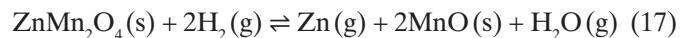
Rotschlamm ist ein Gemisch aus verschiedenen Mineralien wie Hämatit, Tonerde und Rutil, welche auch für die industrielle Verwertung von großem Interesse sind. Die Wasserstoffgasreduktion von Rotschlamm wurde untersucht, um metallisches Eisen zu gewinnen und via Magnetscheidung oder anderer Verfahren von Al_2O_3 und TiO_2 abzutrennen. Die Wasserstoffreduktion erfolgt über die folgenden Mechanismen: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ bei $<570^\circ\text{C}$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ bei $T > 570^\circ\text{C}$. Im Vergleich zur karbothermischen Reduktion findet die Wasserstoff-Reduktion bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt und hat somit einen niedrigeren Energieverbrauch bei einer gleichzeitig besseren Fe-Metallisierung [49-51]. Vor der Wasserstoffreduktion wird eine konventionelle Röstung empfohlen, um FeOOH in Fe_2O_3 zu überführen. Für die Wasserstoffreduktion stellte sich ein statischer Reaktor mit bodenseitigem Gaseinlass zur Erzeugung fluidisierter Feststoffeigenschaften als besonders geeignet heraus. Bei 600°C und einer H_2 -Konzentration von 25 Vol.-% konnten bereits nach 4 Minuten Reaktionszeit (Abbildung 9) mittels anschließender magnetischer Trennung 85,32 % des Eisenanteils von Rotschlamm separiert werden [49]. Durch die selektive Trennung von Eisen werden Al- und Ti-Oxide angereichert und können für anschließende Verfahren berücksichtigt werden. Darüber hinaus gibt es Untersuchungen zur Anwendung der Plasma-Reduktion mit Wasserstoffgas, welches auch die Reduktion der stabilen Al- und Ti-Oxide ermöglicht [30].

4.3 Recycling von End-of-Life Produkten

4.3.1 Zn- und MnO-Rückgewinnung aus Alkali-Batterien

Alkali-Batterien bzw. die Zink-Manganoxid-Zelle gehören nach wie vor zu den wichtigsten Batteriesystemen und werden vorwiegend in Elektrolichtbogenöfen recycelt. Als alternativer Prozess bietet sich eine Wasserstoffreduktion an [31-34], z.B. mittels Pyrolyse in Wasserstoff-Inertgasatmosphäre. Der Verfahrensvorschlag umfasst eine Vorbehandlung und Wasserstoffreduktion bei Temperaturen von 950°C und einem reduzierenden Gasgemisch von 5 Vol.-% $\text{H}_2\text{-N}_2$ [33]. Das Zink wird vollständig reduziert, verdampft und kann nanokristallin mit einer Reinheit von 99,8 Gew.-% zurückgewonnen werden, während das oxidative Mangan nur partiell reduziert wird und als MnO im Rückstand verbleibt. Der Reaktionsmechanismus der

relevanten Zn-Mn-Verbindungen wird anhand der folgenden Gleichungen beschrieben.



Die partielle Reduktion von Manganoxiden kann auf deren höhere Stabilität zurückgeführt werden, die sich aus dem Ellingham-Diagramm im Vergleich zu H_2O ergibt, wie zu Beginn des Kapitels 2 beschrieben. Eine weitere Reduktion zu metallischen Mn wäre durch Zugabe von kohlenstoffbasierten Reduktionsmitteln wie CH_4 oder CO möglich, ist aber angesichts einer möglichen Wiederverwendung des Manganoxides in Alkali-Batterien oder alternative katalytische Anwendungen nicht zwingend erforderlich.

4.3.2 Recycling von Telluroxid aus thermoelektrischen Modulen

Das Recycling von Te-haltigen Schrotten wie Halbleitern oder thermoelektrischen Kühl- und Heizgeräten erfolgt durch hydrometallurgische und mechanische Behandlung und endet in der Regel in Form von ausgefällttem TeO_2 [35]. Zur Metallreduktion wurden die karbothermische Reduktion, Elektrolyse und Reaktionen mit Schwefeldioxid untersucht, jedoch gelten diese Methoden unter wirtschaftlichen und ökologischen Gesichtspunkten als weniger attraktiv verglichen mit der Wasserstoffreduktion [52-54]. Die Wasserstoffreduktion von TeO_2 ist eine Reaktion erster Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 69 kJ/mol. Bei 425°C erfolgt eine starke exotherme Reaktion und eine partielle Te-Verdampfung schon deutlich unterhalb der Siedetemperatur von 988°C . Die Verflüchtigungsneigung bietet einen guten Ansatz zur Selektion des Metalls aus den verschiedenen Schrottströmen [55-57]. Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projektes RecycleTEAM [58] werden das Recycling und die Langzeitstabilität von thermoelektrischen Elementen untersucht. Vorläufige Erkenntnisse, die auf TRAWINSKIS Arbeit basieren [55], deuten darauf hin, dass durch die kontrollierte Reduktion von TeO_2 und Verflüchtigung von Te bei spezifischen Temperaturen hochreine Tellurkristalle generiert werden können.

4.3.3 Hydrierung-Dehydrierung (HDH) zur Werkstoffrückgewinnung

Neben den metallurgischen Anwendungsgebieten im Sinne der Reduktion von Metalloxiden gibt es eine weitere

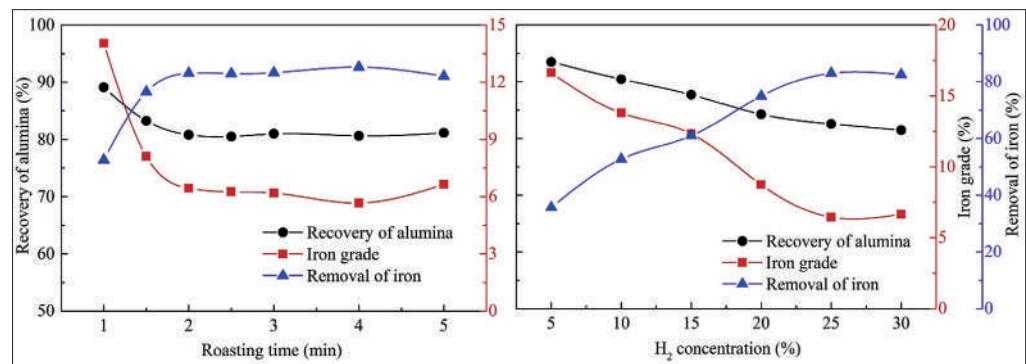
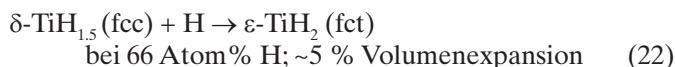
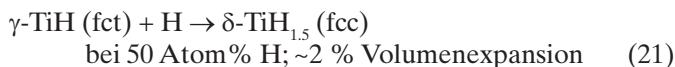
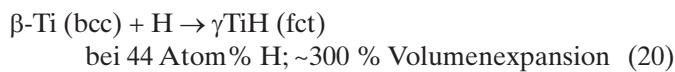
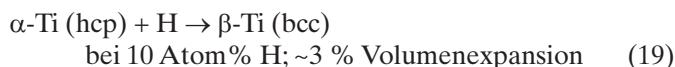


Abb. 9:
Einfluss der Röstdauer (links) und H_2 -Konzentration (rechts) auf die Eisen-Reduktion aus Rotschlamm [49]

Anwendung, bei der die hohe Löslichkeit des Wasserstoffs in Metallen bzw. Metalllegierungen genutzt wird, um diese zu versprüden und für eine erneute Verwendung verarbeitbar zu machen. Ein Anwendungsgebiet sind Titan-Schrotte, welche z.B. in der Halbzeugbearbeitung entstehen und aufgrund ihrer Morphologie bzw. Verunreinigung nicht optimal recycelt werden können. Die Hydrierung-Dehydrierung (HDH) von Titan wurde in der Vergangenheit als wirtschaftliche Alternative zur Herstellung von Pulvern für die additive Fertigung, zur Änderung der Mikrostruktur und oder Generierung von Energiespeichermaterialien erforscht, unter anderem auch mit Ti-Schrott als Ausgangsmaterial [36-39, 59].

Die Behandlung von Ti-Schrotten aus Luft- und Raumfahrt-Anwendungen in Wasserstoffatmosphäre bei erhöhten Temperaturen ($T > 500$ °C) führt zur Bildung von spröden Ti-Hydriden (TiH_x). Die Hydrierungsreaktion beginnt bei 450 °C und verursacht einen stufenweisen Phasenübergang der Kristallstruktur und eine damit begründete massive volumetrische Expansion des Titans (s. Gleichungen 18-21). Die Volumenexpansion des Ti-Kristalls und die Bildung von spröden Titanhydriden begünstigt die Zerkleinerung beim Mahlen, sodass Pulver in der Größenordnung weniger Mikrometer erzeugt werden kann [37-39].



Der enthaltene Wasserstoff im Ti-Pulver kann anschließend unter Vakuum bei $T > 340$ °C wieder freigesetzt werden. Abhängig von der Sauerstofftoleranz der verarbeiteten Legierung kann ein Desoxidationsschritt angewendet werden [39].

Das HDH-Verfahren kann in ähnlicher Herangehensweise auch für das Magnet-zu-Magnet-Recycling von NdFeB-Magneten genutzt werden. Hierzu wird zunächst der NdFeB-Magnet entmagnetisiert, zerkleinert, entschichtet und anschließend mit 5 % primären Seltenen Erdelementen in einem Mischreaktor in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von 25 bis 400 °C hydriert und homogenisiert. Wasserstoff diffundiert hierbei in die Metalllegierung und verursacht eine Volumenexpansion, vor allem an den Korngrenzen des Magneten, wodurch dieser versprüdet. Hierbei wird hauptsächlich das Nd und $Nd_2Fe_{14}B$ entsprechend Gleichungen 22 und 23 hydriert. Das gemischte Pulver kann zwischen 600 und 1050 °C unter Vakuum dehydriert werden, bevor es analog der konventionellen Magnetfertigung gesintert und in Blockform magnetisiert wird. Die magnetischen Eigenschaften und die Leistung dieser Magnete sind vergleichbar mit solchen, die ausschließlich aus Primärrohstoffen gefertigt werden. Durch diesen Vorgang können mehr als 90 % des

Einsatzmaterials recycelt werden [60-63]. Ein Nachteil dieses Prozesses ist, dass keine Nach- oder Zulegierung der Magnete möglich ist. So können durch HDH nur Magnete recycelt werden, die schon in sehr sortierter Form vorliegen, da selbst bei minimalen Veränderungen der Legierung die magnetischen Eigenschaften erheblich beeinflusst werden.



5 Zusammenfassung und Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wasserstoffreduktion in der Nichteisen-Metallurgie ein vielversprechender Ansatz ist, der bereits in vielen Anwendungsbereichen erforscht wurde und zunehmend für die Verarbeitung NE-haltiger Rückstände und Schrotte berücksichtigt wird. Wasserstoff ist ein wirksames alternatives Reduktionsmittel mit spezifischen Vorteilen zu kohlenstoffbasierten Reduktionsmitteln:

- Es werden keine (direkten) CO_2 -Emissionen erzeugt.
- Die Wasserstoffreduktion erfolgt bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen als die karbothermische und verbraucht damit weniger Energie zum Erreichen der Reaktionstemperatur.
- Die hohe Selektivität der Wasserstoffreduktion kann zur gezielten Extraktion von Metallen aus gemischten Einsatzstoffen genutzt werden (bspw. bei Zn-Alkali-Batterien oder fayalitischen Cu-Schlacken).
- Die geringe Atomgröße ermöglicht eine hohe Mobilität des Wasserstoffs, auch durch metallische oder nicht-metallische Phasen, wodurch eine konstante Wasserstoffaktivität aufrechterhalten wird. Der hohe Diffusionskoeffizient in verschiedenen Metallen führt zu (auto-)katalytischen Effekten (bspw. bei Cu, Co oder W).
- Mittels Hydrierung-Dehydrierung können Werkstoffe direkt wiederverwendet werden, ohne eine aufwendige metallurgische Behandlung durchlaufen zu müssen (bspw. bei Ti- oder NdFeB-Schrotten).

Trotz der zahlreichen Vorteile steht die industrielle Umsetzung der Wasserstoffreduktion vor einigen Herausforderungen. Aus wirtschaftlicher Sicht sind vor allem die hohen Produktionskosten in Deutschland (5 €/kg $H_2(g)$ im Jahr 2020) zu nennen, welche in keinem Verhältnis zu kohlenstoffbasierten Reduktionsmitteln stehen [64]. Ein Großteil des heutzutage generierten Wasserstoffs wird aus CH_4 erzeugt, jedoch gibt es in absehbarer Zeit keine ausreichenden Kapazitäten zur Herstellung von Wasserstoff aus CO_2 -freien Prozessen, wie durch mit nachhaltiger Energie versorgte Elektrolyseure. Viele Reduktionsreaktionen mit Wasserstoff sind endotherm, was zu einem Absinken der Prozesstemperatur und damit einer Beeinträchtigung der Reaktionskinetik führen kann. Der während der Reaktion entstehende Wasserdampf kann zu Rückreaktionen oder der Bildung ungewünschter Phasen wie Hydroxidverbindungen führen. Diese Herausforderungen müssen gelöst werden, um das volle Potenzial der Wasserstoffreduktion

in der industriellen Praxis zu realisieren. Abschließend ist zu berücksichtigen, dass die Substitution fossiler Reduktionsmittel durch Wasserstoff nicht ohne eine anlagentechnische Anpassung oder die Nutzung alternativer Ofenkonzepte umsetzbar ist.

Angesichts der ambitionierten Klimaziele der Europäischen Union und der hohen, relativen Emissionen in der NE-Metallurgie könnte der Einsatz von Wasserstoff einen wichtigen Beitrag zur Dekarbonisierung leisten und dank prozessspezifischer Vorteile das Recycling industrieller Rückstände und Schrotte effizienter gestalten.

References / Literatur

- [1] European Commission (2019): The European Green Deal. – European Commission, Communication from the Commission COM/2019/640 final, Nov. 2019. Zugegriffen: 13. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:b828d165-1c22-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0002.02/DOC_1&format=PDF
- [2] Eurostat: Generation of waste by waste category, hazardousness and NACE Rev. 2 activity. – Zugegriffen: 13. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/product/page/ENV_WASGEN
- [3] RANKIN, J. (2022): Energy Use in Metal Production. – In : Book of Abstracts, Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia: 7-8. [Online]. Verfügbar unter: [https://researchbank.swinburne.edu.au/file/9976c710-7740-4d81-90f4-b787ee381d4a/1/PDF%20\(Published%20version\).pdf](https://researchbank.swinburne.edu.au/file/9976c710-7740-4d81-90f4-b787ee381d4a/1/PDF%20(Published%20version).pdf)
- [4] IEA: The Future of Hydrogen. – Zugegriffen: 13. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf
- [5] LUIDOLD, S. & ANTREKOWITSCH, H. (2007): Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology. – *JOM*, **59**, 6: 20-26, doi: 10.1007/s11837-007-0072-x.
- [6] RUKINI, A., RHAMDANI, M. A., BROOKS, G.A. & VAN DEN BULCK, A. (2022): Metals Production and Metal Oxides Reduction Using Hydrogen: A Review. – *J. Sustain. Metall.*, **8**, 1: 1-24, doi: 10.1007/s40831-021-00486-5.
- [7] PAWLEK, F. (1983): Metallhüttenkunde. – De Gruyter, doi: 10.1515/9783110903188.
- [8] SABAT, K.C., RAJPUT, P., PARAMGURU, R.K., BHOI, B. & MISHRA, B.K. (2014): Reduction of Oxide Minerals by Hydrogen Plasma: An Overview. – *Plasma Chem Plasma Process*, **34**, 1: 1-23, doi: 10.1007/s11090-013-9484-2.
- [9] SABAT, K.C. (2019): Hydrogen Plasma Thermodynamics. – *J. Phys. Conf. Ser.*, Bd. 1172, S. 012086, doi: 10.1088/1742-6596/1172/1/012086.
- [10] HAUBNER, R., SCHUBERT, W.D., HELLMER, H., LASSNER, E. & LUX, B. (1983): Mechanism of technical reduction of tungsten? Part 1 and Part 2. – *International Journal of Refractory and Hard Metals*, **2**, 4: 156-163.
- [11] WU, X. et al. (2009): Crystal growth of tungsten during hydrogen reduction of tungsten oxide at high temperature. – *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**: 785-789, doi: 10.1016/S1003-6326(10)60152-5.
- [12] BOND, G.C. & TRIPATHI, J.B.P. (1976): Studies of hydrogen spillover. Part 3. – Catalysis of the reduction of metal oxides by palladium on silica. – *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **72**, 0: 933, doi: 10.1039/f19767200933.
- [13] RAY, H.S. (1985): Extraction of Nonferrous Metals. – Affiliated East-West Press, [Online]. Verfügbar unter: <https://books.google.de/books?id=HhGkQwAACAAJ>
- [14] HIDAYAT, T., RHAMDANI, M.A., JAK, E. & HAYES, P.C. (2009): Investigation of Nickel Product Structures Developed during the Gaseous Reduction of Solid Nickel Oxide. – *Metall Mater Trans B*, **40**, 4: 462-473, doi: 10.1007/s11663-009-9247-x.
- [15] CRUNDWELL, F.K., MOATS, M.S., RAMACHANDRAN, V., ROBINSON, T.G. & DAVENPORT, W.G. (2011): Overview of the Hydrometallurgical Processing of Laterite Ores. – In: *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier: 117-122, doi: 10.1016/B978-0-08-096809-4.10010-3.
- [16] SOLE, K.C. (2018): The Evolution of Cobalt-Nickel Separation and Purification. – Davis, B.R. et al. (Hrsg), in *The Minerals, Metals & Materials Series*, Cham: Springer International Publishing: 1167-1191, doi: 10.1007/978-3-319-95022-8_95.
- [17] SAFARIAN, J. (2023): The Production of Manganese and Its Alloys Through the HALMan Process. – In Proceedings of the 62nd Conference of Metallurgists, COM 2023, Metallurgy and Materials Society of the Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum (CIM) (Hrsg.), Cham: Springer Nature Switzerland: 749-756. doi: 10.1007/978-3-031-38141-6_99.
- [18] SAFARIAN, J. (2021): A Sustainable Process to Produce Manganese and Its Alloys through Hydrogen and Aluminothermic Reduction. – *Processes*, **10**, 1: 27, doi: 10.3390/pr10010027.
- [19] CHOI, K., JEON, H.S., LEE, S., KIM, Y. & PARK, H. (2022): Gaseous Reduction Behavior of Primary Ilmenite at Temperatures Between 1273 K and 1473 K. – *Metall Mater Trans B*, **53**, 1: 334-341, doi: 10.1007/s11663-021-02370-9.
- [20] CHOI, K. & PARK, H. (2022): Effect of Preoxidation Temperature on the Reduction Kinetics of Ilmenite Concentrate. – *JOM*, **74**, 11: 4410-4419, doi: 10.1007/s11837-022-05480-0.
- [21] CHEN, F., LY, W., ZHOU, G., LIU, Z., CHU, M. & LY, X. (2023): Effect of magnetite addition to ilmenite on hydrogen-rich reduction of its oxidized powder. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 91: 35502-35515, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.05.363.
- [22] CHEN, F., LY, W., ZHOU, G., LIU, Z., CHU, M. & LY, X. (2024): Effects of H₂, CO, and a gas mixture on the reduction process of raw and pre-oxidized ilmenite concentrate powders. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **55**: 502-511, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.11.217.
- [23] CHEN, F., LY, W., ZHOU, G., LIU, Z., CHU, M. & LY, X. (2023): Effects of pre-oxidation on the hydrogen-rich reduction of Panzhihua ilmenite concentrate powder: Reduction kinetics and mechanism. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 36: 13415-13429, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.12.308.
- [24] HOVESTADT, G., WEGMANN, F. & FRIEDRICH, B. (2022): Hydrogen reduction of entrapped metal oxides from fayalitic copper slags. – Copper Conference 2022, Unpublished, Santiago de Chile, zugegriffen: 13. 8. 2024. [Online]. https://www.researchgate.net/publication/365822504_Hydrogen_reduction_of_entrapped_metal_oxides_from_fayalitic_copper_slags

- [25] HOVESTADT, G., COLDEWE, M. & FRIEDRICH, B. (2023): Determining critical parameters of hydrogen reduction treatment of low copper-containing primary slags, doi: 10.13140/RG.2.2.15460.96645.
- [26] CHOI, K. & PARK, H. (2022): Kinetics of Brass Waste by Hydrogen Reduction for Recovery of Valuable Metals. – *JOM*, **74**, 3: 878-884, doi: 10.1007/s11837-021-05117-8.
- [27] BERMAN, A. (2000): The kinetics of hydrogen production in the oxidation of liquid zinc with water vapor. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 10: 957-967, doi: 10.1016/S0360-3199(00)00015-X.
- [28] WEGNER, K., LY, H., WEISS, R., PRATSINIS, S. & STEINFELD, A. (2006): In situ formation and hydrolysis of Zn nanoparticles for H₂ production by the 2-step ZnO/Zn water-splitting thermochemical cycle. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, 1: 55-61, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.03.006.
- [29] KIM, B.-S., LEE, J., YOON, H.-S. & KIM, S.-K. (2011): Reduction of SnO₂ with Hydrogen. – *Mater. Trans.*, **52**: 9: 1814-1817, doi: 10.2320/matertrans.M201118.
- [30] JOVIČEVIĆ-KLUG, M., SOUZA FILHO, I.R., SPRINGER, H., ADAM, C. & RAABE, D. (2024): Green steel from red mud through climate-neutral hydrogen plasma reduction. – *Nature*, **625**, 7996: 703-709, doi: 10.1038/s41586-023-06901-z.
- [31] EBIN, B., PETRANIKOVA, M., STEENARI, B.-M. & EKBERG, C. (2016): Effects of gas flow rate on zinc recovery rate and particle properties by pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste. – *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **121**: 333-341, doi: 10.1016/j.jaap.2016.08.014.
- [32] EBIN, B., PETRANIKOVA, M., STEENARI, B.-M. & EKBERG, C. (2016): Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn-C battery waste. – *Waste Management*, **51**: 157-167, doi: 10.1016/j.wasman.2015.10.029.
- [33] EBIN, B., PETRANIKOVA, M., STEENARI, B.-M. & EKBERG, C. (2017): Investigation of zinc recovery by hydrogen reduction assisted pyrolysis of alkaline and zinc-carbon battery waste. – *Waste Management*, **68**: 508-517, doi: 10.1016/j.wasman.2017.06.015.
- [34] DEEP, A., SHARMA, A.L., MOHANTA, G.C., KUMAR, P. & KIM, H. (2016): A facile chemical route for recovery of high quality zinc oxide nanoparticles from spent alkaline batteries. – *Waste Management*, **51**: 190-195, doi: 10.1016/j.wasman.2016.01.033.
- [35] CHUNG, H., FRIEDRICH, S., BECKER, J. & FRIEDRICH, B. (2024): Purification principles and methodologies to produce high-purity tellurium. – *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1-17, doi: 10.1080/00084433.2024.2355031.
- [36] Goso, X. & KALE, A. (2011): Production of titanium metal powder by the HDH process. – *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, **111**, 203-211.
- [37] AZEVEDO, C.R.F., RODRIGUES, D. & BENEDUCE NETO, F. (2003): Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogenation-dehydrogenation (HDH) process. – *Journal of Alloys and Compounds*, **353**, 1-2: 217-227, doi: 10.1016/S0925-8388(02)01297-5.
- [38] OH, J.-M. et al. (2014): Preparation of low oxygen content alloy powder from Ti binary alloy scrap by hydrogenation-dehydrogenation and deoxidation process. – *Journal of Alloys and Compounds*, **593**: 61-66, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.033.
- [39] GÖKELMA, M., CELIK, D., TAZEGUL, O., CIMENOGLU, H. & FRIEDRICH, B. (2018): Characteristics of Ti6Al4V Powders Recycled from Turnings via the HDH Technique. – *Metals*, **8**, 5: 336, doi: 10.3390/met8050336.
- [40] BARNER, H.E. & MANTELL, C.L. (1968): Kinetics of Hydrogen Reduction of Manganese Dioxide. – *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **7**, 2: 285-294, doi: 10.1021/i260026a023.
- [41] DE BRUIJN, T.J.W., SOERAWIDJAJA, T.H., DE JONGT, W.A. & VAN DEN BERG, P.J. (1980): Modelling of the reduction of manganese oxides with hydrogen. – *Chemical Engineering Science*, **35**, 7: 1591-1599, doi: 10.1016/0009-2509(80)80052-2.
- [42] ZAKI, M.I., HASAN, M.A., PASUPULETY, L. & KUMARI, K. (1997): Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course MnO₂, MnO. – *Thermochimica Acta*, **303**, 2: 171-181, doi: 10.1016/S0040-6031(97)00258-X.
- [43] TERAYAMA, K. & SHIMAZAKI, T. (1999): Effect of Hydrogen on the Reduction Kinetics of Manganese Oxide at High Temperatures by New EGA Method. – *Netsu Sokutei*, **27**, 1: 13-18.
- [44] EL-GAWAD, A., AHMED, M.M., EL-HUSSINY, N. A. & SHALABI, M.E.H. (2013): Kinetics of reduction of low grade Sinai manganese ore via hydrogen at 800-950 °C. – *Journal of Ore Dressing*, **15**, 30: 16-23.
- [45] EL-HUSSINY, N.A., ABD EL-GAWAD, H.H., MOHAMED, F.M. & SHALABI, M.E.H. (2015): Pelletization and Reduction of Egyptian Low Grade Manganese Ore Pellets via Hydrogen at 750-950 °C. – *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **6**, 5: 339.
- [46] BRANDNER, U., ANTREKOWITSCH, J., HOFFELNER, F. & LEUCHTENMUELLER, M. (2022): A Tailor-Made Experimental Setup for Thermogravimetric Analysis of the Hydrogen- and Carbon Monoxide-Based Reduction of Iron (III) Oxide (Fe₂O₃) and Zinc Ferrite (ZnOFe₂O₃). – In: TMS 2022 151st Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings, The Minerals, Metals & Materials Society (Hrsg.), in The Minerals, Metals & Materials Series. Cham: Springer International Publishing, 2022: 917-926, doi: 10.1007/978-3-030-92381-5_88.
- [47] BRANDNER, U., ANTREKOWITSCH, J. & LEUCHTENMUELLER, M. (2021): A review on the fundamentals of hydrogen-based reduction and recycling concepts for electric arc furnace dust extended by a novel conceptualization. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 62: 31894-31902, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.062.
- [48] WEIRICH, F.A. (1926): A Study of the reduction of Zinc Oxide by hydrogen and methan. – Master Thesis, University of Missouri, Missouri, 1926. Zugegriffen: 14. August 2024. [Online]. Verfügbar unter: https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?params=/context/masters_theses/article/7653/&path_info=Weirich_1926.pdf
- [49] YUAN, S., XIAO, H., YU, T., LI, Y. & GAO, P. (2020): Enhanced removal of iron minerals from high-iron bauxite with advanced roasting technology for enrichment of aluminum. – *Powder Technology*, **372**: 1-7, doi: 10.1016/j.powtec.2020.05.112.
- [50] AGRAWAL, S. & DHAWAN, N. (2023): Hydrogen Reduction of Red Mud for Extraction of Metallic Values. – *J. Sustain. Metall.*, **9**, 1: 386-397, doi: 10.1007/s40831-023-00655-8.
- [51] PILLA, G., KAPELARI, S.V., HERTEL, T., BLANPAIN, B. & PONTIKES, Y. (2022): Hydrogen reduction of bauxite residue and selective metal recovery. – *Materials Today: Proceedings*, **57**: 705-710, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.152.

- [52] HOFFMANN, J.E. (1989): Recovering Selenium and Tellurium from Copper Refinery Slimes.
- [53] HOLLEMAN, A.F. et al. (Hrsg.) (2001): Holleman-Wiberg inorganic chemistry. – San Diego, Calif., London: Academic.
- [54] LI, Z. et al. (2023): Efficient Separation and Recovery of Tellurium and Copper from High-Value-Added Industrial Copper Telluride Slag by a Sustainable Process. – *J. Sustain. Metall.*, **9**, 2: 738-752, doi: 10.1007/s40831-023-00682-5.
- [55] TRAWIŃSKI, B., BOCHENTYN, B., M. ŁAPIŃSKI & KUSZ, B. (2020): A study of the kinetics of bismuth telluride synthesis by an oxide reduction method. – *Thermochimica Acta*, **683**: 178437, doi: 10.1016/j.tca.2019.178437.
- [56] TRAWIŃSKI, B. & KUSZ, B. (2021): Kinetic analysis of the reduction of a ternary system of Bi, Sb and Te oxides by hydrogen for Bi₂Sb₃Te₃ synthesis. – *Thermochimica Acta*, **701**: 178966, doi: 10.1016/j.tca.2021.178966.
- [57] TRAWIŃSKI, B., BOCHENTYN, B. & KUSZ, B. (2018): A study of a reduction of a micro- and nanometric bismuth oxide in hydrogen atmosphere. – *Thermochimica Acta*, **669**: 99-108, doi: 10.1016/j.tca.2018.09.010.
- [58] Fraunhofer IWKS: Recycling and long-term stability of thermoelectric and magnetocaloric systems (RecycleTEAM). – Zugriffen: 13.8.2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.recycleteam.de/en.html>
- [59] SUWARNO, S., SOLBERG, J.K., KROGH, B., RAAEN, S. & YARTYS, V.A. (2016): „High temperature hydrogenation of Ti-V alloys: The effect of cycling and carbon monoxide on the bulk and surface properties. – *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 3: 1699-1710, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.077.
- [60] HABIBZADEH, A., KUCUKER, M.A. & GÖKELMA, M. (2023): Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Proces. – *ACS Omega*, **8**, 20: 17431–7445, doi: 10.1021/acsomega.3c00299.
- [61] SIMON, T.R., CONG, L., ZHAI, Y., ZHU, Y. & ZHAO, F. (2018): A Semi-automatic System for Efficient Recovery of Rare Earth Permanent Magnets from Hard Disk Drives. – *Procedia CIRP*, **6**: 916-920, doi: 10.1016/j.procir.2017.11.024.
- [62] ZAKOTNIK, M., HARRIS, I.R. & WILLIAMS, A.J. (2009): Multiple recycling of NdFeB-type sintered magnets. – *Journal of Alloys and Compounds*, **469**, 1-2: 314-321, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.01.114.
- [63] JIN, H., AFIUNY, P., MCINTYRE, T., YIH, Y. & SUTHERLAND, J.W. (2016): Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. – *Procedia CIRP*, **48**: 45-50, doi: 10.1016/j.procir.2016.03.013.
- [64] PwC: Production costs of green hydrogen worldwide by select country in 2020, with a forecast until 2050 in Statista. – Zugriffen: 1. März 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.statista.com/statistics/1086695/green-hydrogen-cost-development-by-country/>

Dr.-Ing. Alexander Birich
Kartikeya Marepalli, B.Sc.
Florian Wegmann, M.Sc.
Hanwen Chung, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich
Alle:
IME Process Metallurgy and Metal Recycling
RWTH Aachen University
Intzestraße 3
52056 Aachen
Germany
E-Mail: abirich@ime-aachen.de