



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Masterarbeit

Thema:

**Untersuchungen zum Verhalten von Silber und Indium in
Rückständen der Zinkindustrie in einem pyrometallurgischen
Aufarbeitungsschritt**



Ersteller:

Manuel Leuchtenmüller

Betreuer/in:

Dipl.-Ing. Dr.mont. Stefan Steinlechner

Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Antrekowitsch

Leoben, Mai 2015

Untersuchungen zum Verhalten von Ag und In in Rückständen der Zinkindustrie in einem pyrometallurgischen Aufarbeitungsschritt

Eine Vielzahl an Reststoffen aus der Nichteisenmetallurgie wird heute nur in ungenügender Art und Weise aufgearbeitet und damit häufig deponiert. Diese Entsorgung erfolgt oftmals auf kostenintensiven Sonderabfalldeponien, was zu ökologischen und gesellschaftlichen Problemen führen kann. Betrachtet man beispielsweise die Rückstände der Zinkindustrie, so finden sich in den deponierten Reststoffen nicht selten Elemente wie Zink, Blei, Kupfer aber auch Silber oder Indium. Durch ständig strenger werdende gesetzliche Rahmenbedingungen und dem einhergehenden Gedanken der Nachhaltigkeit, ist eine Aufarbeitung dieser Reststoffe, verbunden mit der Rückgewinnung der enthaltenen Wertmetalle und der sich daraus ergebenden Ressourcenschonung, erstrebenswert. Im Speziellen auf europäischer Ebene können gesteigerte Recyclingraten eine Abhängigkeit von internationalen Rohstoffmärkten verringern.

Auf Basis der vorherrschenden Situation und dem Ziel die Aufarbeitung von Rückständen aus der metallurgischen Industrie weiter voran zu treiben, soll sich die vorliegende Arbeit mit einem Rückstand der hydrometallurgischen Zinkproduktion, dem Jarosit, beschäftigen. Dabei liegt das Augenmerk auf dem Verhalten von potentiell enthaltenem Silber und Indium im Zuge einer pyrometallurgischen Behandlung. Neben der Beschreibung der derzeitigen Marktsituation von Silber und Indium, soll auch der „State of the art“ der aktuellen Prozesse der Silber- und Indiumrückgewinnung im Zuge des Zinkgewinnungsverfahrens betrachtet werden. Als Basis für die geplanten Versuche zur Röstung ist eine Literaturrecherche, parallel zu einer Charakterisierung des Materials, anzufertigen. Thermodynamische Berechnungen sollen dazu genutzt werden Pourbaix Diagramme sowie Dampfdruckkurven relevanter Verbindungen zu ermitteln, mit dem Fokus, das Verhalten der Wertmetalle Indium und Silber zu erfassen. Mit Hilfe der geplanten Versuchsreihen sind die Einflüsse verschiedener Prozessparameter und Zuschlagstoffe im Labormaßstab praktisch zu untersuchen und mit den Ergebnissen der thermodynamischen Erkenntnisse zu vergleichen. Zusammenfassend ist das Ziel der Arbeit, mit Hilfe des Studiums des Verhaltens verschiedener Wertstoffe, die Grundlage für einen pyrometallurgischen Prozess zur simultanen Rückgewinnung mehrerer Metalle zu schaffen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Manuel Leuchtenmüller, BSc

Leoben, Juni 2015

Danksagung

Ich möchte mich zuallerst bei meinen Betreuern Dr. Stefan Steinlechner und Priv.-Doz. Jürgen Antrekowitsch, ganz herzlich für ihre ungebrochene Geduld sowie den unermüdlichen Einsatz bei der Korrektur dieser Zeilen bedanken. Nicht vergessen möchte ich die Mitarbeiter des CD-Labors für Schwermetallrecycling sowie die Mitarbeiter des Instituts für Nichteisenmetallurgie, welche mich bei meinen Versuchen tatkräftig unterstützt haben.

Für die motivierenden und aufbauenden Worte während des Studiums bin ich meiner Freundin Nicole Zechmann sehr dankbar.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Claudia und Ernst Leuchtenmüller für die finanzielle Unterstützung danken, welche mir mein Studium an der Montanuniversität erst ermöglichte.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht das Verhalten unterschiedlicher Wertmetalle in einem möglichen pyrometallurgischen Aufarbeitungsschritt für Jarosit mit besonderem Augenmerk auf Silber und Indium. Dabei wird zu Beginn ein Überblick über die aktuelle Situation am Rohstoffmarkt für Indium und Silber gegeben. Die Arbeit kommt dabei zu der Erkenntnis, dass vor allem im Indiummarkt bereits seit Jahren eine starke Steigerung der Nachfrage stattfindet, welche in den nächsten Jahren anhalten wird. Da die Indiumgewinnung ausschließlich als Beiprodukt anderer Metalle erfolgt, ist die steigende Nachfrage nur über ein verbessertes Ausbringen bedienbar. Vor allem für das Verhalten von Indium ist kaum Literatur vorhanden, weshalb eine thermodynamische Untersuchung als Ausgangspunkt für die Versuchsreihe dient. Diese bestand aus mehreren Versuchen in einem Drehrohr, wobei neben oxidierenden und reduzierenden Bedingungen auch die Auswirkung von Chloridzusätzen untersucht wurde. Während die Verflüchtigung von Silber gut funktionierte, war es nicht möglich Indium selektiv zu verflüchtigen. Die höchste Verflüchtigungsrate für Silber betrug 80,8 % und war unter oxidierenden Bedingungen und der Zugabe von Natriumchlorid erreichbar.

Abstract

The present thesis deals with the behaviour of different metals in a pyro-metallurgical treatment for jarosite with a special focus on indium and silver. The work starts with a market analysis for indium and silver, which shows that the demand of indium will increase faster than for other metals, like e.g. zinc. The main source for the production of indium is the hydrometallurgical zinc industry. Therefore, it is necessary to increase the recovery rates or treat secondary resources. There is nearly no literature accessible for indium, consequently it was mandatory to do thermodynamically investigations as a preliminary point for the experimental part of the study. The experimental part investigated the behaviour of the metals in different atmospheres and the influence of additives on the volatilization of silver and indium. While it was possible to volatilize 80,8 % of the silver with sodium chloride, it was not possible to evaporate indium in a satisfactory manner.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Marktsituation	2
2.1	Indium	2
2.1.1	Anwendungsgebiete	5
2.2	Silber	7
2.2.1	Anwendungsgebiete	8
3	Theorie	10
3.1	Hydrometallurgische Zinkgewinnung	10
3.2	Verwertung des Jarosits	13
3.3	Aufarbeitung des Jarosits	13
3.4	Stand der Technik der Indiumproduktion	14
3.5	Beispiel Zinkdirektlaugung mit Indiumrückgewinnung	16
4	Charakterisierung des Jarosits	18
4.1	Literatur	18
4.2	Materialvorbereitung	20
4.3	Chemische Analyse	21
4.4	TGA Analyse	22
4.5	REM Analyse	23
4.6	EMI Analyse	24
5	State of the Art - Recycling von zinkhaltigen Reststoffen	26
5.1	Dampfdruckkurven	27
5.1.1	Verhalten als Metalle	28
5.1.2	Verhalten als Chloride	29

5.1.3	Verhalten sonstiger Verbindungen	30
5.2	Prädominanzdiagramme	31
5.2.1	Indium	32
5.2.2	Silber	34
5.2.3	Blei	36
5.2.4	Zink	39
5.2.5	Eisen	41
5.3	Zusammenfassung	43
6	Versuchsdurchführung	44
6.1	Klinkerversuche	44
6.2	Versuchsreihe	45
6.2.1	Tastversuch bei 950 °C	46
6.2.2	Klinkern bei 850 °C ohne Zusätze	47
6.2.3	Klinkern bei 650 ° ohne Zusätze	49
6.2.4	Zugabe von Natriumchlorid	51
6.2.5	HCl Behandlung	54
6.2.6	Direktes Klinkern mit Natriumchlorid	56
6.2.7	Zugabe von Kohlenstoff und Natriumchlorid	58
6.2.8	Vorrösten bei 650	61
6.2.9	Behandlung mit Eisen(III)-Chlorid	62
6.3	Zusammenfassung der Versuchsreihe	65
7	Zusammenfassung und Ausblick	66

1 Einleitung

Viele Reststoffe der Nichteisenmetallurgie werden heute meist nur in ungenügender Art und Weise aufgearbeitet und daher häufig deponiert. Diese Deponierung erfolgt oftmals auf kostenintensiven Sonderabfalldéponien, was zu ökologischen und gesellschaftlichen Problemen führen kann. Nicht selten sind in den deponierten Reststoffen Wertmetalle wie Zink, Blei, Kupfer aber auch Edelmetalle wie Gold und Silber enthalten. In Zeiten ständig steigender Umweltauflagen, ist im Sinne der Schonung der natürlichen Ressourcen eine Aufarbeitung dieser Reststoffe, verbunden mit der Rückgewinnung der enthaltenen Wertmetalle, erstrebenswert. Im europäischen Kontext verringern erhöhte Recyclingraten darüber hinaus die Abhängigkeiten von den internationalen Rohstoffmärkten. Außerdem können sich durch die simultane Rückgewinnung mehrerer Wertmetalle zusammen mit den entfallenen Deponiekosten finanzielle Vorteile für die jeweiligen Unternehmen ergeben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Speziellen mit dem Jarositfällungsrückstand aus der hydrometallurgischen Zinkproduktion. Dabei liegt das Augenmerk auf dem Verhalten von Silber und Indium in einer pyrometallurgischen Behandlung in einem Drehrohr. Die Arbeit beschreibt dabei zuerst die derzeitige Marktsituation von Silber und Indium sowie in der Literatur beschriebene aktuelle Entwicklungen in Bezug auf Silber- und Indiumrückgewinnung aus der Zinkindustrie. In einem weiteren Kapitel wird der vorliegende Reststoff charakterisiert, was in weiterer Folge die Ausgangsbasis für die thermodynamischen Überlegungen darstellt. Diese thermodynamische Betrachtung bildet die Grundlage über das Verhalten der im Reststoff befindlichen Wertmetalle für die nachfolgende Versuchsreihe.

In der Versuchsreihe werden die Einflüsse verschiedener Prozessparameter und Zuschlagstoffe im Labormaßstab praktisch untersucht und mit den Ergebnissen der thermodynamischen Überlegungen verglichen. Ziel der Arbeit ist es, das Verhalten der verschiedenen Wertmetalle zu Verstehen und mit Hilfe dieses Wissens einen Prozess zur simultanen Rückgewinnung mehrerer der enthaltenen Wertmetalle zu entwickeln.

2 Marktsituation

In diesem Kapitel wird die aktuelle Marktsituation für die Metalle Silber und Indium beschrieben. Neben den wichtigsten Anwendungsgebieten steht vor allem die Entwicklung der Produktionsmengen und die weltweite Verteilung der primären Produktionsstätten im Mittelpunkt.

2.1 Indium

Die Gewinnung von Indium erfolgt ausschließlich als Beiprodukt bei der Produktion von Zink, Zinn und Kupfer. Die wichtigste Quelle ist die Zinkindustrie und das wichtigste Erz Sphalerit (ZnS). Die Indiumgewinnung aus Sphalerit deckt etwa 95 % der jährlichen Produktion ab, die restlichen 5 % sind hauptsächlich auf die Zinn- und Kupferindustrie verteilt. Zu beachten ist, dass die Indiumgewinnung heute nur noch bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung erfolgt [1]. Allerdings überwiegt heutzutage mit etwa 90 % der Produktion die hydrometallurgische Route. Im Jahr 2009 wurden etwa 150 Millionen t Zinkerz abgebaut, welche ca. 11,5 Millionen t Zink und 1500 bis 1600 t Indium enthielten. Das Ausbringen für Indium liegt bei nur knapp 35 % bezogen auf die Minenproduktion und somit landen 65 % des in den Erzen enthaltenen Indiums mit den Tailings auf Deponien. Dies führte in den vergangenen Jahren zu großen Indiumansammlungen in den Lagerstätten der Zinkproduktionsrückstände. Nennenswerte Indiumgehalte befinden sich in Neutrallaugungsrückständen und in Fällungsrückständen wie Jarosit. Aus den aktuell bekannten Zinkreserven (1,9 Milliarden t) errechnen sich bei einem theoretischen Indiumausbringen von etwa 50 % Reserven in Höhe von 95.000 t. Daraus ergibt sich mit 650 t Jahresproduktion im Jahr 2014 eine statische Reichweite von über 100 Jahren [1]. Zu beachten ist allerdings, dass die jährliche Produktionssteigerung von Primärzink zwischen 1-3 % liegt, während Untersuchungen für Indium auch in Zukunft deutlich eine höhere jährliche Bedarfssteigerung von etwa 15 % vorhersagen [2].

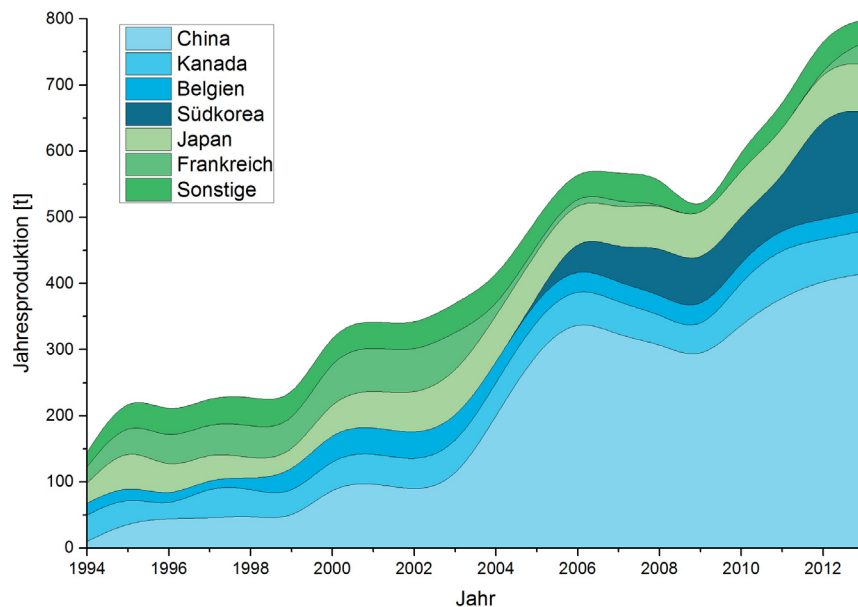


Abbildung 2.1: Indiumproduktion von 1993 bis 2013 [3]

Abbildung 2.1 zeigt die Entwicklung der Indiumproduktion in den Jahren 1993 bis 2013. Während die Gesamtsumme 1994 noch 145 t betrug, kletterte die Produktionsmenge innerhalb von 18 Jahren auf 799 t. Dies entspricht einer jährlichen Wachstumsrate von fast 10 %. Zur gleichen Zeit erhöhte sich der metallische Zinkaustrag aus den Minen von 6.810.000 t mit einer jährlichen Wachstumsrate von lediglich 3,8 % auf 13.400.000 t [4,5]. Beachtenswert ist die Entwicklung der weltweiten jährlichen Produktionsmenge im Vergleich zu anderen Metallen. Abbildung 2.2 macht deutlich, dass die Indiumnachfrage seit 1980 von allen Metallen den stärksten Anstieg zeigte. Während sich die Stahl-, Nickel- und Kobaltproduktion etwa verdoppelten, kam es beim Lithium zu einer Vervierfachung der Kapazität. Für Gallium und die Seltenen Erden beträgt die Steigerung teilweise mehr als 400 %. Zum Vergleich lag die Indiumproduktion vor der Weltwirtschaftskrise im Jahr 2006 etwa um den Faktor 13 über der erzeugten Menge im Jahr 1980 [6].

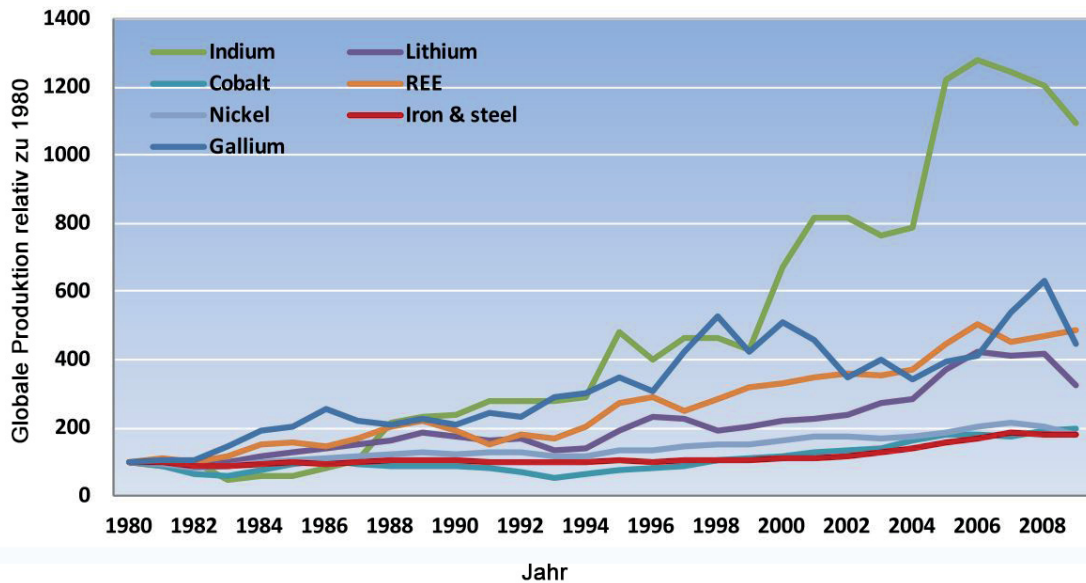


Abbildung 2.2: Entwicklung der relativen Produktionsmenge verschiedener Metalle [6]

Unter Berücksichtigung der bereits dargestellten Abhängigkeit der Indiumherstellung von der hydrometallurgischen Zinkgewinnung sowie der regionalen Abhängigkeit muss die Rückgewinnungsrate von Indium in den nächsten Jahren erhöht werden, um die steigende Nachfrage zu decken. Bereits in den letzten Jahren haben China, Südkorea, Kanada und Japan ihre Produktionskapazitäten zum Teil massiv erhöht. In Abbildung 2.3 ist die Indiumproduktion nach Ländern dargestellt. China produzierte mit 415 t mehr als die Hälfte der Jahrestonnage. Weitere wichtige Produktionsstätten sind in Südkorea, Japan, Kanada und Frankreich zu finden. Zusammen waren diese 5 Länder im Jahr 2013 für 92 % der gesamten Indiumproduktion verantwortlich.

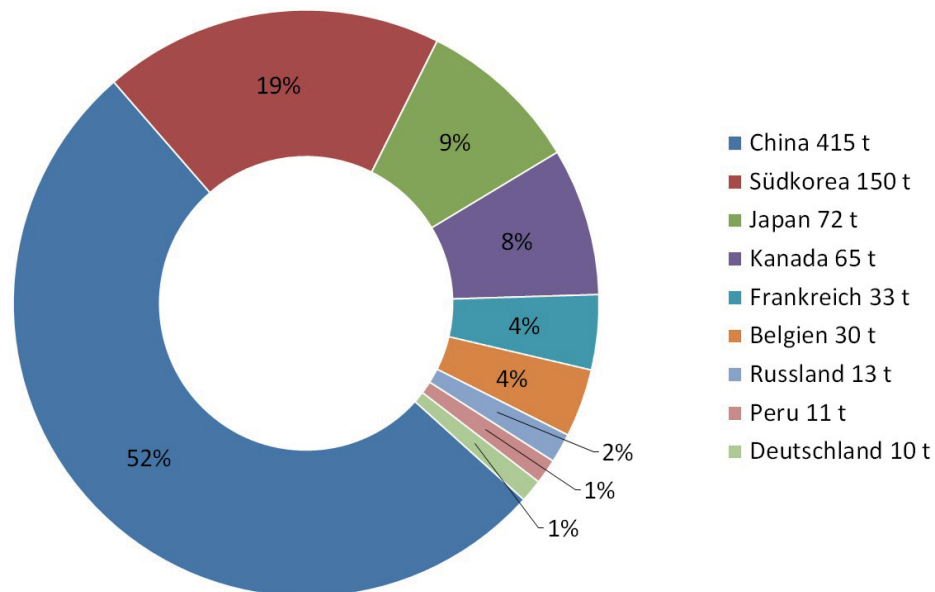


Abbildung 2.3: Indiumproduktion nach Ländern im Jahr 2013 [3]

2.1.1 Anwendungsgebiete

Während des zweiten Weltkriegs fand Indium erstmals großtechnische Verwendung im Flugzeugbau, da es als Legierungselement sowohl Härte als auch Korrosionsbeständigkeit steigert. Seit Ende der 50er Jahre kam Indium in niedrigschmelzenden Legierungen, Lotlegierungen und elektronischen Bauteilen zum Einsatz. In den 70er Jahren erfolgte ein starker Anstieg des Indiumbedarfs, da neu errichtete Kernkraftwerke Indium zunehmend als Kontrollelement nutzten. Mit dem Ende des massiven Ausbaus der Kernenergie in Zusammenhang mit dem Reaktorunfall auf Three Mile Island im Jahr 1979, sank die Nachfrage nach Indium sprunghaft, was zu einem massiven Preisverfall führte. Der Preis fiel von 1980 bis 1983 von ursprünglich 645 USD/kg auf teilweise unter 100 USD/kg. Erst mit der Entwicklung von Indiumphosphid als Halbleiter und Indium-Zinn-Oxid (ITO) als transparentes Leitermaterial für LCDs in den späten 80er Jahren stieg die Nachfrage wieder an. Im Jahr 2010 lag der Indiumpreis durchschnittlich bei 520-550 USD/kg für eine minimale Reinheit von 99,99%. [7, 8]

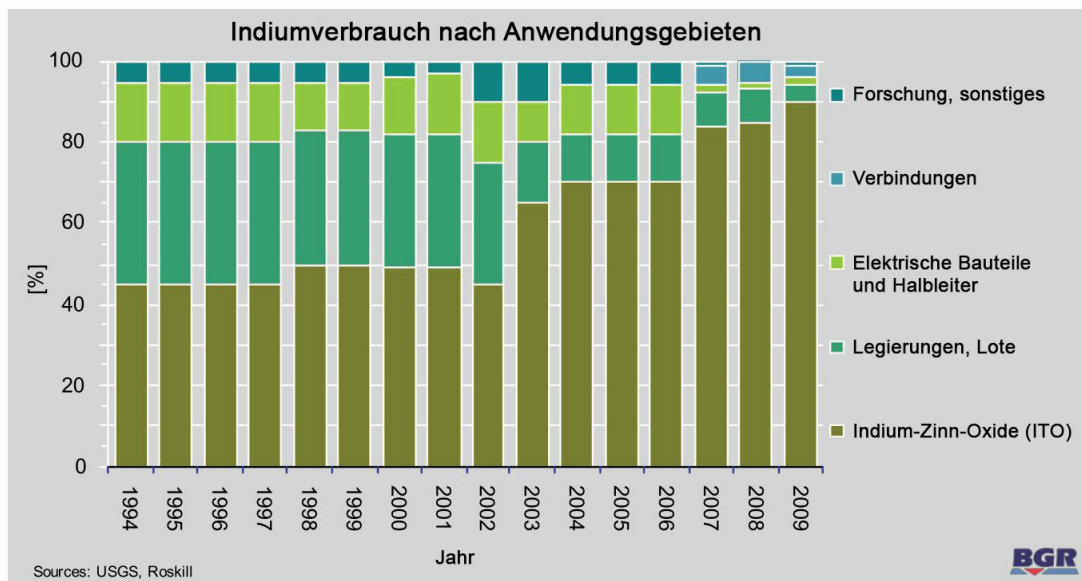


Abbildung 2.4: Indiumverwendung von 1994 bis 2009 [9]

Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist, sind ITO-Verbindungen heute das mit weitem Abstand wichtigste Anwendungsgebiet für Indium. Daneben findet es als Legierungsmaterial in niedrigschmelzenden und Lotlegierungen als Bleiersatz Anwendung. Als Halbleiter wird Indium beispielsweise in LEDs oder auf optischen Speichermedien wie Blue-ray Discs benötigt. Während es als Legierungsmaterial an Bedeutung verliert, ist damit zu rechnen, dass der Bedarf im Halbleiterbereich in den nächsten Jahren zunimmt. Grund ist eine neue Technik, die so genannten Dünnschichtsolarzellen in denen ein Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid Halbleiter zum Einsatz kommt. Diese Technik soll in Zukunft großes Wachstumspotential aufweisen [8,9]. Indium ist in fünf Reinheitsgraden am Markt erhältlich, vom relativ unreinen 3N7-Indium (99,97 %) bis zum hochreinen 7N-Indium (99,9999 %) [10].

Das "U.S. Department for Energy" veröffentlichte 2011 einen Bericht, in dem Indium zusammen mit den seltenen Erdelementen Dysprosium, Europium, Terbium, Yttrium und Neodymium als kritische Metalle mit unzureichender Versorgungssicherheit gesehen werden. Zu einem ähnlichen Schluss kommt eine Einschätzung der Europäischen Union. [6]

2.2 Silber

Während die Indiumproduktion stark von der Zinkindustrie abhängig ist, ist Silber als Beiprodukt verschiedener Metalle gewinnbar. Nennbare Silbermengen kommen aus der Blei-, Kupfer- und Goldgewinnung. Darüber hinaus existieren auch primäre Silbergewinnungsrouten. Dies führt zu einer geringeren Abhängigkeit von einzelnen Industriezweigen. Abbildung 2.5 stellt die Silberproduktion für das Jahr 2013 bezogen auf die Gewinnungsrouten dar. Erkennbar ist, dass mit 9561 t das meiste Silber aus der Bleiraffination stammt. Erst an zweiter Stelle liegt mit 7337 t die primäre Gewinnung aus Silbererzen. Aus den Anodenschlämmen der Kupferelektrolyse wurden 4261 t erzeugt. Die vierte wichtige Quelle ist die primäre Goldroute mit 3278 t. [11]

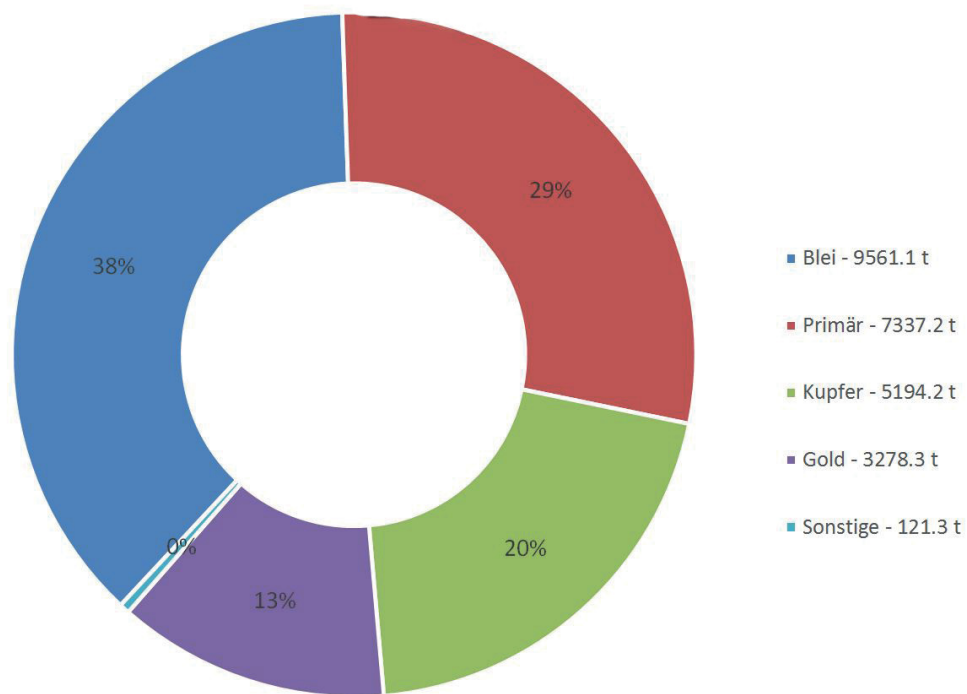


Abbildung 2.5: Primäre Silbergewinnung aufgeteilt nach Herkunft für das Jahr 2013 [11]

Die Silberindustrie ist im Vergleich zu anderen weltweit gleichmässiger verteilt, da auf allen Kontinenten nennhafte Produktionsstätten existieren. Einzige Ausnahme ist Afrika mit 478 t, was lediglich 2% der primären Jahresproduktion entspricht. Größte Produzenten waren im Jahr 2013 Südamerika und Nordamerika mit 7640 t bzw. 7463 t. Dahinter folgten Asien (5326 t) und Europa (3270 t). Weitere 1840 t wurden in Australien gewonnen. In Abbildung 2.6 ist eine

grafische Darstellung dieser Daten aus dem Jahr 2013 zu finden.

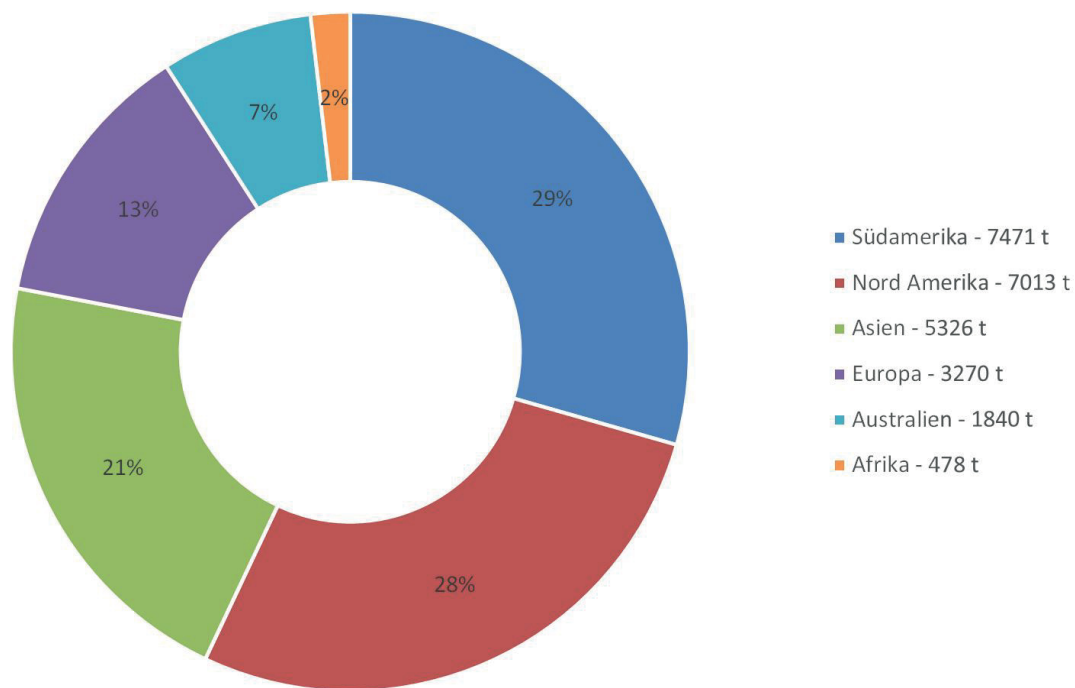


Abbildung 2.6: Silberproduktion nach Produktionsort für das Jahr 2013 [11]

Abbildung 2.5 verdeutlicht, dass die Silbergewinnung zu 70 % als Kuppelprodukt erfolgt. Dies hat zur Folge, dass bei steigender Nachfrage nur eine begrenzte Produktionssteigerung möglich ist. Die Produzenten sind vorwiegend vom Markt des jeweiligen Hauptmetalles abhängig, wobei eine gesteigerte Produktion des Hauptmetalls zu einem Preisverfall am jeweiligen Markt führen kann. Dies begründet die nachfragebedingte Volatilität des Silberpreises der letzten Jahre. Um zukünftige Nachfragesteigerungen zu decken ist es daher sinnvoll, die Ausbringungsraten von Silber zu erhöhen bzw. neue Prozesse zur Rückgewinnung aus vorhandenen Reststoffen zu entwickeln.

2.2.1 Anwendungsgebiete

Die Herstellung von Münzen war im Jahr 2013 der größte Silberverbraucher. Bedingt durch die hervorragende thermische und elektrische Leitfähigkeit sind elektrische Bauteile ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet. Als Beispiel seien elektrische Schalter und Kontakte genannt.

Einer der am stärksten wachsenden Anwendungsbereiche ist Silberpaste für Photovoltaikanlagen. Darüber hinaus findet es in Silberoxid-Zink-Batterien oder Silber-Zink-Akkumulatoren Verwendung. Diese Energiespeicher weisen im Vergleich zu üblicheren Speichersystemen höhere Energiedichten auf. Sonstige industrielle Anwendungen sind beispielsweise Beschichtungen für hochfeste Wälzlager in Flugzeugturbinen, Katalysatoren in der chemischen Industrie und aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften, Beschichtungen in der Medizintechnik. Während der Fotografiesektor im Jahr 2004 noch knapp 20 % des jährlichen Silberbedarfs ausmachte, waren es im Jahr 2013 nur noch 4,7 %, was auf die zunehmende Digitalisierung zurückzuführen ist. [11, 12]

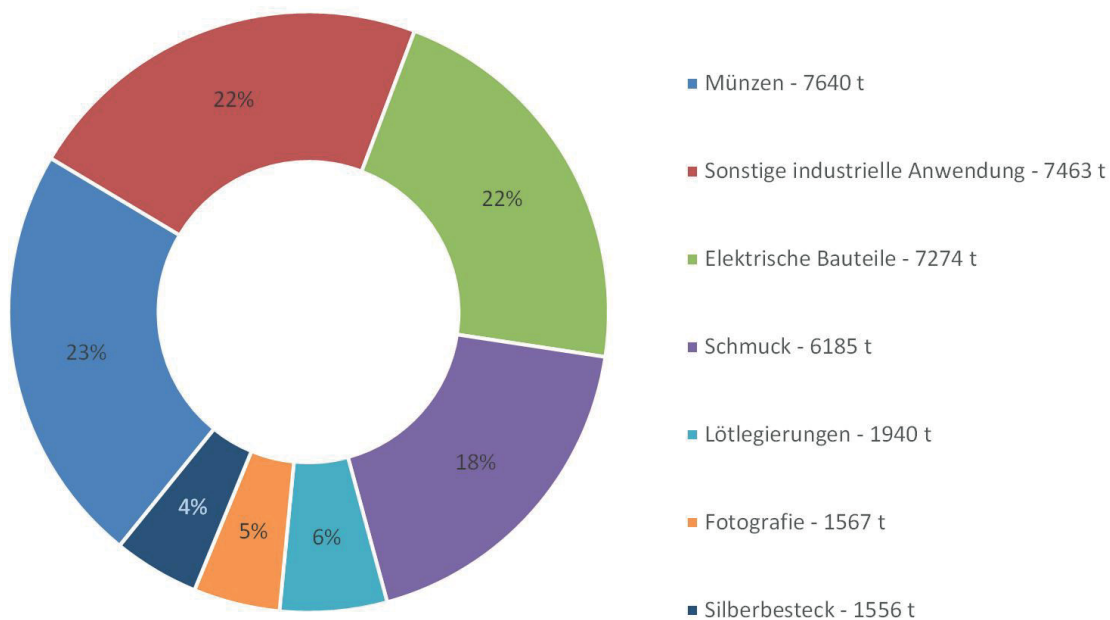


Abbildung 2.7: Verwendung von Silber im Jahr 2013 [11]

Zusammenfassend ist zu sagen, dass im Vergleich zu Indium sowohl die primäre als auch die sekundäre Silberproduktion international gleichmässiger verteilt ist. Zusätzlich ist neben der primären Gewinnung aus Silbererzen eine vielfältige Produktion als Beiprodukt vorhanden. Daher ist die Abhängigkeit von einzelnen Industriesektoren geringer und die Versorgungssicherheit auch in der Europäischen Union besser als bei Indium. Nichtsdestotrotz sind im Sinne einer nachhaltigen Metallurgie höhere Rückgewinnungsraten bei der Kuppelproduktion erstrebenswert, um den steigenden Bedarf in Zukunft ohne neue Minenprojekte zu decken.

3 Theorie

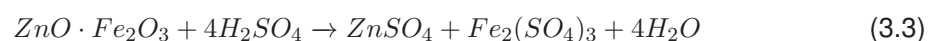
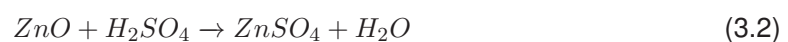
Die vorliegende Arbeit untersucht die Möglichkeiten Silber und Indium in einem pyrometallurgischen Prozess aus einem Jarositrückstand der Zinkindustrie zurückzugewinnen. Das folgende Kapitel beschreibt kurz die hydrometallurgische Zinkgewinnung, die Jarositfällung und die Problematik in Bezug auf Deponierung. Darüber hinaus sind aktuelle Ergebnisse und Entwicklungen zur Aufarbeitung und Verwertung von Jarositrückständen dargestellt. Außerdem werden Möglichkeiten zur Silber- und Indiumgewinnung aus Zinkkreisläufen betrachtet.

3.1 Hydrometallurgische Zinkgewinnung

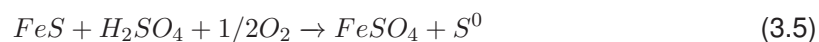
Bekannte Zinkerze sind Sphalerit (ZnS), Smithsonit ($ZnCO_3$) und Calamine ($Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$), wobei Sphalerit für die hydrometallurgische Zinkgewinnung am wichtigsten ist. Nach dem Abbau folgt eine Anreicherung über Flotation auf einen Zinkgehalt von etwa 50 %. Hauptverunreinigung ist Eisen in Form von Eisensulfid. Für die Laugung ist eine Oxidation bzw. Röstung des Sphalerit nach folgender Gleichung notwendig [13];



Der Röstvorgang läuft heute typischerweise in einem Wirbelschichtofen ab. Aus dem entstehenden SO_2 wird üblicherweise Schwefelsäure hergestellt [14]. Durch die Reaktion von Eisen und Zink bildet sich während der Röstung Zinkferrit, welcher bei den Bedingungen der Neutrallaugung unlöslich ist, weshalb bei der einstufigen Prozessführung erhöhte Zinkverluste auftreten. Aus diesem Grund folgt nach der Neutrallaugung häufig eine Heiß-Saure-Laugung bei erhöhter Temperatur und höherer Säurekonzentration. Der Laugungsprozess kann mit Gleichung 3.2 und 3.3 beschrieben werden [13].



Da in der zweistufigen Laugung neben Zink auch Eisen in Lösung geht, ist eine Eisenabtrennung notwendig. Heute gängige Verfahren sind die Jarosit-, Goethit- und Hematitfällung, wobei die Jarositfällung in der westlichen Welt am häufigsten Anwendung findet. Eine genaue Beschreibung der Jarositfällung folgt im Kapitel 3.1. Der feste Rückstand aus der Heiß-Sauren-Laugung enthält Blei und Silber, woraus sich die Bezeichnung Blei-Silber Rückstand ableitet [13, 15]. Eine neuere Entwicklung ist die Zink-Druck-Laugung, bei der die Laugung oxidativ und ohne vorherige Röstung direkt abläuft. Statt SO_2 entsteht elementarer Schwefel, was die Produktion von Zink von der Schwefelsäureproduktion entkoppelt. [16]



Weitere mitgelöste Elemente in der Lauge können das metallische Zink verunreinigen und die Stromausbeute herabsetzen, weshalb vor der Elektrolyse eine Laugenreinigung durchgeführt wird. Die Zugabe von Zink bewirkt ein Auszementieren edlerer Metalle aus der Lösung. Diese Zementation erfolgt meist zwei oder dreistufig um die Hauptverunreinigungen Kupfer, Cobalt und Cadmium voneinander getrennt zu erhalten. Vereinzelt wird dies auch durch eine Solventextraktion ersetzt (Akita Zinc, Horsehead, Skorpion Zinc). Der letzte hydrometallurgische Schritt ist die Gewinnungselektrolyse. Dabei kommt es zur kathodischen Zinkabscheidung. Zu beachten ist, dass Zink ein Standardpotential von $-0,76 \text{ V}$ aufweist und damit unedler als Wasserstoff ist. Daher ist eine kathodische Abscheidung nur möglich, wenn die Bildung von Wasserstoff kinetisch gehemmt ist und eine sogenannte Wasserstoffüberspannung vorliegt. Diese Überspannung wird von verschiedenen Faktoren wie Temperatur des Elektrolyten, Stromdichte und Oberflächenbeschaffenheit der Kathode beeinflusst. Dabei steigt die Wasserstoffüberspannung mit steigender Stromdichte und sinkender Temperatur. Allerdings sinkt mit der Temperatur des Elektrolyten auch die Leitfähigkeit und damit die Stromausbeute. Üblich ist eine Elektrolyttemperatur von $35\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$. Als Kathodenmaterial dient Aluminium, als Anodenmaterial Bleilegierung mit $0,25\text{-}1 \%$ Silber. Aluminium vereinfacht dank seiner Oxidschicht das Strippen der Kathoden und Silber schützt die Bleianoden vor Chlorid-Ionen und der einhergehenden Korrosion. [15]

Jarositfällung

Die Entwicklung der Jarositfällung erfolgte in den Jahren 1960 bis 1965 unabhängig in verschiedenen Zinkhütten weltweit. Bei diesem Prozess entsteht eine unlösliche Eisenverbindung der Form $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, wobei X ein einwertiges Kation darstellt. Mögliche Kationen sind H_3O^+ , Na^+ , K^+ und NH_4^+ . Vorteile der Jarositfällung gegenüber der Goethitfällung sind eine bessere Kontrolle von Verunreinigungen im Laugungsprozess. Nachteilig hingegen ist die Notwendigkeit Natrium- oder Ammoniumverbindungen für eine Fällung dem Prozess zusetzen zu müssen. Wie in Tabelle 3.1 zu sehen ist, fällt über die Jarositfällung mehr Reststoff pro Tonne erzeugtem Zink an als bei der Goethit-Fällung, was zusätzlich zu einem geringeren Eisengehalt im Reststoff führt. [17, 18]

Tabelle 3.1: Vergleich von Jarosit- und Goethitfällung

	Fe	Zn	H ₂ O	Zn Verlust [kg/t Zn]	Menge [t _{trocken} /t Zn]
Jarosit	20-30	4-6	50	25	0,5
Goethit	30-40	5-8	50	25	0,32

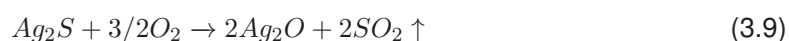
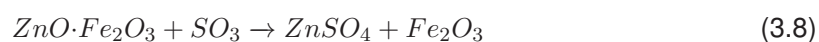
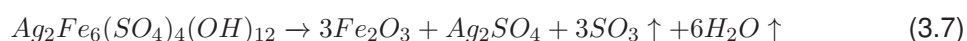
Die für die Fällung notwendigen Kationen werden normalerweise als Sulfate, in der Praxis früher häufig Ammoniumsulfat, eingebracht. Ähnlich wie das Eisen fallen auch einige Wertmetalle bei der Jarositfällung aus. Für die vorliegende Arbeit sind Indium und Silber von besonderer Bedeutung. Dutrizac zeigte, dass Silber ein einwertiges Kation im Jarosit substituieren kann, während Indium teilweise dreiwertiges Eisen ersetzt [19]. Eine nähere Beschreibung dazu befindet sich im Kapitel 4. Weltweit ist die Jarositfällung heute am weitesten verbreitet [20]. Gegenwärtig erfolgt die Jarositfällung oft auch mit Na_2SO_4 , was zwar teurer aber stabilisierbar ist, da es zu geringerer Gasentwicklung als bei der Fällung mit Ammoniak kommt, da der Schwefel stabil als Natriumsulfat gebunden ist. Da sich die vorliegende Arbeit nur mit der Aufarbeitung von Jarositfällungsrückstand beschäftigt, wird auf eine detaillierte Beschreibung der Goethitfällung verzichtet. Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf die vorhandene Literatur verwiesen. [17, 18]

3.2 Verwertung des Jarosits

Jarositfällungsrückstand beinhaltet neben dem im Jarosit gebundenen Eisen auch toxische Blei-, Kadmium- und Arsenverbindungen [21]. Um eine Kontamination des Grundwassers zu verhindern, ist eine sichere Deponierung notwendig. Dies ist aktuell nur mit besonderen baulichen Maßnahmen möglich [20, 22]. Asokan et al. beschreiben eine Möglichkeit Jarosit mit Aschen aus der Kohleverbrennung (CCRs) zu behandeln. Dieser Prozess produziert unter Verwendung zweier Reststoffe ein verkaufsfähiges Produkt. Dazu wird der Jarosit mit den Kohleaschen vermischt und bei 950 °C für 90 Minuten versintert. Die CCRs enthalten Silica, Alumina und Alkalimetalle wie Calcium, Magnesium, Kalium. Durch das Versintern der Reststoffe kommt es zu einer Immobilisierung aus den im Jarosit enthaltenen Blei- und Kadmiumverbindungen. Bezogen auf die Kriterien des TCLP-Standard (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) der U.S. Environmental Protection Agency sank die Eluierbarkeit der toxischen Metalle nach der Behandlung auf unkritische Werte. Außerdem führt der Wärmebehandlungsprozess zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wodurch ein Einsatz als Baustoff, beispielsweise im Straßenbau oder als Ziegel möglich ist. Bei diesen Prozessen erfolgt jedoch keine Rückgewinnung von Wertmetallen wie Silber, Indium, Blei und Zink. [20, 22]

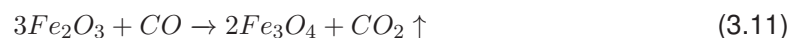
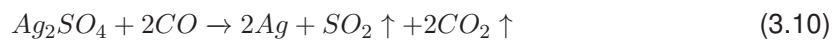
3.3 Aufarbeitung des Jarosits

Eine andere Möglichkeit um Jarositrückstände zu verwerten, liegt in der Rückgewinnung der enthaltenen Wertmetalle. Ju et al. hat 2011 eine pyro-hydrometallurgische Route zur Rückgewinnung von Zink, Silber, Blei, Kupfer, Kadmium und Eisen vorgeschlagen. Der erste Schritt des Prozesses besteht aus einem Klinkerschnitt der den Jarosite bei 650 °C thermisch zersetzt. Bei dieser Temperatur bleiben Kadmium, Zink, Blei und Arsen im Feststoff, während SO_3 , SO_2 und H_2O mit dem Abgas verflüchtigen. Das kaum mit Schwermetallen belastete Abgas ist ohne größeren technischen Aufwand neutralisierbar. Die Gleichungen 3.6 bis 3.9 beschreiben die ablaufende thermische Zersetzung von Jarosit, Ferrit und Silbersulfid. [21, 23]



Nach Zersetzung bzw. Sulfatisierung des Jarositrückstandes folgt eine Laugung mit NH_4Cl . Während Zink, Blei, Silber, Kupfer und Kadmium in Lösung gehen, verbleiben Eisen, Arsen und Silizium im festen Rückstand. Durch Zugabe von Zinkpulver ist es möglich Silber, Kupfer, Blei und Kadmium durch Zementation auszufällen, wodurch eine mit Zink angereicherte Lösung übrig bleibt. Aus dem unlöslichen Rückstand der NH_4Cl -Laugung kann mittels Natriumhydroxid Arsen und Silizium in Lösung gebracht werden. Dies führt zu einer weitgehenden Detoxifikation der zurückbleibenden eisenreichen Fraktion. Die Rückgewinnungsraten des Verfahrens liegen bei 97 % für Zink und 95 % für Eisen. Darüber hinaus befinden sich 98 % des Bleis, 87 % des Kupfers und 77 % des Kadmiums im Zementationsrückstand. [21]

Han et al. hat einen anderen Weg beschritten und schlägt einen zweistufigen Prozess vor, bestehend aus Röstung und Flotation. Der Röstschrift dient der Zersetzung des Jarosits, um damit einhergehend unterschiedliche Flotationseigenschaften einzelner Verbindungen zu erhalten. Dazu wird der Jarositrückstand zusammen mit Kohle vermischt und auf eine Temperatur von 600-700 °C erhitzt. Dabei zerfällt der Reststoff nach den Gleichungen 3.6 bis 3.9. Durch den eingebrachten Koks kommt es zusätzlich zu einer Reduktion von Silbersulfat und Hematit nach Gleichung 3.10 und 3.11 [23]



Das im gerösteten Rückstand enthaltene ZnSO_4 ist mittels Wasser auswaschbar. Der zurückbleibende Filterkuchen wird für die anschließende Flotation mittels Na_2S sulfidisiert. Nach der Flotation erhält man ein Konzentrat mit einem Silbergehalt von 0,13 % und einem Bleigehalt von 43,89 %. Die Rückgewinnungsrate beträgt für Silber 81,6 % und für Blei 66,86 %. Die beim Waschen entstehende Zinksulfatlösung enthält 11,36 g/l Zink und nur minimale Verunreinigungen von Blei und Kupfer (0,08 bzw. 0,02 g/l). Beide Verfahren sind jedoch nicht über den Labormaßstab hinaus erforscht.

3.4 Stand der Technik der Indiumproduktion

Wie im Kapitel 2.1 bereits beschrieben ist Indium häufig mit Zink-, Zinn-, Blei-, Kupfer- und Eisenerzen vergesellschaftet. Die durchschnittliche Konzentration in der Erdkruste beträgt 0,01-0,05 ppm, während die durchschnittliche Konzentration im Sphalerit zwischen 10 und 20 ppm

liegt [9, 17]. Mit Stand Ende 2014 existiert weltweit keine Hütte die Indium primär aus Indiumerzen erzeugt [3]. Wichtigste Quelle ist die Zinkindustrie, aus der 95% des weltweit produzierten Indiums als Beiprodukt gewonnen wird. Bei der Gewinnung aus Zinkkreisläufen ist zwischen einstufiger und zweistufiger Zinklaugung zu unterscheiden. Bei der einstufigen Laugung verbleibt Indium im Laugungsrückstand. Beim zweistufigen Prozess geht Indium in der heiß-sauren Laugung in Lösung und fällt zusammen mit Eisen bei der Eisenfällung aus. Somit sammelt sich Indium im zweistufigen Prozess im Jarositfällungsrückstand (Kapitel 3.1). Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit selektiv Indium vor der Eisenfällung aus der Lösung zu entfernen, was aufgrund höherer Indiumkonzentrationen die weitere Aufarbeitung ökonomischer macht [24]. Die Prozessschritte zur Rückgewinnung aus Neutrallaugungs- und Jarositrückständen sind ähnlich und werden im Folgenden überblicksmäßig beschrieben. Für eine detailliertere Beschreiben sei auf die vorhandene Literatur verwiesen [10, 17]. Nach einer sulfatisierenden Röstung besteht der erste Schritt in den meisten Fällen aus einer Laugung des Reststoffes in hochkonzentrierter heißer Schwefelsäure. Eine anschließende Solvent-Exktraktion extrahiert Indium selektiv aus der Lösung, wobei Eisen die Hauptverunreinigung in der organischen Phase darstellt. Der Hauptnachteil dieses Prozesses liegt im erneuten vollständigen Auflösen des Reststoffes, was die Wirtschaftlichkeit beeinträchtigt, weshalb auch weltweite keine derartige Aufarbeitung bekannt ist. Für das Strippen des Indiums aus der organischen Phasen findet meist Salzsäure Anwendung. Danach folgt eine Zementation des gelösten Indiums mit metallischem Zink- oder Aluminiumpulver, wobei ein Indiumschwamm entsteht. Um hochreines Indium zu erhalten, ist eine Raffination notwendig [17]. Als mögliche Raffinationsschritte kommen hydrometallurgische Schritte wie eine weitere Solventextraktion, Zementation und wässrige Elektrolyse infrage. Zusätzlich ist pyrometallurgisch eine Vakuumbehandlung bei 800 °C zur selektiven Verflüchtigung von Verunreinigungen möglich [15]. Aktuelle Entwicklungen beschäftigen sich mit der Möglichkeit Indium bereits vor der Jarositfällung mittels Solventextraktion aus der Lösung zu entfernen [25]. Li et al. haben beispielsweise eine direkte Solvent Exktraktion vor der Eisenfällung vorgeschlagen. Dies führt bei den typischerweise geringen Indiumkonzentrationen allerdings zu Problemen, weshalb eine industrielle Implementation schwierig ist [26].

3.5 Beispiel Zinkdirektlaugung mit Indiumrückgewinnung

Im Jahr 2008 ging in Zhuzhou, China ein neuer Direktlaugungskreislauf in Betrieb. Dieser wurde von Outotec errichtet und in eine bereits existierende Produktion integriert. Einen Überblick über den gesamte Kreislauf gibt Abbildung 3.1. Eine Beschreibung des Direktlaugungsverfahrens ist in Kapitel 3.1 zu finden. Die Direktlaugung erfolgt ebenfalls zweistufig, wobei in der zweiten Stufe auch Neutrallaugungsrückstand aus der bereits vorhandenen Produktion eingesetzt werden. Ferrite sind bei einer Temperatur von 100 °C und einer Säurekonzentration von 30 g H₂SO₄/l löslich. Anschließend folgt eine Flotation, in der Schwefel und die restlichen Sulfide die Flotation im Überlauf verlassen, während der Unterlauf den Blei-Silber-Rückstand beinhaltet. Die gefilterte Lösung geht zurück zum ersten Laugungsschritt und weiter zur Indiumfällung. Das Indium fällt, wie bereits kurz im vorherigen Kapitel beschrieben, durch eine Anhebung des pH-Werts selektiv aus der Lösung aus. Die Neutralisation wird durch Zugabe von Waelzoxid erreicht, da das Lösen von Zinkoxid Schwefelsäure verbraucht und damit den pH-Wert erhöht. Indium fällt ab einem pH-Wert von etwa 4 nach folgender Gleichung aus der Lösung aus: [24]

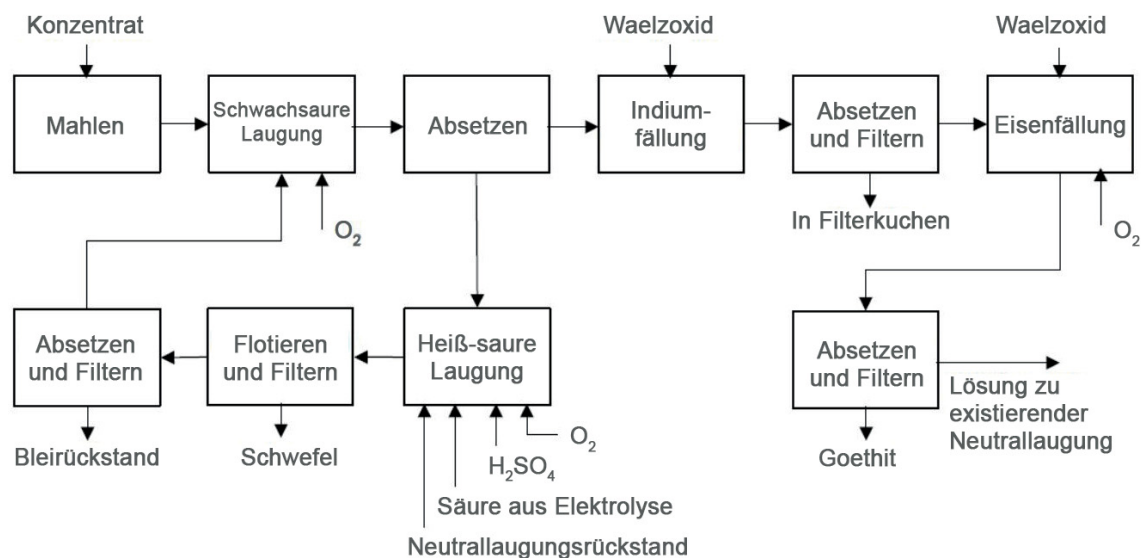
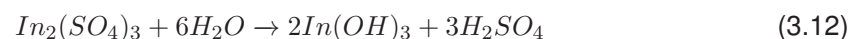


Abbildung 3.1: Prozessablauf bei einer Zinkhütte in Shuzhou, China [27]

Bei der Hütte in Zhuzhou kommt, wie bei Zinkhütten mit integrierter Indiumgewinnung üblich, die Goethitfällung zur Anwendung. Der Grund liegt darin, dass Jarosit bereits bei einem pH-Wert von etwa 3 auszufällen beginnt, weshalb keine selektive Indiumfällung möglich ist. Die eisenfreie Lösung geht weiter zur Neutrallaugung der traditionellen Route. Nach der Neutrallaugung folgt noch die Laugenreinigung und die Gewinnungselektrolyse. Diese Route repräsentiert neben dem zweistufigen Laugungsprozess mit vorhergehender Röstung, ebenfalls den aktuellen Stand der Technik und ist im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren umweltschonender, da die Rückgewinnung mehrerer Fraktionen möglich ist. Erwähnenswert sind eine schwefelreiche Fraktion, der Blei-Silber-Rückstand sowie der Indiumfilterkuchen. Darüber hinaus ermöglicht dieser Prozess den Einsatz verschiedener primärer und sekundärer Konzentrate. Als Reststoff verbleibt nur Goethite, welcher neben 38-40 % Eisen noch 4-6 % Zink, 7 % Blei, 5 % Schwefel und 1 % Kupfer enthält, sowie eine schwefelreiche Fraktion. [18,27]

4 Charakterisierung des Jarosits

Der vorliegende Reststoff stammt aus einer stillgelegten Zinkhütte in Serbien. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dessen Charakterisierung. Vor der eigentlichen Charakterisierung wird noch ein kurzer Überblick über Daten aus der Literatur gegeben.

4.1 Literatur

Geologisch gesehen sind Jarosite der Untergruppe der Alunite zuzuordnen, für die folgende allgemeine chemische Formel gilt: [28]



Jarosite sind jene Glieder bei denen $M = Fe^{3+}$ und $T = S$ zutrifft. Daher sind Jarosite geologisch betrachtet als $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ charakterisierbar. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über mögliche Anionen und Kationen. Das vorliegende Probenmaterial besteht hauptsächlich aus Ammoniumjarosit. Zusätzlich sind geringe Gehalte an Silberjarosit vorhanden und in geringem Maße substituiert Indium Eisen im Jarosit. [28]

Tabelle 4.1: Mögliche Anionen und Kathionen der Alunite [28]

A^+	...	Na^+	K^+	H_3O^+	NH_4^+	Ag^+	Tl^+	Rb^+
A^{2+}	...	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	
A^{3+}	...	Ce^{3+}	Bi^{3+}					
M^{3+}	...	Al^{3+}	Ga^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	In^{3+}		
TO_4	...	SO_4^{2-}	PO_4^{2-}	AsO_4^{2-}	CrO_4^{2-}	HPO_4^{2-}		

Je nach Prozessbedingungen, bzw. in erster Linie bei welcher Temperatur die Jarositbildung stattfindet, zeigt sich in der Thermogravimetrischen Analyse ein leicht unterschiedliches Verhalten. So weist der bei erhöhter Temperatur gebildete Jarosit (HT) generell einen komplizierteren

Verlauf des Differenz-Thermo-Signals auf. Außerdem ist ein ausgeprägter Masseverlust bei etwa 225 °C zu beobachten. Die Verflüchtigung von Wasser kann im Bereich um 400 °C bei beiden Proben beobachtet werden. Der exotherme Peak bei etwa 500 °C ist beim, bei erhöhter Temperatur gebildeten Jarosit stärker ausgebildet. Es ist nicht restlos geklärt um was es sich bei diesem exothermen Peak handelt. Möglich erscheint eine Umwandlung des zwischenzeitlich gebildeten $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$. Der zweite starke Masseabfall ist mit der Verflüchtigung von SO_2 begründbar. Für weitere Details sei auf die zitierte Literatur verwiesen. [28, 29]

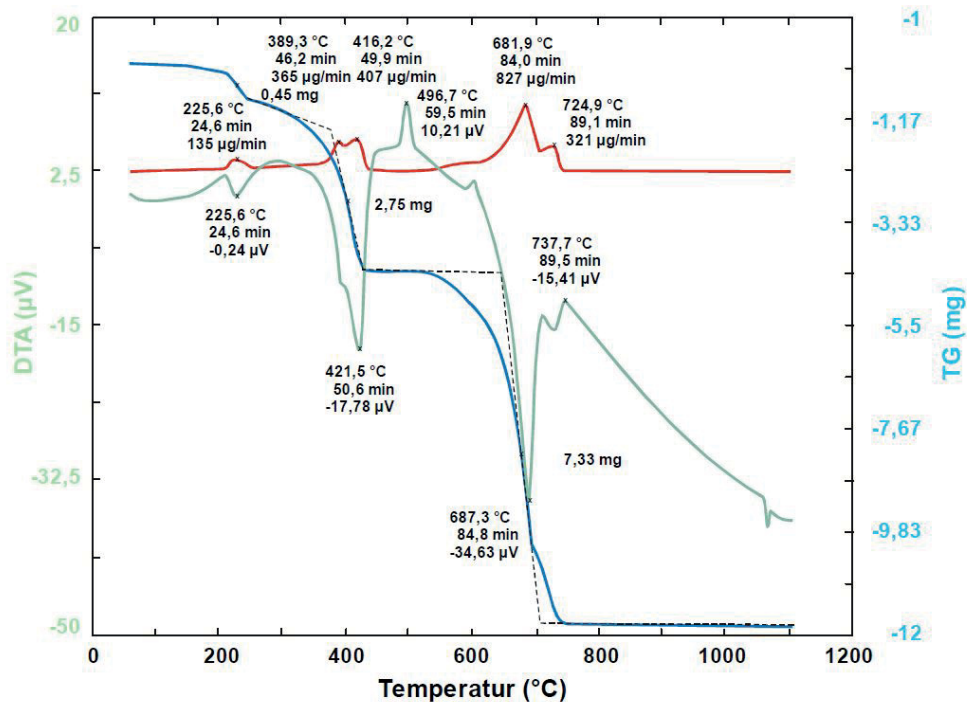


Abbildung 4.1: DTA und TG Analyse eines Kaliumjarosites welcher bei erhöhter Temperatur gebildet wurde. [28]

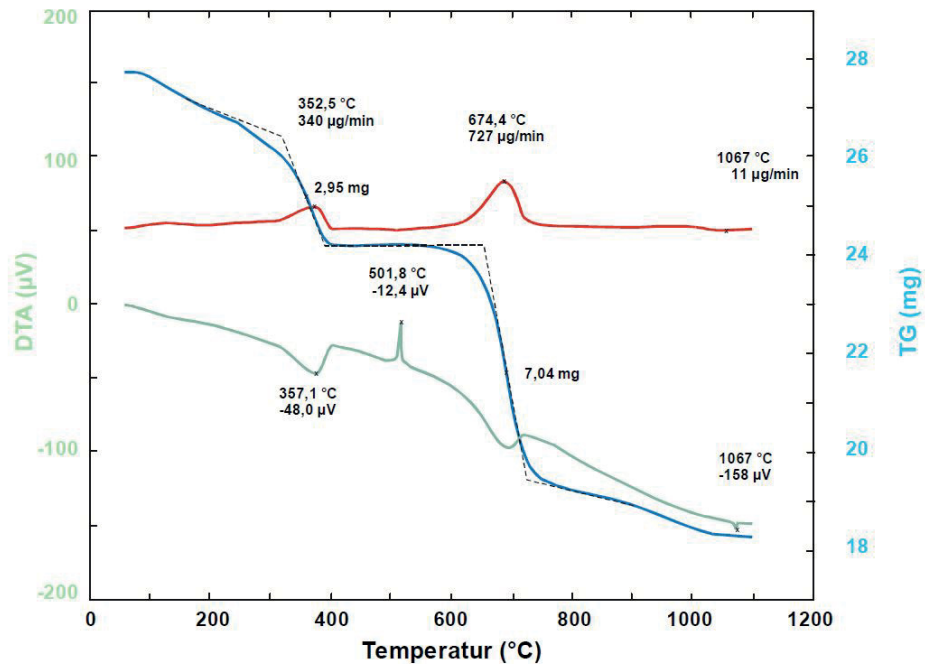


Abbildung 4.2: DTA und TG Analyse eines Kaliumjarosites welcher bei Raumtemperatur gebildet wurde. [28]

4.2 Materialvorbereitung

Das zur Verfügung stehende Material entstammt wie bereits beschrieben aus einer Deponie einer stillgelegten Zinkhütte in Serbien. Es werden mehrere Proben aus verschiedenen Bereichen und Tiefen entnommen, um ein repräsentatives Ausgangsmaterial zu erhalten. Der Fällungsrückstand liegt als Schlamm vor und weist einen hohen Wassergehalt auf. Um das Material später in einem Drehrohr einsetzen zu können, ist es notwendig diesen zu trocknen. Dazu kommt das Material bei 130 °C für 48 h in einen Trockenschrank, wobei der Masseverlust 25,8 % beträgt. Da der schlammartige Rückstand beim Trocknen verklebt, ist dieser anschließend in einer Schwingmühle zu zermahlen.

4.3 Chemische Analyse

Die Durchführung der chemischen Analyse erfolgte bei der Firma A.M.C.O united samplers and assayers GmbH. Für die Analysen wurde ausreichend Probenmaterial getrocknet, gemahlen, homogenisiert und anschließend eingesendet. Tabelle 4.2 listet das Ergebnis der Analyse auf. Erkennbar ist, dass der Indium- und Silbergehalt mit 200 ppm bzw 170 ppm in einem Bereich liegt, welcher eine wirtschaftliche Aufarbeitung ermöglicht. Dahingegen stellt der hohe Bleigehalt von 6,2 % ein potentielles Umweltrisiko dar.

Tabelle 4.2: Chemische Zusammensetzung des untersuchten Jarosits nach dem Trocknen

Merkmal	Messwert	Methode
Ag	170 ppm	DIN EN ISO 11885
Cu	0,5 %	DIN EN ISO 11885
Fe	26,4 %	DIN EN ISO 11885
In	200 ppm	DIN EN ISO 11885
Zn	6,2 %	DIN EN ISO 11885
Pb	6,2 %	DIN EN ISO 11885
CaO	0,7 %	DIN EN ISO 11885
SiO_2	6,4 %	DIN EN ISO 11885
S	8,9 %	DIN EN ISO 15350
Fe^{3+}	26,4 %	Berechnung als Differenz
SO_4	26,7 %	AM NL.17.05 (S 01)

Tabelle 4.3 zeigt eine aus der Elementanalyse und unter Hilfenahme der vorhandenen Literatur errechnete Phasenanalyse. Die Hauptphase bildet mit 57,5 % Ammoniumjarosit. Daneben liegen noch größere Mengen an Zinkferrit, Bleisulfat und Zinksilikat vor. Zu erkennen ist, dass lediglich Blei und Kupfer in Form von Sulfaten gebunden sind.

Tabelle 4.3: Phasenzusammensetzung des vorliegenden Jarosits

Phase	Anteil
$NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$	57,5 %
$ZnFe_2O_4$	13,6 %
$PbSO_4$	9,1 %
$ZnSiO_3$	5,4 %
CaO	0,7 %
SiO_2	4,1 %
<i>Rest</i>	Wasser

4.4 TGA Analyse

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) dient zur Untersuchung des Verhaltens der Probe beim Erhitzen und Abkühlen in einer definierten Atmosphäre. Dabei erfolgt die Aufzeichnung des Masseverlusts über die Zeit bzw. Temperatur bei konstanter Aufheiz- oder Abkühlrate. Die Darstellung geschieht üblicherweise in Form eines Diagrammes, wobei der relative Masseverlust auf der Y-Achse und die Temperatur auf der X-Achse aufgetragen ist. Die Probenmenge liegt bei etwa 2 g. Für den vorliegenden Jarosit wird mit einer Aufheizrate von 5 K/s auf 900 °C aufgeheizt und anschließend für 2 Stunden gehalten. Eine Aufzeichnung des Abkühlverhaltens ist in der vorliegenden Arbeit nicht notwendig. Das Ergebnis der Analyse ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Der erkennbare minimale Masseverlust am Beginn der Messung ist messtechnisch bedingt oder auf Feuchte aus der Umgebungsluft zurückzuführen. Das Material nimmt diese Feuchtigkeit während der Lagerung auf und gibt sie durch die Spülung mit trockener, synthetischer Luft wieder ab. Die Analyse zeigt, dass zwei Temperaturbereiche existieren, in denen ein Masseverlust auftritt. Bei 310 °C beginnt die Abspaltung des Kristallwassers, was bei etwa 460 °C abgeschlossen ist und zu einem Masseverlust von 10,4 % führt. Der Peak des DTA-Signal erreicht bei 405 °C seine maximale Ausprägung. Obwohl die Masse der Probe im Bereich zwischen 460 °C und 550 °C konstant bleibt sind zwei endotherme Peaks erkennbar. Ab etwa 610 °C beginnt die Abspaltung der Sulfatgruppen, wobei es, bezogen auf das Ausgangsgewichts, zu einer Gesamtmasseänderung von 31,4 % kommt.

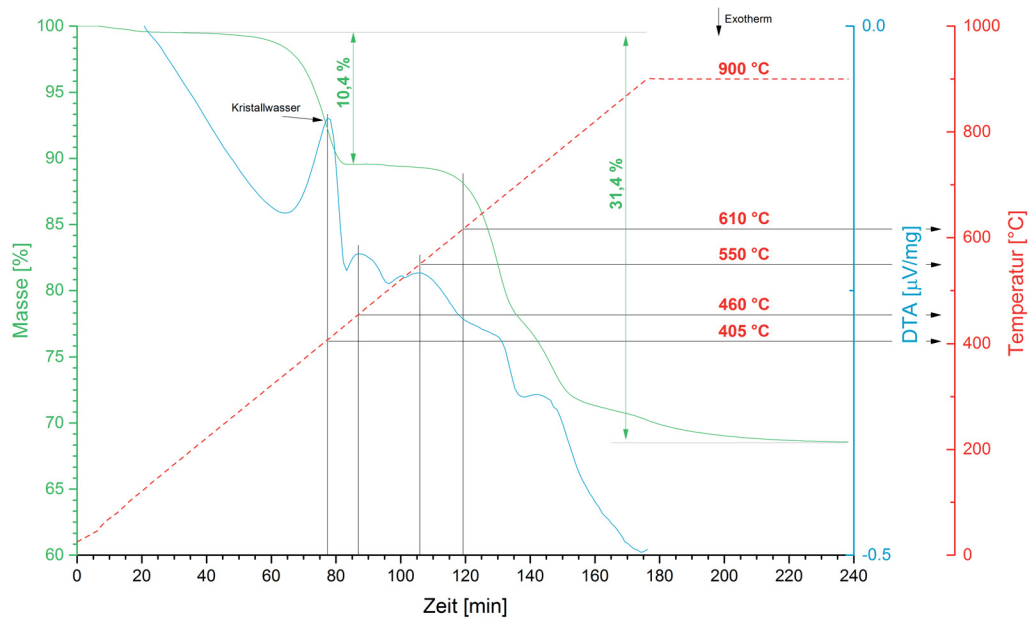
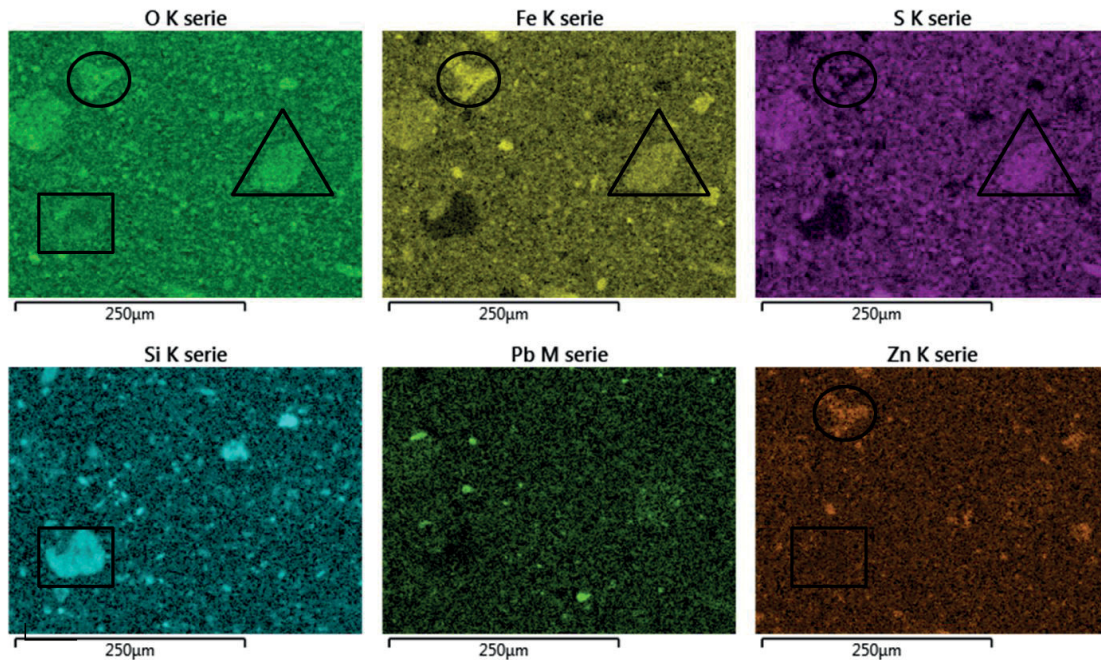


Abbildung 4.3: TG Analyse des Jarosit

4.5 REM Analyse

Abbildung 4.4 zeigt ein Mapping aus dem REM, welches die in Kapitel 4.3 berechneten Phasen bestätigt. Generell ist am Mapping erkennbar, dass eine sehr feine und gleichmässige Verteilung der Elemente und Phasen vorliegt. Dabei existieren vereinzelt größere Agglomerationen, wobei im Folgenden drei gut erkennbare beschrieben sind. Bei dem mittels Kreis markierten Bereich, handelt es sich um Zinkferrit. Im Viereck ist ein Zinksilikat zu sehen, wobei der Siliziumanteil überwiegt. Als letztes Beispiel seien die in den Dreiecken zu findenden Jarositteilchen angeführt. Darüber hinaus ist gut zu erkennen, dass relativ gleichmässig verteilte, kleine Ansammlungen von Blei existieren.

**Abbildung 4.4:** REM Mapping

4.6 EMI Analyse

In Abbildung 4.5 sind die wichtigsten Punkte aus der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop dargestellt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 °C/min. Dabei zeigt das erste Bild den Ausgangsprobenkörper, welcher als Referenz für die Ermittlung der anderen Punkte dient. Der Erweichungspunkt liegt bei 904 °C, weshalb bei höheren Temperaturen mit einem Versintern des Reststoffes zu rechnen ist. Der Fließpunkt wird erst bei 1537 °C und damit etwa 600 °C nach dem Erweichungspunkt erreicht, was das unterschiedliche Verhalten der einzelnen enthaltenen Verbindungen verdeutlicht. Außerdem zeigt die Untersuchung im Erhitzungsmikroskop einen deutlichen Volumensverlust, der ab etwa 900 °C auftritt. Zwar verflüchtigen die meisten flüchtigen Verbindungen bereits bei geringerer Temperatur, es bleibt jedoch poröses Material zurück, in welchem sich mit Erreichen des Erweichungspunktes flüssige Phasen ansammeln, was zum beobachteten Volumensverlust führt.

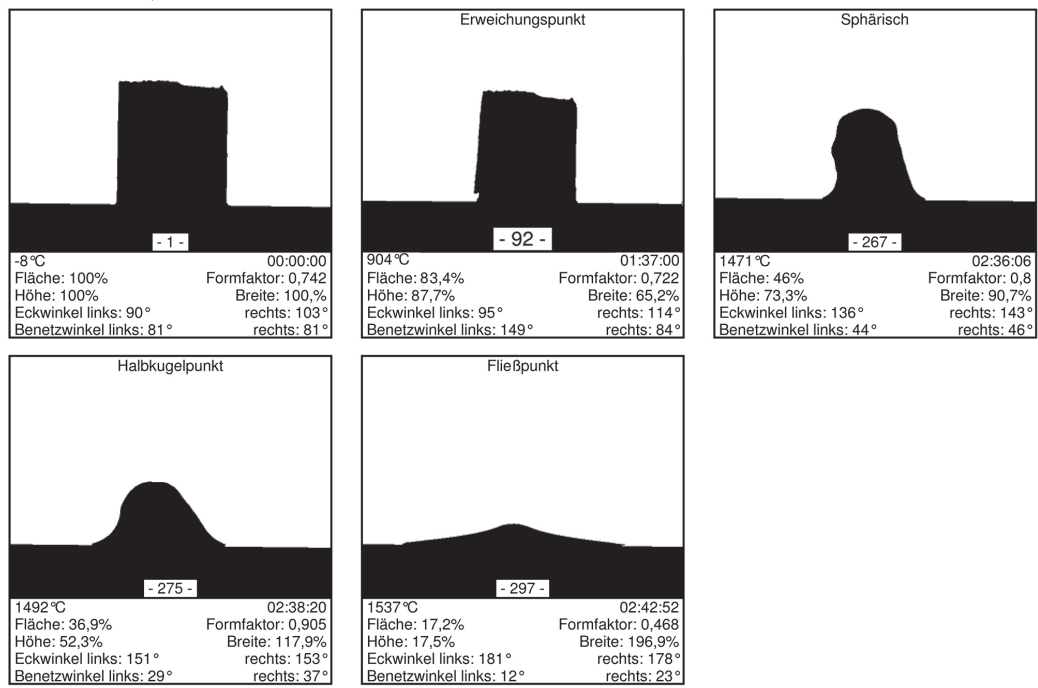


Abbildung 4.5: Ergebnisse der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop

5 State of the Art - Recycling von zinkhaltigen Reststoffen

Die Aufarbeitung von Stäuben aus der Eisen- und Stahlindustrie, den sogenannten Stahlwerkstäuben erfolgt überwiegend über den Waelzprozess. Aber auch andere Reststoffe wie verschiedene Tailings, Schlämme, Schlacken und Verbrennungsraschen kommen als Einsatzstoffe in Frage. In Tabelle 5.1 sind typische Zusammensetzungen von Einsatzstoffen, für welche die Aufarbeitung bereits im industriellen Maßstab stattfindet, dargestellt. Dabei wird das aufzuarbeitende Material zusammen mit Zusatzstoffen vermischt und in einem Drehrohr erhitzt, wobei Verbindungen mit niedrigen Siedepunkt über das Abgas verflüchtigen. Im Waelzrohr gehen neben Zink, Silber und Blei auch Zinn, Cadmium, Arsen und Antimon teilweise in den Filterstaub. Darüber hinaus beschreibt Kozlov [30] auch ein flüchtiges Verhalten von Indium im Waelzprozess. Während Zink und Cadmium als Metalle verdampfen, verflüchtigen Blei, Zinn und Arsen als sulfidische oder oxidische Verbindungen. Deshalb sind Blei, Arsen und Antimon auch in oxidischer Form im Filterstaub auffindbar. Silber und Indium hingegen verlassen nach Kozlov das Drehrohr überwiegend als Chloride. Ein Aufschmelzen größerer Mengen des Einsatzstoffes ist unerwünscht, weshalb die Prozesstemperatur meist mit 1200 bis 1300 °C begrenzt ist. Zusatzstoff ist in erster Linie Kohlenstoff, um im Festbett reduzierende Bedingungen zu erhalten. Als Reststoff verbleiben pro Tonne Einsatzmaterial je nach Material etwa 600 kg eisenhaltige Schlacke. Für eine genauere Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen. [30]

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung typischer Einsatzstoffe im Waelzprozess [30]

	Zinkkuchen	Schlacken	Schlämme	Cu-Zn Middlings
Zn [%]	18-21	9-15	8-17	21-23
Pb [%]	1,5-5	1,5-3	0,2-0,3	1,4-2,0
Fe [%]	13-30	25-28	3,7	19-31
Ag [ppm]	250-450	9-20	-	100-160
In [ppm]	100-200	100	-	-
Cu [%]	1-3	0,6-1,5	-	0,1-0,3
CaO [%]	2-5	10-14	10-18	0,8-6,5
SiO ₂ [%]	5-8	24-29	5-10	1-3
S _{tot} [%]	4-8	1,5-2,5	1-3	-

Die Erfahrungen aus diesem Prozess sollen zusammen mit der bereits beschriebenen Literatur sowie der nachfolgenden thermodynamischen Untersuchung der Ausgangspunkt für die Versuche sein. Die Idee besteht darin, nach dem Vorbild des Waelzprozesses, die Wertmetalle in der Staubfraktion anzureichern, um ein Material mit höheren Konzentrationen zu erhalten und damit eine weitere Aufarbeitung zu ermöglichen. Es ist bisher nur wenig Literatur zum Verhalten von Indium aber auch Silber in pyrometallurgischen Röstprozessen vorhanden. Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel versucht mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus HSC 6.1 ein grundlegendes Verständnis der Abläufe in der geplanten pyrometallurgischen Untersuchung zu liefern. Dabei ist das Kapitel in zwei Bereiche unterteilt. Der erste Teil beschreibt das Verflüchtungsverhalten verschiedener Verbindungen und der zweite stellt für das Verständnis wertvolle Prädominanzdiagrammen dar. [30]

5.1 Dampfdruckkurven

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Dampfdruckkurven der wesentlichen Verbindungen im Jarosit dargestellt. In Kapitel 4 war zu sehen, dass neben den Wertmetallen Indium und Silber auch Eisen, Blei und Zink in größeren Mengen vorhanden ist. Aus diesem Grund beschäftigt sich dieses Kapitel mit dem Verflüchtungsverhalten dieser Elemente als Metalle, Oxide und Chloride. Die Berechnung des Dampfdrucks erfolgt dabei mit Hilfe der Gleichgewichtskon-

stante der verschiedenen Verflüchtigungsreaktionen wie im folgenden Beispiel beschrieben:



$$K = \frac{p_{\text{MeX(g)}}^b}{a_{\text{MeX(s)}}^a} \quad (5.2)$$

$$p_{\text{MeX(g)}} = (K \cdot a_{\text{MeX(s)}}^a)^{-b} \quad (5.3)$$

Unter der Annahme, dass verschiedene Metallverbindungen eine Aktivität von 1 aufweisen kommt es zu folgender Vereinfachung:

$$p_{\text{MeX(g)}} = K^{-b} \quad (5.4)$$

Die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten sind in der Datenbank von HSC 6.1 zu finden. Wichtig ist die Berücksichtigung der korrekten Einheit für den Druck, welcher bei der Berechnung mit den Daten aus HSC-6.1 der Einheit Atmosphären entspricht. Allerdings erfolgt die Darstellung der Diagramme in bar, was eine Umrechnung erfordert. In den Versuchen stellt sich zwar kein Gleichgewicht ein, diese thermodynamischen Untersuchungen geben aber gute Hinweise, ob gewisse Prozesse überhaupt ablaufen können.

5.1.1 Verhalten als Metalle

Abbildung 5.1 zeigt, dass alle untersuchten Elemente Dampfdrücke innerhalb der festgelegten Grenzen aufweisen. Besonders hervorzuheben ist Zink, das bei den geplanten Prozessbedingungen die Nähe des Siedepunkts erreicht und somit eine ausreichend hohe Verflüchtigungsrate aufweist um das Drehrohr in größeren Mengen über die Gasphase zu verlassen, im Falle, dass es als Metall vorliegt. Dagegegen hat metallisches Blei bei 900 °C lediglich einen Dampfdruck von 42 Pa, was bei ausreichend hoher Spülrate trotzdem zu einem Austrag ins Abgassystem führt. Indium, Silber und Eisen liegen mit ihren Dampfdrücken bei 900 °C teilweise deutlich unter 1 Pa, weshalb davon auszugehen ist, dass diese Elemente, wenn sie in metallischer Form vorliegen, im festen Rückstand verbleiben.

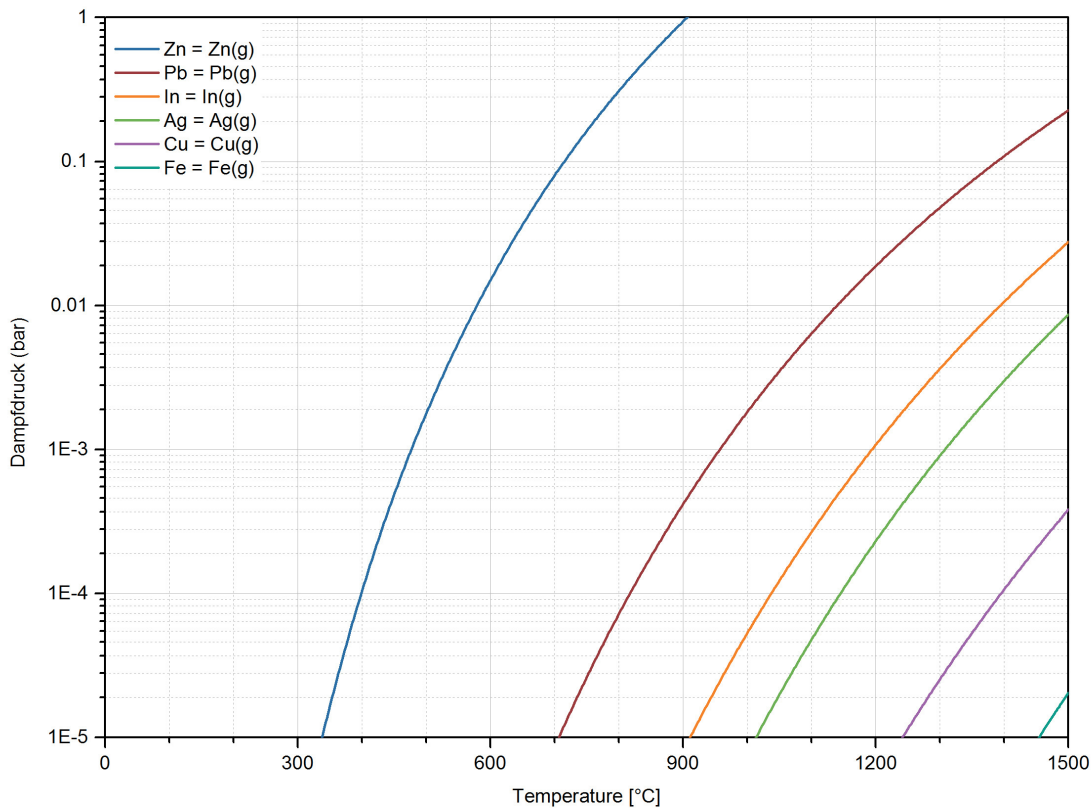


Abbildung 5.1: Dampfdruckkurve der Metalle

5.1.2 Verhalten als Chloride

Anders ist die Situation bei den Chloriden. Wie in Abbildung 5.2 erkennbar, weisen alle Chloride bei 900 °C Dampfdrücke von mindestens 100 Pa im Gleichgewicht auf. Eisen(III)-Chlorid, Indium(III)-Chlorid und Zink(II)-Chlorid erreichen teilweise deutlich unter 900 °C ihren Siedepunkt. Auch Blei(II)-Chlorid liegt bei 900 °C mit etwa 0,7 bar nur knapp unterhalb. Dagegen sind Silber- und Natriumchlorid wesentlich stabiler, weshalb bei diesen Elementen von einer niedrigeren Verflüchtigungsrate auszugehen ist. Beachtenswert ist das stark flüchtige Verhalten von Eisen(III)-Chlorid, was bei dessen Vorhandensein zu einer Verunreinigung des Staubes führen kann. Allerdings ist dieses bei Vorhandensein von H₂O nicht stabil. Trotzdem sollten die Prozessparameter auf einen möglichst niedrigen Eisenaustrag optimiert werden. Indium(III)-

chlorid liegt in der Dampfdruckkurve direkt daneben, soll sich aber im Gegensatz zu Eisen im Staub ansammeln, um ein Indiumkonzentrat zu erhalten.

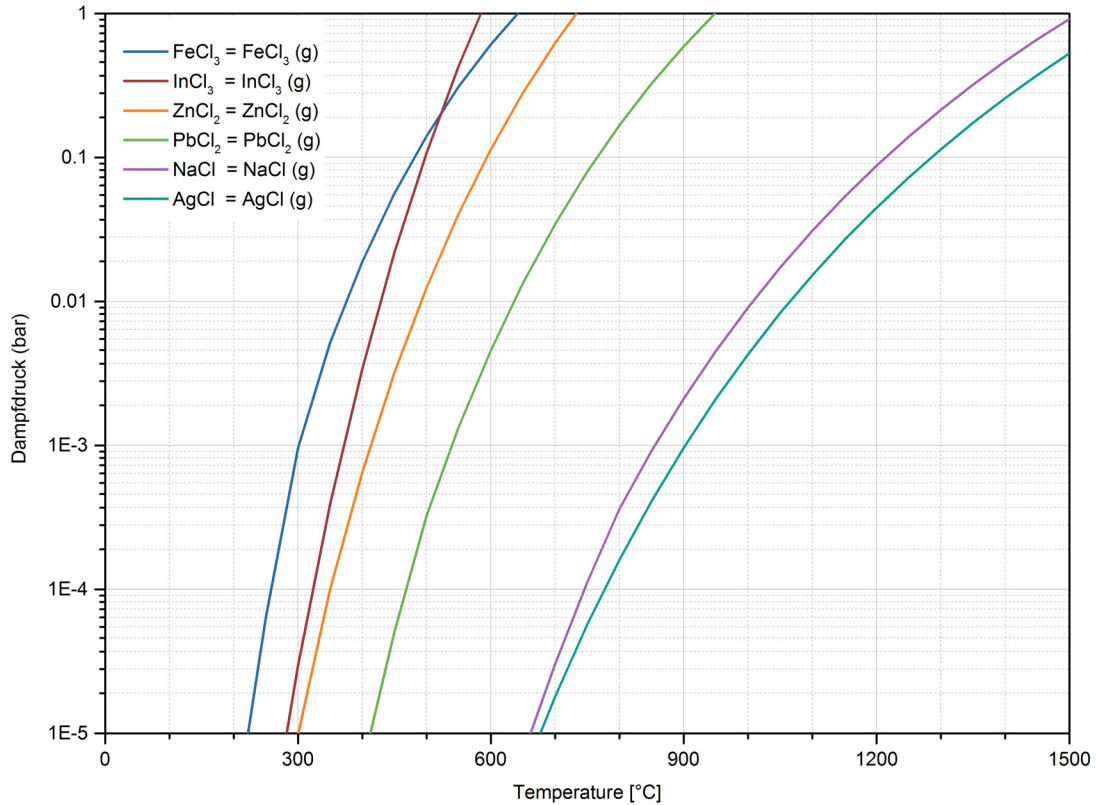


Abbildung 5.2: Dampfdruckkurve der Metallchloride

5.1.3 Verhalten sonstiger Verbindungen

In oxidischer Form weist von den untersuchten Elementen nur Blei(II)-Oxid einen zur Verflüchtigung nennenswerten Dampfdruck auf. Zwar ist dieser bei 900 °C mit lediglich 3,9 Pa gering, durch ausreichende Spülung können jedoch zumindest geringe Mengen Blei(II)-Oxid verflüchtigen. Oxidische Verbindungen anderer Elemente im Jarosit zeigen kein flüchtiges Verhalten und liegen mit Ausnahme von Zinkoxid außerhalb der Achsengrenzen. Andere Oxide wie beispielsweise Silber(II)-Oxid sind bei höherer Temperatur nicht stabil. Allerdings verfügt Silber, wie in Abbildung 5.3 ersichtlich, sowohl als Fluorid als auch als Bromid Dampfdrücke die zum

Verflüchtigen dieser Verbindungen führen. Sowohl Fluor als auch Brom können in sehr geringen Konzentrationen im Jarosit vorhanden sein, die Zugabe als Chemikalien im industriellen Maßstab ist allerdings fragwürdig.

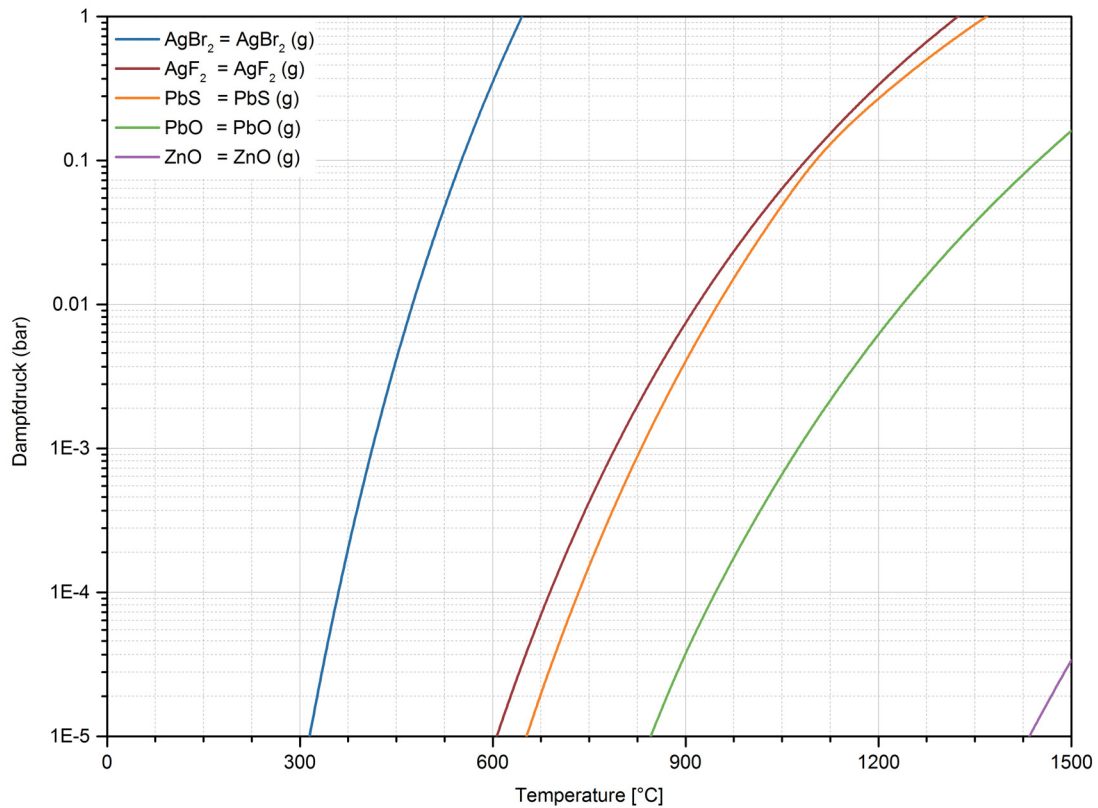


Abbildung 5.3: Dampfdruckkurve der relevanten Metalloxide und sonstiger Verbindungen. Andere Oxide haben bis 1500 °C einen Dampfdruck unter 1 Pa.

5.2 Prädominanzdiagramme

Unter diesen Voraussetzungen ist, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, für die Verflüchtigung von Indium und Silber eine Halogenierung erforderlich, wobei eine Chlorierung aufgrund der Vielzahl an bekannten und verfügbaren Chlorträgern am zielführendsten erscheint. Dieses Kapitel beschreibt hierzu die thermodynamischen Möglichkeiten und die Stabilität verschiede-

ner Chloridverbindungen. Wie in Kapitel 4 beschrieben liegen bei Raumtemperatur die meisten Verbindungen im Jarositfällungsrückstand als Sulfate oder Jarosit vor. Der Jarosit zerfällt beim Erhitzen in Oxide und Sulfate, dabei bilden Sulfate beim Erhitzen unter oxidierender Atmosphäre wiederum Oxide. Unter der Annahme, dass Indium bei der Erhitzung von Jarosit ein ähnliches Verhalten wie Eisen zeigt, kommt es während der pyrometallurgischen Behandlung zur Bildung von Indium(III)-Oxid. Daher müsste die Bildung von Chloriden aus Oxiden thermodynamisch möglich sein, weshalb die nachfolgenden Seiten die thermodynamischen Voraussetzungen hierzu untersuchen.

Ein gutes Werkzeug für die anschauliche Darstellung der thermodynamischen Daten sind sogenannte Prädominanzdiagramme. Dies sind Diagramme, welche die Stabilitätsbereiche unterschiedlicher Verbindungen eines Elements in Abhängigkeit des Partialdrucks zweier verschiedener Gase darstellen. Während ein isothermes Prädominanzdiagramm nur für eine definierte Temperatur gültig ist, besteht die Möglichkeit einen der beiden Partialdrücke zu fixieren und die Stabilitätsbereiche über die Temperatur und den Partialdruck des anderen Gases aufzutragen. Dabei ist festzuhalten, dass diese Darstellungen eine rein thermodynamische Betrachtung des Gleichgewichtszustandes liefern und keine Aussagen über die Kinetik bzw. notwendige Aktivierungsenergien beinhalten.

5.2.1 Indium

Abbildung 5.4 zeigt in Rot einen isothermen Schnitt für das System Indium-Sauerstoff-Schwefeldioxid bei 100 °C und in Schwarz bei 900 °C. Die X-Achse bildet den Sauerstoff- und die Y-Achse den Schwefeldioxidpartialdruck ab. Es ist erkennbar, dass bei 100 °C In_2O_3 nur bei äußerst geringen Schwefeldioxidpartialdrücken bzw. geringen Sauerstoffpartialdrücken thermodynamisch stabil ist. Mit steigender Temperatur wandert der In_2O_3 -Bereich nach rechts-oben und schiebt den $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ -Bereich aus den definierten Grenzen. Daneben existiert bei 900 °C ab einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-16} bar auch metallisches Indium, wobei es bei höheren Schwefeldioxidpartialdrücken zur Bildung von Indiumsulfiden kommt. Durch die Spülgasbehandlung ist davon auszugehen, dass der Partialdruck für Sauerstoff im Drehrohr durchgehend in der Nähe von 0,21 bar liegt. Bei einem angenommenen CO Partialdruck von 0,1 bar kann auch die Zugabe von Koks das Sauerstoffpotential nicht ausreichend weit absenken, um die Reduktion zu metallischen Indium zu ermöglichen, weshalb bei 900 °C In_2O_3 trotz Zugabe von Koks thermodynamisch stabil bleibt.

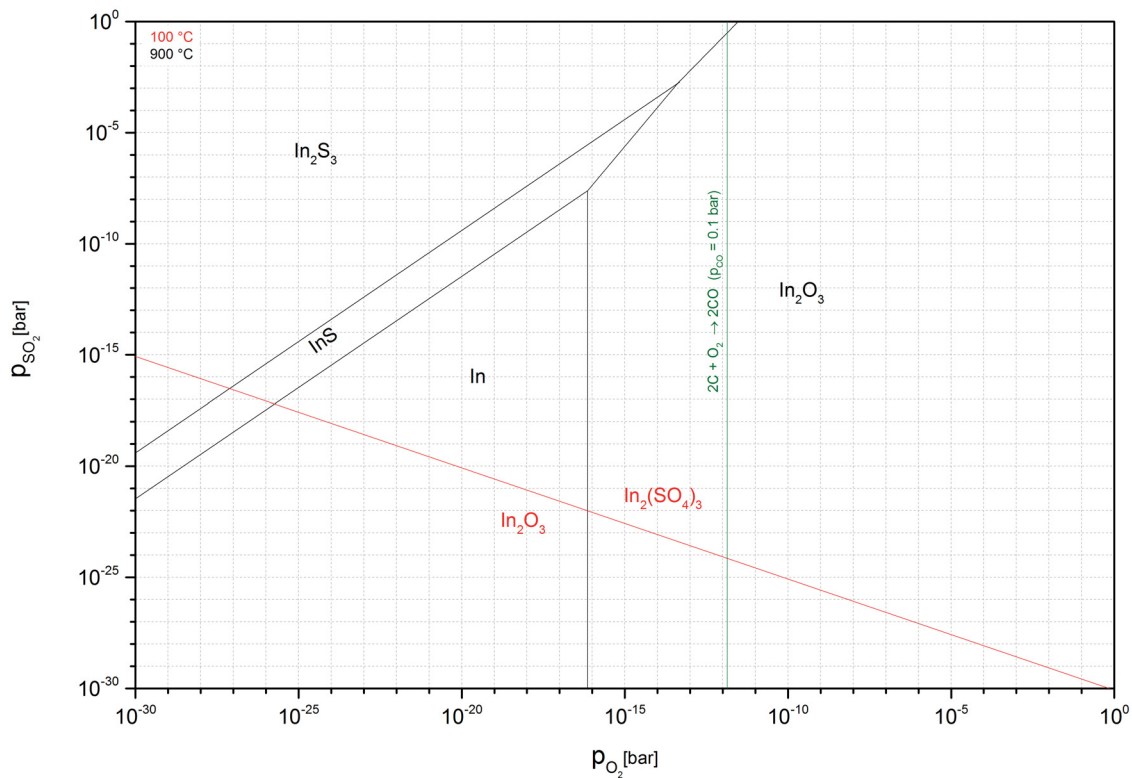


Abbildung 5.4: Stabilitätsbereiche für das System Indium-Sauerstoff-Schwefeldioxid bei 100 °C und 900 °C

Da im vorherigen Kapitel bereits gezeigt wurde, dass Indiumoxid bei 900 °C keinen ausreichend hohen Dampfdruck aufweist, um in die Gasphase überzugehen, ist die Überführung in eine Verbindung mit höheren Verflüchtungsverhalten notwendig. Indium(III)-Chlorid ist eine solche Verbindung, ihr Siedepunkt liegt bei etwa 400 °C. Die Stabilitätsbereiche von Indiumchloridverbindungen in Abhängigkeit des Chlorgas- und Sauerstoffpartialdrucks sind für 100 °C und 900 °C in Abbildung 5.5 sichtbar. Es ist erkennbar, dass der Stabilitätsbereich von InCl_3 mit steigender Temperatur kleiner und somit zu höheren Chlorgaspartialdrücken verschoben wird. Bei der notwendigen oxidativen Gasspülung mit Luft kann aus thermodynamischer Sicht bei Sauerstoffpartialdrücken um 0.21 bar und 900 °C keine Reaktion von In_2O_3 zu InCl_3 erfolgen. Im Gegensatz dazu kann die Reaktion bei 100 °C und ausreichend hohen Chlorgaspartialdrücken ablaufen, weil bei dieser Temperatur der Stabilitätsbereich bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar reicht. Darüber hinaus ist zu sehen, dass reduzierende Bedingungen die Stabilität von Indium(III)-Oxid senken und damit die Bildung von Indium(III)-Chlorid begünstigen. Durch

Zugabe von Koks ist bis zu Chlorgasdrücken von 10^{-5} bar eine Chlorierung zu InCl_3 möglich. Dabei muss bedacht werden, dass reduzierende Bedingungen neben Indium auch die Stabilitätsbereiche anderer Chloride erweitern und damit auch die Chlorierung und Verflüchtigung dieser Elemente begünstigen.

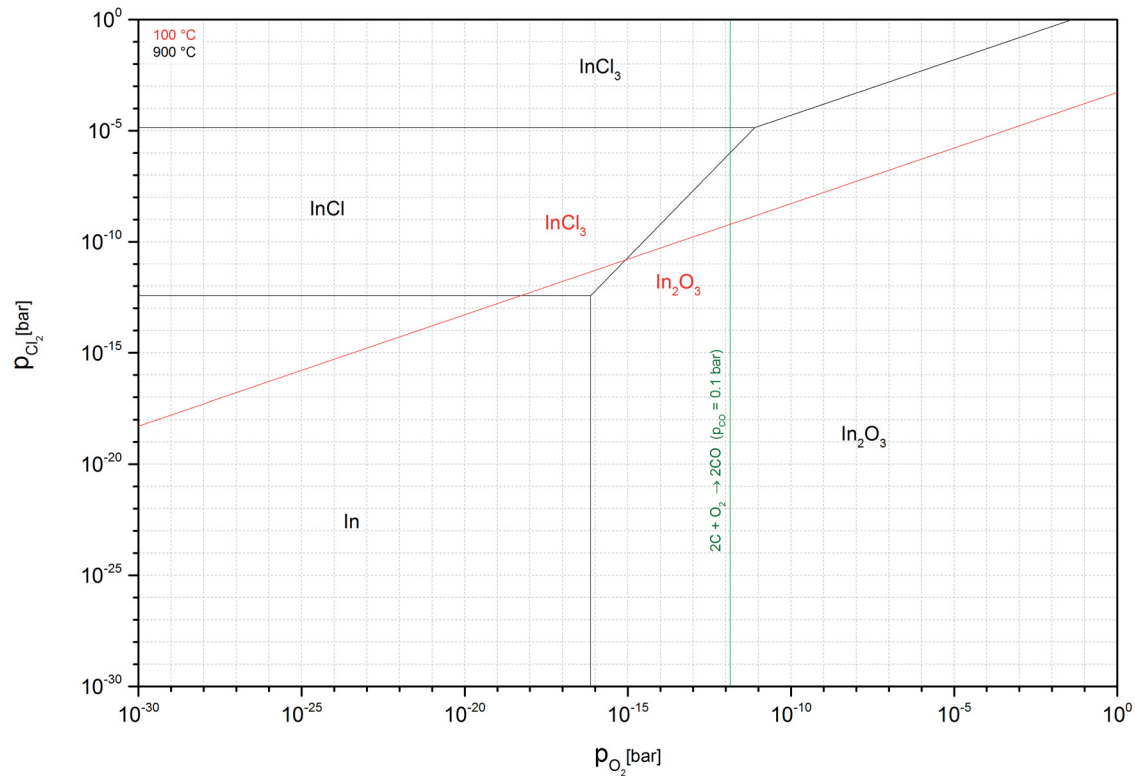


Abbildung 5.5: Stabilitätsbereiche im Gebiet Indium-Sauerstoff-Chlor

5.2.2 Silber

Bei Silber sieht die Situation aufgrund seines edlen Charakters anders aus. Bei einer Temperatur von 100 °C ist Ag_2SO_4 bis zu niedrigen Partialdrücken stabil, weshalb davon auszugehen ist, dass im unteren Temperaturbereich Silber als Silbersulfat vorliegt. Mit steigender Temperatur dehnt sich der Bereich des metallischen Silbers rasch aus und ist bei 900 °C und 1 bar Sauerstoff bis zu Schwefeldioxidpartialdrücken von $5 \cdot 10^{-3}$ bar stabil. Bei niedrigen Sauerstoff- und hohen Schwefeldioxidpartialdrücken kommt es zur Reaktion zu Silbersulfid. Wie bereits kurz erwähnt kann durch die Spülung mit Luft beim Klinkern davon ausgegangen werden, dass der

Sauerstoffpartialdruck im Bereich von 0.21 bar relativ konstant und daneben der Schwefeldioxidpartialdruck durch den ständigen Austrag niedrig bleibt. Deshalb erscheint es plausibel, dass bei Halte Temperaturen von 900 °C und Luftspülung vorliegende Silbersulfate zu metallischem Silber zerfallen.

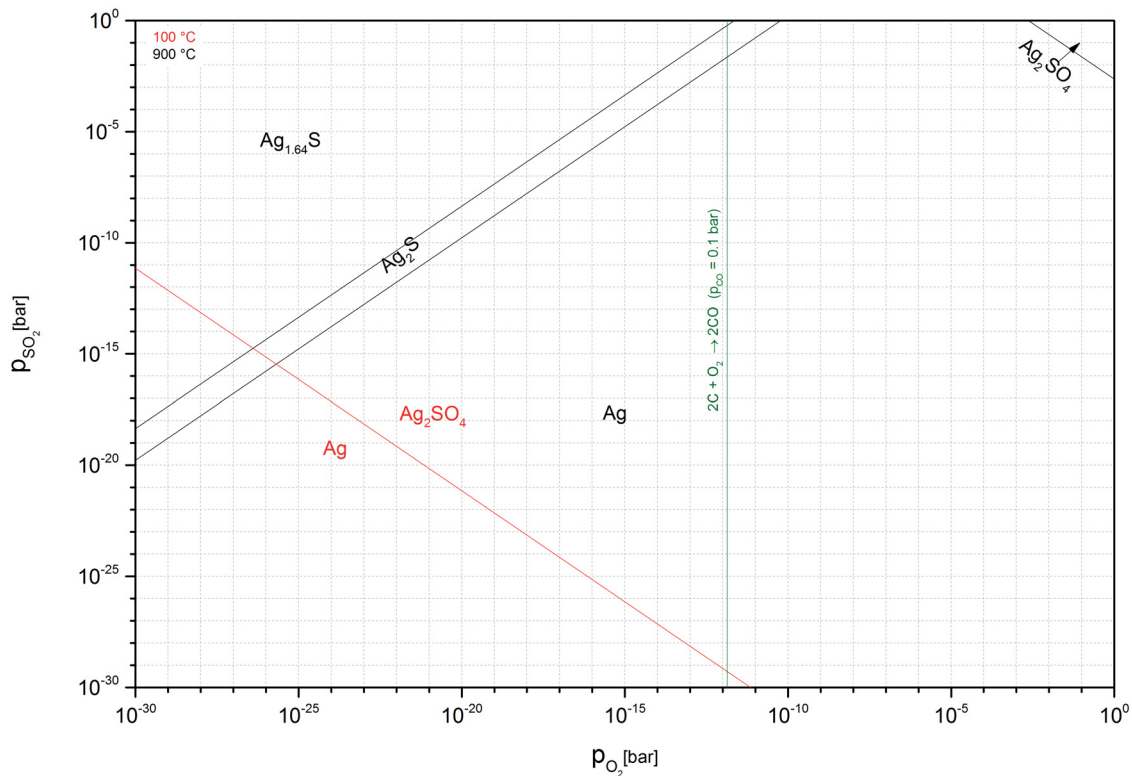


Abbildung 5.6: Stabilitätsbereiche im Gebiet Indium-Sauerstoff-Schwefeldioxid

Ein weiteres Diagramm beschreibt das Verhalten von Silber in chlogashältigen Atmosphären. Dabei zeigt Abbildung 5.7 die vergleichsweise hohe thermodynamische Stabilität von Silberchlorid bei 100 °C. Diese reicht bis zu äußerst niedrigen Chlogaspartialdrücken von ca. 10^{-30} bar, weshalb bereits bei vorhandensein geringster Chlorkonzentrationen die Bildung von Silberchlorid erfolgt. Silber weist im Vergleich zu anderen chloridischen Verbindungen eine hohe Temperaturabhängigkeit auf, was an dem mit steigender Temperatur schnellem Absinken der Stabilität des Silber(I)-Chlorids erkennbar ist. Der Stabilitätsbereich reicht bei 900 °C noch bis zu einem Chlogaspartialdruck von ungefähr 10^{-7} bar. Diese thermodynamischen Daten zeigen, dass Silber(I)-Chlorid gerade bei niedrigeren Temperaturen deutlich stabiler als

Indium(III)-Chlorid ist. Zwar besteht mit Indium(I)-Chlorid bezogen auf den Chlorgaspartialdruck eine stabilere Verbindung, diese ist allerdings nur bei hoher Temperatur und äußerst niedrigen Sauerstoffkonzentrationen beständig. Diese Darstellung lässt den Schluss zu, dass Silber bei vorhandensein von Chlorträgern zu Silber(I)-Chlorid reagieren kann, verdampft und den Ofenraum über das Abgas verlässt.

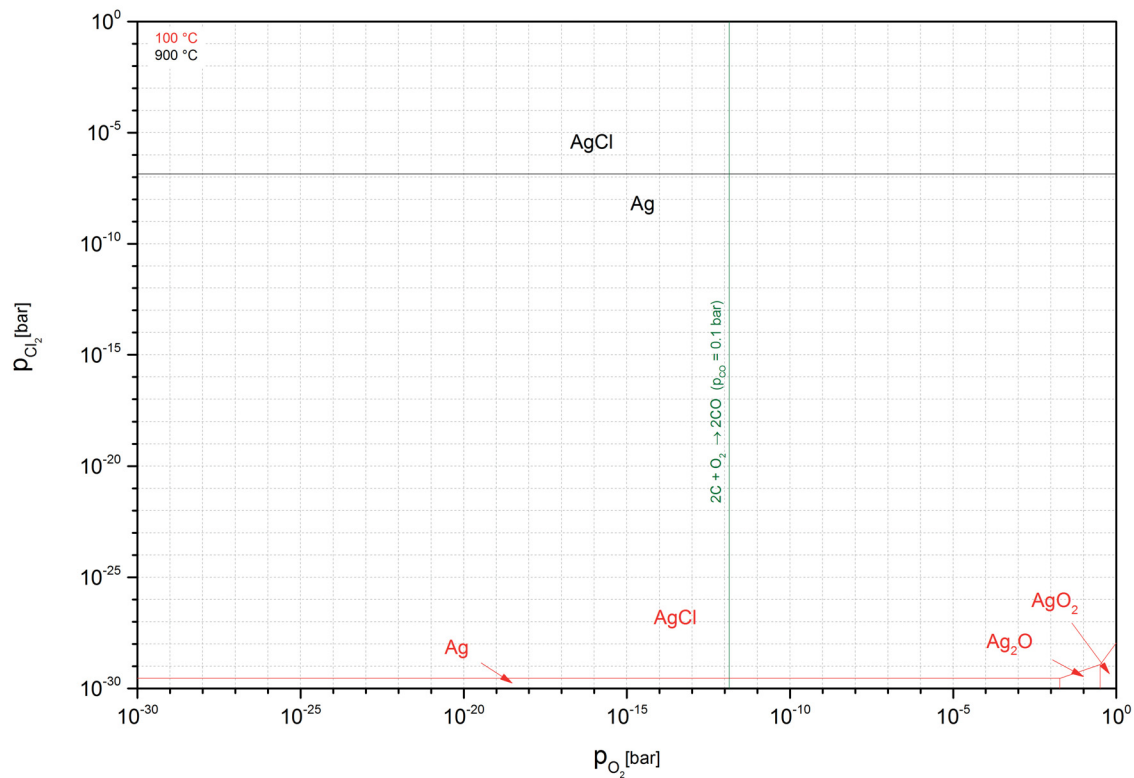


Abbildung 5.7: Stabilitätsbereiche im Gebiet Silber-Sauerstoff-Chlor

Da auch Blei, Zink und Eisen in höherer Konzentration im zu untersuchenden Material vorhanden sind, ist für das Verständnis des Verhaltens des Jarosits die Untersuchung von deren Verhalten ebenfalls erforderlich.

5.2.3 Blei

Das System Blei-Sauerstoff-Schwefeldioxid ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Bei einer Temperatur von 100 °C ist Bleisulfat über weite Bereiche stabil. Erst bei Schwefeldioxidpartialdrücken von 10^{-25} bar bzw. Sauerstoffpartialdrücken von 10^{-20} bar beginnt der Zerfall zu Bleioxid. Da-

her ist der thermodynamische Stabilitätsbereich von Bleisulfat größer als jener von Indium- oder Silbersulfat. Bis zum Erreichen von Blei(II)-Oxid existieren die Zwischenstufen $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $(\text{PbO})_2\text{PbSO}_4$ und $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4$. Eine Temperaturerhöhung verkleinert diese Stabilitätsbereiche, allerdings reicht jener von $(\text{PbO})_3\text{PbSO}_4$ bei 0.21 bar Sauerstoff noch immer bis 10^{-5} bar Schwefeldioxid, weshalb der vollständige Zerfall zu Blei(II)-Oxid bei 900 °C, wenn überhaupt, nur langsam abläuft. Sinkt der Sauerstoffpartialdruck unter 10^{-9} bar kommt es zur Reduktion zu metallischem Blei oder zur Bildung von Bleisulfid. Daher ist davon auszugehen, dass Koks zusammen mit der Spülgasbehandlung vorhandenes Bleioxid zu metallischen Blei reduziert, sofern nicht vorab eine Verdampfung als PbO auftritt. Bei ausbleibender Spülung und ausreichend hohen Schwefeldioxidpartialdruck kann auch die Reaktion zu Bleisulfid ablaufen, welches wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben eine für die Verflüchtigung günstige Dampfdruckkurve aufweist. Ohne Zugabe von Koks ist bei den Bedingungen im Drehrohr bei 900 °C oxidierend daher nur mit einem langsamen Zerfall des Bleisulfates zu rechnen.

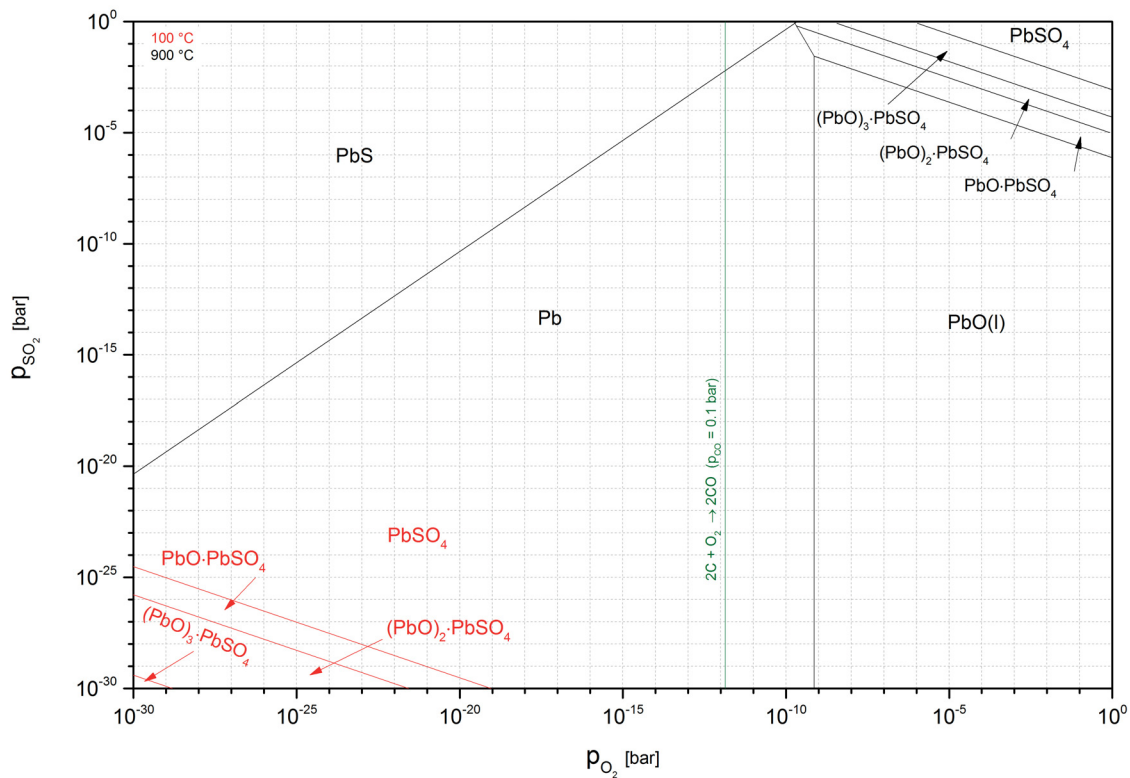


Abbildung 5.8: Stabilitätsbereiche im Gebiet Blei-Sauerstoff-Schwefeldioxid

Abbildung 5.9 beschreibt das Verhalten von Blei in Abhängigkeit des Chlorgaspartialdrucks. Im Vergleich mit Indium sind die Stabilitätsbereiche der Bleichloridverbindungen vor allem im niedrigeren Temperaturbereich größer. Während Blei(II)-Chlorid bei 100 °C auch bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar bis zu Chlorgaspartialdrücken von 10^{-13} bar stabil ist, reicht der Bereich für Indium(III)-Chlorid bei 1 bar Sauerstoff nur bis 10^{-3} bar. Auch bei höheren Temperaturen weist Blei(II)-Chlorid im Vergleich zu Indium(III)-Chlorid einen größeren Stabilitätsbereich in Richtung erhöhter Sauerstoffpartialdrücke auf. So ist Blei(II)-Chlorid bei 900 °C ähnlich stabil wie Silber(I)-Chlorid, wobei durch die Zugabe von Koks der Stabilitätsbereich von Blei(II)-Chlorid vergrößert wird. Dabei sollte bedacht werden, dass vorallem eventuelle vorhandene Bleisulfate die Chlorierung beeinflussen können, da diese bei 0,21 bar Sauerstoffpartialdruck und 900 °C wie vorhin beschrieben nur langsam zerfallen (vgl. Abbildung 5.8). Günstige Bedingungen für die Bildung von Blei(II)-Chlorid sind durch die Zugabe von Koks zu erreichen. Diese führt zum Schluss, dass Blei je nach Betriebsweise des Drehrohrs und vorhandener Zuschlagstoffen sowohl als metallisches Blei, als Blei(II)-Oxid, sowie als Blei(II)-Chlorid aber auch als Bleisulfat vorliegen kann. Auch die Reaktion zu Bleisulfid ist denkbar, wobei dieses bei 900 °C verdampft und damit ins Abgassystem wandert.

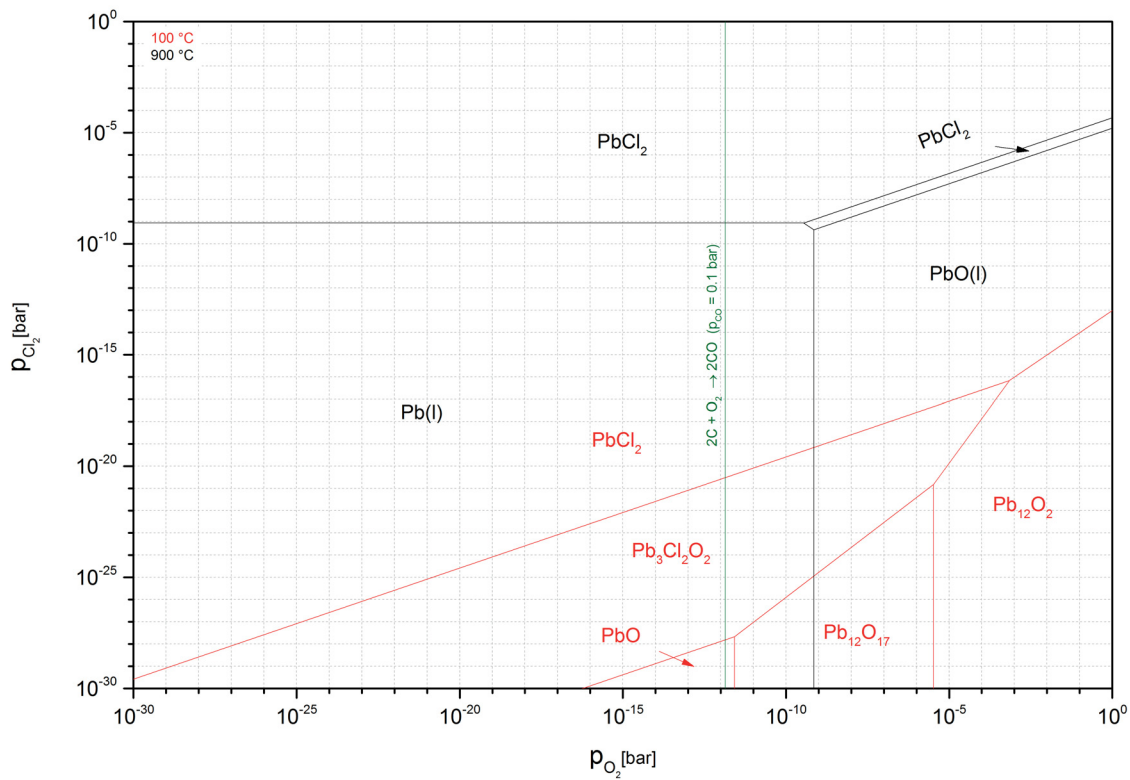


Abbildung 5.9: Stabilitätsbereiche im Gebiet Blei-Sauerstoff-Chlor

5.2.4 Zink

Zink verhält sich in Sauerstoff und Schwefeldioxidatmosphäre ähnlich wie Blei. So ist bei 100 °C ebenfalls Zinksulfat über große Bereiche stabil und es existiert wie bei Blei eine Zwischenstufe zwischen Zinksulfat und Zinkoxid. Allerdings wandert im Vergleich zu Blei der Stabilitätsbereich mit steigender Temperatur schneller Richtung höherer Partialdrücke, was dazu führt, dass Zinksulfat bei 900 °C nur noch bis zu einem Schwefeldioxidpartialdruck von 0,1 bar stabil ist. Aufgrund der Spülgasbehandlung ist davon auszugehen, dass der Schwefeldioxidpartialdruck deutlich geringer ist und bei 900 °C Zinksulfat somit zu Zinkoxid reagiert. In reduzierenden Atmosphären besteht bei ausreichend hohen Schwefeldioxidpartialdrücken zusätzlich die Möglichkeit der Zinksulfidbildung. Die Reduktion zu metallischem Zink bei gleichzeitigem hohen Schwefeldioxid-Partialdruck, ist durch die Zugabe von Koks bei diesen Temperaturen hingegen nicht möglich.

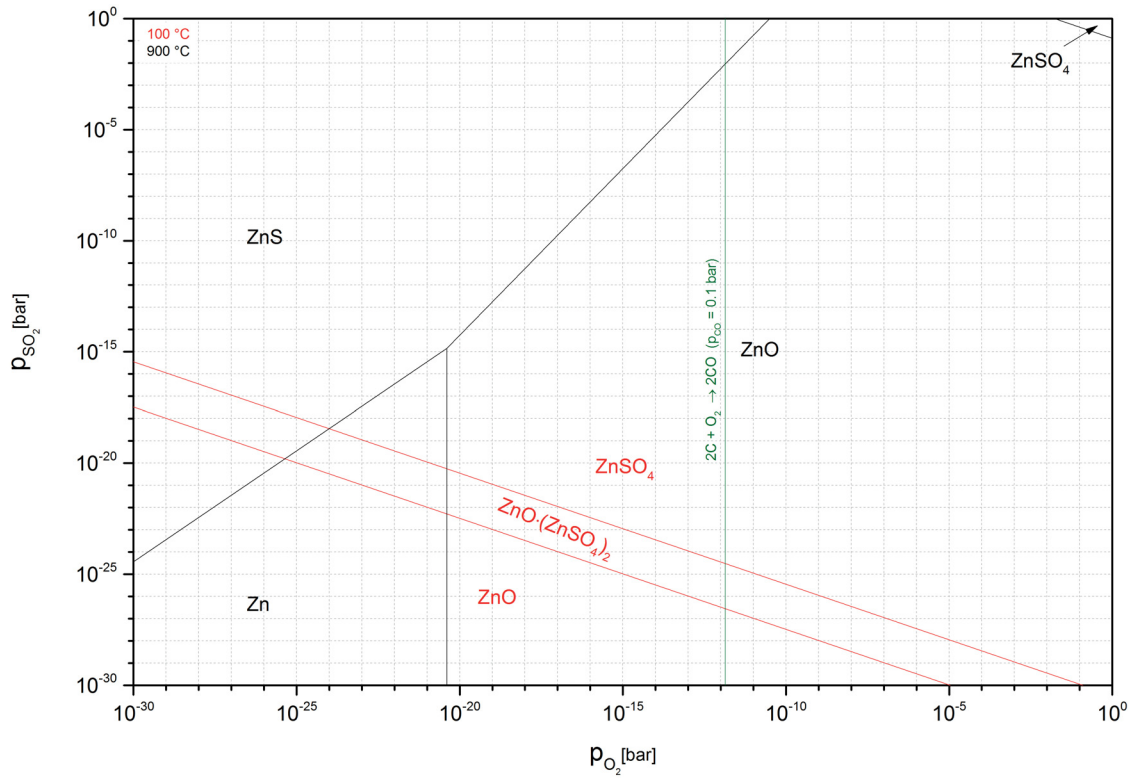


Abbildung 5.10: Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Schwefeldioxid

Im System Zink-Sauerstoff-Chlor steigt die Stabilität des Zinkchlorids wie bei allen untersuchten Systemen mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck und steigender Temperatur, verglichen mit anderen Metallen ist die Abhängigkeit jedoch geringer. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen bleibt Zink(II)-Chlorid bei 100 °C bis 10^{-6} bar stabil, allerdings sinkt diese Stabilität bis 900 °C auf knapp unter 0.1 bar. Hier wirkt sich die Zugabe von Koks positiv auf die Stabilität der Chloride aus. Die Stabilität von Zink(II)-Chlorid kann bei 900 °C zwischen Indium(III)-Chlorid und Blei(II)-Chlorid eingeordnet werden. Dagegen sind Zinksulfate weniger stabil als Bleisulfate, was theoretisch je nach Chlorträger und Prozessfahrweise die Chloridbildung beeinflussen kann.

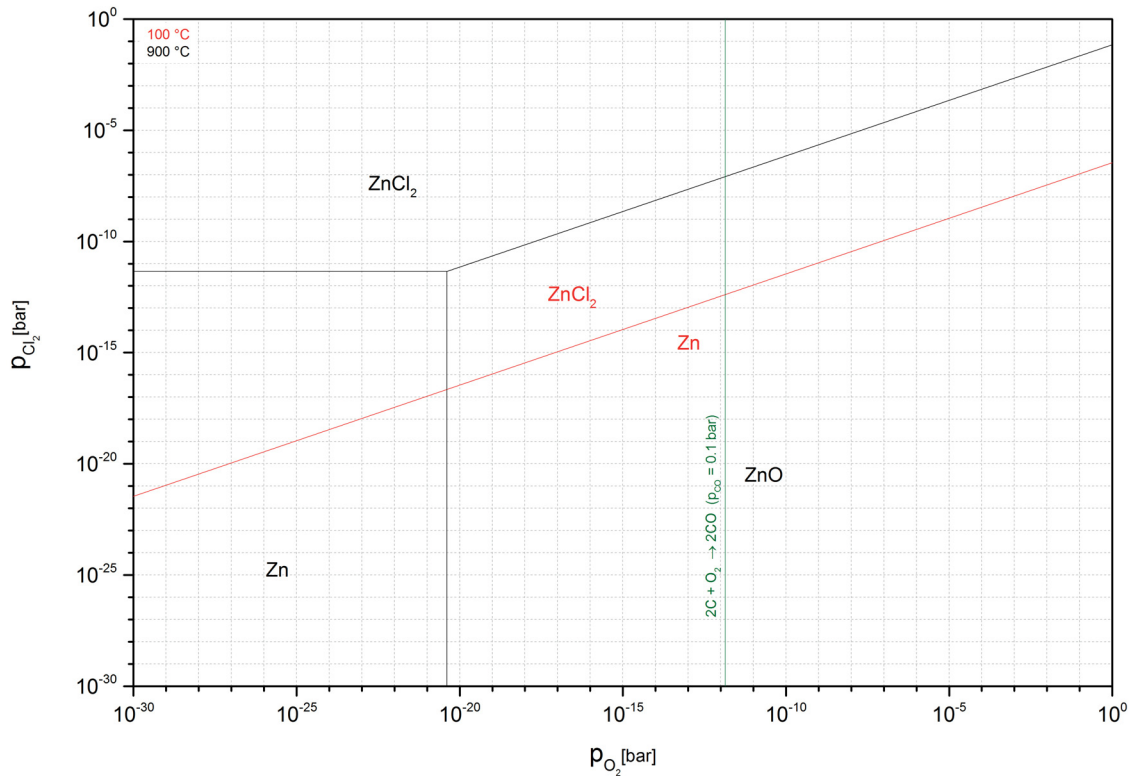


Abbildung 5.11: Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Chlor

5.2.5 Eisen

Da Eisen die Hauptkomponente des untersuchten Materials darstellt, ist im Speziellen neben den Zielmetallen Silber und Indium das Verhalten des Eisens von Interesse. Abbildung 5.2.5 stellt die Stabilitätsbereiche von Eisen in Abhängigkeit von Sauerstoff und Schwefeldioxid dar. Im Vergleich zu den anderen Sulfaten ist Eisensulfat wenig stabil. So weist es bei 100 °C den kleinsten Stabilitätsbereich auf, welcher sich mit steigender Temperatur schnell verkleinert und bei 900 °C außerhalb der festgelegten Grenzen liegt. Darüber hinaus sind bei dieser Temperatur neben Hämatit je nach Sauerstoffpotential auch Magnetit und Wüstit stabil. Generell verschieben sich die Stabilitätsbereiche mit steigender Temperatur nach rechts. Auch die Bildung von Pyrit und metallischem Eisen ist bei stärker reduzierenden Bedingungen möglich, allerdings weist Kohlenstoff dafür ein zu geringes Reduktionspotential auf. Schlussendlich existieren zwischen Eisen und Indium in diesem System einige Parallelen.

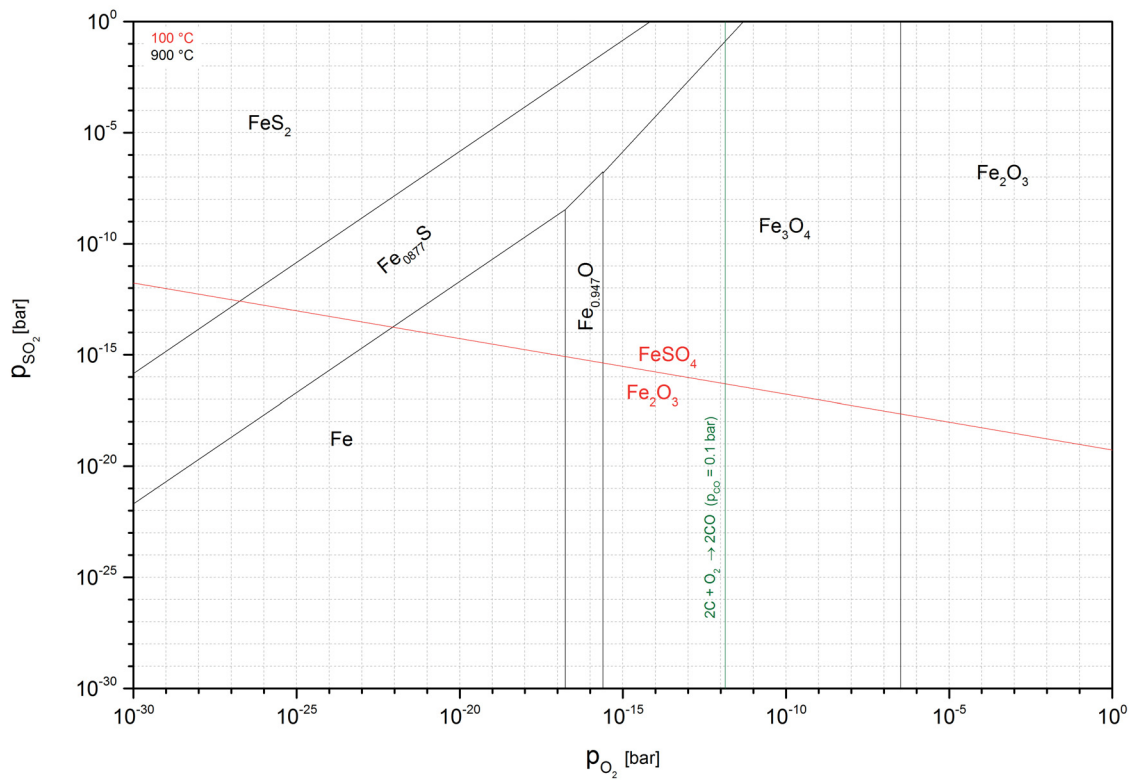


Abbildung 5.12: Stabilitätsbereiche im Gebiet Eisen-Sauerstoff-Schwefeldioxid

Wie in Abbildung 5.13 zu sehen, sind auch die Eisenchloridverbindungen instabiler als die bisher diskutierten. Während alle anderen untersuchten Chloride bei 100 °C Stabilitätsbereiche bis zu einem Sauerstoffpartialdruck von 1 bar aufwiesen, reicht dieser bei Eisen(III)-Chlorid lediglich bis 10^{-9} bar. Rein thermodynamisch betrachtet ist dieses Chlorid in Luft daher bereits bei 100 °C instabil, allerdings kann der Zerfall bei diesen niedrigen Temperaturen kinetisch gehemmt sein. Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken existiert neben dem Eisen(III)-Chlorid auch noch Eisen(II)-Chlorid. Mit steigender Temperatur vergrößert sich der Bereich von Eisen(II)-Chlorid, was dazu führt, dass bei 900 °C Eisen(III)-Chlorid nicht mehr stabil ist. Nach Untersuchung dieses Systems scheint die Bildung von Eisenchloridverbindungen bei einer Röstung mit Luftspülung unwahrscheinlich, weshalb Eisen zum Großteil im festen Rückstand verbleiben sollte.

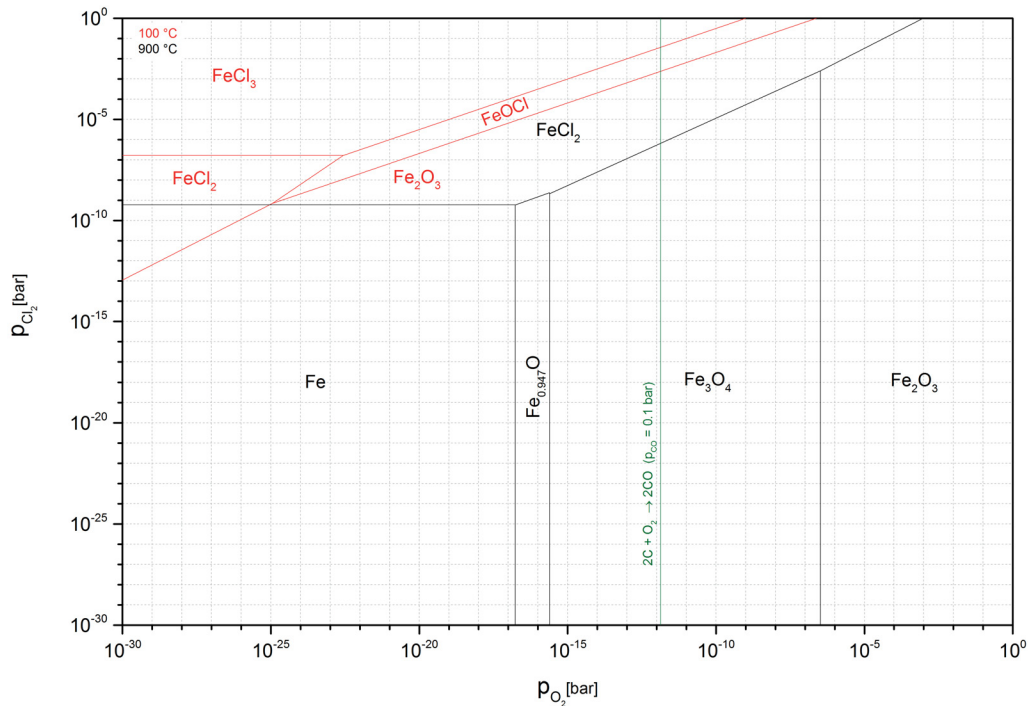


Abbildung 5.13: Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Chlor

5.3 Zusammenfassung

Die angestellten Betrachtungen führen zum Schluss, dass ein Röstschritt vom thermodynamischen Standpunkt aus alle betrachteten Elemente in ihre metallische oder oxidische Form überführen kann. Eine Ausnahme bildet Bleisulfat, welches bei 900 °C nur langsam zu Blei(II)-Oxid zerfällt, weshalb je nach Behandlungsdauer vermutlich eine Mischung aus Blei(II)-Oxid und Bleisulfatverbindungen vorliegt. Die Zugabe von Koks kann dabei helfen die Bleisulfatverbindungen durch Reduktion zu metallischem Blei umzuwandeln. Außerdem ist erkennbar, dass eine Chlorierung bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch besser durchführbar ist, wobei diese Untersuchung keine kinetischen Probleme berücksichtigt. Gegenläufig dazu läuft die Verflüchtigung bei höheren Temperaturen besser ab. Außerdem sind die Berechnungen jeweils nur in Abhängigkeit von drei Elementen gültig, wohingegen das vorliegende System deutlich komplexer ist, weshalb diese Erkenntnisse mit Vorsicht zu interpretieren sind. Trotzdem sollen dieser Betrachtungen als Grundlage für den experimentellen Teil der Arbeit dienen, in dem das Verhalten der hier beschriebenen Elemente überprüft wird.

6 Versuchsdurchführung

Dieses Kapitel dokumentiert und diskutiert die praktisch durchgeführten Versuche. Dabei findet sich zuerst eine Beschreibung der Versuchsdurchführung sowie eine Dokumentation aller wichtigen Parameter. Darüber hinaus erfolgt jeweils direkt zu den einzelnen Versuchen eine Auswertung und Diskussion mit Schlussfolgerungen zur weiteren Vorgehensweise. Das Ziel der Versuche besteht in der Überprüfung der thermodynamischen Überlegungen zur Chlorierung und Verflüchtigung von Silber und Indium.

6.1 Klinkerversuche

Die vorliegende Arbeit soll das Verhalten der im Jarosit enthaltenen Wertmetalle in einem möglichen Klinkerschnitt untersuchen. Die Idee besteht wie schon, im vorherigen Kapitel beschrieben, darin, die Wertmetalle zu verflüchtigen, über das Abgassystem auszutragen und in einem Filterhaus zu sammeln. Vor allem die Verhaltensweisen von Silber und Indium sind aus ökonomischer Sicht interessant und werden deshalb näher betrachtet. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, sind toxische Schwermetalle im Jarosit durch Regenwasser mobilisierbar. Bei richtiger Prozessführung erscheint ein Einsatz der "Schlacke" aus dem Klinkerschnitt in der Eisenmetallurgie möglich. Die Kombination aus Rückgewinnung von Wertmetallen mit der Generierung eines weiteren Produkts kann dabei helfen, den Prozess ökonomischer durchzuführen, da keine Deponiekosten anfallen.

Als Aggregat für die Versuche dient ein sogenannter Drehrohrofen. Die Länge des Rohres beträgt 1 m, der Durchmesser 8 cm. Das Drehrohr ist mit einer stufenlosen digitalen Temperatur- und Drehzahlsteuerung ausgestattet. Zu beachten ist, dass die eingestellte Temperatur nur im mittleren Drittel des Drehrohres korrekt ist und zu den Rohrenden hin abfällt, was für eine reproduzierbare Versuchsdurchführung eine Zentrierung des Probenmaterials im mittleren Drittel des Drehrohres erfordert. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung eines speziellen, mit Gewindestangen fixierten Einsatzes aus Keramik. Daraus ergibt sich eine für Drehrohre unübliche

diskontinuierliche Betriebsweise mit dem Vorteil, eine genaue Kontrolle über die Prozessparameter zu haben. Während sich auf einem Rohrende ein Anschluss für eine Gasspülung befindet, ist das zweite Rohrende offen, um den Austrag von gasförmigen Reaktionsprodukten zu ermöglichen. Die Regelung des Gasflusses erfolgt mit einem Gasflussmesser der Firma Pronkhorst. Die maximale Temperatur des Drehrohrs liegt bei etwa 950 °C, da höhere Temperaturen aufgrund der Wärmeausdehnung des Stahlrohrs das maximale Spiel der Lagerung überschreitet.

6.2 Versuchsreihe

Insgesamt werden in der Versuchsreihe 9 Versuche und Vorversuche mit unterschiedlichen Parametern und Zuschlagstoffen durchgeführt. Als Zuschlagstoffe kommen Natriumchlorid, flüssige Salzsäure, Kohlenstoff und Eisen(III)-Chlorid zum Einsatz. Einen Überblick über die durchgeführten Versuche bietet Tabelle 6.1. Dabei dient Versuch 1 zur generellen Evaluierung des Verhaltens der zu untersuchenden Elemente ohne die Verwendungen von Zuschlagstoffen. Im zweiten Versuch wird ein Vorröstschriff durchgeführt und Material für Folgeversuche hergestellt, da die Zugabe von Zuschlagstoffen im industriellen Maßstab ebenfalls erst gegen Prozessende stattfindet. Die Folgeversuche 3 und 4 untersuchen die Wirkung verschiedener Chlorträger. Aufbauend auf diesen Ergebnissen soll Versuch 5 die Vermutung bestätigen, dass beim direkten Zugeben von Zusätzen die Austragsraten sinken. In Versuch Nummer 6 wird darüber hinaus die Wirkung eines Reduktionsmittels auf das Verflüchtigungsverhalten untersucht. Der 7. Versuch unterscheidet sich von Versuch Nummer 2 in der Prozessführung, da er mit einer erhöhten Aufheizrate abläuft und die Aktivierung der Gasspülung erst mit Erreichen der Haltetemperatur erfolgt. Der vorletzte Versuch evaluiert die Möglichkeit, durch Zugabe eines Chlorträgers Indiumchloride bei niedrigen Temperaturen zu bilden. Selbiges gilt für den letzten Versuch, wobei die Prozesstemperaturen hier deutlich höher sind.

Tabelle 6.1: Überblick der durchgeführten Versuche

Versuch Nr	Einsatzmaterial	Haltetemperatur [°C]	Zusätze
1	Ausgangsmaterial	850	-
2	Ausgangsmaterial	650	-
3	Vorgeröstetes Material	900	Natriumchlorid
4	Vorgeröstetes Material	900	Salzsäure
5	Ausgangsmaterial	900	Natriumchlorid
6	Ausgangsmaterial	900	Natriumchlorid + Koks
7	Ausgangsmaterial	650	-
8	Vorgeröstetes Material	450	Eisen(III)-Chlorid
9	Vorgeröstetes Material	1100	Eisen(III)-Chlorid

Für die Durchführung der chemischen Analysen war das Unternehmen A.M.C.O. united samplers and assayers GmbH verantwortlich.

6.2.1 Tastversuch bei 950 °C

In einem ersten Tastversuch liegt die Haltetemperatur bei 950 °C und die Aufheizrate bei 350 °C/h. Eine Haltedauer von 2 Stunden soll ein vollständiges Ausreagieren des Jarosits ermöglichen. Eine Drehzahl von 10 Umdrehungen/min sorgt für eine ausreichende Durchmischung. Als Spülgas dient Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min. Die Einwaage beträgt 95 g. Der Röstprozess führt zu einem Masseverlust von 12,5 g oder respektiven 18,5 %. Es zeigt sich, dass der Jarosit bei den angeführten Prozessparametern versintert und teilweise am Einsatzgefäß anklebt. Dies führt zu einer mangelhaften Durchmischung des feinkörnigen Einsatzmaterials und verringert damit die Abröstgeschwindigkeit. Darüber hinaus ist das vollständige Entfernen des Einsatzmaterials aus dem Gefäß nicht möglich, was zu Ungenauigkeiten in der Auswertung, wie auch zu Problemen in einem angedachten industriellen Maßstab führen kann. Deshalb wurde der Versuch wiederholt und die Haltetemperatur für alle weiteren Versuche auf maximal 900 °C begrenzt. Zusätzlich ist festzuhalten, dass eine Erhöhung der Drehzahl des Drehrohrs auf 20 Umdrehungen/Minute zu mehr Bewegung des Festbettes führen soll, was einem Versintern entgegenwirkt.

6.2.2 Klinkern bei 850 °C ohne Zusätze

Wie bereits beschrieben soll das Absenken der Haltetemperatur ein Versintern des gerösteten Jarosits verhindern. Daher erfolgt die Durchführung dieses Versuches bei einer Haltetemperatur von 850 °C bei gleicher Aufheizrate, Haltedauer und Drehzahl. Um einen zu geringen Abtransport der Reaktionsprodukte auszuschließen, wird der Gasvolumenstrom auf 2 l/min erhöht. Während des Versuchs kommt es zu einem teilweisen Austrag von Material aus dem Einsatz in das Drehrohr, weshalb Rückschlüsse auf die Massendifferenz über die SiO₂-Konzentrationsänderung berechnet werden, da SiO₂ eine nicht flüchtige Komponente darstellt. Zwar verklebt auch bei dieser Temperatur ein Teil des Röstgutes mit dem Drehrohr, allerdings ist ein Abkratzen aus dem Innenraum möglich, wobei aber Verunreinigung aus früheren Versuchen nicht auszuschließen sind. Daher wird nur jener Teil für die Analyse verwendet, welcher leicht aus dem Einsatz entfernbar ist. Danach folgt eine Reinigung des Gefäßes für weitere Versuche. So ergibt sich bei einer Einwaage von 150 g ein Masseverlust von 57 g oder 38,0 %. Allerdings sind darin auch Verluste ins Drehrohr enthalten, welche also nicht über die Gasphase verflüchtigt sind. Daher soll die Ermittlung der Massendifferenz auf rechnerischem Weg stattfinden, was im Folgenden näher erklärt ist. Da die Verflüchtigung verschiedener Elemente zu einem Massenverlust führt, kommt es bei nicht flüchtigen Elementen zu einer Anreicherung. SiO₂ fungiert dabei als Bezugspunkt für die Massenbilanzierung.

$$\text{Masseverlust} = \left(1 - \frac{c_{\text{SiO}_2_0}}{c_{\text{SiO}_2_1}}\right) \quad (6.1)$$

In weiterer Folge findet auch die Berechnung des Ausbringens anhand der Änderung der Konzentration von SiO₂ statt. Der Sinn der pyrometallurgischen Behandlung besteht darin, die Metalle über das Abgas abzuführen und im Filterstaub anzureichern, weshalb komplettes Überführen in den Filterstaub einem Ausbringen von 100 % gleichgesetzt wird. Gleichung 6.2 beschreibt diesen Zusammenhang mathematisch:

$$\text{Ausbringen} = \left(1 - \frac{c_1}{c_0} \cdot \frac{c_{\text{SiO}_2_0}}{c_{\text{SiO}_2_1}}\right) \quad (6.2)$$

Wobei c_0 die Anfangskonzentration und c_1 die Endkonzentration nach dem Rösten eines beliebigen Elements darstellt. Selbiges gilt für die Konzentrationen von SiO₂. Dadurch ergibt sich für Elemente, die die selbe relative Konzentrationsänderung wie SiO₂ aufweisen, ein Ausbringen von 0 %, da diese vollständig im festen Rückstand verbleiben. Im Gegensatz dazu muss für 100 % Ausbringen die Endkonzentration eines beliebigen Elementes durch Verflüchtigung auf 0 % absinken.

Tabelle 6.2: Chemische Analyse nach zweistündigem Rösten bei 850 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0,017	0,02	26,4	6,2	6,2	8,9	6,4
Geröstet bei 850 °C c_1 [%]	0,013	0,025	34,3	8,5	8,6	1,16	9,1
Ausbringen [%]	46,2	12,1	8,6	3,6	2,4	90,8	

Tabelle 6.2 zeigt die Analyse des Ausgangsmaterials sowie die Analyse nach dem Röstprozess bei 850 °C ohne Zusätze. Die Berechnung des Masseverlusts ergibt 28,9%, was deutlich von den gemessenen 38,0% abweicht. Die Berechnung ist aber in guter Übereinstimmung mit der TGA aus Kapitel 4. Das Ausbringen des Schwefels ist mit 90,8% sehr gut. Den thermodynamischen Daten zufolge erscheint es plausibel, dass Bleisulfat bei 850 °C nur teilweise zu Blei(II)-Oxid reagiert. Ohne Zugabe von Chloridträgern ist lediglich bei Silber mit einem Ausbringen von 46,2% ein flüchtiges Verhalten erkennbar. Da Silber sowohl als Chlorid, Fluorid oder auch als Bromid bei den vorherrschenden Prozessbedingungen verflüchtigen kann, muss ein Teil des Silbers entweder in dieser Verbindung vorliegen, oder es muss zur Bildung einer Silberhalogenidverbindung kommen. Das Vorhandensein dieser Halogene kann über die Jarositfällung erklärt werden. Hierbei kommt zur Neutralisierung wie im theoretischen Teil beschrieben auch Zinkoxid, häufig in Form von gewaschenem Waelzoxid zum Einsatz, welches jedoch nach wie vor geringe Mengen an Chlor enthalten kann [27]. Das Waelzoxid wiederum entstammt meist aus der Aufarbeitung von Stahlwerksstäuben, in welchen selbst nach einer Soda-Waschung Halogenide vorhanden sind. Da Silber nur in geringen Mengen vorhanden ist reichen bereits geringe Konzentrationen dieser Elemente aus, um die Verflüchtigung von Silber zu ermöglichen. Allerdings ist das Ausbringen mit 46,2% nicht ausreichend, da dies lediglich zur Aufspaltung der Silberfraktion führt. Sowohl Indium, als auch Eisen, Zink und Blei zeigen kein ausgeprägtes flüchtiges Verhalten. Bei Indium kann die teilweise Verflüchtigung ebenfalls nur durch Halogenide begründet werden, da diese ebenfalls bereits bei niedrigen Temperaturen hohe Dampfdrücke aufweisen und somit das Drehrohr über das Abgassystem verlassen können. Bei Zink und Blei ist der Austrag derart gering, sodass diese vermeintliche Verflüchtigung auch auf Messfehler beruhen kann.

6.2.3 Klinkern bei 650 ° ohne Zusätze

In der Literatur ist zu finden, dass die Zugabe von Chlorträgern das Ausbringen von Silber erhöhen kann, was auch anhand der thermodynamischen Berechnungen nachweisbar war. [31] Dabei ist allerdings zu beachten, dass das Silber für eventuell ablaufende Reaktionen zugänglich sein muss. Deshalb erfolgt die Zugabe erst nachdem der Jarosit gespalten und das Sulfat abgetrennt wurde. Hierzu soll in einem ersten Prozessschritt eine Vorröstung stattfinden. Um die Silberverluste gering zu halten, wird der Röstprozess bei abgesenkter Temperatur durchgeführt. Wie aus der Literatur ersichtlich und im theoretischen Teil beschrieben reichen 650 ° grundsätzlich für die Jarositzersetzung aus, weshalb diese als Haltetemperatur gewählt wird. [21] Eine Erhöhung der Haltedauer von 2 auf 3 h stellt dabei sicher, dass trotz temperaturbedingter verringerter Kinetik ausreichend Zeit für ablaufende Reaktionen vorhanden ist. Als Spülgas kommt Luft mit der selben Spülrate wie im vorigen Versuch zum Einsatz. Auch die Drehzahl und Aufheizgeschwindigkeit sind mit 20 U/min bzw. 350 °C/h gleich. Bei einer Einwaage von 84 g ergibt sich ein Masseverlust von 28 g. Unter Berücksichtigung der Anreicherung von SiO_2 sind von den 28 g lediglich 24 g verflüchtigt und die restlichen 4 g durch die Rotation im Drehrohr aus dem Einsatz gefallen. Der relative Masseverlust durch Verflüchtigungsreaktionen ist mit 28,9% interessanterweise ähnlich groß, wie bei der Röstung mit 850 °C.

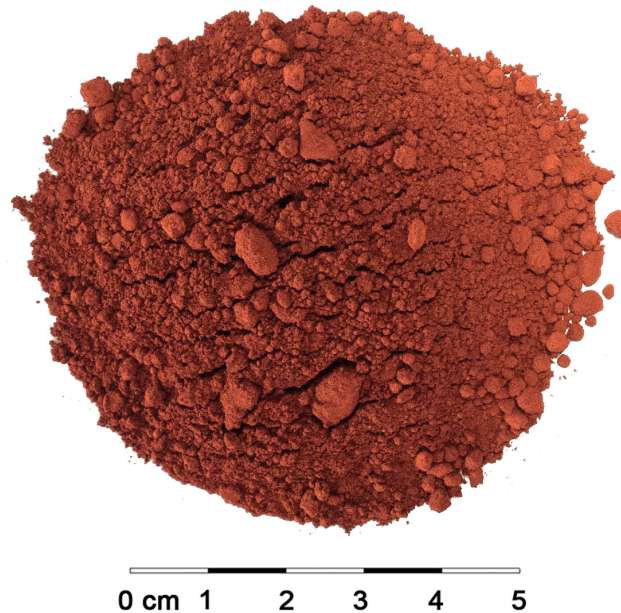


Abbildung 6.1: Jarosit nach dreistündiger Röstung bei 650 °C und Spülung mit Luft

Abbildung 6.1 zeigt den Jarosit nach der dreistündigen Behandlung bei 650 °C unter Luftspülung. Im Vergleich zum Ausgangszustand ist die deutliche Rotfärbung des Materials erkennbar. Die rote Farbe ist dem beim Zerfall des Jarosits entstehenden Hämatit zuzuschreiben. Bei dieser Temperatur kommt es zu keiner Versinterung und das Material behält seine feinkörnige Struktur.

Tabelle 6.3: Chemische Analyse nach dreistündigen Rösten bei 650 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0.017	0.02	26.4	6.2	6.2	8.9	6.4
Vorgeröstetes Material c_1 [%]	0.02	0.025	37.3	7.5	8.3	4.18	9.0
Ausbringen [%]	16.3	11.1	-0.5	14.0	4.8	66.6	

Tabelle 6.3 stellt das Ergebnis dieses Versuches dar. Im Vergleich zum Röstversuch bei 850 °C sind die Verflüchtigungsraten der untersuchten Elemente anders verteilt. Erwartungsgemäß führt die niedrigere Temperatur nicht zum vollständigen Zersetzen der Sulfate, weshalb das Ausbringen für Schwefel nur 66,6% beträgt. Verantwortlich dafür dürften vor allem die vorhan-

denen Bleisulfate sein. Der Silberaustrag geht durch die niedrigere Prozesstemperatur deutlich zurück, da der Dampfdruck von Silberchlorid bei 650 °C gering ist. Auf der anderen Seite bleibt die Verflüchtigungsrate von Indium mit 11,1 % in etwa gleich, weshalb die Vermutung naheliegt, dass Indium vor allem bei tieferen Temperaturen verflüchtigt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Thermodynamik, denn Indium(III)-Chlorid beginnt bereits bei 300 °C zu sublimieren, weshalb niedrigere Temperaturen das Ausbringen nicht verschlechtern. Vielmehr liegt der limitierende Faktor in der Bildung des Indium(III)-Chlorids. Für das hohe Zinkausbringen existiert im Moment keine Erklärung, selbes gilt für Blei. Im Gegensatz zu Zink und Blei führt die niedrigere Haltetemperatur zum vollständigen Verbleib des Eisens im Rückstand, wobei der negative Wert für das Ausbringen des Eisens auf Messschwankungen bzw. minimalen Inhomogenitäten des Materials zurückgeführt werden kann. Der verbleibende Reststoff enthält noch 83,7% des Silbers und 88,9% des Indiums, weshalb in einem zweiten Schritt die Chlorierung mit Salzsäure und Natriumchlorid die Möglichkeit zur Verflüchtigung dieser Metalle untersuchen soll.

6.2.4 Zugabe von Natriumchlorid

Wie beschrieben dienen die Chlorträger dazu Silber bzw. Indium in flüchtige Verbindung zu überführen. Im ersten Folgeversuch wird zu einem Teil das bei 650 °C vorgerösteten Materials 4,5% NaCl zugegeben. Um eine homogene Verteilung sicherzustellen, kommt das Material für 2 Minuten in eine Schwingmühle. Silberchlorid weist von allen untersuchten Chloridverbindungen den geringsten Dampfdruck auf, weshalb basierend auf den Dampfdruckkurven aus Abbildung 5.2 eine Haltetemperatur von 900 °C mit einer Haltedauer von 2 h Anwendung findet. Die Spülrate sowie die Drehzahl bleiben konstant bei 2 l/min bzw. 20 U/min. Bereits in der Aufheizphase beginnt ab ca. 350 °C eine deutliche Rauchentwicklung. Da der Reststoff schon bei 650 °C behandelt wurde, muss das zugesetzte Natriumchlorid die erkennbare Rauchentwicklung verursachen.

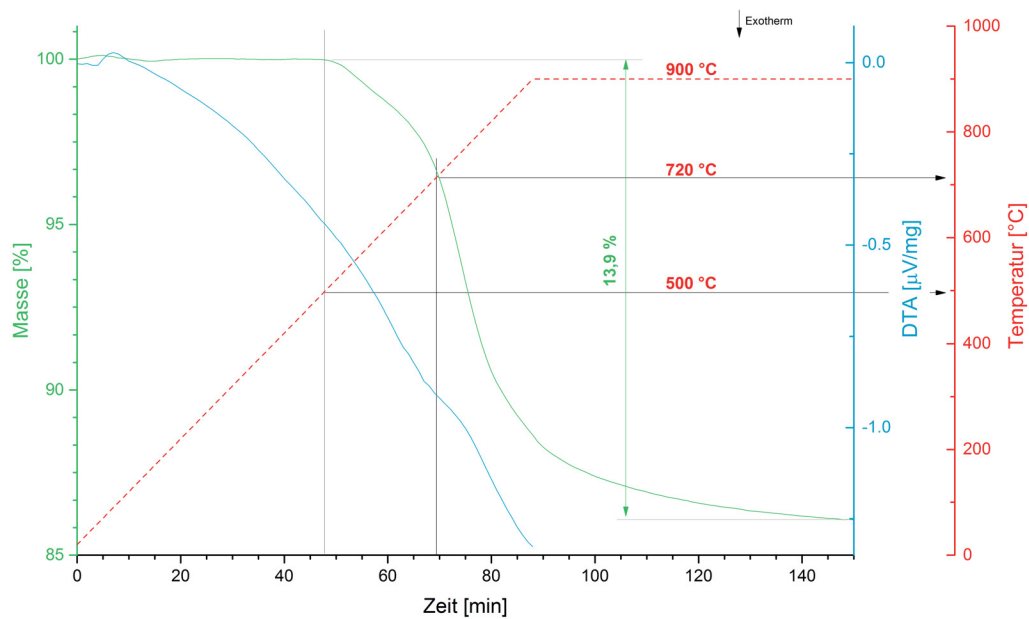


Abbildung 6.2: TGA und DTA für indirekte Behandlung mit Natriumchlorid

Die zusätzlich durchgeführte TGA bzw DTA zeigten, dass aufgrund der Verflüchtigungsreaktionen ab 500 °C ein Masseverlust auftritt. Bei etwa 720 °C beschleunigt sich der Massenabtrag, gleichzeitig ist auch ein schwach ausgeprägter endothermer Peak zu sehen, welcher eventuell auf die Bildung von Schwefeldioxid schließen lässt. Im Vergleich zur Analyse aus Kapitel 4 ist die Wärmetönung des Materials gering, es sind keine ausgeprägten Peaks erkennbar. Der gesamte Masseverlust beträgt 13,9%. Bedacht werden muss, dass das Probenmaterial neben dem vorgerösteten Rückstand auch das zugesetzte Natriumchlorid enthält, weshalb dieser Masseverlust nicht direkt mit den berechneten Werten aus der Änderung der SiO₂ Konzentrationen vergleichbar ist. Darüber hinaus zeigt der Verlauf der Massenänderung, dass die Verflüchtigungsreaktionen nur mit einer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. So ist selbst nach 60 minütiger Haltedauer noch immer ein leichter Masseverlust erkennbar. Die Aufzeichnung des DTA-Signals erfolgte aus messtechnischen Gründen nur bis zum Erreichen der Haltetemperatur.

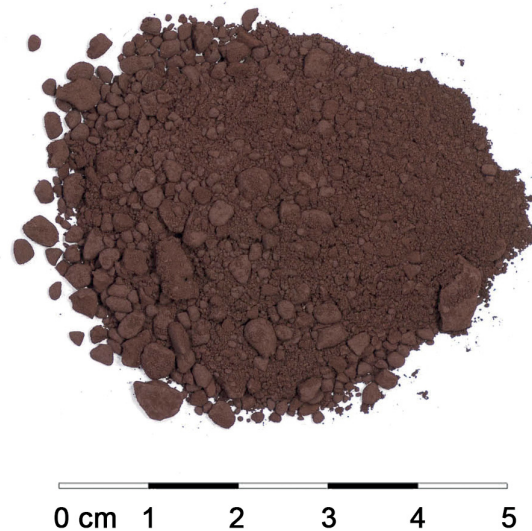


Abbildung 6.3: Jarosit nach Zugabe mit Natriumchlorid und zweistündiger Röstung bei 900 °C

Abbildung 6.3 stellt den Jarositfällungsrückstand nach den oberhalb beschriebenen Behandlungen dar. Im Vergleich zu Abbildung 6.1 ist erkennbar, dass das bei 900 °C und mit Natriumchlorid behandelte Material eine deutlich dunklere Färbung aufweist. Da der Eisengehalt überwiegt erscheint es denkbar, dass eine Änderung der Oxidationsstufe des Eisens diese Farbänderung bewirkt.

Tabelle 6.4: Chemische Analyse nach Behandlung bei 900 °C und Zugabe von Natriumchlorid zu vorgeröstetem Material.

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0,017	0,02	26,4	6,2	6,2	8,9	6,4
Natriumchlorid und 900 °C c_1 [%]	0,005	0,025	37,3	8,8	5,3	2,08	9,8
Ausbringen [%]	80,8	18,4	7,7	7,3	44,2	84,7	

Zwar wurde in diesem Versuch bereits vorgeröstetes Material eingesetzt, da die zweistufige Fahrweise nur durch Einschränkungen des Drehrohres zustande kommt und dieser Prozess zukünftig in einem Prozessschritt ablaufen soll, bezieht sich die Auswertung auf das Ausgangs-

material. Die Analyse in Tabelle 6.4 zeigt, dass mit 80,8 % ein Großteil des enthaltenen Silbers den festen Reststoff über das Abgas verlassen und somit die Chlorierung funktioniert hat. Möglicherweise war das eingesetzte Material nicht vollständig aufgeschlossen und die verbleibenden 19,2 % des Silbers in fester Lösung. Indium zeigt keine wesentlich Änderung seines Verflüchtigungsverhaltens, lediglich einen geringen Anstieg des Ausbringens von 11,1 % (vgl. 6.2.2) auf 18,4 %. Während durch die Behandlung des vorgerösteten Materials mit Natriumchlorid kein weiteres Zink verflüchtigt, steigt dadurch das Ausbringen von Blei auf 44,2 %. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den thermodynamischen Untersuchungen. Bleisulfat weist bei 650 °C eine hohe Stabilität auf, weshalb dieses nach der Vorbehandlung zumindest teilweise noch als Sulfat vorliegt. Dagegen liegt Zink als Zinkoxid vor, welches zwar nicht direkt mit Natriumchlorid reagiert, über indirekten Weg allerdings trotzdem Zinkchlorid bilden kann. Für die Verflüchtigung von Blei im zweiten Schritt sind bei 900 °C folgende Reaktionen denkbar:



Für Eisen ist mit 7,7 % kein nennenswerter Austrag erkennbar und gegebenenfalls wieder auf Schwankungen in der Analyse zurückzuführen. Trotzdem besteht die Möglichkeit, dass geringe Mengen des Eisens zu Eisen(III)-Chlorid reagieren und bei höheren Temperaturen aufgrund des hohen Dampfdrucks sofort verflüchtigen. Das verringerte Ausbringen von Schwefel ist durch die Zugabe von Natriumchlorid und der damit einhergehenden Bildung von stabilen Natriumsulfaten erklärbar.

6.2.5 HCl Behandlung

Um den Einfluss des Chlorträgers zu untersuchen wird ein weiterer Versuch mit Salzsäure behandeltem vorgerösteten Material durchgeführt. Die Behandlung mit Natriumchlorid hilft bei der Verflüchtigung von Silber und teilweise Blei, allerdings ist ein besseres Ausbringen anzustreben. Möglicherweise gibt es nur unzureichenden Kontakt zwischen Natriumchlorid und Indium- bzw. Silberverbindungen. Durch Aufschlännen in verdünnter Salzsäure (0,5 mol/l) soll die Chlorierung bereits bei geringerer Temperatur ablaufen. Die thermodynamischen Berechnungen wurden jeweils für ein sauerstoff- und schwefelfreies System durchgeführt. Um die Bedingungen der Sauerstoff-Chlor-Systeme bestmöglich nachzustellen, kommt auch in diesem Versuch vorgeröstetes Material zum Einsatz. Eine genaue Beschreibung zur Herstellung des

vorgerösteten Materials ist bereits in Kapitel 6.2.3 gegeben. Für das Aufschlännen kommen neben 39,7 g Röstgut noch 100 ml 0,5 molare Salzsäure in ein Becherglas, wobei ein Magnetrührknochen für die Durchmischung der Suspension sorgt. In einem Trockenschrank wird das durchnässte Material für 24 h bei 100 °C getrocknet. Da die wässrige Lösung den gesamten Reststoff benetzt ist in weiterer Folge keine Homogenisierung notwendig. Um die Vergleichbarkeit zu Natriumchlorid sicherzustellen, läuft der Klinkerprozess unter den gleichen Prozessparametern wie im Versuch aus Kapitel 6.2.4 ab. So liegt die Aufheizrate bei 350 °C/h mit einer Haltedauer von 2 h bei einer Haltetemperatur von 900 °C. Die Spülrate beträgt wieder 2 l/min und die Drehzahl des Drehrohrs beläuft sich auf 20 U/min. Während des Aufheizvorganges ist im Drehrohr im Vergleich zum Versuch mit Zusatz von Natriumchlorid weniger Rauchentwicklung erkennbar. Vermutlich liegt dies an der grobkörnigeren Struktur des eingesetzten Materials, welche aufgrund der Behandlung mit Salzsäure und anschließender Trocknung entsteht.

Tabelle 6.5: Chemische Analyse nach Behandlung bei 900 °C nach Aufschlännen des vorgerösteten Materials in verdünnter Salzsäure

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0.017	0.02	26.4	6.2	6.2	8.9	6.4
c_1 [%]	0.007	0.03	39.7	8.84	5.75	2.67	10.1
Ausbringen [%]	73.9	5.0	4.7	9.7	41.2	81.0	

Auch hier bezieht sich die Auswertung auf das Ausgangsmaterial (Näheres siehe 6.2.4). Wie in Tabelle 6.5 erkennbar, ist das Verhalten der Elemente nach der Behandlung mit Salzsäure ähnlich dem Verhalten nach der Zugabe von Natriumchlorid. Der Silbergehalt liegt mit 70 ppm zwar über den 50 ppm aus dem Natriumchloridversuch, allerdings liegen diese Werte eng zusammen und können bei diesen geringen Konzentrationen auch durch die Streuung der Analyseergebnisse erklärt werden. Nichtsdestotrotz ist das Ausbringen mit 73,9 % nicht so hoch wie erwünscht. Blei und Zink weisen Verflüchtigungsraten von 41,2 % bzw. 9,7 % auf und liegen damit ebenfalls etwa auf dem Niveau des Natriumchloridversuchs. Die Verluste von Eisen betragen nur 4,7 % und sind damit niedriger als nach der Natriumchloridbehandlung. Interessant ist, dass der Restschwefelgehalt bei einer Konzentration von 2,67 % und damit höher liegt, obwohl keine Natriumsulfate vorliegen. Bei Indium zeigt der Versuch bzw. die Analyse, dass es zu keiner Bildung von Indium(III)-Chlorid kommt. Das Ausbringen ist mit 5,0 % vernachlässigbar, weshalb es im Röstrückstandes zu einer relativen Anreicherung auf eine Konzentration von

300 ppm kommt. Möglicherweise ist Indium in fester Lösung, was eine mögliche Erklärung für den geringen Austrag von lediglich 5 % darstellt.

6.2.6 Direktes Klinkern mit Natriumchlorid

Ein weiterer Versuch untersucht das Verhalten der Elemente wenn der Klinkerprozess ohne Vorrösten in nur einem Prozessschritt unter Zugabe von Natriumchlorid erfolgt. Während beim vorgerösteten Material 5 % Natriumchlorid zugegeben wurden, werden für das direkte Klinkern 8 % zugegeben. Zu begründen ist dies damit, dass beim Aufheizen bereits eine Chlorierung verschiedener Sulfate erfolgen kann, wobei für gebundenes Silber mit fortschreitender Behandlungsdauer dann eventuell kein Chlor mehr verfügbar ist. Die sonstigen Prozessparameter bleiben bei einer Aufheizrate von 350 °C/h und einer Haltedauer von 2 h, sowie bei 900 °C Haltetemperatur. Die Drehzahl liegt bei 20 U/min und die Spülrate bei 2 l Luft/min. Beginnend ab etwa 350 °C ist eine deutliche Rauchentwicklung erkennbar, wobei diese stärker als bei den indirekten Versuchen ausfällt. Während des Aufheizvorganges verringert sich die Rauchentwicklung und ist mit Erreichen der Haltetemperatur kaum noch erkennbar. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass eine erhöhte Rauchentwicklung beim direkten Klinkern mit erhöhten Natriumchlorid-Gehalt auftritt, da auch das Kristallwasser und der Schwefel abdampfen.

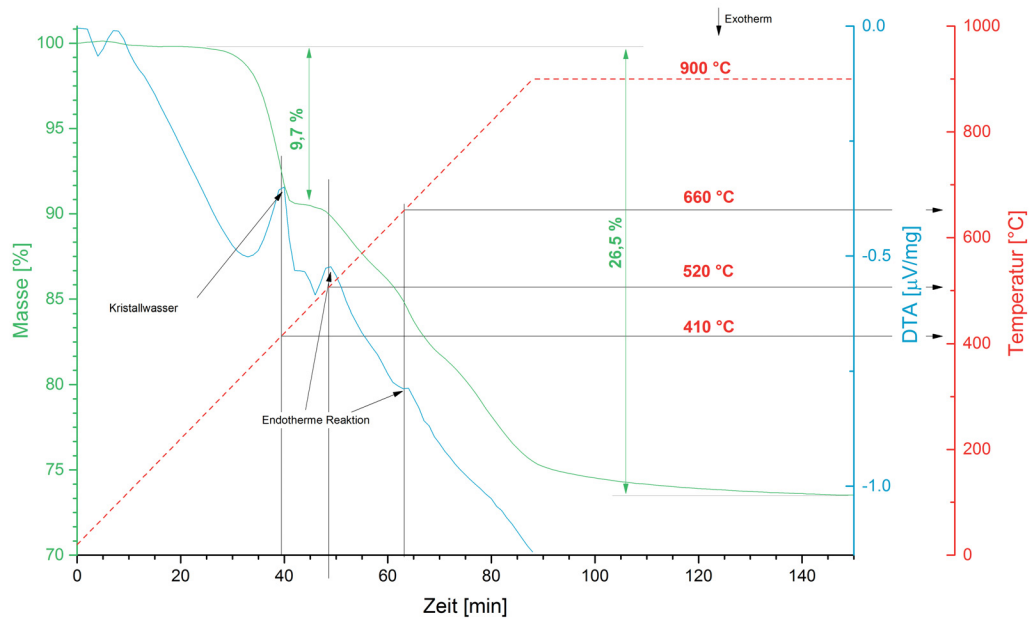


Abbildung 6.4: TGA und DTA für direkte Behandlung mit Natriumchlorid

Die TGA bzw. DTA mit diesem Material zeigt ein ähnliches Bild wie in der Charakterisierung des Ausgangsmaterials. Bei 300 °C beginnt die Abspaltung von Kristallwasser, der endotherme Peak dazu erreicht allerdings erst verspätet bei 410 °C seine volle Ausprägung. Der Masseverlust bei der Abspaltung des Kristallwassers beträgt 9,7%. Daneben sind auch bei 520 °C und bei 660 °C endotherme Peaks erkennbar. Insgesamt kommt es zu einem Masseverlust von 26,5%. Erfolgt die Bestimmung des Massenverlustes über die Berechnung mittels Konzentrationsänderungen von SiO_2 liegt der Masseverlust deutlich höher bei 34,7%.

Tabelle 6.6: Chemische Analyse nach direkter Behandlung mit Natriumchlorid bei 900 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO_2
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0.017	0.02	26.4	6.2	6.2	8.9	6.4
c_1 [%]	0.018	0.025	37	7.9	8.8	0.98	9.8
Ausbringen [%]	30.9	18.4	8.5	16.8	7.3	78.4	

Tabelle 6.6 stellt das Ergebnis des Versuchs dar. Das Silberausbringen ist mit 30,9% niedriger

als bei früheren Versuchen. Dies spricht dafür, dass vorhandenes Silber im Jarosit eingebaut ist. Wird das Material wie in Kapitel 6.2.3 vorgeröstet, kommt es zum Zerfall des Jarosits und damit zur Freisetzung des Silbers. Im einstufigen Prozess ist Silber bei niedrigeren Temperaturen in fester Lösung und damit für eine Chlorierung nicht zugänglich, weshalb das vorhandene Chlor Verbindungen mit anderen Elementen bildet. Wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, sind bei den vorherrschenden Bedingungen alle untersuchten Metalle als Chloride flüchtig. Wenn es daher zur Bildung von Chloriden während des Aufheizens kommt können diese verdampfen, weshalb im weiteren Verlauf des Prozesses kein Chlor mehr zur Verfügung steht. Dieser Umstand wird unterstützt durch die Tatsache, dass Zink mit 16,8 % und Eisen mit 8,5 % ein höheres Ausbringen als in früheren Versuchen aufweisen. Thermodynamisch gesehen ist allerdings nur die Chlorierung von Zinksulfat mit Natriumchlorid möglich. Bleisulfat ist stabiler als Zinksulfat, somit kann die niedrige Verflüchtigungsrate von Blei ebenfalls durch den frühzeitigen Verbrauch von Chlor durch die Bildung von Zink(II)chlorid erklärt werden. Während die Zugabe von Natriumchlorid beim indirekten Versuch 5 % betrug, wurden beim direkten Aufheizen 8 % zugegeben. Dies führt zu einer höheren Konzentration an Natrium und in weiterer Folge durch die Reaktion des Natriumchlorids zu Natriumsulfat zu einem erhöhten Endschwefelgehalt. Indium zeigt exakt das selbe Verhalten wie bei dem indirekten Klinkerversuch mit Natriumchlorid, was die Vermutung, dass die Verflüchtigung im unteren Temperaturbereich stattfindet bekräftigt.

6.2.7 Zugabe von Kohlenstoff und Natriumchlorid

Ein weiterer Versuch soll den Einfluss von Kohlenstoff beim Klinkerprozess untersuchen. Zu erwarten ist, dass ein abgesenktes Sauerstoffpotential vor allem im niedrigeren Temperaturbereich den Zerfall der Sulfate beschleunigt. Dazu wird dem Jarosit 5 % Natriumchlorid und 5,5 % hochreiner Kohlenstoff zugesetzt. Um einen vorzeitigen Verbrauch des gesamten Kohlenstoffs zu verhindern, liegt die Spülrate bei lediglich 0,2l Luft/min. Die restlichen Prozessparameter wurden nicht verändert. Im Gegensatz zu früheren Versuchen ist ab etwa 400 °C weißer Rauch sowie weiße Ansatzbildung im Drehrohr erkennbar. Die Mengen sind allerdings zu gering für eine Untersuchung, möglich erscheint jedoch, dass es sich hierbei um Bleisulfid handelt. Mit steigender Temperatur geht die Rauchentwicklung zurück, wobei ab 500 °C bis zur Haltetemperatur keine weitere Rauchentwicklung erkennbar ist.

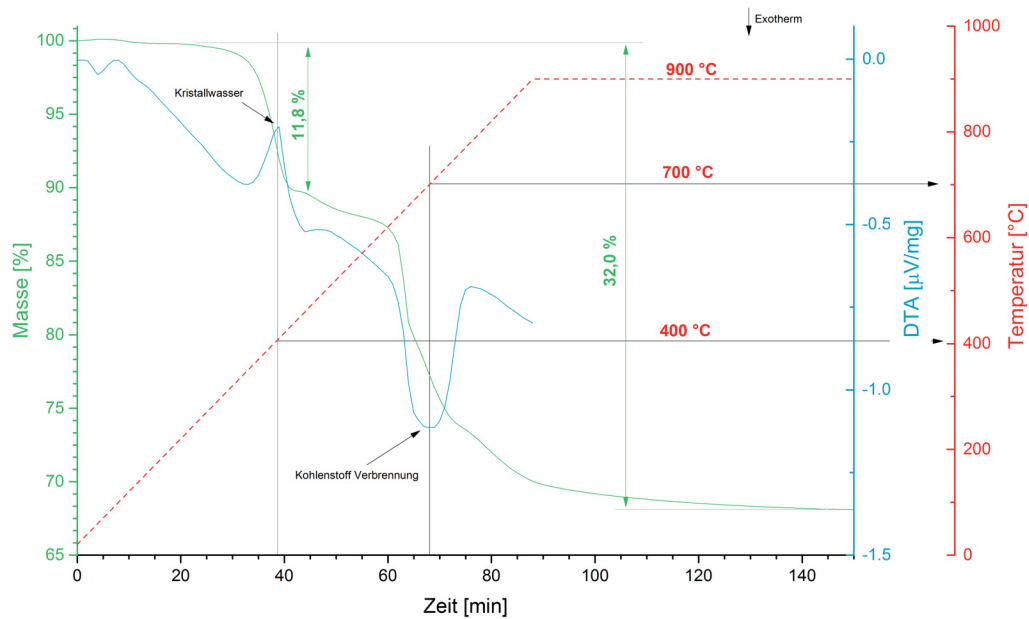


Abbildung 6.5: TGA und DTA für direkte Behandlung mit Natriumchlorid und Koks

Durch die zusätzliche Zugabe von Koks ändert sich das Reaktionsverhalten, wie in Abbildung 6.5 dargestellt. Das Verhalten ähnelt bis 400 °C jenem aus Abbildung 6.4. Während die DTA in Abbildung 6.4 bei 500 °C einen zweiten ausgeprägten endothermen Peak aufweist, verringert sich dessen Ausprägung durch die Zugabe von Kohlenstoff. Darüber hinaus existiert bei 700 °C ein ausgeprägter exothermer Peak. Dieser Peak entsteht durch die Verbrennung des zugesetzten Kohlenstoffs, was in guter Übereinstimmung mit dem starken Masseverlust in diesem Temperaturbereich ist. Im Vergleich zur TGA aus Abbildung 6.4 beginnt der zweite Verflüchtigungsbereich erst bei höherer Temperatur. Der gesamte Masseverlust beträgt 32,0%, wobei die Differenz zur vorherigen TGA in etwa dem zugesetzten Kohlenstoff entspricht.

Tabelle 6.7: Chemische Analyse nach direkter Behandlung mit Natriumchlorid bei 900 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0.017	0.02	26.4	6.2	6.2	8.9	6.4
c_1 [%]	0.009	0.032	35.6	9.42	6.13	2.49	9.9
Ausbringen [%]	65.7	-3.6	12.6	1.6	36.0	81.9	

Die Analyse in Tabelle 6.7 zeigt im Vergleich zum direkten Aufheizen mit Natriumchlorid ein verbessertes Ausbringen von Silber. So liegt die Verflüchtigungsrate, trotz reduzierter Gaspülung, bei 65,7% mit einem Endgehalt von 90 ppm. Auf der anderen Seite wird bei dieser Prozessführung kein Indium verflüchtigt, was zu einer Anreicherung auf 320 ppm führt und ein rechnerisch negatives Ausbringen mit sich bringt. Hier sei auf die Ungenauigkeiten der Analyse, welche im ppm-Bereich auftreten, hingewiesen. Bei Zink ist mit 1,6% ebenfalls nur eine minimale Verflüchtigung nachweisbar. Im Gegensatz dazu zeigt Eisen unter diesen Bedingungen mit einer Verflüchtigungsrate von 12,6% ein vergleichsweise hohes Ausbringen. Da die Bildung von flüchtigen Eisenverbindungen unwahrscheinlich ist, kann diese Verflüchtigung am ehesten über einen Carry-Over-Austrag erklärt werden. Der zugegebene Kohlenstoff scheint, wie erwartet, keinen großen Einfluss auf den Endschwefelgehalt zu haben. Zwar verschiebt der zugesetzte Kohlenstoff, wie in der TGA erkennbar, den Abbau flüchtiger Verbindungen zu höherer Temperatur, allerdings sind die 5% Kohlenstoff noch vor Erreichen der Haltetemperatur aufgebraucht, sodass im weiteren Verlauf des Prozesses oxidierende Bedingungen vorherrschen. Fraglich ist, worum es sich beim weißen Ansatz, welcher im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C entsteht, handelt. Möglich erscheint Blei(II)-Chlorid, allerdings war in früheren Versuchen kein weißer Ansatz erkennbar, obwohl die Analysen ebenfalls die Bildung von Blei(II)-Chlorid nahelegen. Während Silber(I)-Chlorid erst bei höheren Temperaturen verflüchtigt und das Röstgut eine zu geringe Menge für eine erkennbare Rauchentwicklung enthält, wäre zwar ausreichend Eisen für die Bildung von Eisen(III)-Chlorid vorhanden, allerdings passt dieses farblich nicht zum beobachteten weißen Rauch und es erscheint thermodynamisch unwahrscheinlich dass es zu dessen Bildung kommt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bildung von Zink(II)-Chlorid, welches bei 400 °C bereits einen Dampfdruck von etwa 100 Pa aufweist. Eine letzte denkbare Option ist die Bildung von geringen Mengen metallischem Zink. Dieses weist bei 400 °C einen Dampfdruck von 20 Pa auf, der bis 500 °C auf beinahe 200 Pa ansteigt. Generell kann gesagt werden, dass dieses Ergebnis im Großen und Ganzen den Erwartungen entspricht und zu Beobachtungen aus früheren Versuchen passt. Durch den Kohlenstoff wird der Sauerstoffpartialdruck abgesenkt, was zu einem schnelleren Abbau der Sulfate führt. Durch den Zerfall bei niedrigen Temperaturen kommt es zu vergleichsweise weniger Austrag von Chloridträgern, weshalb diese bei höheren Temperaturen noch vorhanden sind und damit die Chlorierung von Silber möglich machen. Indium bildet bei höheren Temperaturen aus thermodynamischer Sicht keine Chloride, und verbleibt hier deshalb komplett im Rückstand.

6.2.8 Vorrösten bei 650

Die bisherigen Erkenntnisse lassen den Schluss zu, dass ein Vorröstschrift notwendig ist, um ein höheres Ausbringen von Silber zu erreichen. Das Vorrösten dient in erster Linie dazu, Verbindungen wie Jarosit aufzubrechen und damit eingebaute Elemente freizusetzen. Ohne diese Vorbehandlung, verbrauchen sich Chlorträger bereits in der Aufheizphase, wodurch in Verbindungen gelöste Elemente im Röstgut verbleiben und dadurch das Ausbringen von beispielsweise Silber verschlechtern. Außerdem war zu beobachten, dass Indium wenn überhaupt nur im Temperaturbereich bis 650 °C verflüchtigt, wobei dieses flüchtige Verhalten durch die Zugabe von Koks scheinbar unterdrückt wird. Deshalb soll als Alternative zur Zugabe von Koks in diesem Versuch der Aufheizevorgang ohne Spülgasbehandlung erfolgen. Durch die Röstreaktion reagiert der im Ofenraum enthaltene Sauerstoff mit dem Röstgut zu Schwefeldioxid, welcher im Ofenraum verbleibt und zur Erhöhung von dessen Partialdruck führt. Gleichzeitig sinkt die Konzentration von Sauerstoff, was die Reaktionsgeschwindigkeit der Röstreaktion verlangsamt. Mit Erreichen der 650 °C kommt die Gasspülung zum Einsatz. Durch diese Fahrweise sollen durch das abgesenkte Sauerstoffpotential Reaktionen im unteren Temperaturbereich vermieden und eventuell die Indiumverluste im ersten Prozessschritt verhindert werden. Eine weitere Maßnahme besteht in der Verkürzung der Aufheizzeit, wodurch der Temperaturbereich, in welchem Indium in früheren Versuchen reagierte, schnell durchfahren wird.

Die Fahrweise unterscheidet sich somit in einigen Punkten, wobei die beiden wichtigsten Punkte die Erhöhung der Aufheizrate auf 650 °C/h und das Abschalten der Spülgasbehandlung während der Aufheizphase sind. Mit Erreichen der Haltetemperatur von 650 °C erfolgt die Aktivierung der Spülgasbehandlung mit einem Volumenstrom von 2 l/h. Die Drehzahl des Drehrohrs bleibt mit 20 U/min konstant und die Behandlungsdauer wird im Vergleich zu früheren Vorbehandlung auf 2 h verringert. Während des Aufheizevorganges ist ab 400 °C leichte Rauchentwicklung erkennbar, die jedoch nach kurzer Zeit wieder verschwindet und bis zum Erreichen der Haltetemperatur nicht wieder sichtbar ist. Während in früheren Versuchen bei 650 °C kein Rauch mehr wahrnehmbar war, ist diesmal mit Aktivierung der Spülgasbehandlung eine deutliche Rauchentwicklung zu beobachten. Nach 15 Minuten nimmt die Intensität ab und verschwindet weitere 5 Minuten später gänzlich.

Tabelle 6.8: Chemische Analyse nach zweistündigem Rösten bei 650 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Ausgangsmaterial c_0 [%]	0.017	0.02	26.4	6.2	6.2	8.9	6.4
c_1 [%]	0.019	0.025	34.2	8.2	8.2	5.9	9.9
Ausbringen [%]	27.7	19.2	16.3	14.5	14.5	57.1	

In Abbildung 6.8 ist zu sehen, dass die verkürzte Behandlungsdauer den Röstvorgang negativ beeinflusst, da lediglich 57,1 % des Schwefels verflüchtigen. Der Massenverlust liegt mit 35,4 % trotz kürzerer Behandlungsdauer über den 28,9 % aus früheren Versuchen bei 650 °C. In der Analyse ist keine eindeutige Tendenz erkennbar, außer SiO₂ scheint es bei allen Elementen einen ähnlich hohen Austrag zu geben. Dies spricht dafür, dass beim Zerfall der Sulfate und der dabei ablaufenden Bildung von Schwefeldioxid Material in feinsten Form mit dem Abgas das Festbett verlässt. Diese Theorie kann auch den erhöhten Massenverlust erklären, da die Röstreaktion bis 650 °C unterdrückt ist und erst mit beginnender Spülgasbehandlung, dafür aber heftiger, abzulaufen beginnt. Dabei führt die erhöhte Reaktionskinetik zu einem vermehrten Austrag kleinster Partikel. Der vermutete Zusammenhang für die Aufheizrate und Verflüchtigungsrate von Indium konnte durch diesen Versuch widerlegt werden.

6.2.9 Behandlung mit Eisen(III)-Chlorid

Im Kapitel 5 wurden die thermodynamischen Grundlagen bereits ausführlich erläutert. Die Erkenntnis war, dass Eisen(III)-Chlorid das instabilste aller Chloride darstellt und damit als Chlorträger zur Chlorierung von Indium dienen kann. Da die bisherigen Versuche nicht den gewünschten Erfolg erbrachten, soll die Zugabe von Eisen(III)-Chlorid zur Verflüchtigen von Indium untersucht werden. Als Ausgangsmaterial kommt das vorgeröstete Material aus Kapitel 6.2.8 zum Einsatz, wobei diesem 1 % Eisen(III)-Chlorid zugegeben wird. Eine Schwingmühle dient der Homogenisierung des Materials. Die Versuche mit Eisen(III)-Chlorid werden aus mehreren Gründen nicht im Drehrohr, sondern in einem Hochtemperaturofen in Schiffchen durchgeführt. Ein wesentlicher Grund für den Einsatz von Schiffchen ist die Möglichkeit, die Schiffchen in den vorgeheizten Hochtemperaturofen einzubringen, was dabei hilft die Aufheizzeit zu minimieren. Außerdem reicht der Temperaturbereich des Hochtemperaturofens bis 1700 °C, während die maximale Temperatur des Drehrohrs, wie beschrieben, bei etwa 950 °C liegt, was die Untersuchung des Verhaltens auch bei höheren Temperaturen ermöglicht.

In den zwei Schiffchenversuchen soll bei 425 und 1100 °C das Verhalten der Elemente bei Eisen(III)-Chlorid untersucht werden. Nach Erreichen der jeweiligen Haltetemperatur wird der Ofen für mindestens 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung sicherzustellen. Anschließend kommt je ein Schiffchen für 2 h in den Ofen. Der Ofenraum ist zwar nicht aktiv belüftet, allerdings auch nicht abgedichtet, wodurch aufgrund von Konvektion ein ausreichender Gasaustausch mit der Atmosphäre sichergestellt ist. Ziel der Versuche ist die Ermittlung des optimalen Temperaturbereichs zur Chlorierung von Indium. In Kapitel 5 wurden die thermodynamischen Grundlagen ausführlich behandelt, mit dem Ergebnis, dass die Bildung der meisten Chloride bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch vorteilhafter ist. Zwar bilden Blei, Silber und Zink stabilere Chloride als Indium, allerdings ist der Dampfdruck von Indium(III)-Chlorid deutlich größer als jener der anderen Chloride. Einzige Ausnahme hierbei ist Eisen(II)-Chlorid, welches einen noch höheren Dampfdruck aufweist, dafür aber weniger stabil ist. Die Idee besteht darin, die Temperatur so zu wählen, dass das vorhandene Eisen(III)-Chlorid Indium und andere Elemente chloriert, allerdings nur Indium und Eisen in messbaren Mengen verdampfen. Als Tastversuch dient eine Temperatur von 425 °C, da bei dieser Temperatur Eisen- und Indium(III)-Chlorid einen ähnlich hohen Dampfdruck aufweisen. Zu beachten ist, dass bei der gewählten Temperatur teilweise auch Zink(II)-Chlorid verdampft, was zum Verlust des zugesetzten Chlorträgers führt und dadurch die Chlorierung von Indium verhindern kann. Die Einwaage im Schiffchen beträgt 5,42 g, das Gewicht sinkt während des Versuchs um 3,0 % auf 5,26 g. Aus der Änderung der SiO₂-Konzentrationen errechnet sich mit 2,9 % faktisch derselbe Wert.

Tabelle 6.9: Chemische Analyse nach Zugabe von Eisen(III)-Chlorid und zweistündigem Rösten bei 450 °C

	Ag	In	SiO ₂
Vorgeröstetes Material c_0 [%]	0.019	0.025	9.9
c_1 [%]	0.020	0.025	10.2
Ausbringen [%]	-2.2	2.9	

Da der Versuch lediglich die Möglichkeit der Indiumverflüchtigung mit Eisen(III)-Chlorid als Chlorträger untersucht, wurden nur Indium und Silber analysiert. Weder Indium noch Silber verflüchtigen, sondern verbleiben wie in Tabelle 6.9 zu sehen nahezu vollständig im Festbett. Die geringen Schwankungen liegen innerhalb der Analyseungenauigkeiten. Dieser Versuch

zeigt, dass die Idee mit der Zugabe von Eisen(III)-Chlorid in der Praxis nicht zum gewünschten Austrag von Indium führen. Eventuell erfolgt die Bildung von Indium- und Silberchlorid erst nach einer Entfernung von Blei und Zink.

Der selbe Versuch wird auch noch bei erhöhter Temperatur von 1100 °C durchgeführt, um zu überprüfen ob Eisen(III)-Chlorid zur selektiven Chlorierung und Verflüchtigung von Silber einsetzbar ist. Die Einwaage beträgt 6,91 g. Noch während des Chargiervorgangs ist eine starke Rauchentwicklung erkennbar. Im Vergleich zu früheren Versuchen kommt es bei 1100 °C zu einem starken Versintern des Materials. Die Rückwaage nach Versuchsende ergibt 5,62 g, was einem Masseverlust von 18,8% entspricht.

Tabelle 6.10: Chemische Analyse nach Zugabe von Eisen(III)-Chlorid und zweistündigem Rösten bei 1100 °C

	Ag	In	Fe	Zn	Pb	S	SiO ₂
Vorgeröstetes Material c_0 [%]	0.019	0.025	34,2	8,2	8,2	5,9	9.9
c_1 [%]	0.018	0.025	38,2	10,2	8,0	0,06	11.8
Ausbringen [%]	20,5	16,1	6,3	-4,4	18,1	99,4	

Wie in Tabelle 6.10 sichtbar, ergibt die Änderungen der SiO₂ Konzentrationen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten einen rechnerischen Masseverlust von 16,1%. Auch bei diesen Prozessparametern ist mit 20,5 bzw. 16,1% nur ein geringer Austrag von Silber und Indium erreichbar. Während sich für Eisen ein Austrag von 6,3% ergibt, verbleibt Zink bei Spülung mit Luft vollständig im Reststoff. Der negative Wert ergibt sich wie schon in früheren Versuchen aus Analyseungenauigkeiten. Wird für die Berechnung beispielsweise der gemessene Masseverlust anstatt der Änderung der SiO₂-Konzentrationen berücksichtigt, führt dies zu einem Zinkausbringen von -0,9%. Von den Metallen, die in höherer Konzentration vorliegen, ist bei Blei ein teilweise flüchtiges Verhalten und bei Eisen mit 6,3% ebenfalls ein geringer Austrag erkennbar. Die Verflüchtigungsrate von Blei liegt somit in ähnlichen Größenordnung wie bei Silber und Indium. Unter Berücksichtigung des niedrigen Restschwefelgehalts von 600 ppm ist ein unzureichender Gasaustausch auszuschließen, da diese niedrigen Werte nur bei niedrigem Schwefeldioxidpartialdruck erreichbar sind. Aus diesen Versuchen scheint Eisen(III)-Chlorid für die Verflüchtigung von Silber und Indium nicht geeignet zu sein, möglicherweise aufgrund seines niedrigen Siedepunkt, was zum frühzeitigen Verflüchtigen des Chlorträgers führt.

6.3 Zusammenfassung der Versuchsreihe

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die selektive Verflüchtigen von Silber im Gegensatz zu Indium funktioniert. Dabei gab es je nach Prozessparametern und Zuschlagsstoffen unterschiedlich hohe Austragsraten für Silber. Ohne die Zugabe von Chlorträgern waren auch für Silber nur unzureichende Verflüchtigungsraten erreichbar. Die höchsten Verflüchtigungsraten für Silber konnten unter Zugabe von Chlorträgern nach einer Vorröstung erreicht werden und lagen nach Zugabe von Natriumchlorid bei 80,8 % bei einer Temperatur von 900 °C. Zum Vergleich betrug das Ausbringen von Silber bei direktem Natriumchloridzusatz lediglich 30,9%. Begründbar ist dies mit der bereits beschriebenen vorzeitigen Bildung und Verflüchtigung verschiedener Chloridverbindungen und dem damit einhergehenden Verlust des Chlorträgers. Dagegen lag der Indiumaustrag bei allen Versuchen auf einem ähnlichen, niedrigen Niveau. Die einzige Ausnahme war durch die Zugabe von Kohlenstoff erreichbar, wobei dies nicht die Verflüchtigung förderte, sondern zum gänzlichen Verbleib im festen Reststoff führte. Dieser vermeintliche Zusammenhang ist möglicherweise auch über Messungenauigkeiten erklärbar. Daher sollte in weiteren Versuchen eine Überprüfung dieses Zusammenhangs stattfinden, da dies in Bezug auf eine mehrstufige Aufarbeitung eine wichtige Erkenntnis sein kann. Generell ist bei den Analysen und Auswertungen darauf zu achten, dass die Berechnung des Massenverlusts über die Konzentrationsänderungen des SiO_2 erfolgten, was eine weitere Fehlerquelle aufgrund von Analysenungenauigkeiten darstellt. So besteht zum Einen die Möglichkeit, dass SiO_2 durch das Verdampfen anderer Verbindungen über den sogenannten Carry-Over-Effekt aus dem Feststoff mitgerissen und durch das Abgas ausgetragen wird. Außerdem kann es durch unterschiedliche Korngrößenverteilungen zu einer mechanisch bedingten An- bzw. Abreicherung kommen, da feine Partikel eher dazu neigen über den Carry-Over-Effekt ins Abgas-system zu wandern. Bei den Schiffchenversuchen konnte jedoch gezeigt werden, dass die mit Hilfe der SiO_2 -Konzentrationsänderungen errechneten Massenverlusten gut mit den gemessenen Masseverlusten übereinstimmten.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der Marktanalyse für Indium und Silber konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass der Bedarf von Indium in den nächsten Jahren schneller steigt als die Zinkproduktion. Da 95 % des weltweit produzierten Indiums aus der primären Zinkroute kommen, ist es zum Einen notwendig das Ausbringen von Indium aus den Erzen zu erhöhen, zum Anderen auch die bereits vorhandenen großen indiumhaltigen Reststoffdeponien aufzuarbeiten, um das darin enthaltene Indium rückzugewinnen. Bei Silber ist die Situation aufgrund der Vielzahl an vorhandenen Gewinnungsmöglichkeiten weniger kritisch, trotzdem wird auch hier mit einer Nachfragesteigerung in den nächsten Jahren gerechnet, welche im Sinne einer nachhaltigen und ökologischen Wirtschaft über sekundäre Rohstoffe gedeckt werden sollte.

Unter diesen Voraussetzungen beschäftigte sich die Arbeit im zweiten Kapitel mit dem Stand der Technik in der primären Zinkproduktion und dem Verhalten von Indium in den verschiedenen Prozessschritten. Neben der klassischen hydrometallurgischen Route mit vorhergehender Röstung wurde auch ein kurzer Einblick in das relativ neue Direktlaugungsverfahren gegeben. Ergänzend dazu ist eine im industriellen Maßstab eingesetzte und dem aktuellen Stand der Technik entsprechende Prozessroute mit selektiver Indiumfällung beschrieben. Dabei erfolgt die Entfernung des Indiums vor der Eisenfällung, was zu ausreichend hohen Indiumkonzentrationen führt, weshalb ein direkter Einsatz in der traditionellen Indiumprozessroute möglich ist. Den Abschluss im Literaturteil bildete eine Betrachtung über die aktuellen Entwicklungen hinsichtlich Jarositaufarbeitung, wobei alle vorgestellten Verfahren auf hydrometallurgische Prozesse zurückgreifen und bis heute nicht im industriellen Maßstab umgesetzt wurden.

Vor den eigentlichen Versuchen diente eine Charakterisierung des Reststoffes dazu, die Parameter wie beispielsweise die Haltetemperatur in den ersten Versuchen zu bestimmen. Neben einer chemischen Analyse und einer daraus errechneten Phasenzusammensetzung, ist in der Charakterisierung auch eine Thermogravimetrische- sowie Differenz-Thermoanalyse enthalten. Außerdem erfolgte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops eine weitere Untersuchung, welche die Ergebnisse aus der errechneten Phasenanalyse bestätigte und darüber hinaus zeigt

te, dass die Phasen und damit auch die Elemente gleichmäßig in feiner Verteilung vorliegen. Mit Hilfe des Erhitzungsmikroskops konnten verschiedene Punkte der Erweichung sichtbar gemacht werden.

Anschließend wurde mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus HSC 6.1 überprüft, in welchen Verbindungen die enthaltenen Wertmetalle flüchtig sind. Dabei zeigte sich, dass Zink als Metall oder Chlorid, Blei als Oxid, Sulfid oder Chlorid und Indium sowie Silber in erster Linie als Halogenide bzw. als Chloride bei 900 ° C und ausreichender Spülgasbehandlung verflüchtigen können. In weiterer Folge konnte gezeigt werden, dass Silber, Blei und Zink im Vergleich zu Indium die stabileren Chloride bilden. Lediglich der Chloridbereich des Eisens weist von den untersuchten Verbindungen einen noch geringeren Stabilitätsbereich als Indium auf.

Abschließend dienten die praktischen Versuche in Verbindung mit den Erkenntnissen der thermodynamischen Betrachtung dazu, ein Verständnis für das Verhalten der Wertmetalle in einem pyrometallurgischen Prozess zu erlangen. Dafür wurden insgesamt 9 Versuche in die Auswertung übernommen. Es zeigte sich, dass ohne die Zugabe von Chlorträgern keine zufriedenstellenden Verflüchtigungsraten zu erreichen waren. Daher erfolgte die Durchführung der Versuche im weiteren Verlauf unter Zugabe verschiedener Chlorträger. So war es möglich, bei 900 ° C durch Zugabe von Natriumchlorid 80,8% des Silbers und 44,2% des Bleis in das Abgas zu überführen. Im Vergleich dazu erreichte ein Versuch mit Material, welches in Salzsäure behandelt wurde mit 73,9% eine deutlich niedrigere Verflüchtigungsrate für Silber. Eine Einsatzmöglichkeit des dabei entstehenden Staubes bietet möglicherweise die primären Bleiproduktion, in welcher die Abtrennung von Silber während der Raffination erfolgt. Da die Verflüchtigung von Silber grundsätzlich funktioniert, war auch die Untersuchung des Einflusses des Zugabezeitpunkts der Chlorträger von Interesse. Im laufenden Betrieb war aus anlagentechnischen Gründen das Einbringen von Zuschlagstoffe im verwendeten Drehrohr nicht möglich, weshalb diese Untersuchungen über einen zweistufigen Prozess erfolgten. Dabei zeigte sich, dass die Chlorträger erst im Laufe des Prozesses zugegeben werden sollten, da diese ansonsten bereits frühzeitig aufgebraucht sind, und nicht mehr zur Chlorierung des Silbers beitragen können. In den Versuchen mit Natriumchlorid und Salzsäure war es nicht möglich Indium in ausreichendem Maße zu Verflüchtigen, weshalb die Durchführung weiterer Versuche unter Zugabe von Eisenchlorid erfolgte. Jedoch lag die Verflüchtigungsrate von Indium auch unter Zugabe von Eisenchlorid auf einem ähnlich niedrigen Niveau wie in den vorherigen Versuche. Dies lässt darauf schließen, dass Indium in fester Lösung vorliegt und somit einer Reaktion mit

dem zugegebenen Eisenchlorid entgeht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass es zwar zur Bildung von Indiumchlorid kommt, dieses aber bei Vorhandensein von anderen Elementen wie Blei und Zink mit diesen reagiert, weshalb ein Austrag erst nach Entfernen dieser Elemente möglich wird. Außerdem ist es möglich, dass es nicht wie in der Literatur beschrieben als Indiumoxid, sondern in Form einer anderen Verbindung vorliegt und damit die Verbindungsbildung mit Chlor thermodynamisch unmöglich macht. Eine letzte mögliche Erklärung besteht im zu schnellen Abdampfen des Eisenchlorids, sodass keine ausreichende Zeit zur Chlorierung vorhanden ist.

Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit sollte die Forschung weitere Versuche zur selektiven Rückgewinnung der Wertmetalle aus Jarositfällungsrückständen anstreben. In erster Linie ist es sinnvoll die Daten aus der Literatur, nach welchen Indium in der Jarositfällung im Jarosit eingebaut wird und nach einer Röstbehandlung als Indiumoxid vorliegt, zu überprüfen. Dies war aufgrund der zu geringen Indiumkonzentrationen in der vorliegenden Arbeit nicht durchführbar. Darauf aufbauend sind weitere Versuche denkbar. Grundsätzlich waren Blei und Silber unter oxidativen Bedingungen und Zugabe geringer Konzentrationen an Chlorträgern über das Abgas austragbar. Auch hier sind weitere Versuche denkbar, um den Einfluss des Natriumchloridgehalts zu untersuchen und damit die minimal notwendige Konzentration zu finden. Neben Silber und Blei sollte in einem zweiten Schritt unter reduzierenden Bedingungen auch die Entfernungen von Zink aus dem Jarosit möglich sein. Somit würde sich eine blei- und silberreiche Fraktion, eine zinkreiche Fraktion und ein Reststoff welcher neben Eisen auch den Großteil des Indiums enthält, bilden.

Literatur

- [1] By-product Elements and Coupled Elements Maren Liedtke und Doris Homberg-Heumann. POLINARES working paper number 18, 2012.
- [2] Indium and gallium overview. Charles Gibson und Tom Hayes. Edison Investment Research, 2011.
- [3] Mineral Commodity Summaries 2014. Suzette M. Kimball. Reston, Virginia : U.S. Geological Survey, 2014.
- [4] Zinc. Stephen M. Jasinski. USGS Mineral Resources Program. 1994. Online im Internet: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/720494.pdf>, Abruf: 28.05.2015
- [5] Mineral Commodity Summaries 2015. Amy C. Tolcin. Reston, Virginia : U.S. Geological Survey, 2015.
- [6] Critical Materials Strategy. Steven Chu. U.S. Department of Energy, 2011.
- [7] Metal Prices in the United States Through 2010. U.S. Geological Survey, 2013
- [8] 2012 Minerals Yearbook – Indium. Amy C. Tolcin. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 2014
- [9] Fact Sheet: Indium. POLINARES Consortium, 2012
- [10] Alfantazi, M. und Moskalyk, R.R: Processing of indium: a review. Minerals Engineering 16 (2003), 687-694.
- [11] O'Connell, R. et al.: World Silver Survey 2014. Thomson Reuters, 2014.
- [12] The Many Uses of Silver. Emily Claire Ferré. Online im Internet: <http://geology.com/articles/uses-of-silver/>, Abruf: 28.05.2015
- [13] Mattich, C. et Al.: Electrolytic zinc manufacture with Waelz treatment of neutral leach residues. Zinc and Lead (1998), Calagry, Seite 561-578
- [14] Bulnes B.J. und R. Gonzalez: Zinc recovery improvements in the leaching circuit at the Met-Max Penoles electrolytic zinc plant. Zinc and Lead (1998), Calagry, Seite 639-644
- [15] Pawlek, F.: Metallhüttenkunde. De Gruyter Verlag, 1982.
- [16] Buban, K. R., M. J. Collins und I. M. Masters: Iron control in zinc pressure leach processes. JOM 12 (1999), 23-25.
- [17] Felix N.: Indium and Indium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2000)
- [18] Svens, K.: Outotec atmospheric zinc concentrate direct leaching process. World of Metallurgy – Erzmetall 63 (2010), 136-144.
- [19] Dutrizac J.E., G.L. Bolton und P. Hancock.: Zinc and Lead Processing. Calagry (1998), 136-144.

- [20] Asokan, P., M. Saxena und S.R. Asolekar.: Hazardous jarosite use in developing non-hazardous product for engineering application. *Journal of Hazardous Materials* 3 (2006), Seite 1589–1599.
- [21] Shaohua, J. et al.: Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011), Seite 554–558.
- [22] Asokan, P., M. Saxena und S.R. Asolekar.: Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues. *Materials Characterization* 61 (2010), Seite 1342–1355.
- [23] Han, H. et al.: Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization-flotation in zinc hydrometallurgy. *Journal of Hazardous Materials* 278 (2014), 49-54.
- [24] Haakana, T. et al.: Outotec direct leaching application in China. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy* 5 (2008), Seite 245-251.
- [25] Li, S.Q. et al.: Extraction of indium from indium-zinc concentrates. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (2006), Seite 1448-1454.
- [26] Koleini, J. et al.: Extraction of indium from zinc plant residues. *Minerals Engineering* 23 (2010), Seite 51-53.
- [27] Lahtinen, M. et al.: Zinc plant expansion by outotec direct leaching process. Online im Internet: http://www.outotec.com/ImageVaultFiles/id_931/d_1/cf_2/OTE_zinc_plant_expansion_by_outotec_direct_leachin.PDF, Abruf: 28.05.2015.
- [28] Renata Cesnovar: Anthropogener und geogener Einfluß auf die regionale Hydrogeochemie durch Öffnung der Braunkohlenlagerstätten: Mineralogische Signaturen des Abraums in Cospuden und Zwenkau. Karlsruhe : Forschungszentrum Karlsruhe, 2004.
- [29] Desborough, G. et al.: Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010), Seite 1041–1056.
- [30] Kozlov, P.A.: *The Waelz Process*. Ore and metals publishing house, 2003.
- [31] Lenchev, A. und Dutrizac, J.E.: The Behaviour of Silver During the Roasting of Zinc Concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23 (1984), Seite 287–293.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Indiumproduktion von 1993 bis 2013	2
1.2	Entwicklung der relativen Produktionsmenge verschiedener Metalle	3
1.3	Indiumproduktion nach Ländern im Jahr 2013	4
1.4	Indiumverwendung von 1994 bis 2009	5
1.5	Primäre Silbergewinnung aufgeteilt nach Herkunft für das Jahr 2013	6
1.6	Silberproduktion nach Produktionsort für das Jahr 2013	7
1.7	Verwendung von Silber im Jahr 2013	8
2.1	Prozessablauf bei einer Zinkhütte in Shuzhou, China	15
3.1	DTA und TG Analyse eines Kaliumjarosites	18
3.2	DTA und TG Analyse eines Kaliumjarosites	19
3.3	TG Analyse des Jarosit	22
3.4	REM Mapping	23
3.5	Ergebnisse der Untersuchung im Erhitzungsmikroskop	24
4.1	Dampfdruckkurve der Metalle	28
4.2	Dampfdruckkurve der Chloride	29
4.3	Dampfdruckkurve der Metalloxide	30
4.4	Stabilitätsbereiche für das System Indium-Sauerstoff-Schwefeldioxid	32
4.5	Stabilitätsbereiche im Gebiet Indium-Sauerstoff-Chlor	33
4.6	Stabilitätsbereiche im Gebiet Indium-Sauerstoff-Schwefeldioxid	34
4.7	Stabilitätsbereiche im Gebiet Silber-Sauerstoff-Chlor	35
4.8	Stabilitätsbereiche im Gebiet Blei-Sauerstoff-Schwefeldioxid	36
4.9	Stabilitätsbereiche im Gebiet Blei-Sauerstoff-Chlor	38
4.10	Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Schwefeldioxid	39
4.11	Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Chlor	40

4.12	Stabilitätsbereiche im Gebiet Eisen-Sauerstoff-Schwefeldioxid	41
4.13	Stabilitätsbereiche im Gebiet Zink-Sauerstoff-Chlor	42
5.1	Jarosit nach Röstung bei 650 °C	49
5.2	TGA und DTA bei indirekter Behandlung mit NaCl	51
5.3	Jarosit nach Zugabe mit Natriumchlorid und Röstung bei 900 °C	52
5.4	TGA und DTA bei direkter Behandlung mit NaCl	56
5.5	TGA und DTA bei direkter Behandlung mit NaCl und Koks	58