



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



# MASTERARBEIT

Thema:

## **Charakterisierung und Evaluierung von Rückständen aus der primären hydrometallurgischen Zinkgewinnung**



Ersteller:

**Alois Unger, BSc**

Betreuer:

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

**Dipl.-Ing. Stefan Steinlechner**

Leoben, November 11

## **Charakterisierung und Evaluierung von Rückständen aus der primären hydrometallurgischen Zinkgewinnung**

Eine Vielzahl an anfallenden Reststoffen der Nichteisenmetallurgie wird heute nur in ungenügender Art und Weise einem Recycling zugeführt. Nicht sehr selten müssen diese auf kostenintensiven Sonderabfalldeponien gelagert werden und können mitunter ein ökologisches und gesellschaftliches Problem darstellen. Über dies hinaus enthalten viele der Reststoffe Wertmetalle wie Blei, Zink und Kupfer aber auch Edelmetalle und Platingruppenmetalle. Besonders in Zeiten steigender Umweltauflagen und Rohstoffknappheit ist es sinnvoll derartige Reststoffe auf deren Eignung als sekundäre Ressourcen hin zu charakterisieren und damit Verwertungsmöglichkeiten zu evaluieren.

Das spezielle Augenmerk in dieser Arbeit liegt auf Reststoffen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung und deren Eignung als sekundäre Rohstoffe. Die zu untersuchenden Materialien hierbei sind ein Blei-Silber-Rückstand aus der heiß-sauren Laugung, zwei unterschiedlich stark mit Direktlaugungsrückstand vermengte Natrium-Jarosite aus der Eisenfällung sowie ein Goethit.

Grundlage hierfür bildet eine detaillierte Literaturrecherche, welche sich mit dem mineralogischen und morphologischen Aufbau sowie den Entstehungsprozessen der unterschiedlichen Materialien beschäftigt. Dabei soll auch eine detaillierte Beschreibung eines neuen aufstrebenden Verfahrens, der Direktlaugung, bei welchem die Zinkblende (ZnS) direkt – ohne vorhergehende Röstung – gelaugt wird, erfolgen.

Darauf aufbauend soll es im Speziellen das Ziel sein chemische Analytik mit morphologischen Informationen aus Raster-Elektronen-Mikroskop-Untersuchungen, Ergebnissen des Erhitzungsmikroskopes (wie Schmelzbarkeit, Sinter- und Erweichungsverhalten) und Analysen mittels Thermogravimetrie zu kombinieren und dadurch ein umfassendes Bild über das Verhalten dieser Materialien bei unterschiedlichsten Bedingungen (Atmosphären und Temperaturen) zu erhalten. Des Weiteren sollen thermodynamische Berechnungen und Versuche im Labormaßstab die Erkenntnisse der Charakterisierung sowie das Verhalten bei Temperatureinwirkung und der Wirkung von Additiven ergänzen und bestätigen.

Das Ziel der Arbeit ist die Erstellung einer fundierten Grundlage für die Einsetzbarkeit der Reststoffe als sekundäre Ressourcen in der Nichteisenmetall-Industrie.

Leoben, im Februar 2011

## **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.

## **Affidavit**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

30.11.2011

---

Datum

---

Alois Unger

# Danksagung

Die hier vorliegende Diplomarbeit wurde im Jahr 2011 in Zusammenarbeit mit dem Christian-Doppler-Labor für „Optimierung und Biomasseeinsatz beim Recycling von Schwermetallen“ an der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Ich möchte diese Diplomarbeit meinen Eltern Waltraud und Alois Unger widmen, die mir das Studium ermöglichten sowie auch immer großes Interesse für meine Arbeit zeigten und mich soweit wie möglich unterstützten.

Weiters danke ich meiner übrigen Familie und meinen Freunden, dass sie mir auch in schweren Zeiten immer den Rücken gestärkt haben.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich beim Leiter des Christian-Doppler-Labors, Priv.-Doz. Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Antrekowitsch sowie bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Stefan Steinlechner, dass sie mir das Vertrauen geschenkt haben diese Arbeit zu verfassen. In weiterer Folge danke ich auch allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen am Department für Nichteisenmetallurgie und am Christian-Doppler-Labor für die tatkräftige Unterstützung bei der Erstellung meiner Diplomarbeit.

### *Kurzfassung*

Heute entstammt ein Großteil des primär produzierten Zinks der hydrometallurgischen Gewinnung. Je nach verwendetem Verfahren entstehen dabei große Mengen an Rückständen aus der Neutrallaugung, der Eisenfällung bzw. Blei-Silber-Rückstände. Im Speziellen werden jene der Eisenfällung weltweit in großem Umfang deponiert und stellen mitunter ein ökologisches Problem dar.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit eine detaillierte Charakterisierung sowie Evaluierung dieser Materialien durchgeführt, um ein besseres Verständnis für das Verhalten entsprechender Reststoffe bei verschiedensten Versuchsbedingungen zu erlangen.

Als Grundlage für diese Beurteilung dient eine detaillierte Literaturrecherche, welche sich mit dem Entstehungsprozess der Rückstände beschäftigt. Des Weiteren findet sich eine auf Literatur basierende Zusammenfassung des mineralogischen Aufbaues genannter Rückstände und eine detaillierte am Institut für Nichteisenmetallurgie durchgeführte Charakterisierung eines Blei-Silber-Rückstandes, zweier unterschiedlicher Natrium-Jarosite sowie eines Goethit-Rückstandes.

Ziel war es im Speziellen morphologische Informationen aus Raster-Elektronen-Mikroskop-Untersuchungen mit Ergebnissen des Erhitzungsmikroskopes (wie Schmelzbarkeit, Sinter- und Erweichungsverhalten) und Analysen mittels Thermogravimetrie zu kombinieren und dadurch ein umfassendes Bild über das Verhalten dieser Materialien bei unterschiedlichsten Bedingungen (Atmosphären und Temperaturen) zu erhalten. Erweitert wurde diese Evaluierung um thermodynamische Berechnungen und praktische Versuche im Labormaßstab, welche sich hauptsächlich mit dem Verhalten bei Temperaturerhöhung und der Wirkung unterschiedlichster Atmosphären und Additive beschäftigten.

*Abstract*

Nowadays the major part of primary produced zinc arises from the hydrometallurgical route. Depending on the used method huge amounts of residues from neutral leaching, iron precipitation as well as lead-silver-residues are generated. Specifically the iron precipitates are dumped worldwide in a large scale and often show an environmental problem.

Therefore the present work characterizes and evaluates these materials to get a better understanding for the behaviour of these residues under different test conditions.

The base for this evaluation is a detailed literature survey, describing the generation process and the mineralogical composition of the mentioned residues. At the department of nonferrous metallurgy an extensive characterization of a lead-silver-residue, two different sodium-jarosites and a goethite residue were carried out.

The aim is to achieve a better understanding of the behaviour of the mentioned materials under different conditions (atmosphere, temperature, etc.) by combining morphological information from scanning electron microscopy with melting-, reduction- and sintering points determined by hot stage microscopy and thermogravimetric analysis. These findings were supported by thermochemical calculations and lab scale trials, which concentrate mainly on the behaviour under increased temperature and the influence of different atmosphere and additives.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>ALLGEMEINES UND HAUPTANWENDUNGSGBIETE ZU BLEI- UND SILBER-RECYCLING.....</b>	<b>3</b>
2.1	Recycling bleihaltiger Reststoffe.....	3
2.2	Recycling silberhaltiger Reststoffe.....	4
<b>3.</b>	<b>ENTSTEHUNG BLEI- UND SILBER-HALTIGER RÜCKSTÄNDE AUS DER HYDROMETALLURGISCHEN ZINKGEWINNUNG .....</b>	<b>7</b>
3.1	Der „Blei-Silber-Rückstand“ .....	9
3.2	Die Jarositfällung .....	9
3.3	Die Goethitfällung .....	12
3.4	Direktlaugung von Zinkkonzentrat [16] .....	14
3.4.1	Reaktionen während der Laugung.....	15
3.4.2	Flusschema der Direktlaugung .....	16
3.4.3	Analgenbau inklusive Vor- und Nachteile des Prozesses .....	18
<b>4.</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER RÜCKSTÄNDE .....</b>	<b>20</b>
4.1	TG Analysen für Jarosit und Goethit aus der Literatur .....	20
4.1.1	Thermogravimetrische Analyse von Jarosit [19].....	21
4.1.2	Thermogravimetrische Analyse von Goethit [20].....	22
4.1.3	Erhitzungsmikroskopie (EMI) eines Goethit-Rückstandes.....	24
4.2	Charakterisierung eines Pb-Ag-Rückstandes.....	25
4.2.1	Chemische (Element) Analyse .....	26
4.2.2	Thermogravimetrische Analyse .....	27
4.2.3	Erhitzungsmikroskop .....	29
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopische Analyse.....	31
4.3	Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Natrium-Jarosit vermischt mit Direktlaugungsrückständen .....	32

---

4.3.1	Chemische (Element) Analyse .....	32
4.3.2	Thermogravimetrische Analyse .....	34
4.3.3	Erhitzungsmikroskop .....	35
4.3.4	Rasterelektronenmikroskopische Analyse .....	36
4.4	Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Natrium-Jarosit und nur geringen Mengen von Direktlaugungsrückstand .....	38
4.4.1	Chemische (Element) Analyse .....	39
4.4.2	Thermogravimetrische Analyse .....	40
4.4.3	Erhitzungsmikroskop .....	40
4.4.4	Rasterelektronenmikroskopische Analyse .....	42
4.5	Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Goethit .....	43
4.5.1	Chemische (Element) Analyse .....	44
4.5.2	Thermogravimetrische Analyse .....	46
4.5.3	Erhitzungsmikroskop .....	47
<b>5.</b>	<b>VERSUCHSABLAUF INKLUSIVE THERMODYNAMISCHER BETRACHTUNG UND ERGEBNISSE .....</b>	<b>49</b>
5.1	Waschen des Rückstandes .....	50
5.1.1	Versuchsablauf der Waschung .....	50
5.1.2	Ergebnisse der Waschung .....	51
5.2	Die Röstung des Rückstandes .....	53
5.2.1	Gleichgewichtsberechnung des Röstprozesses .....	53
5.2.2	Versuchsablauf der Röstung .....	55
5.2.3	Ergebnisse der Röstung .....	56
5.3	Reduktion des Röstguts über Metallbad .....	57
5.3.1	Thermodynamische Berechnung der Metallbadreduktion .....	57
5.3.2	Durchführung der Reduktion .....	60
5.3.3	Ergebnisse der Reduktion .....	62
<b>6.</b>	<b>INTERPRETATION UND SCHLUSSFOLGERUNG DER ERGEBNISSE .....</b>	<b>64</b>
6.1	Die Charakterisierung der Reststoffe .....	64
6.2	Interpretation der Ergebnisse der Waschung .....	65

---

6.3	Interpretation der Ergebnisse der Röstung .....	66
6.4	Interpretation der Ergebnisse der Reduktion .....	67
6.5	Schlussfolgerung .....	68
<b>7.</b>	<b>ANREICHERUNGSVERFAHREN ZUR BLEI- UND SILBER- RÜCKGEWINNUNG AUS LAUGUNGSRÜCKSTÄNDEN .....</b>	<b>70</b>
7.1	Flotative Rückgewinnung von Blei und Silber aus Laugungsrückständen [21] .....	70
7.2	Separate Aufkonzentration von Blei und Silber aus Laugungsrückständen mittels Flotation [22] .....	72
7.3	Wirtschaftlichkeitsrechnung .....	74
<b>8.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>75</b>
<b>9.</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>77</b>
<b>10.</b>	<b>TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>80</b>
<b>11.</b>	<b>ANHANG A .....</b>	<b>I</b>

# 1. Einleitung

Derzeit werden mehr als 12 Millionen Tonnen Zink im Jahr produziert und mehr als 90 % dieser Menge laufen über die hydrometallurgische Gewinnungsrouten. Dabei fallen unterschiedlichste Rückstände an, wie jene der Eisenfällung wozu der Jarosit- oder der Goethit-Rückstand gehören aber auch Rückstände der heiß-sauren Laugung, sowie die der Direktlaugung. Die Menge dieser Prozessabfälle variiert sehr stark aber es kann angenommen werden, dass zwischen 0,5 und 1 Tonne Rückstand pro Tonne produziertem Zink anfallen. All diese Produkte enthalten Schwermetalle wie Blei, Zink, Kupfer, Silber, Eisen sowie Arsen aber auch  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Schwefelsäurerückstände aus der Laugung und müssen derzeit zu einem Großteil auf Sondermülldeponien entsorgt werden. Problem dabei ist, dass neben den hohen Kosten, die für eine Sondermülldeponierung anfallen, auch die Umwelt nachhaltig geschädigt wird. Mit dem steigenden Umweltbewusstsein der Bevölkerung und den damit verbundenen stetig steigenden gesetzlichen Auflagen, wird es in naher Zukunft immer schwieriger bzw. nicht mehr erlaubt sein, derartige Rückstände ohne vorhergehende Behandlung (Inertisierung) abzulagern.

Ein Punkt, der die Aufarbeitung dieser Reststoffe attraktiv macht, ist der hohe Anteil an diversen Metallen. Beispielsweise ist der Anteil an Blei, Kupfer und Silber um einiges höher als die Abbauwürdigkeit dieser Erze, wodurch in weiterer Folge dieser Rückstand einen Sekundärrohstoff darstellen kann, womit eine Rückgewinnung der Metalle eine Schonung der natürlichen Ressourcen mit sich bringt. Zusätzlich findet sich in den letzten Jahren ein immer größer werdender Metallbedarf sowie damit verbunden eine große Nachfrage an Primärrohstoffen, wodurch auch die Preise dieser sehr stark ansteigen. Somit ist es nur von Vorteil, wenn man nicht von der Willkür der Erzlieferanten abhängig ist und auf sekundäre Rohstoffe zurückgreifen kann.

Ein weiterer nicht zu verachtender positiver Aspekt ist, dass die sekundären Rohstoffe geographisch gesehen, direkt in industrialisierten Gebieten anfallen und nicht wie die primären Rohstoffe lange Wege bis zu den metallverarbeitenden Betrieben, wo die nötige Infrastruktur vorhanden ist, zurücklegen müssen, wodurch ein Großteil des Transportes entfällt.

Gegenwertig wird nur ein Teil des Rückstandes aus der heiß-sauren Laugung auf Wertkomponenten wie Blei und Silber aufgearbeitet. Für den Rest erfolgt aufgrund fehlender wirtschaftlicher Verfahren weder eine Rückgewinnung noch eine Aufarbeitung.

Als Grundvoraussetzung für einen entsprechenden Prozess müssen die Emissionen von Schadstoffen so gering wie nur möglich sein. Weiters sollte der anfallende Rückstand danach inert Eigenschaften aufweisen, wodurch einer Deponierung auf einer Reststoffdeponie möglich und keine Notwendigkeit für eine Sonderdeponie vorhanden ist.

Zusätzliche Zielsetzungen und Anforderungen sind ein niedriger Energieverbrauch, geringe Investitionskosten und laufende Aufwendungen, geringe Rückstandsmengen sowie die Rückgewinnung einer Vielzahl enthaltener Metalle.

In dieser Diplomarbeit werden deshalb vier Rückstände der hydrometallurgischen Zinkgewinnung charakterisiert. Dabei handelt es sich um einen Blei-Silber-Rückstand, welcher ein Produkt der heiß-sauren Laugung ist sowie um zwei unterschiedliche Natrium-Jarosite, welche beide mit Direktlaugungsrückstand vermischt sind und um einen Goethit-Rückstand.

Bei der Entwicklung von Verfahren zur Aufarbeitung und Rückgewinnung von Wertkomponenten aus Sekundärrohstoffen zeigt sich rasch, wie komplex der Aufbau und die Eigenschaften der Rohstoffe sind, so dass ohne genaue Charakterisierung eine Prozessentwicklung nicht möglich ist.

Inhalt der vorliegenden Diplomarbeit ist es deshalb, die vier oben genannten Reststoffe einer Charakterisierung zu unterziehen und auf deren Basis die genaue mineralogische Zusammensetzung der Reststoffe sowie die Phasenverteilung zu ermitteln. Basierend auf den Ergebnissen der Charakterisierung erfolgen Versuche, wo eine mögliche Rückgewinnung von Blei und Silber untersucht wird.

## **2. Allgemeines und Hauptanwendungsgebiete zu Blei- und Silber-Recycling**

In diesem Kapitel erfolgt eine allgemeine Betrachtung der Verarbeitungsvorgänge von Reststoffen bzw. Schrotten, welche die Wertkomponenten Blei oder Silber enthalten.

Der große Vorteil und die darin begründete häufige Durchführung von Recycling bzw. der sekundären Metallerzeugung basiert auf dem hohen Energieeinsparungspotenzial im Vergleich zur primären Erzeugung. In den meisten Fällen ist der Gehalt der Wertkomponenten in den Schrotten hoch und das Element liegt in metallischer Form vor, wodurch nur noch Schmelzwärme einzubringen ist. Im Falle von Reststoffen ist der Inhalt oftmals oxidisch oder liegt in anderen Verbindungen vor und bedarf somit zusätzlicher Verfahrensschritte bevor man das reine Metall rückgewinnen kann. Dessen ungeachtet ist der Metallinhalt um einiges höher als jener der Erze und benötigt vergleichsweise auch hier weniger Aufarbeitungsenergie, wodurch in weiterer Folge geringere Emissionen verursacht werden und dies somit zu einer Verringerung der Umweltbelastung führt.

Ein Beispiel für die Energieeinsparung ist die Bleigewinnung aus Bleiakumulatoren (Autobatterien). Dabei sind nur 36 % der Energie, verglichen mit der primären Bleigewinnung aus Bleierz (Bleiglanz), nötig [1].

### **2.1 Recycling bleihaltiger Reststoffe**

Die sekundäre Bleierzeugung konzentriert sich zum größten Teil auf das Recycling von Bleibatterien. Abbildung 2-1 zeigt eine Statistik sowie einen Ausblick der weltweiten Bleiproduktion von 1998 bis 2016, unterteilt in primäre und sekundäre Erzeugung. Es ist ersichtlich, dass derzeit rund 65 % der Weltbleiproduktion aus sekundären Rohstoffen erfolgt [2]. Mehr als 71 % der jährlich erzeugten Metallmenge werden erneut für die Bleiakkulatorenproduktion verwendet [1]. Blei kommt zwar noch in anderen Produkten zum Einsatz, wie z. B. zu 12 % als Bleioxid für Gläser, Keramiken, Pigmente und Farben (stark sinkend) oder zu 7 % in der Produktion von Halbzeugen (Bleche, Drähte, Rohre für chemischen Apparatebau oder für Strahlen und Schallschutz), jedoch erweist sich die Wiedergewinnung von Blei aus Pigmenten oder Farbstoffen als sehr schwierig bzw. unwirtschaftlich, wodurch es zu keiner direkten Aufarbeitung dieser Produkte kommt [3].

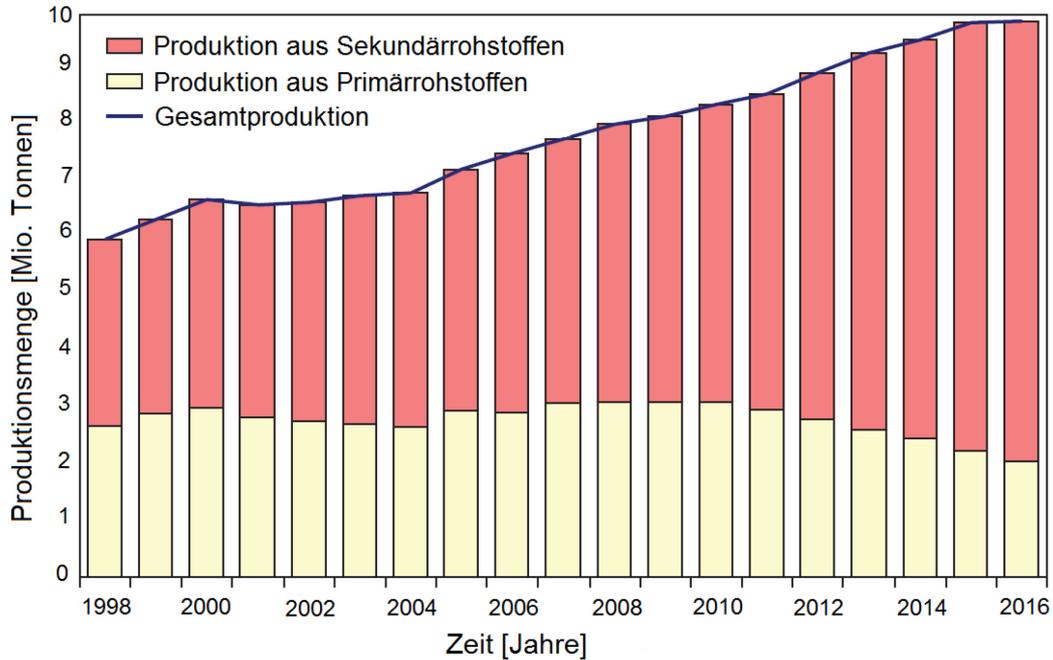


Abbildung 2-1: Statistik und Ausblick der weltweiten primären und sekundären Bleiproduktion in den Jahren 1998 bis 2016 [2]

Im Jahre 2007 bezog Nordamerika 88 % des produzierten Bleis aus Reststoffen. 85 % der produzierten Metallmenge fand in der Herstellung neuer Bleiakkumulatoren Verwendung. Blei wird aufgrund seiner Toxizität immer mehr aus Märkten wie Pigment, Farben und Keramiken verdrängt bzw. durch andere Stoffe ersetzt. In der Europäischen Union verpflichten gesetzliche Maßnahmen Firmen zur Substitution in bestimmten Bereichen. Aus diesem Grund fokussiert sich die Anwendung von Blei immer mehr auf den Batteriesektor, wie für Autobatterien aber auch große Notstromakkus für Atomkraftwerke [2].

Ein großer Vorteil des Recyclings von Autobatterien liegt darin, dass der Bleigehalt ca. 60 % beträgt. Die restlichen 40 % sind Kunststoffe, Batteriesäure und Gummi, welche den Batteriekasten darstellen. Die durchschnittliche Lebensdauer einer Autobatterie beträgt vier Jahre. Aus diesem Grund und bedingt durch gesetzliche Rahmenbedingungen, hat Blei eine der höchsten Recyclingraten unter den Massenmetallen, welche beispielsweise in Deutschland bei ca. 90 % liegt [4].

## 2.2 Recycling silberhaltiger Reststoffe

Im Jahr 2005 wurden weltweit 20.000 t Silber über die Primärroute und 5.825 t über die Sekundärroute erzeugt. Mit zusätzlichen Metallverkäufen ergab sich in Summe eine Silber-Reinmetallmenge von 28.363 t. Davon wurden 26.885 t von der Industrie weiterverarbeitet

(47 % für industrielle Anwendungen wie Leiterplatten oder Katalysatoren, 20 % für Filme, 29 % für Schmuck und 4 % für Münzen) [5].

Vor der Zeit der Digitalkameras kamen mehr als 60 % der weltweiten Silberproduktion für die Herstellung von Filmmaterial zur Anwendung. Dabei ist das enthaltene Silber der verbrauchten Filme mittels Veraschung und nachfolgender Laugung nahezu restlos rückzugewinnen [5].

Weiters fallen sehr reine Silberschrotte an, wie z. B. alter Silberschmuck oder Münzen, welche von Juwelieren oder Umschmelzwerken angekauft und direkt einer Umarbeitung zu neuem Schmuck zugeführt werden. Bei Juwelierschrotten (z.B. Schleifstäube), welche sehr stark mit Schleif- bzw. Poliermittel verunreinigt sind, erfolgt eine Weitergabe an Edelmetallraffinerien [5].

Für den europäischen Raum gilt, dass rund 1.600 t Silber pro Jahr aus der Primärproduktion stammen. Dabei sind 65 % aus Polen, 16 % aus Schweden, 4 % aus Spanien. Die restlichen 15 % teilen sich auf weitere Länder auf. Die Edelmetallraffinerien Europas erhalten ihre Silberrohstoffe mit einer durchschnittlichen Verteilung von [6]:

- 21 % aus Konzentrate welche importiert werden,
- 29 % aus Konzentrate der Europäischen Primärerzeugung,
- 49 % aus alten und neuen Schrotten sowie
- 1 % aus Wiederaufarbeitung von Schlacken.

In Bezug auf die Silbergewinnung sowie die Extraktion weiterer Edelmetalle aus Schrotten ist im gegenwärtigen „Informationszeitalter“ vor allem die Aufarbeitung von Leiterplatten wie sie sich im Computer, Handy bzw. in allen elektronischen Steuergeräten befinden sehr lukrativ. Hierzu sind in Abbildung 2-2 die unterschiedlichen Materialien und ihre Gehalte, wie sie sich in einem Computer befinden dargestellt. Der Edelmetallanteil (Gold, Silber, Platin und Platingruppenmetalle) eines Computers beträgt nur rund 0,2 % und ist somit in der Abbildung fast nicht wahrzunehmen. Vergleicht man diese jedoch mit den üblichen Abbauwürdigkeiten der Erze bzw. berücksichtigt die Menge an anfallenden Elektroschrotten sowie der Preise der Edelmetalle so ist die Bedeutung dieser Edelmetallquelle entsprechend hoch [7].

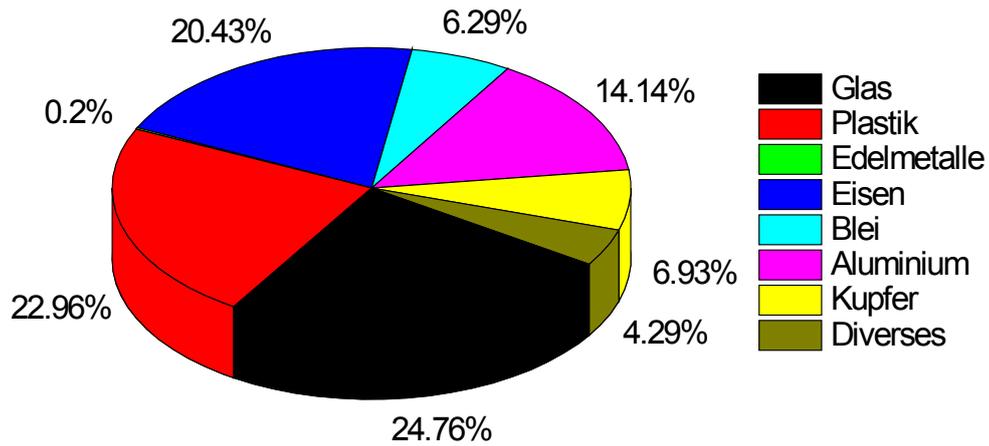


Abbildung 2-2: Zeigt die Zusammensetzung eines Computers [7]

In Europa fallen jährlich 6.576 t Elektronikschrott in Form von Leiterplatten (Computer, Handys, Fernseher,...) an. Der durchschnittliche Silbergehalt einer Leiterplatte beträgt 0,2 %. Würde man von 100 % Ausbringen eines Recyclingprozesses sowie des Sammelsystems für Elektroschrotte ausgehen, so würde eine rückgewinnbare Menge Silber aus diesen Materialien von 13 t pro Jahr anfallen.

### 3. Entstehung Blei- und Silber-haltiger Rückstände aus der hydrometallurgischen Zinkgewinnung

Im nachfolgenden Kapitel ist die Entstehung vier unterschiedlicher Reststoffe die im Zuge der hydrometallurgischen Zinkgewinnung anfallen beschrieben. Es enthalten alle vier eine beachtliche Menge der beiden Wertkomponenten Blei und Silber. Der erste Reststoff, welcher bei der heiß-sauren Laugung anfällt wird heute bereits häufig großtechnisch in Bleihütten auf seinen Blei- und Silberinhalt aufgearbeitet. Bei den restlichen Materialien handelt es sich um Fällungsrückstände der Eisenabtrennung, welche derzeit aufgrund unzureichend wirtschaftlicher Aufarbeitungsverfahren deponiert werden.

Zunächst wird auf den klassischen Weg der hydrometallurgischen Zinkgewinnung eingegangen, um nachfolgend nur noch die Mechanismen der unterschiedlichen Eisenfällungsprozesse (bezogen auf die Reststoffe) zu erläutern. Anschließend erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Direktlaugung von Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ), welche ein immer stärker werdendes Verfahren der Zn-Gewinnung darstellt.

Der klassische Weg beinhaltet das Rösten von aufkonzentrierter Zinkblende in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von rund  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dabei reagiert das Zinksulfid mit dem Sauerstoff der eingeblasenen Luft zu Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ). Der enthaltene Schwefel oxidiert ebenso und verlässt die Wirbelschicht über das Abgas als  $\text{SO}_2$ . Aufgrund des sehr hohen  $\text{SO}_2$ -Gehaltes im Abgas ist aus Umweltschutzgründen eine nachfolgende Schwefelsäureanlage (Kontaktanlage) notwendig. Nachteilig bei diesem Röstprozess ist, dass aufgrund der herrschenden Bedingungen eine beträchtliche Zinkmenge an Eisenoxid in Form von Zinkferrit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) gebunden wird. Das nun geröstete Konzentrat gelangt, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, in die Neutrallaugung, wobei das Zinkoxid in Verbindung mit Schwefelsäure ( $15\text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ) reagiert und in Lösung geht. Die nun an Zink angereicherte Lauge ( $60 - 70\text{ g Zn/l}$ ) gelangt zur Laugenreinigung in der mittels Zementation (Zugabe von Zinkstaub) alle edleren Metalle (vor allem Cu, Co, Cd und Ni) aus der Lauge verdrängt werden. Anschließend erfolgt die Metallgewinnung in der Elektrolyse. Der feste Rückstand aus der Neutrallaugung geht in die heiß-saure Laugung um das restliche Zink, welches im Zinkferrit gebunden ist, zu lösen. Die Laugung erfolgt durch Zellsäure aus der Elektrolyse ( $100 - 150\text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ) bei einer Temperatur von  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dadurch geht neben dem Zink auch das gesamte Eisen so wie Arsen, Antimon, Germanium und Nickel in Lösung. Der aus der Fest-Flüssig-Trennung anfallende feste Rückstand ist der sogenannte Pb-Ag-Rückstand. Das Filtrat gelangt anschließend zur Eisenfällung. In Abbildung 3-1 ist die Abtrennung durch Bildung von Jarosit, welche noch detailliert erklärt wird, dargestellt. Nach der Separierung gelangt die Lauge zur Neutrallaugung womit der Laugenkreislauf geschlossen ist [3, 8].

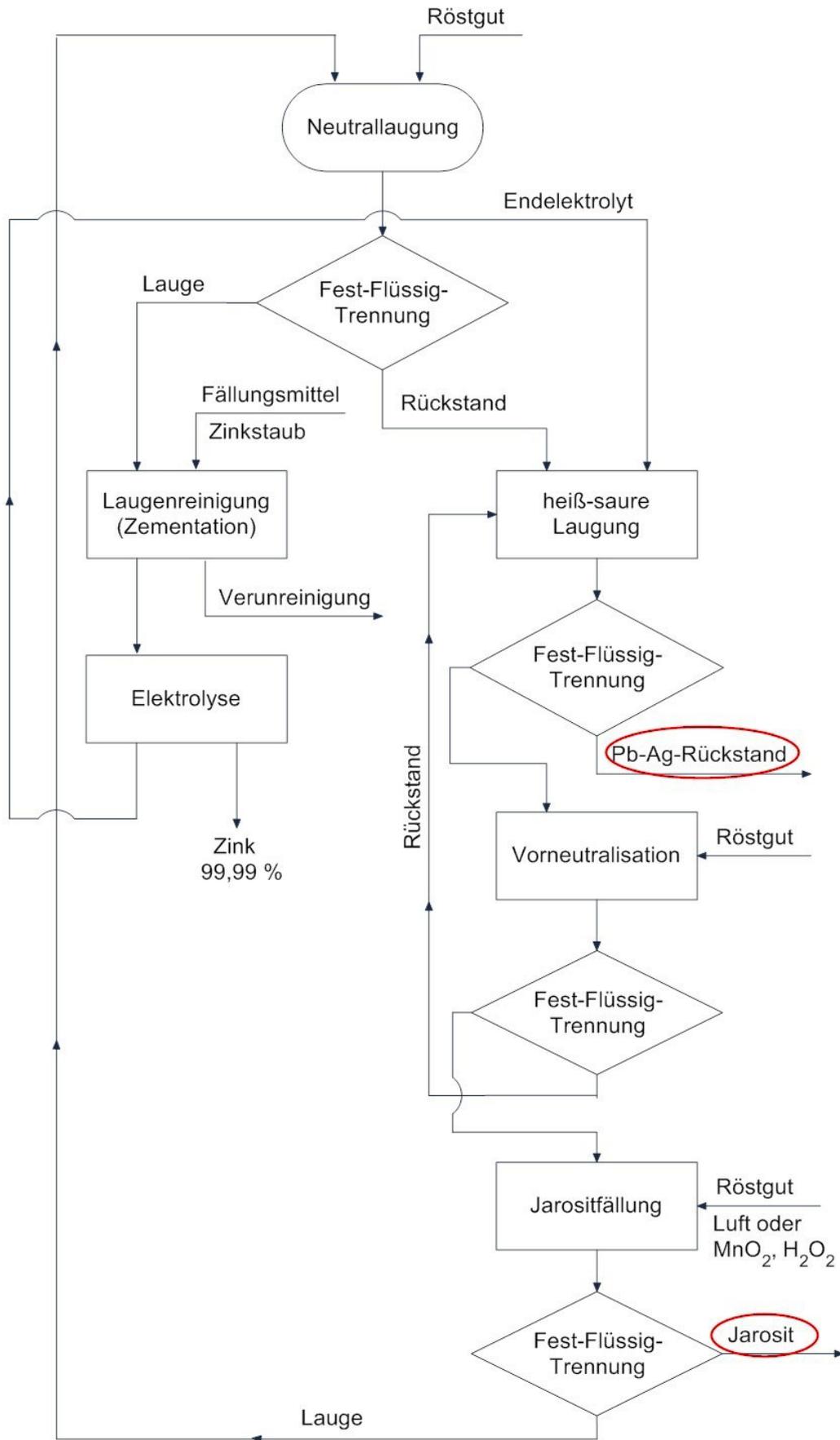


Abbildung 3-1: Laugungskreislauf der Zinkgewinnung inklusive Eisenfällung durch Bildung von Jarosit [3, 8]

### 3.1 Der „Blei-Silber-Rückstand“

Der Blei-Silber-Rückstand ist ein kontinuierlich anfallendes Produkt aus der heiß-sauren Laugung. Dieser stellt, wie aus Abbildung 3-1 ersichtlich, die nicht löslichen Bestandteile dar und wird nach der Fest-Flüssig-Trennung aus dem Elektrolytkreislauf ausgeschleust.

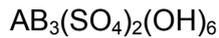
Einen weiteren wichtigen Aspekt für die Silberrückgewinnung stellt die Zugabe von Wälzoxid bei der Neutrallaugung dar, zumal es in Folge dessen zu einem nicht unerheblichen Verlust an Silber kommen kann. In den meisten Fällen wird dies jedoch in den Röster chargiert, wodurch die Halogenverbindungen abgetrennt werden.

Beim Wälzoxid handelt es sich um sekundär angereicherte zinkhaltige Rückstände, meist Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie, welche in einem Wälzrohr eine selektive Abtrennung des Zinkoxids erfahren. Zunächst erfolgt eine Reduktion des Zinkoxids mittels Koksgrus und aufgrund der Temperaturführung (1200 °C) eine selektive Verdampfung des metallischen Zinks mit einer anschließenden Reoxidation im Ofenraum. Das staubförmig im Abgas angereicherte Zinkoxid scheidet sich im Filter der Abgasanlage ab. Bei diesem Prozess verdampft jedoch nicht nur das Zink, auch Blei, Schwefel, Fluor- und Chlor-Verbindungen folgen ihm. Wenn nun ein erhöhter Cl-Eintrag durch das Wälzoxid in den Laugungskreislauf erfolgt. Das enthaltene Chlor hat aufgrund seiner hohen Elektronegativität und der großen Bildungsenthalpie mit Metallen eine beträchtliche Stabilität als Metallsalz. Vor allem die Silberchloridbildung ( $\text{AgCl}$ ) ist von sehr großem Nachteil für danach in Frage kommende pyrometallurgische Aufbereitungsschritte entstehender Rückstände. Da  $\text{AgCl}$  schon bei niedrigen Temperaturen (912 °C) einen relativ hohen Dampfdruck besitzt (1,3 hPa) und somit durch Verdampfung für immer verloren gehen.

### 3.2 Die Jarositfällung

Bei der Jarositfällung handelt es sich um eine Eisenfällung, welche im Zuge der hydrometallurgischen Zinkgewinnung nach der heiß-sauren Laugung weltweit am häufigsten zur Anwendung kommt. Das in Lösung befindliche Eisen fällt dabei als Mineral, dem sogenannten Jarosit, aus der zinkhaltigen Lauge aus [3, 8].

Mineralogisch betrachtet gehört der Jarosit zu der Familie der Alaunite. Die chemische Zusammensetzung dieses Minerals ist in Gleichung 1 dargestellt [9, 10].



Gleichung 1

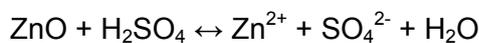
A...  $H_3O^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ti^+$ ,  $Rb^+$ ,  $\frac{1}{2} Hg^{2+}$  oder  $\frac{1}{2} Pb^{2+}$ B...  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  oder  $Al^{3+}$ 

Die größten Mengen an Jarosit werden in Spanien, Kanada, Frankreich, Australien, Korea, Mexiko, Norwegen, Deutschland, Argentinien, Belgien, Indien und Japan produziert [11].

Bei der hydrometallurgischen Zinkgewinnung kann, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, eine zweistufige Laugung zum Einsatz kommen. In der Stufe der heiß-sauren Laugung erfolgt ein teilweises Lösen des Neutrallaugungsrückstandes durch Zugabe von Zellsäure aus der Elektrolyse.

Diese zweite Laugungsstufe kommt zur Anwendung, wenn ein größerer Anteil an Zink mit Eisen, als für den Neutrallaugungsschritt unlöslicher Zinkferrit, abgebunden ist.

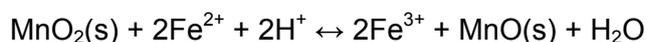
Das nach der Fest-Flüssig-Trennung erhaltene Filtrat gelangt anschließend zur Eisenfällung (Jarositfällung). Diese erfolgt durch Zugabe von Alkalien oder Ammoniumionen bei einem pH-Wert von 1,5 und einer Temperatur von 95 °C. Zur Einstellung der Säurekonzentration ist eine Vorneutralisierung mit Röstgut (Gleichung 2), wie aus Abbildung 3-1 ersichtlich notwendig.



Gleichung 2

Grundsätzlich handelt es sich bei der Neutralisation um die Laugungsreaktion, wobei das Zinkoxid durch Verbrauch von Säure in Lösung geht und somit eine Erhöhung des pH-Werts nach sich zieht.

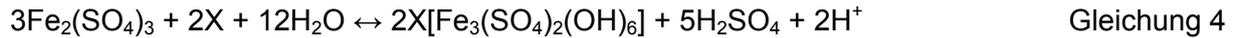
Weiters ist vor der Jarositfällung eine Zugabe von  $MnO_2$  erforderlich, um das zweiwertige ( $Fe^{2+}$ ) zum dreiwertigen ( $Fe^{3+}$ ) Eisen aufzuoxidieren [3, 8]. In Gleichung 3 ist die Oxidation von  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  und die Reduktion von  $MnO_2$  zu  $MnO$  dargestellt.



Gleichung 3

Das dabei gebildete  $MnO$  wird zusammen mit dem Jarosit bei der nachfolgenden Fest-Flüssig-Trennung vom Filtrat abgetrennt. In den meisten Fällen reicht es jedoch Luft als Sauerstofflieferant durch die Lauge zu leiten. Generell wäre es auch noch möglich Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) als Oxidationsmittel einzusetzen. In der Praxis versucht man aus Kostengründen sowohl auf Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) als auch auf Mangansuperoxid ( $MnO_2$ ) zu verzichten und führt die Oxidation mit Luft durch.

In Gleichung 4 ist die Summenreaktion der Eisenabtrennung durch Bildung des Minerals Jarosit dargestellt.



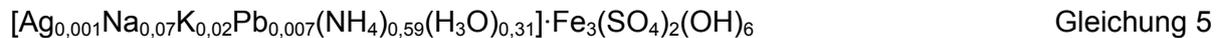
X...  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\frac{1}{2}\text{Hg}^{2+}$  oder  $\frac{1}{2}\text{Pb}^{2+}$

Weltweit erfolgt der Großteil der Eisenfällung über die Bildung von Ammonium-Jarosit oder Natrium-Jarosit. Die Gründe dafür sind die geringeren Kosten der Chemikalien ( $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_2[\text{CO}_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) sowie die einfachere Handhabung der Mineralbildung. Jedoch ist es nicht vermeidbar, dass es bei der Fällung des Eisens zu Verlusten an Zn, Pb, Ag oder auch Au kommt [9, 12].

Da die Bildung von Ammonium- oder Natrium-Jarosit weltweit am häufigsten zur Anwendung kommt, wird anschließend auf den in der Literatur beschriebenen chemischen Aufbau beider Spezies genauer eingegangen. Bei den in den folgenden Kapiteln charakterisierten Jarosit-Proben handelt es sich ausschließlich um Natrium-Jarosit.

#### Ammonium-Jarosit:

In den verschiedenen Literaturstellen unterscheidet sich die Mengenverteilung der Kationen welche zusätzlich zum Eisen im Jarosit gebunden sind, nur gering. Dies hat zur Folge, dass die Zusammensetzung des Ammonium-Jarosit relativ ähnlich in allen Zinkhütten weltweit anfällt. In Gleichung 5 ist beispielhaft eine auf 1 mol der Kationen normierte Zusammensetzung dargestellt [3, 8].



Ag = 0,10 %      Na = 7,00 %      K = 2,00 %

Pb = 0,70 %       $\text{NH}_4$  = 59,0 %       $\text{H}_3\text{O}$  = 31,0 %

Dabei handelt es sich bei der in Gleichung 5 dargestellten mineralogischen Zusammensetzung um das „worst case scenario“ das in der Literatur zu finden ist. Der Grund dafür ist, dass bei dieser Konstellation des Fällungsproduktes am meisten Silber und Blei mit eingebunden sind.

#### Natrium-Jarosit:

Gleichung 6 zeigt die typische Zusammensetzung eines Natrium-Jarosit wie er beispielsweise in einer Argentinischen Zinkhütte anfällt [12]. Laut Literatur ergeben thermodynamische Berechnungen eine sehr ähnliche Zusammensetzung [13].



Ag = 0,50 %      Na = 67,50 %       $\text{H}_3\text{O}$  = 32,0 %

Für fast alle Arten von Jarosit kann festgestellt werden, dass der Hauptanteil des enthaltenen Bleis aufgrund des pH-Wertes und der großen Beständigkeit des Bleisulfates als  $\text{PbSO}_4$  vorliegt. In vielen Literaturstellen wird Bleisulfat mit angelagertem Hydratwasser ( $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) beschrieben. Selbiges gilt für das enthaltene Zink, welches als  $\text{ZnSO}_4$  bzw. als  $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Reststoff vorliegt. Der Zinkeintrag erfolgt größtenteils aufgrund der Zugabe von Röstgut bei der Eisenoxidation bzw. der Vorneutralisation. Für das Silber gibt es hinsichtlich der Bindung einige unterschiedliche Theorien. In manchen Literaturstellen wird angenommen, dass es ebenso wie das Blei bzw. das Zink als Sulfat ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) vorliegt. Andere verfolgen die Ansicht, dass durch die Zugabe des Röstgut (enthält immer noch Mengenanteile an  $\text{ZnS}$ ) das in Lösung befindliche Silber zu Silbersulfid, wie in Gleichung 7 dargestellt, reagiert und ausfällt [14].



Im Übrigen wird angenommen, dass das Silber aufgrund der Bedingungen die für die Jarositfällung notwendig sind, (pH-Wert Absenkung) durch seinen edlen Charakter als metallisches Silber auskristallisiert.

### 3.3 Die Goethitfällung

Äquivalent zur Jarositfällung handelt es sich bei der Goethitfällung um eine Laugenreinigung der hydrometallurgischen Zinkgewinnung, bei welcher das gelöste Eisen der heiß-sauren Laugung durch Bildung des Minerals Goethit ( $\text{FeOOH}$ ) selektiv gefällt wird.

Mineralogisch gesehen gehört der Goethit zur Familie der Hydroxyde (Hydroxide und oxidische Hydrate). Die chemische Zusammensetzung dieses Minerals ist in Gleichung 8 dargestellt [15].



In Abbildung 3-2 ist der Ablauf der Eisenfällung aus der Zinklaugung durch Bildung von Goethit dargestellt.

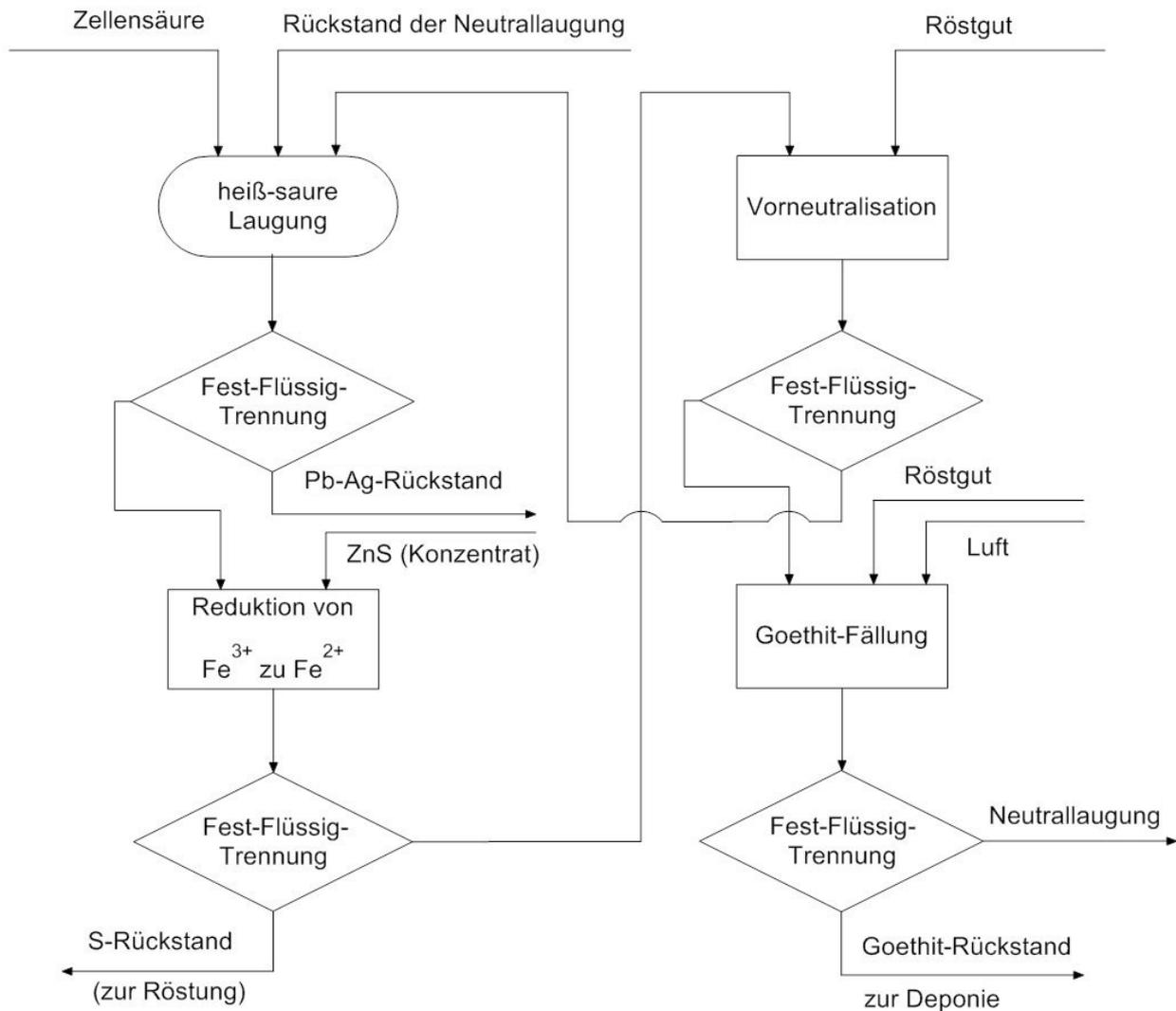


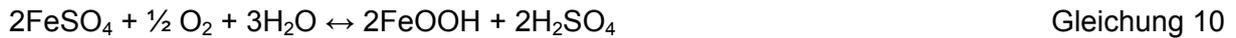
Abbildung 3-2: Eisenfällung aus der Zinklaugung durch Bildung von Goethit [3, 8].

Im Unterschied zur Jarositfällung ist bei der Goethitfällung eine Reduktion des dreiwertigen Eisens ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zum zweiwertigen Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) notwendig. Dies ist mittels Zugabe von Zinksulfid (ungeröstetes Zinkkonzentrat) zu erreichen, wie in Abbildung 3-2 veranschaulicht. Bei diesem Vorgang bleibt, wie Gleichung 9 zu entnehmen ist, ein stark schwefeliger unlöslicher Rückstand zurück.

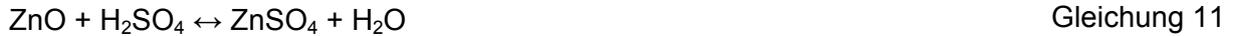


Dieser Rückstand wird anschließend an die Fest-Flüssig-Trennung direkt dem Röstprozess zugeführt. Das noch in Lösung befindliche Eisen kann daraufhin durch Oxidation bei 70 bis 90 °C unter Luftzufuhr bei einem pH-Wert von 2,5 bis 3,5 als Goethit gefällt werden. Zur Einstellung des pH-Wertes als auch zur  $\text{FeOOH}$  Bildung ist der Zusatz von Röstgut erforderlich, wie aus den Gleichung 10 bis Gleichung 12 ersichtlich.

Goethitfällung:



Zinkoxidauflösung um pH-Wert für Goethitfällung einzustellen:



Summenreaktion:



Für die Goethitbildung ist zwar eine Reduktion zum zweiwertigen Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) notwendig, jedoch ist die Wertigkeit des Eisens im Goethit wiederum dreiwertig ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Der Grund dafür ist, dass zu Beginn der Fällung Wüstit ( $\text{FeO}$ ) gebildet wird wodurch das Eisen zunächst zweiwertig sein muss. Erst im nachfolgenden Schritt erfolgt eine erneute Oxidation des Eisens im Wüstits zu  $\text{Fe}^{3+}$  durch Aufnahme von freien  $\text{OH}^-$ -Ionen, wodurch sich schlussendlich  $\text{FeO}(\text{OH})$  (Goethit) bildet und aus der Lösung ausfällt.

Eine der herausragendsten Eigenschaften dieses Fällungsprozesses ist das große Absorptionsvermögen für Fremdionen wie Fluor und Chlor, welche in der nachfolgenden Elektrolyse zu Problemen führen. Fluor bildet im Elektrolyten Flusssäure ( $\text{HF}$ ), welche die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht der Aluminiumkathoden auflöst und somit ein starkes Anhaften des kathodisch abgeschiedenen Zinks an der blanken Metallfläche bewirkt. Chlor führt einerseits zu sehr starker Korrosion der Bleianoden (aus diesem Grund wird Silber zum Schutz der Anoden hinzulegiert) und andererseits bildet sich bei der Elektrolyse Chlorgas, welches die Arbeitsplatzsicherheit beträchtlich verschlechtert.

Allgemein kann man für die Goethitfällung sagen, dass pro 1 t produziertem Zink ca. 0,7 t Goethit anfallen.

Der Nachteil dieses Prozesses ist der erhöhte Zinkgehalt im Fällungsprodukt, wodurch sich das Zinkausbringen verringert. Dies ist auch der ausschlaggebende Grund, für die eher selten gewordene industrielle Anwendung der Goethitfällung.

### **3.4 Direktlaugung von Zinkkonzentrat [16]**

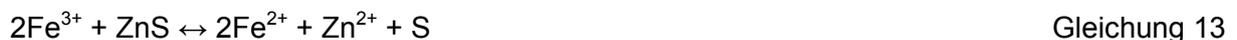
Dieser Abschnitt enthält eine detaillierter Beschreibung der Direktlaugung von Zinkkonzentrat, da dieses Laugungsverfahren noch relativ jung ist und somit nicht allzu verbreitet aber aufgrund mehrerer Vorteile sehr viel Potenzial in sich birgt.

Der große Unterschied zur allseits bekannten klassischen Laugung von Röstgut liegt darin, dass bei diesem Verfahren vollständig auf eine Röstung verzichtet wird. Dies hat zur Folge, dass das Zink als Zinksulfid ( $\text{ZnS}$ ) und nicht wie nach der Röstung als Oxid ( $\text{ZnO}$ ) gelaugt wird. Weiters liegt das enthaltene Eisen ebenso als Eisensulfid ( $\text{FeS}$ ) vor sowie das

enthalten Kupfer als Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ). Ebenfalls bildet sich ohne Röstung kein Zinkferrit ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). Weiters bleibt der im Konzentrat enthaltene Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) als solcher erhalten da keine Kalzination erfolgt und zusätzlich kommt es ohne Röstung zu keiner  $\text{SO}_2$ -Bildung, was dazu führt, dass keine Schwefelsäureanlage (Kontaktverfahren) zum Abbinden notwendig ist.

### 3.4.1 Reaktionen während der Laugung

Die Direktlaugung von Zinkkonzentrat erfolgt ebenso wie die Laugung des gerösteten Materials mittels Schwefelsäure. Dabei kann genauso eine mehrstufige Laugung zum Einsatz kommen. Wobei im ersten Schritt bzw. in der ersten Stufe der Anlage eine Laugung mit ausreagierter Säure aus der zweiten Stufe bei einer Konzentration von 30 – 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  durchgeführt wird. Die Laugung des Konzentrates erfolgt mit zusätzlicher Einleitung von Luftsauerstoff aus der Atmosphäre. Nach der Fest-Flüssig-Trennung folgt die Eisenfällung und im Anschluss die Laugenreinigung. Der feste Rückstand kommt in die zweite Stufe der Anlage zusammen mit ausreagierter Zellsäure der Elektrolyse (100 – 150 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$ ) und gegebenenfalls mit Neutrallaugungsrückstand, um die restliche Menge an Zink aus dem Rückstand zu laugen. In beiden Stufen läuft die Zinksulfidlaugung wie in Gleichung 13 bis Gleichung 15 dargestellt ab.



Summenreaktion:



Gleichung 13 und Gleichung 14 zeigen die beiden Teilreaktionen aus der sich die in Gleichung 15 dargestellte Summenreaktion ergibt. Auch ist den beiden Gleichungen zu entnehmen, dass die Auflösung von ZnS nur durch Reduktion von dreiwertigem Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zu zweiwertigem Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) möglich ist. Im Anschluss erfolgt die Rückoxidation des  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  mittels Sauerstoff und Säure unter Bildung von Wasser.

Der Laugungsprozess funktioniert auch direkt über die Reaktion (Gleichung 15) mit Sauerstoff, jedoch unter einem beträchtlich höheren Zeitaufwand. Aus diesem Grund läuft der Großteil der Sulfidauflösung über das in Lösung befindliche Eisen [17].

Der Schwefel vom Zinksulfat fällt bei diesem Prozess als fester, elementarer Rückstand an. Die Reduktionreaktion des  $\text{Fe}^{3+}$  in Gleichung 13 ist bereits vom vorhergehenden Abschnitt „Die Goethitfällung“ bekannt, da zur Eisenfällung (als Mineral Goethit) die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  notwendig ist. Ebenso ist die Oxidationsreaktion siehe Gleichung 14 des  $\text{Fe}^{2+}$  aus dem

Abschnitt „Die Jarositfällung“ bekannt. Hierbei erfolgt die Reaktion ebenso durch Sauerstoff aus der Luft bzw. bei Optimierung (Erhöhung der Laugungsgeschwindigkeit) über einen Sauerstoffträger (MnO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) die bei der Reaktion Sauerstoff abgeben und zu MnO oder H<sub>2</sub>O reagieren.

Kupfer wirkt bei der Direktlaugung als Katalysator und erhöht die Laugungsrate [17].

Die Auflösung des im Konzentrat enthaltenen Eisensulfids, erfolgt direkt über die Reaktion von Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Sauerstoff wie in Gleichung 16 dargestellt.

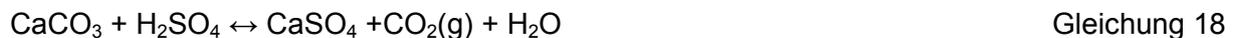


Weiters gehen noch andere Begleitelement wie Kupfer, Cadmium und Blei über die sulfatisierende Laugung in Lösung, wie in Gleichung 17 dargestellt. Dies erfolgt jedoch erst in der zweiten Stufe da in der ersten die Säurekonzentration zu gering ist



Me... Zn, Fe, Cu, Cd und Pb

Der im Konzentrat enthaltene Kalkstein (CaCO<sub>3</sub>) reagiert unter Säurezusatz wie in Gleichung 18 dargestellt zu Wasser, CO<sub>2</sub>(g) und CaSO<sub>4</sub>.



### 3.4.2 Fluschema der Direktlaugung

Zur Direktlaugung gibt es unterschiedliche analgentechnische Bauvarianten. Welche Variante zum Einsatz kommt, ist sehr stark von den Investitionskosten bzw. der gewünschten Kapazität aber auch von möglichen nachstehenden Rückgewinnungsprozessen der Begleitelemente wie Blei, Silber, Gold oder Indium abhängig. In Abbildung 3-3 ist die anlagenintensivste Variante dargestellt. Dabei geschieht die Laugung in zwei Stufen. Dieser Ablauf ist dem allseits bekannten Laugungsschema von geröstetem Zinkkonzentrat sehr ähnlich. Es erfolgt in der ersten Stufe eine Laugung der Zinkblende (ZnS) unter moderaten Bedingungen (30 – 50 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l), sodass nur Zink und Teile des Eisens in Lösung gehen. Anschließend erfolgt eine Fest-Flüssig-Trennung bei der die Flüssigkomponente zur Eisenfällung gelangt und der Rückstand in die zweite Stufe wandert. In dieser Stufe wird durch ausreagierte Zellsäure (100 – 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l) das restliche im Rückstand enthaltene Zink ausgelaugt. Unter diesen stark oxidierenden Bedingungen geht sowohl Eisen, Kupfer, Cadmium als auch Teile von Blei und Silber in Lösung.

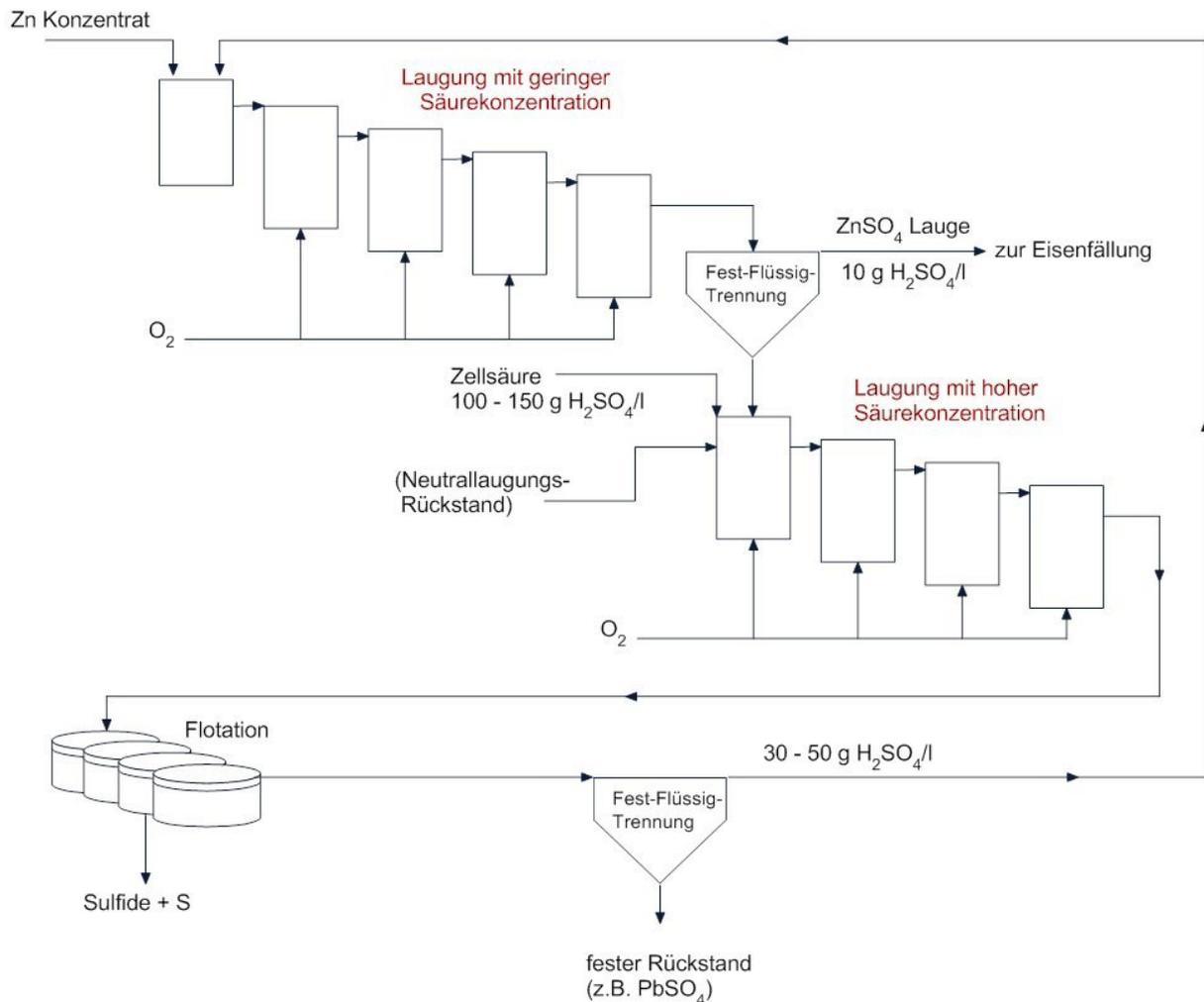


Abbildung 3-3: Direktlaugungsprozess in maximaler Ausbaustufe [16]

Der Sulfidschwefel der nun gelösten Komponenten fällt als elementarer Schwefel in den festen Rückstand. Diesen Schwefel bzw. die noch enthaltenen Sulfide kann man über einen nachgeschalteten Flotationsschritt von der restlichen Lösung abtrennen. Bei diesem Schritt ist kein Zusatz von Chemikalien nötig, aufgrund des sehr stark hydrophoben Charakters von Schwefel und der Sulfide. Anschließend an die Flotation folgt eine Fest-Flüssig-Trennung wobei die restlichen unlöslichen Bestandteile, welche vorwiegend aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Zink und Eisen bestehen, abgetrennt werden. Die zinkbeladene Lauge mit einer Säurekonzentration von 30 – 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{l}$  kommt in der 1. Stufe, der Direktlaugung zum Einsatz.

Wie oben schon erwähnt gibt es unterschiedliche anlagentechnische Bauvarianten der Direktlaugung. Dabei sind drei Ausbaustufen möglich:

- Einstufiges Gegenstromprinzip
- Zweistufiges Gegenstromprinzip
- Zweistufiges Gegenstromprinzip inklusive Flotationszelle

#### Einstufiges Gegenstromprinzip:

Bei dieser Ausbaustufe handelt es sich um die kompakteste Variante, bei der sich jedoch die Rückgewinnung von Begleitelementen wie Blei, Silber und Indium als schwierig erweist. Unter Betrachtung von Abbildung 3-3 besteht diese Laugungschema einzig aus der ersten Stufe und der nachgeschalteten Fest-Flüssig-Trennung. Ein kleiner Unterschied besteht jedoch, da bei dieser Variante gleich mit Zellsäure gelaugt wird. Der feste Rückstand aus der Fest-Flüssig-Trennung enthält den gesamten in der Laugung entstandenen elementaren Schwefel sowie Quarz, Blei, Silber und andere Begleitelemente.

#### Zweistufiges Gegenstromprinzip:

Diese Ausbaustufe widerspiegelt das dargestellte Prozessschema, jedoch ohne anschließende Flotationszelle. Der Vorteil dieses Prozesses ist, die bessere Kontrollierbarkeit und dass aufgrund der zwei Stufen-Fahrweise das Laugungsvolumen mit Zellsäure (zweite Stufe) viel geringer ist als bei einer einstufigen Fahrweise. Weiters besteht dabei die Möglichkeit zur Einbringung von Neutrallaugungsrückständen in die zweite Stufe. Nachteilig ist, dass sich die Rückgewinnung der Begleitelemente noch immer als schwierig erweist.

#### Zweistufiges Gegenstromprinzip inklusive Flotationszelle:

Dabei handelt es sich um das in Abbildung 3-3 dargestellte Direktlaugungsverfahren, mit nachgeschalteten Flotationszellen die, die Problematik mit der erschwerten Aufarbeitung der Begleitelement beseitigt.

### **3.4.3 Analgenbau inklusive Vor- und Nachteile des Prozesses**

Beim Laugungsreaktor handelt es sich um einen bis zu 30 m hohen zylindrischen Tank, welcher ein Fassungsvermögen von bis zu 900 m<sup>3</sup> aufweist. Dieser Tank ist über Gaswäscher mit der Atmosphäre in Kontakt und operiert unter atmosphärischen Bedingungen. Dies führt aufgrund der Höhe des Reaktors dazu, dass durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule an der Unterkante ein Druck von ca. 3 bar entsteht. Eine zusätzliche externe Beheizung des Tanks ist nicht nötig, da aufgrund der exothermen Reaktionen ausreichend Wärme frei wird.

Vorteile:

- Keine SO<sub>2</sub>-Emissionen, wodurch kein Bedarf an einer Schwefelsäureanlage besteht bzw. keine Erweiterung bei einer bereits bestehenden Anlage notwendig ist.
- Erweiterung von Produktionskapazität mit minimalem Kostenaufwand.
- Verwendung der Schwefelsäure aus dem Röstprozess der alten Anlage.
- Größere Auswahl an Rohstoffen, da auch schwierige bzw. „low-grade-Rohstoffe“ verarbeitet werden können.
- Durchführung der unterschiedlichen Eisenfällungsprozesse ist möglich.

Nachteile:

- Der große Nachteil dieses Prozesses ist der hohe Zeitaufwand für den Laugungsprozess, welcher in der langsamen Reoxidation des gelösten Eisens, hervorgerufen durch die schlechte Sauerstoffaufnahme der Lauge, (geringer Stoffübergangskoeffizient) begründet ist [17].

## 4. Charakterisierung der Rückstände

Im nachfolgenden Kapitel sind Untersuchungen zur Charakterisierung der Rückstände angeführt. Zunächst erfolgt jedoch die Betrachtung thermogravimetrischer Analysen (TG), sowie Analysen mittels Erhitzungsmikroskop (EMI), wie sie in der Literatur über ähnliche bzw. künstlich hergestellte Verbindungen zu finden sind.

### 4.1 TG Analysen für Jarosit und Goethit aus der Literatur

Im Folgenden wird auf die Grundlagen der thermogravimetrischen Analyse (TG) und auf die Differenzial Thermoanalyse (DTA) eingegangen.

Bei der Thermogravimetrie wird die Massenänderung eines Probenmaterials über die Temperatur gemessen. Es ist dabei möglich das Verhalten der Probe unter verschiedensten Gasatmosphären zu analysieren. Somit kann das Verhalten der Probe unter Inertgas als auch unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen beobachtet werden. Prinzipiell erfolgen bei der thermogravimetrischen Analyse, Gas-Feststoff- sowie Verdampfungs-Reaktionen. Von Gleichung 19 bis Gleichung 21 sind die drei Typen der Gas-Feststoff-Reaktionen beispielhaft dargestellt.



Bei einer „Typ 1.“ Gas-Feststoff-Reaktion reagiert ein Feststoff und ein Gas miteinander und es entsteht wiederum ein Gas und ein Feststoff mit veränderter chemischer Zusammensetzung.

Reagiert ein Feststoff mit einem Gas und es entsteht als Produkt ein Gas so spricht man von einer Gas-Feststoff-Reaktion des „Typs 2.“

Unter einer „Typ 3.“ Reaktion ist zu verstehen, dass ein Feststoff zu einem Feststoff und einem Gas reagiert.

*“Die Differenzial-Thermoanalyse (DTA) ist ein thermisches Verfahren zur Materialanalyse. Sie gehört zur Gruppe der Methoden der thermischen Analyse. Die DTA nutzt die Tatsache eines charakteristischen Energieumsatzes beim Phasenübergang zur qualitativen und quantitativen Analyse. Die Messung basiert auf einem Vergleich der Temperaturen der Probe und einer ausgewählten Referenzsubstanz in einer symmetrischen Messkammer. Dabei weist die Referenzsubstanz im zu untersuchenden Temperaturbereich keine*

Phasenübergänge auf. Bei konstanter Energiezufuhr (Wärme) durch den Ofen wird über Temperaturfühler die Temperatur unter beiden Tiegeln (Probe und Referenz) gemessen und die Differenz aufgezeichnet. Eine solche Temperaturdifferenz erscheint nur bei Phasenübergängen, und aus dem Kurvenverlauf lassen sich somit Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe ziehen. Häufige Anwendungsgebiete der DTA sind die Untersuchung mineralischer Stoffe, wie zum Beispiel die Entwässerung von Tonen und die Klinkerphasenbildung in Zementrohmehlen, die Erfassung der Reaktionswärme bei der Verbrennung von organischen Stoffen sowie die Charakterisierung von Kunststoffen [18].“

#### 4.1.1 Thermogravimetrische Analyse von Jarosit [19]

Der Literatur ist zu entnehmen, dass die Zersetzung des Jarosit zu Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) für alle Arten bei annähernd denselben Temperaturen stattfindet. Nachfolgend ist in Abbildung 4-1 eine Thermogravimetrische Analyse (TG) eines Natrium- und eines Kalium-Jarosits dargestellt. Zusätzlich zu TG-Analyse ist auf Basis dieses Kurvenverlaufes die erste Ableitung gebildet (Steigung, DTG) und über die Temperatur dargestellt. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass schon kleinste Massenänderungen, die in der TG-Kurve nicht leicht zu erkennen sind, sichtbar werden. Weiters ist eine Gasanalyse dargestellt, bei der die Wasserdampf- und  $\text{SO}_2$ -Bildung über die Temperatur aufgetragen ist.

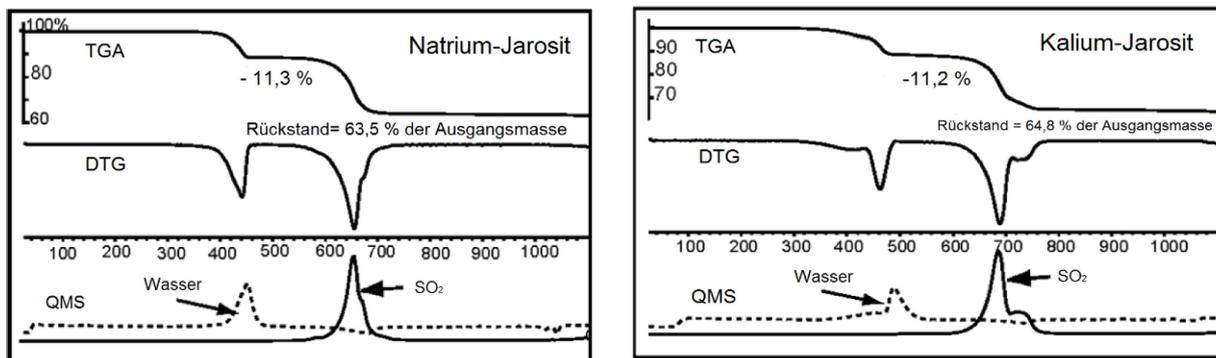
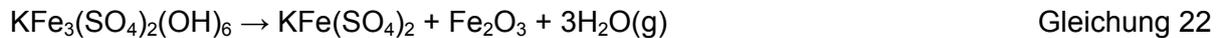


Abbildung 4-1: Zeigt die TG-Analyse sowie eine DTG und eine Gasanalyse (QMS) von Wasserdampf und  $\text{SO}_2$  von Natrium-Jarosit (links) und Kalium-Jarosit (rechts) [19].

Sowohl für den Natrium- als auch für den Kalium-Jarosit ist laut TG und Gasanalyse zu erkennen, dass die gesamte Wasserabspaltung auf einmal in einem Temperaturbereich zwischen 450 und 480 °C abläuft. Der Wasserinhalt beider Jarosite betrug etwa 11 %. Bei einer Temperatur von 650 °C trennt sich das  $\text{SO}_2$  in einer singulären Reaktion vom Natriumjarosit. In Summe verliert der Natriumjarosit 36,5 Gew-% über die Messdauer. Beim Kaliumjarosit startet die  $\text{SO}_2$ -Abtrennung verzögert bei 680 °C und es bilden sich zwei Spitzen bei der DTG-Kurve (680 und 710 °C) aus.

In Gleichung 22 und Gleichung 23 ist der Zerfall von Kalium-Jarosit dargestellt. Es erfolgt zunächst, wie in Abbildung 4-1 dargestellt, bei einer Temperatur von 450 °C, die Dissoziation von 1 Mol Kaliumjarosit in 1 Mol Yavapiite ( $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ ), 1 Mol Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und 3 Mol Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



Anschließend zerfallen bei einer Temperatur von 650 °C 2 Mol  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$  in 1 Mol Arcanit ( $\text{K}_2(\text{SO}_4)$ ), 1 Mol Hämatit und 3 Mol  $\text{SO}_3$  Gas.



Bei einem im Labor künstlich hergestellten Jarosit konnten im Zuge einer TG-Analyse drei Stufen der Wasserabspaltung festgestellt werden. Die erste bei einer Temperatur von 260 °C wobei sich die  $\text{H}_3\text{O}$ -Gruppe des Hydronium-Jarosit ( $\text{H}_3\text{OFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) abspaltet. Die zweite und dritte verlief hintereinander bei einer Temperatur von 450 – 480 °C. Dabei erfolgt die Zersetzung der OH-Gruppe. Diese bildet sich aus folgendem Grund: Da die Bindungskräfte der Kationen im Jarosit unterschiedlich sind und somit erst bei gering unterschiedlichen Temperaturen die Verbindung zerfällt. Weiters wurde eine Gruppe von 3 Peaks in der TG-Analyse entdeckt, welche die  $\text{SO}_2$  Abspaltung bei 640, 710 und 800 °C darstellt.

#### 4.1.2 Thermogravimetrische Analyse von Goethit [20]

Bei dem in der Literatur untersuchten Goethit handelt es sich um einen Eisenfällungsrückstand aus der hydrometallurgischen Zinkgewinnung der Firma Nuova Samin in Sardinien (Italien). Abbildung 4-2 zeigt die thermogravimetrische Analyse (TG) sowie die Differenzial Thermoanalyse (DTA) dieses Rückstandes.

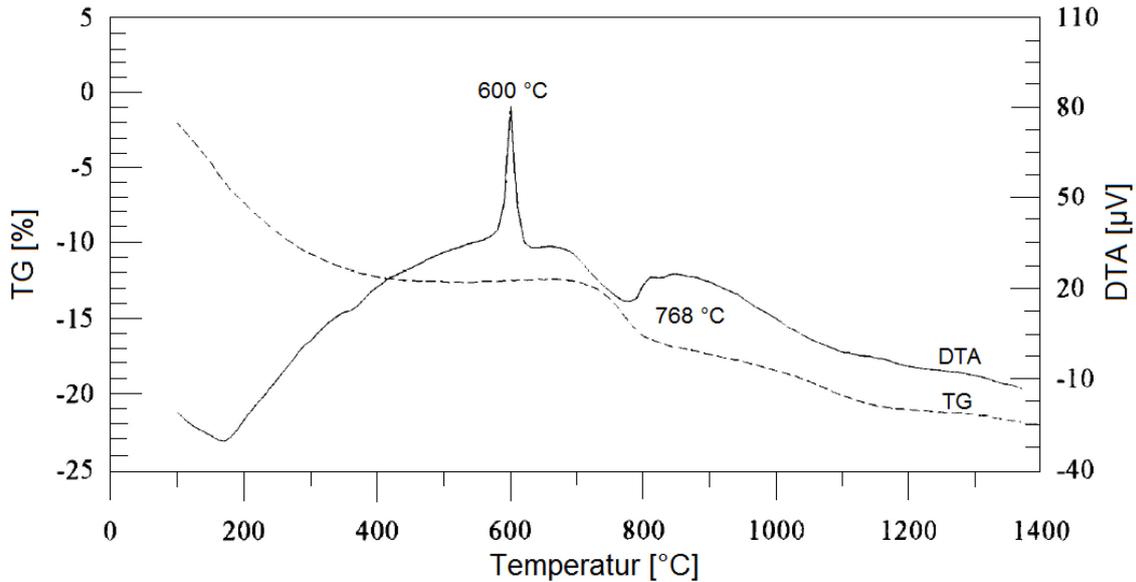


Abbildung 4-2: TG- Analyse sowie eine DTA eines Goethits [20]

Bezugnehmend auf die thermogravimetrische Untersuchung ist, beginnend bei einer Temperatur von 25 – 400 °C, ein kontinuierlicher Gewichtsverlust in einem Ausmaß von 13 % im Vergleich zur Ausgangsmasse zu erkennen. Dabei handelt es sich um Kristallwasser, welches sich in diesem Temperaturbereich von den unterschiedlichen mineralogischen Phasen abtrennt. Nachfolgend ist in einem kurzen Temperaturintervall (zwischen 700 – 820 °C) die Zersetzung des Eisensulfates wie in Gleichung 24 dargestellt mit einem Gewichtsverlust von 5 % zu beobachten.



Weiters ist ein kleiner Knick in der TG-Kurve bei einer Temperatur von 1100 °C festzustellen, welche den Zerfall von  $\text{CaSO}_4$  beschreibt.

Betrachtet man die DTA-Analyse des Goethits, so ist bei 180 °C der erste endotherme Peak, welcher die Wasserabspaltung darstellt, zu sehen. Bei einer Temperatur von 600 °C ist ein stark exothermer Peak zu verfolgen, welcher die Zersetzung von Goethit zu Hämatit und Wasser wie in Gleichung 25 angeführt beschreibt. Laut thermodynamischer Berechnung würde diese Zersetzung bereits bei 100 °C ablaufen. Aufgrund der kinetischen Hemmung läuft sie jedoch erst ab 600 °C, wobei Energie in Form von Wärme frei wird.



Im Anschluss ist bei 768 °C ein endothermer Peak zu sehen, welcher in Übereinstimmung mit der TG-Kurve die Zersetzung des Eisensulfates darstellt.

### 4.1.3 Erhitzungsmikroskopie (EMI) eines Goethit-Rückstandes

Mit Hilfe der EMI-Analyse ist es möglich, charakteristische Temperaturen eines mineralischen Rohstoffes zu bestimmen. Zu den charakteristischen Temperaturen zählen, die Schmelztemperatur sowie die Erweichungs- und die Sinter-Temperatur. Des Weiteren besteht die Möglichkeit über den Kontaktwinkel der Probe die Oberflächenspannung zu bestimmen sowie die Verformung der Probe über die Temperatur zu beobachten.

Charakteristische Temperaturen bei einer EMI-Messung:

- Erweichungstemperatur:  
Erste Anzeichen des Erweichens.
- Sphärischtemperatur:  
Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelhähnliche Form hat und der geschmolzene Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Halbkugeltemperatur:  
Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Fließtemperatur:  
Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinandergelassen ist.

Durch die charakteristischen Temperaturen ergeben sich:

- der Erweichungsbereich:  
Temperaturbereich zwischen Halbkugeltemperatur und Erweichungstemperatur
- der Schmelzbereich:  
Temperaturbereich zwischen Fließtemperatur und Halbkugeltemperatur

Weiters ist es möglich Ausdehnungen oder Kontraktionen des Probenkörpers über die Temperatur zu messen und wie in Abbildung 4-3 als Kurvenverlauf darzustellen. Dabei ist zu erkennen, dass erst ab einer Temperatur von 550 °C eine signifikante Volumenkontraktion der Probe, die bis 1400 °C ein Ausmaß von 20 % erreicht, eintritt.

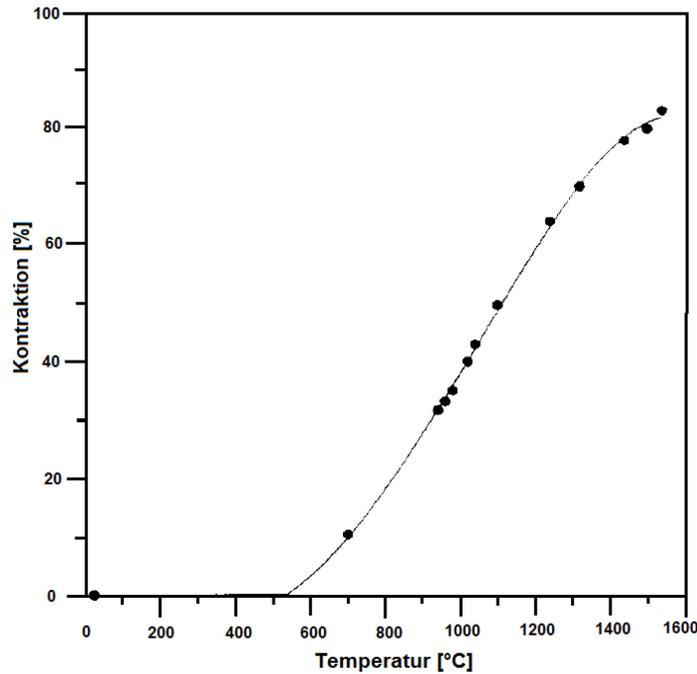


Abbildung 4-3: Kontraktion von Goethit über die Temperatur [20]

Diese progressive Kontraktion enthält sowohl die Wasserabspaltung von Goethit als auch die Schwefeldioxidabspaltung der Sulfide und schließlich das Sintern von Phasen wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{PbO}$  und  $\text{ZnO}$ .

Das Problem bei der EMI-Analyse ist, dass es sich bei den zu untersuchenden Materialien um Mehrphasensysteme handelt, welche bei hohen Temperaturen zu Reaktionen (z. B. Dissoziation) neigen. Somit erfolgt die automatische Auswertung über die verwendete Software nicht ganz richtig. Es werden beispielsweise Volumenschwankungen die aufgrund von chemischen Reaktionen ablaufen mit Erweichen bzw. Aufschmelzen der Probe verwechselt. Dieser Fehler widerspiegelt sich auch in den einzelnen Kontraktionskurven. Jedoch ist mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse eine genaue Unterscheidung zwischen Kontraktion durch chemischer Reaktion oder Aufschmelzen von Phasen zu unterscheiden.

## 4.2 Charakterisierung eines Pb-Ag-Rückstandes

In Abbildung 4-4 ist der kontinuierlich anfallende Blei-Silber-Rückstand dargestellt, welcher wie aus Abbildung 3-1 ersichtlich, nach der heiß-sauerer Laugung als Filtrerrückstand bei der Fest-Flüssig-Trennung anfällt. Dieser Rückstand enthält all jene Elemente die edler sind als Eisen. Dazu gehören Kupfer, Blei, Silber sowie die Verbindungen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber auch Reste von Zink und Eisen sind noch enthalten.



Abbildung 4-4: Der kontinuierlich anfallende Pb-Ag-Rückstand

### 4.2.1 Chemische (Element) Analyse

In Tabelle 4-1 ist die Elementaranalyse des Blei-Silber-Rückstandes dargestellt, welcher wie bereits erwähnt zum größten Teil aus Elementen besteht, welche edler als Eisen sind sowie aus säurebeständigen Verbindungen.

Tabelle 4-1: Chemische Analyse des Pb-Ag-Rückstandes

Parameter	Wert [%]	Methode	Parameter	Wert [%]	Methode
Pb	16,50	DIN EN ISO 22036	Sb	0,10	DIN EN ISO 22036
Zn	5,90	DIN EN ISO 22036	Ba	1,20	DIN EN ISO 22036
Fe <sub>ges</sub>	1,40	DIN EN ISO 22036	Na	0,50	DIN EN ISO 22036
MnO	1,61	DIN EN ISO 22036	K	0,25	DIN EN ISO 22036
Ag	0,09	DIN EN ISO 22036	CaO	0,67	DIN EN ISO 22036
Cu	0,06	DIN EN ISO 22036	MgO	0,63	DIN EN ISO 22036
Cd	0,02	DIN EN ISO 22036	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81	AM_SL.05 (XRF)
Ni	<0,02	DIN EN ISO 22036	SiO <sub>2</sub>	32,20	AM_SL.05 (XRF)
Sn	0,07	DIN EN ISO 22036	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	32,70	AM_NL.17.05
Sr	0,27	DIN EN ISO 22036	Sulfid (S <sup>2-</sup> )	0,98	Jodometrie

Aus der in Tabelle 4-1 dargestellten Elementaranalyse sind im Weiteren die stabilsten Verbindungen ermittelt und deren mengenmäßiger Anteil vom gesamten Reststoff berechnet. Das Ergebnis der errechneten Verbindungsgehalte ist in Tabelle 4-2 angeführt. Diese Zusammensetzung des Reststoffes ist die Grundlage für die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung wie sie in Abbildung 5-3 (Kapitel 5.3) zu sehen ist.

Tabelle 4-2: Errechnete Verbindungen aus chemischer Analyse

Parameter	Wert [%]	Parameter	Wert [%]
PbSO <sub>4</sub>	24,00	BaSO <sub>4</sub>	2,00
ZnS	3,00	NaSO <sub>4</sub>	2,60
ZnSO <sub>4</sub>	7,30	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,50
ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,00	CaO	0,67
MnO	1,60	MgO	0,63
Ag	0,09	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81
CuSO <sub>4</sub>	0,15	SiO <sub>2</sub>	32,20
Sr	0,27	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17,80
Sb	0,10	Summe	98,72

Aus Tabelle 4-2 ist zu entnehmen, dass das gesamte im Reststoff enthaltene Blei als Bleisulfat vorliegt. Dies gilt ebenso für das gesamte Kupfer, Barium, Natrium, Kalium sowie Teile des Zinks. Die restliche Menge an Zink teilt sich auf in Zinkferrit und Zinksulfid. Betrachtet man die Blei- bzw. Silber-Gehalte in Tabelle 4-1 und die Abbauwürdigkeit ihrer Erze „Bleierz bis 2,0 % Pb, Silbererz bis 0,003 % Ag [8]“ so ist es nicht verwunderlich, dass dieser Reststoff an Bleihütten verkauft wird.

## 4.2.2 Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 4-5 ist das Ergebnis der thermogravimetrischen Analyse des Blei-Silber-Rückstandes dargestellt. Auf der linken Ordinate ist der Gewichtsverlust in Prozent [%] und auf der rechten Ordinate die Temperatur des Probenraumes in Grad Celsius [°C] sowie die Signatur der Differenz-Thermoanalyse, welche in Mikrovolt pro Milligramm [ $\mu\text{V}/\text{mg}$ ], aufgetragen ist. Die Abszisse beschreibt den zeitlichen Verlauf der Analyse in Minuten [min]. Im Zuge der TG-Analyse wurde die Probe mit konstanter Aufheizrate von Raumtemperatur bis auf 1300 °C erwärmt. Dieser Erwärmungsvorgang ist in Abbildung 4-5 durch die rot punktierte Linie dargestellt. Die grün durchgezogene Linie beschreibt den Gewichtsverlust

der Probe über die Zeit mit ansteigender Temperatur und bezieht sich auf die linke Ordinate (Gewichtsverlust [%]).

Beim Erreichen von 100 °C ist ein abrupter Gewichtsverlust von ca. 22 % zu erkennen. Dabei handelt es sich um Wasser bzw. um die an der Oberfläche anhaftende Feuchtigkeit der Probe welche verdampft. Der nachfolgende Masseverlust der etwa 8 % beträgt und bei 300 °C erfolgt basiert auf der Dissoziation der Schwefelsäure welche von der Laugung noch anhaftend bzw. kristallisiert im Reststoff enthalten ist. Im Temperaturbereich zwischen 600 – 950 °C ist eine Gewichtsabnahme der Probe von 15 % zu verzeichnen. In diesem Bereich dissoziieren die Sulfate und es bildet sich flüchtiges  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  bzw. auch  $\text{O}_2$ . Nach Erreichen der 1100 °C ist ein geringfügiger jedoch kontinuierlicher Gewichtsverlust ersichtlich, welcher auf die Verdampfung von Bleioxid rückzuführen ist.

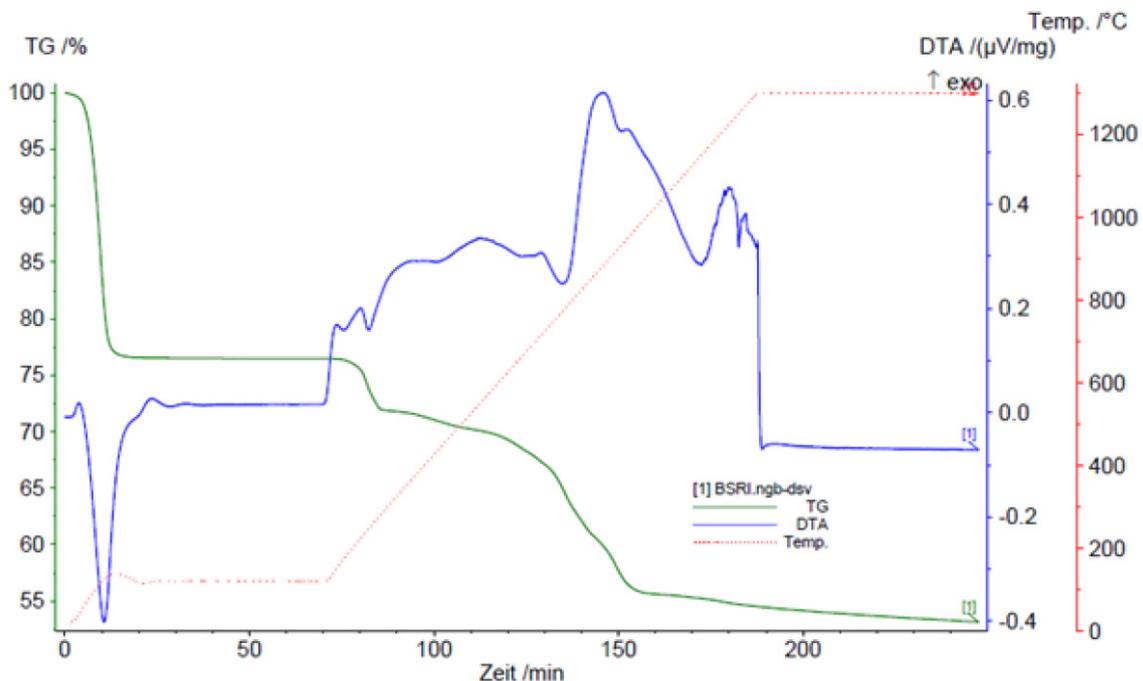


Abbildung 4-5: Thermogravimetrische Untersuchung des Pb-Ag-Rückstandes

Zusätzlich zum Gewichtsverlust ist die Differenz-Thermoanalyse (blaue-Linie) in Abbildung 4-5 dargestellt. Somit können die vorangegangenen Annahmen der Reaktionsverläufe mit Hilfe der Wärmetönungen der Reaktionen untermauert werden. Bei einer Temperatur von 100 °C ist ein stark endothermer Peak zu erkennen, welcher die benötigte Energie für die Verdampfung des Oberflächenwassers darstellt. Weiters ist dem Kurvenverlauf zu entnehmen, dass sowohl bei dem Zerfall von Schwefelsäure als auch bei der Dissoziation der Sulfate Energie in Form von Wärme frei wird.

### 4.2.3 Erhitzungsmikroskop

In Abbildung 4-6 sind die wichtigsten Temperaturen, die für den Blei-Silber-Reststoff mit Hilfe der Bildauswertung analysiert wurden, dargestellt. Das erste Bild zeigt den Ausgangsprobenkörper. Mittels dessen Schattenwurfs erfolgte die Kalibrierung der optischen Messeinrichtung. Die aussagekräftigste Temperatur für die nachfolgenden Reduktionsversuche ist der Schmelzpunkt des Reststoffes, welcher in diesem Fall bei 1542 °C liegt.

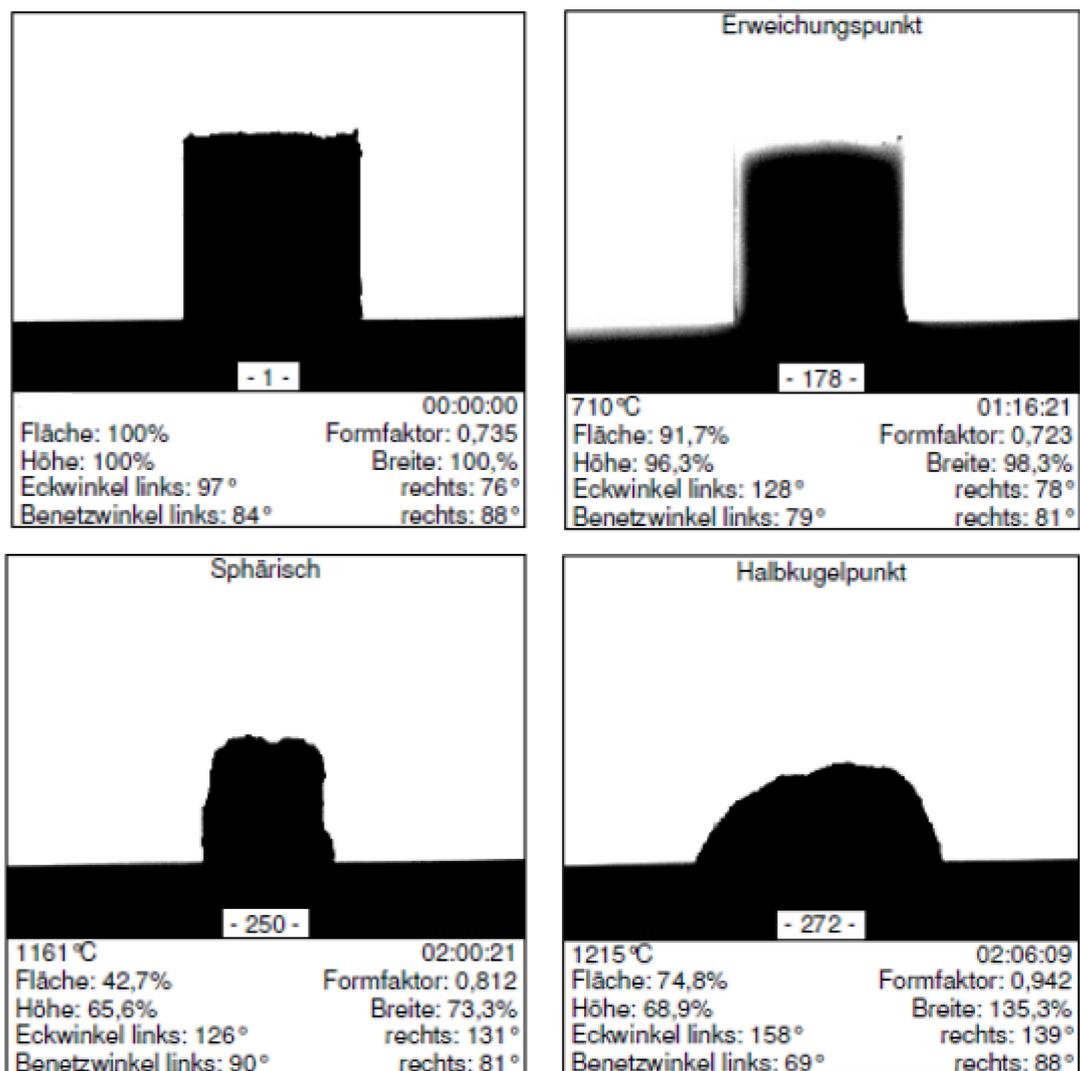


Abbildung 4-6: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops; Erweichungsbereich: 710 – 1215 °C, Sphärische-Temperatur: 1161 °C, Schmelzpunkt: 1542 °C Heizrate: 10 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon

Eine der wichtigsten Erkenntnisse aus dieser Messung ist, dass die Mess-Software zwar eine Erweichung der Probe schon bei einer Temperatur von 710 °C erkennt, dies jedoch nicht mit dem Schmelzen einzelner Phasen im Reststoff zusammenhängt, sondern viel eher

mit dem Dissoziieren einzelner Verbindungen wie z. B. Sulfate. Dabei verringert sich das Volumen des Probenkörpers und die Software verzeichnet dies als Aufschmelzen der Phasen. Erst beim Übergang zwischen sphärischer- auf Halbkugel-Temperatur ist das Schmelzen einzelner Phasen zu beobachten.

In Abbildung 4-7 ist der Kontraktionsverlauf des Pb-Ag-Rückstandes unter Luft dargestellt. Auf der Ordinate ist die Kontraktion der Probe in Prozent [%] und auf der Abszisse die Temperatur in Grad Celsius [°C] aufgetragen.

Aufgrund von starkem Ausgasen des Probenkörpers sind im Temperaturbereich von 1150 – 1550 °C Unregelmäßigkeiten in der optischen Bildauswertung (rot markierter Bereich) zu erkennen. Diese Art Wolkenbildung im Ofenraum verdeckt einen Teil des Probenkörpers und verfälscht somit die Analyse. Die grün eingezeichnete Linie soll den realen Verlauf der Kontraktion über diesen Bereich darstellen.

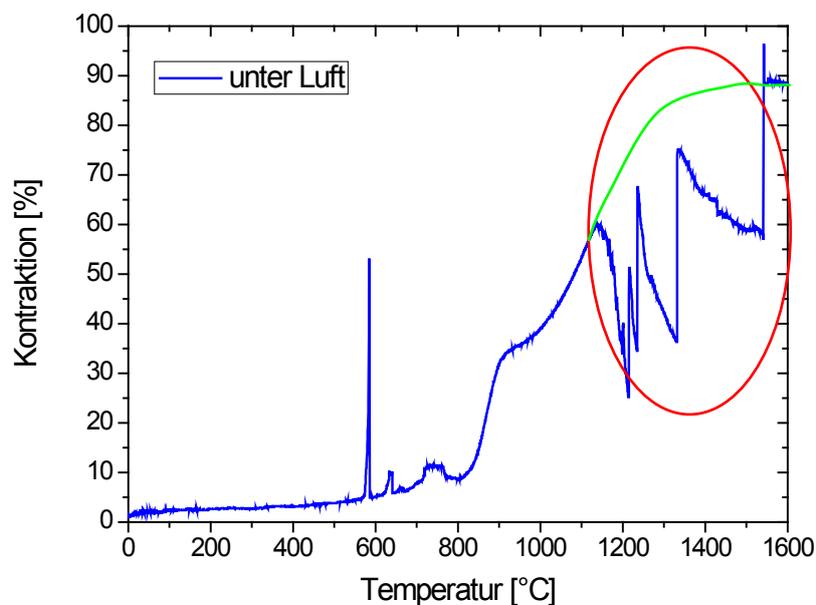


Abbildung 4-7: Kontraktion des Rückstandes unter Luft

Beginnend bei einer Temperatur von 600 °C erfolgt ein leichter Anstieg der Kontraktion in Bezug auf den Probenquerschnitt. Erst bei 850 °C ist ein rascher Anstieg zu verzeichnen. Der Grund für das Schrumpfen des Probenkörpers in diesem Temperaturbereich ist die Dissoziation der Sulfate. Ab einer Temperatur von 1000 °C erfolgen laut Thermogravimetrischer Analyse keine chemischen Reaktionen mehr, mit Ausnahme des Abdampfens flüchtiger Verbindungen wie z. B. Bleioxid. Somit kann der weitere Anstieg der Kontraktionskurve rein über das Erweichen der Unterschiedlichen Phasen im Reststoff begründet werden.

#### 4.2.4 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Abbildung 4-8 zeigt das Mapping des Blei-Silber-Rückstandes. Dabei ist eine homogene Verteilung der einzelnen Elemente zu erkennen welche eine typische Struktur für Reststoffe aus der hydrometallurgischen Metallgewinnung darstellt.

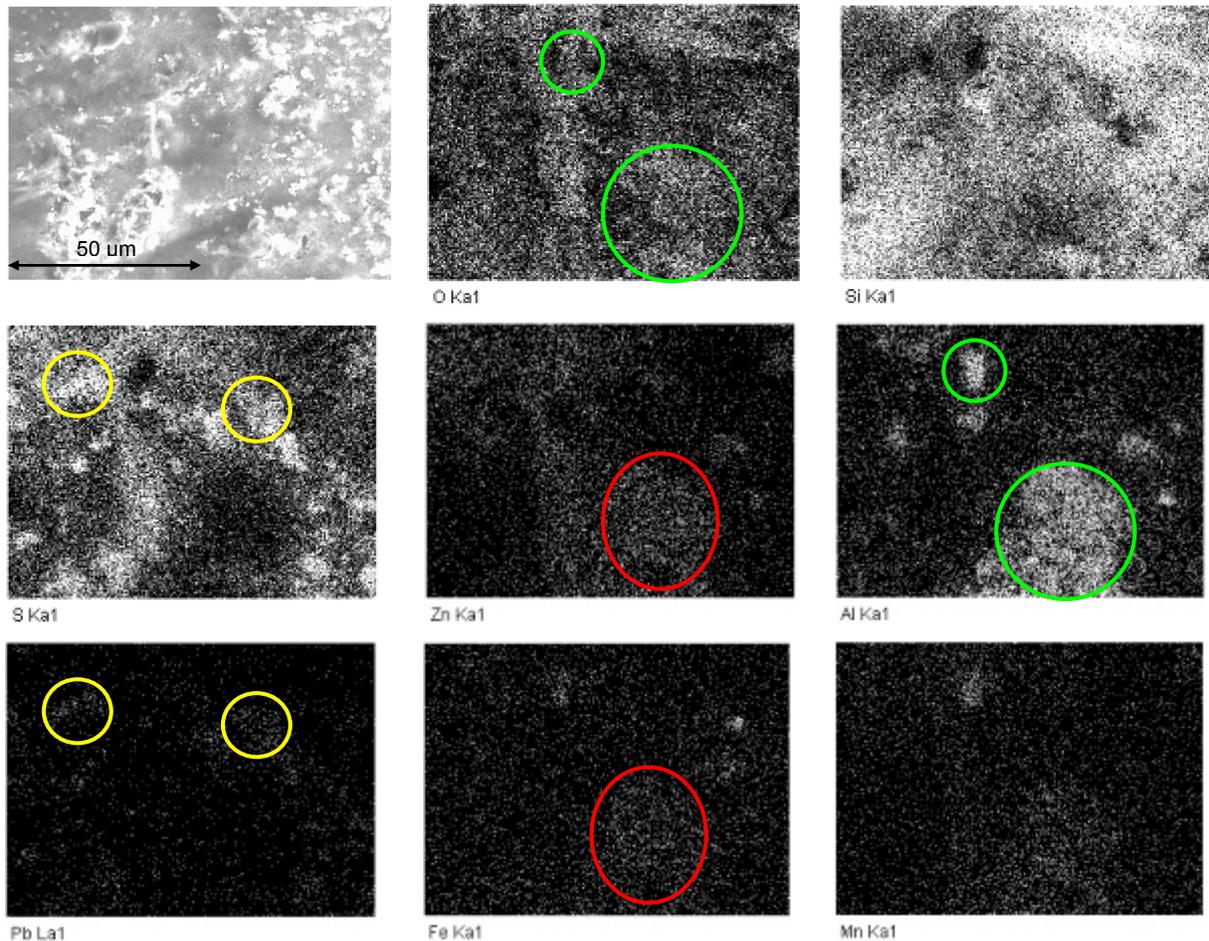


Abbildung 4-8: Mapping des Pb-Ag-Rückstandes

Bei genauer Betrachtung sind geringe Anhäufungen von Aluminiumoxid (grüne Kreise) sowie Zinkferrit (rote Kreise) aber auch Bleisulfate (gelbe Kreise) zu erkennen.

### 4.3 Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Natrium-Jarosit vermischt mit Direktlaugungsrückstand

In Abbildung 4-9 ist der zweite zu charakterisierende Reststoff (2. Reststoff), ein Eisenfällungsrückstand (Jarosit), dargestellt wie er direkt nach der Fest-Flüssig-Trennung ohne weiterer Trocknung anfällt. Der Feuchtegehalt (ohne Kristallwasser) dieses schlammigen Produktes beträgt 37,50 %.



Abbildung 4-9: Rückstand aus der Eisenfällung (Jarositfällung)

#### 4.3.1 Chemische (Element) Analyse

In Tabelle 4-3 ist die chemische Analyse des zu untersuchenden Reststoffes aus der Eisenfällung der hydrometallurgischen Zinkgewinnung dargestellt. Um das Eisen aus der Lösung durch Bildung des Minerals Jarosit zu fällen, ist wie schon erwähnt eine Oxidation des zweiwertigen Eisens ( $\text{Fe}^{2+}$ ) zum dreiwertigen Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) durch Luft notwendig. Dies erklärt die größere  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration im Vergleich zur  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration im Rückstand. Eisen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) und Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) sind in große Mengen an Natrium-Jarosit ( $2\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ ) und Hydronium-Jarosit ( $2\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ ) gebunden. Das zweiwertige Eisen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ist zum überwiegenden Anteil an den Schwefel als FeS gebunden.

Tabelle 4-3: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung)

Parameter	Wert [%]	Methode	Parameter	Wert [%]	Methode
Fe <sup>2+</sup>	1,40	AM_EG.26	K	0,16	DIN EN ISO 11885
Fe <sup>3+</sup>	13,10	Berechnet als Diff.	CaO	7,20	DIN EN ISO 11885
Pb	5,30	DIN EN ISO 11885	MgO	0,05	DIN EN ISO 11885
Zn	1,50	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	DIN EN ISO 11885
MnO	5,00	DIN EN ISO 11885	SiO <sub>2</sub>	1,00	AM_SL.05.01(XRF)
Ag	0,014	DIN EN ISO 11885	N	0,10	DIN 51732
Cu	0,08	DIN EN ISO 11885	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	40,50	
Na	1,25	DIN EN ISO 11885	Sulfid (S <sup>2-</sup> )	18,00	

Tabelle 4-4 zeigt die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Reststoffes bestehend aus Natrium-Jarosit vermischt mit Direktlaugungsrückstand.

Tabelle 4-4: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse

Parameter	Wert [%]	Parameter	Wert [%]
2K[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	2,05	MnO	0,05
2Na[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	26,35	CaSO <sub>4</sub>	17,47
2H <sub>3</sub> O[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	9,48	MgO	0,05
Ag	0,014	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00
PbSO <sub>4</sub>	7,76	SiO <sub>2</sub>	1,00
ZnS	2,24	FeS <sub>2</sub>	3,01
CuSO <sub>4</sub>	0,20	S	15,66
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,79	Summe	97,12

Tabelle 4-4 ist zu entnehmen, dass das Blei als Bleisulfat enthalten ist und das gesamte Zink als Zinksulfid vorliegt. Weiters ist eine große Menge an elementarem Schwefel im Rückstand vorhanden. Der Grund für den Schwefel bzw. die Sulfide ist die Beimengung von Direktlaugungsrückstand zum Natrium-Jarosit.

### 4.3.2 Thermogravimetrische Analyse

In Abbildung 4-10 ist die Thermogravimetrische Analyse (grüne-Linie), sowie die Differenz-Thermoanalyse (blaue-Linie) des 2. Reststoffes dargestellt. Aufgrund der hohen Anlieferungsfeuchte von 37,50 % wurde das Material vor der Analyse getrocknet.

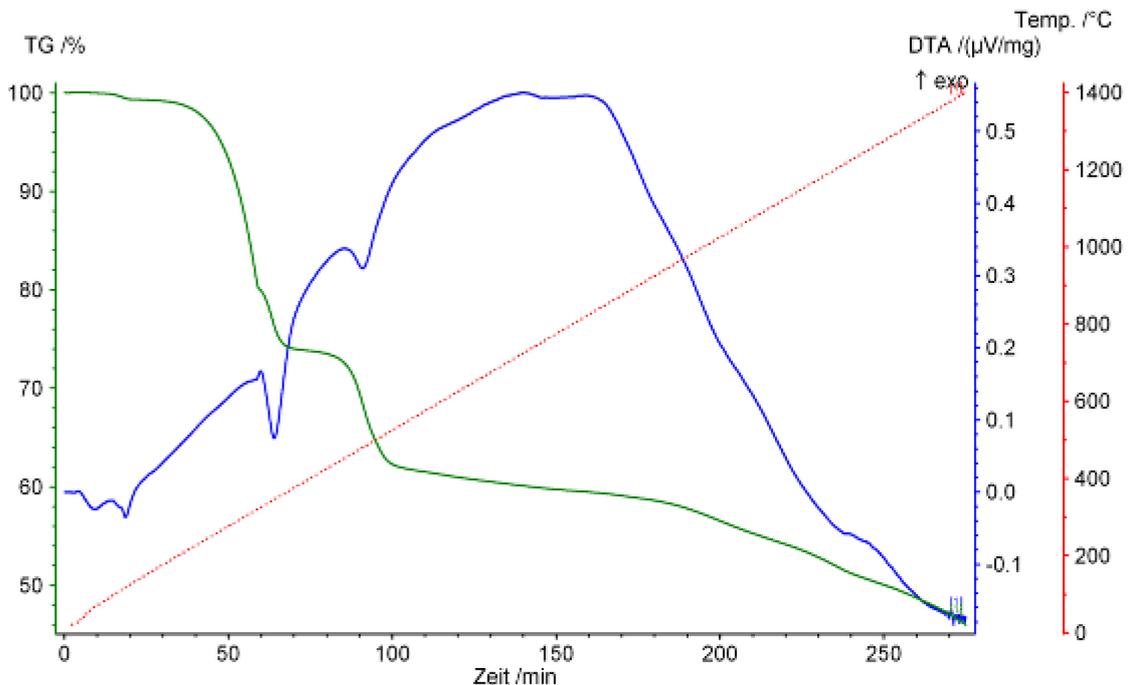


Abbildung 4-10: TG- und DTA-Analyse von Jarosit

Die TG-Linie der Probe verzeichnet zwischen 200  $^{\circ}\text{C}$  und 350  $^{\circ}\text{C}$  ein Gewichtsverlust von 18 %. Betrachtet man für diesen Temperaturbereich die Differenz-Thermoanalyse, so ist zu erkennen, dass es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Daraus ist zu schließen, dass in diesem Temperaturbereich die Dissoziation der Schwefelsäure sowie überlagert, die Verflüchtigung anderer Verbindungen stattfindet. Direkt anschließend erfolgen, bei einer Temperatur von 400  $^{\circ}\text{C}$ , ein Einbruch der Enthalpiekurve und eine Gewichtsabnahme von 5 %. Dieser Vorgang basiert auf der Abspaltung des im Jarosit gebundenen Wassers. Anschließend ist bei einer Temperatur von 550  $^{\circ}\text{C}$  ein weiterer Gewichtsverlust von 10 % mit einer exothermen Wärmetönung zu erkennen. Dies stellt einen Teil des Sulfatzerfalls dar. Nachfolgend ist nur noch ein geringer jedoch stätiger Gewichtsverlust der Probe zu erkennen. Im Unterschied dazu ist für die DTA in diesem Bereich eine hohe Energiefreisetzung zu verzeichnen. Daraus ist zu schließen, dass sich bis zu einer Temperatur von 850  $^{\circ}\text{C}$  konstant  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{SO}_3$  von der Probe abtrennt und somit Wärme frei wird. Anschließend beginnt das Verdampfen von Bleioxid (endogene Reaktion) und weiterer flüchtiger Verbindungen.

### 4.3.3 Erhitzungsmikroskop

Abbildung 4-11 zeigt die in Anhang A angeführte EMI-Analyse für den Natrium-Jarosit mit enthaltenem Direktlaugungsrückstand. Der Erweichungsbereich des Reststoffes liegt zwischen 847 °C und 1406 °C. Wobei wiederum darauf zu achten ist, dass die Software das Ausgasen und die damit verbundene Schrumpfung des Probenkörpers nicht berücksichtigt.

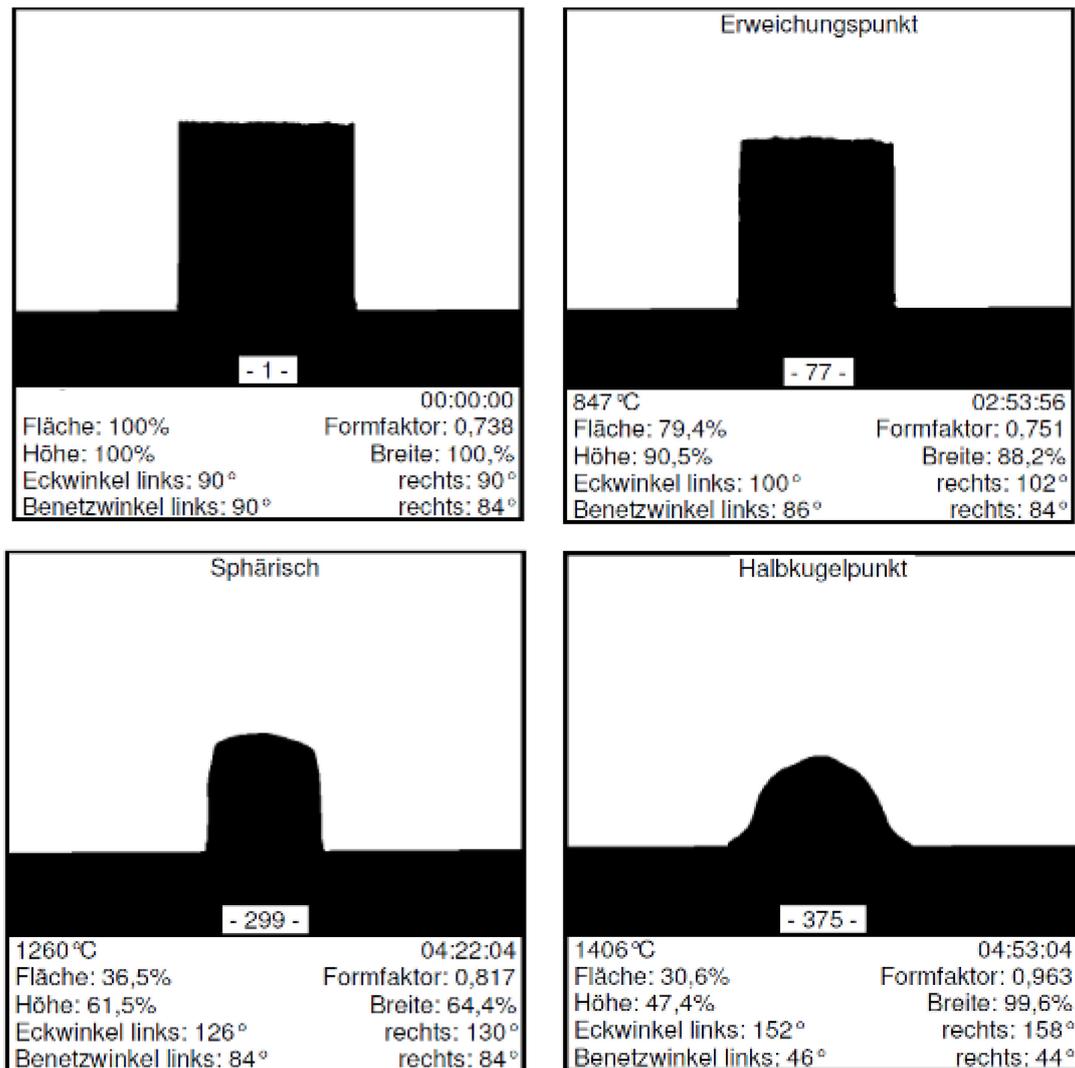


Abbildung 4-11: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops; Erweichungsbereich: 847 – 1406 °C, Sphärische-Temperatur: 1260 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon.

Für diese Probe konnte aufgrund des hohen Anteils an hochschmelzenden Oxiden kein eindeutiger Schmelzpunkt festgelegt werden.

In Abbildung 4-12 ist der Kontraktionsverlauf des 2. Reststoffes unter Argon- (linkes Bild) und unter Luft-Atmosphäre (rechtes Bild) dargestellt. Auf der Ordinate ist die Kontraktion der Probe in Prozent [%] und auf der Abszisse die Temperatur in Grad Celsius [°C] aufgetragen.

Grundsätzlich müsste der Verlauf der Kontraktion unter beiden Atmosphären ähnlich sein, da keinerlei Reaktion zwischen den Gasen und dem Reststoff stattfinden und somit kein Unterschied zwischen Argon und Luft besteht.

Für beide Kurven ist ab einer Temperatur von 400 °C ein Anstieg zu verzeichnen. Dabei erfolgt wie bei der Thermogravimetrischen Analyse schon festgestellt die Wasserabspaltung vom Jarosit. Anschließend folgt bei 800 °C ein rapides Ansteigen der Messkurven und endet bei einer Temperatur von 900 °C. Dieser Vorgang beinhaltet eine Kontraktion des Probenkörpers von 60 %. In direkter Anlehnung an die Thermogravimetrie ereignet sich in diesem Temperaturintervall die Schwefelabtrennung als  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  vom Reststoff.

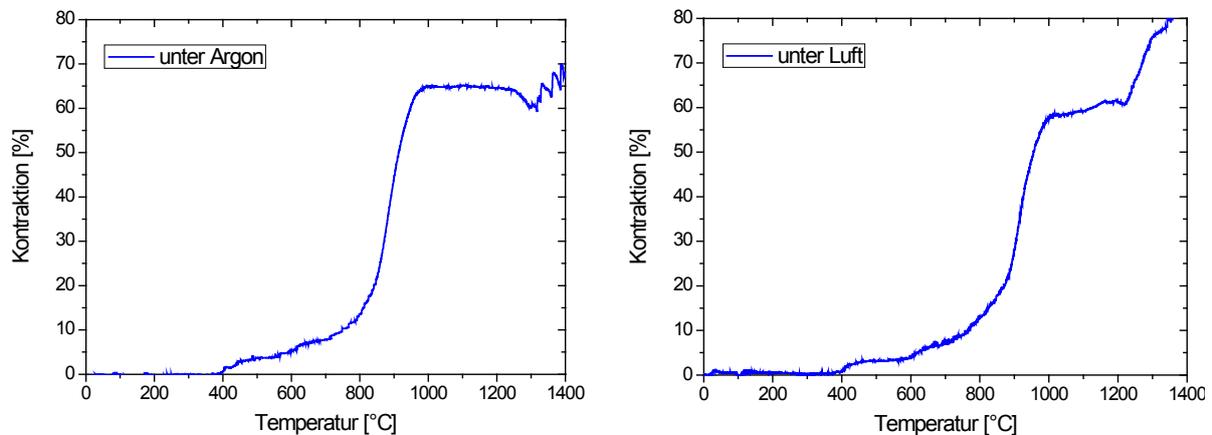


Abbildung 4-12: Kontraktion des Rückstandes (linkes Bild: unter Argon, rechtes Bild: unter Luft)

Bis 1100 °C ist für beide Kurvenverläufe keine Kontraktion zu vermerken. Erst ab dieser Temperatur erfolgt erneut ein rascher Anstieg der Messkurve unter Luft. Grund dafür ist einerseits das Abdampfen des Bleioxides aber hauptsächlich das Schmelzen einzelner Phasen im Reststoff.

#### 4.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Abbildung 4-13 zeigt das Mapping eines Natrium-Jarosits vermischt mit einem Direktlaugungsrückstand. Da es sich beim Jarosit um ein Fällungsprodukt handelt, sind die einzelnen Phasen sehr fein und statistisch in der ganzen Probe verteilt. Diese Tatsache wird in der Abbildung sehr deutlich dargestellt.

Einzig die Mappings für Blei und Schwefel zeigen Anhäufungen der beiden Elemente im betrachteten Probenbereich. Legt man die beiden Bilder übereinander, so sind sie deckungsgleich. Der Grund dafür ist ein Fehler in der Messung, da die Energie (der Wellenlängenbereich) der zurückgestrahlten Röntgenstrahlung für Blei und Schwefel fast ident ist (EDX-Analyse). Dadurch misst der Detektor Blei und Schwefel immer zusammen.

Das Problem bei diesem Sachverhalt ist nun, dass zum Jarosit-Rückstand auch ein Direktlaugungsrückstand beigemischt ist. Dieser Direktlaugungsrückstand ist kein Fällungsprodukt sondern ein Rückstand aus der Laugung und enthält somit Anhäufungen (Partikel) unterschiedlicher Phasen. Dazu gehören beispielsweise Sulfide wie Bleisulfid oder Kupfersulfid aber auch elementarer Schwefel. Somit ist eine Beurteilung ob es sich um reinen Schwefel, Blei oder doch um Bleisulfid handelt alleine mit einer EDX-Analyse nicht möglich. Einzig aufgrund des Hell-Dunkel-Kontrastes der Körner könnte darauf geschlossen werden ob es sich um ein Schwefel-Korn oder um ein Bleisulfid-Korn handelt, da Blei aufgrund seiner größeren Molmasse (im Vergleich zu Schwefel) weitaus mehr Strahlung reflektiert als absorbiert und somit ein helleres Bild erzeugt.

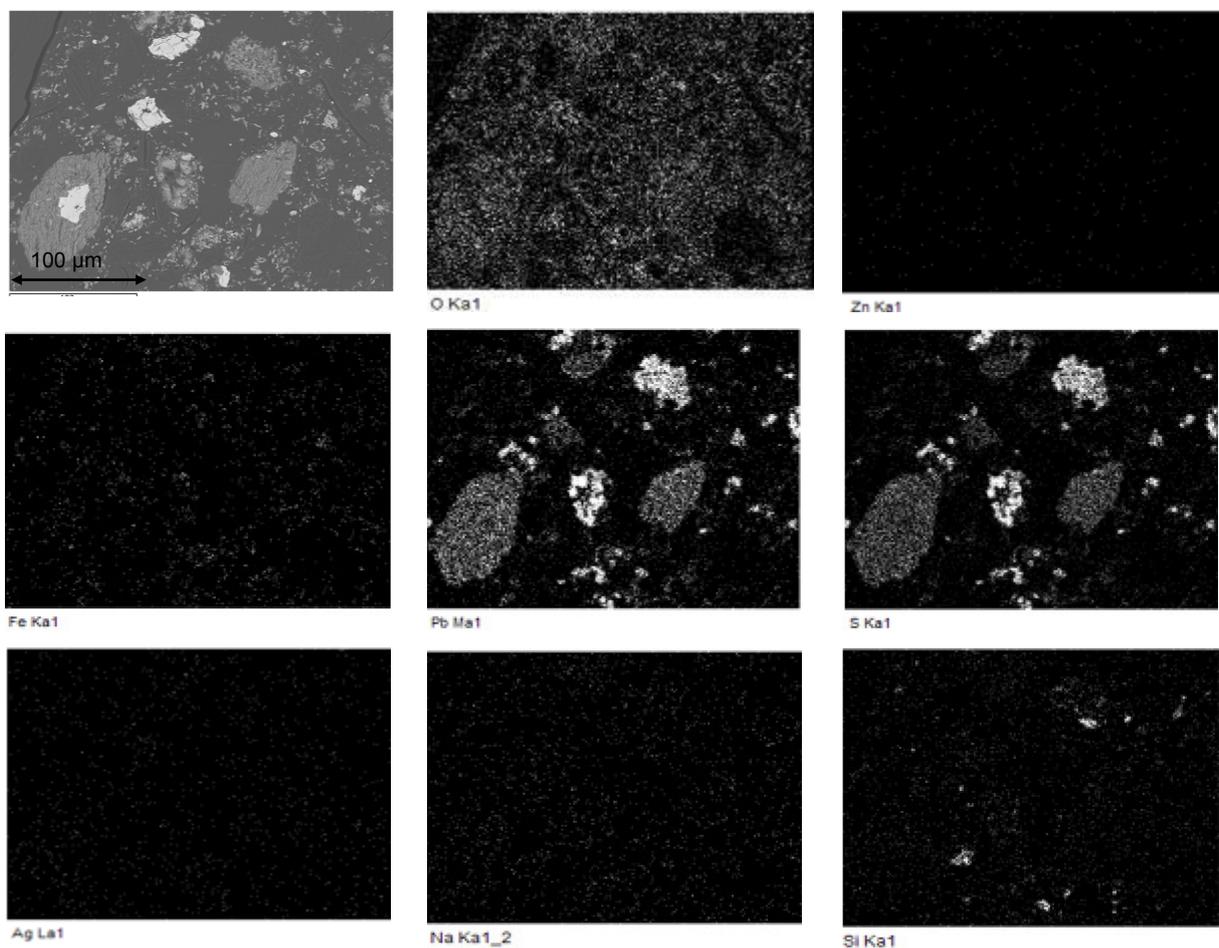


Abbildung 4-13: Mapping eines Natrium-Jarosit vermisch mit Direktlaugungsrückstand

#### 4.4 Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Natrium-Jarosit und nur geringen Mengen von Direktlaugungsrückstand

In Abbildung 4-14 ist der 3. Reststoff, ein Eisenfällungsrückstand (Jarosit) vermischt mit Direktlaugungsrückständen so dargestellt wie er direkt nach der Fest-Flüssig-Trennung ohne weiterer Trocknung an der Luft anfällt. Der Feuchtegehalt (ohne Kristallwasser) dieses schlammigen Produktes beträgt 43,46 %.



Abbildung 4-14: Rückstand aus der Eisenfällung (Jarositfällung)

Festzuhalten ist, dass es sich bei dem zuvor untersuchten 2. Reststoff und dem jetzt dargestellten 3. Reststoff, beide Male um einen Natrium-Jarosit mit Direktlaugungsrückstand handelt, wobei der hier dargestellte einen erheblich geringeren Anteil an Direktlaugungsrückstand enthält. Ein weiterer Unterschied ist einerseits die verschiedenartige Farbgebung als auch in weiterer Folge die unterschiedliche Zusammensetzung.

#### 4.4.1 Chemische (Element) Analyse

In Tabelle 4-5 ist die chemische Analyse des zu untersuchenden Reststoffes aus der Eisenfällung der hydrometallurgischen Zinkgewinnung dargestellt.

Tabelle 4-5: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung)

Parameter	Wert [%]	Methode	Parameter	Wert [%]	Methode
Fe <sup>2+</sup>	0,50	AM_EG.26	CaO	1,51	DIN EN ISO 11885
Fe <sup>3+</sup>	24,10	Berechnet als Diff.	MgO	0,10	DIN EN ISO 11885
Pb	7,11	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43	DIN EN ISO 11885
Zn	4,20	DIN EN ISO 11885	SiO <sub>2</sub>	5,80	DIN EN ISO 11885
MnO	0,11	DIN EN ISO 11885	N	0,00	Wasserlöslich
Ag	0,014	DIN EN ISO 11885	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	25,00	
Na	1,80	DIN EN ISO 11885	Sulfid (S <sup>2-</sup> )	10,3	
K	0,57	DIN EN ISO 11885			

Tabelle 4-6 zeigt die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Jarosits.

Tabelle 4-6: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse

Parameter	Wert [%]	Parameter	Wert [%]
2K[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	7,56	MnO	0,11
2Na[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	39,36	CaO	1,51
2H <sub>3</sub> O[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	15,16	MgO	0,10
Ag	0,014	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,43
PbO	4,60	SiO <sub>2</sub>	5,80
PbSO <sub>4</sub>	4,16	FeS <sub>2</sub>	1,07
ZnS	3,25	S	8,66
ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,95		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<0,01	Summe	99,77

Im Unterschied zum 2. Reststoff ist die Menge an elementarem Schwefel weitaus geringer. Womit darauf zu schließen ist, dass der Anteil an Direktlaugungsrückstand niedriger ist. Weiters ist aufgrund des sehr geringen Schwefelsäuregehaltes zu erkennen, dass der Reststoff gewaschen wurde.

#### 4.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Abbildung 4-15 zeigt die Thermogravimetrische Analyse sowie die Differenz-Thermoanalyse des dritten Reststoffes. Das Waschen des Rückstandes bewirkt, dass alle löslichen Bestandteile, dabei vor allem Schwefelsäure zum größten Teil entfernt und somit nicht mehr mit gemessen wird. Das Trocknen bei 105 °C verringert die Feuchtigkeit der Probe durch Verdampfen des Oberflächenwassers.

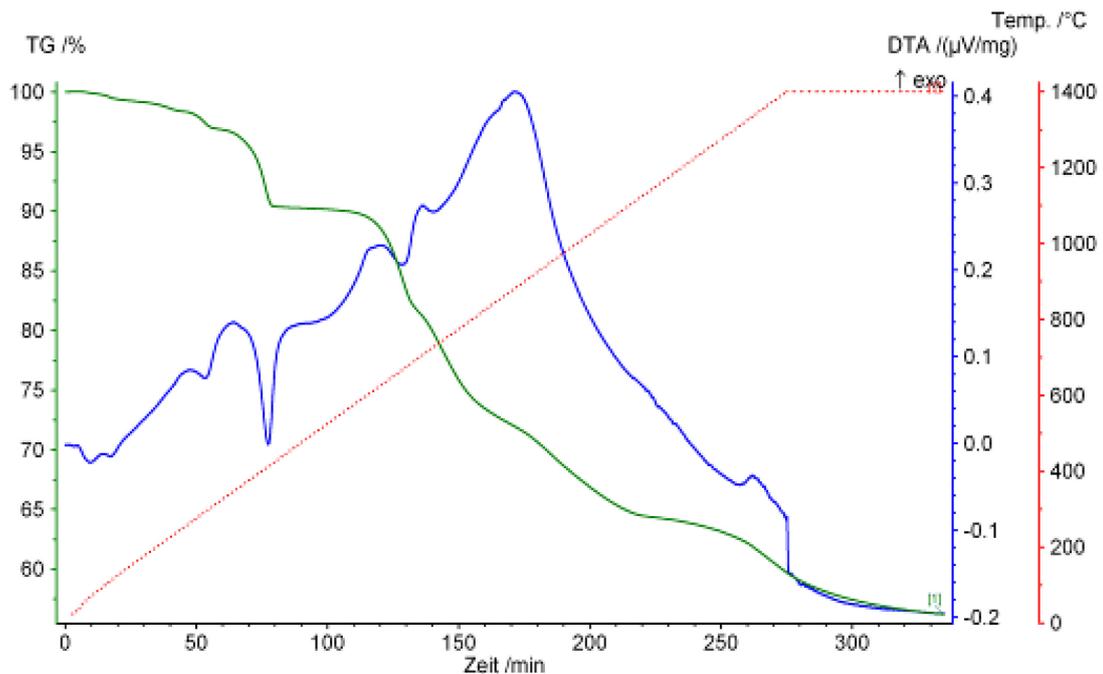


Abbildung 4-15: TG- und DTA-Analyse von Jarosit und Direktlaugungsrückstand

Zu Beginn trennt sich bei 100 – 120 °C der letzte Rest der Feuchtigkeit vom Reststoff unter Energieaufwand ab. Darauf folgt bei einer Temperatur von 300 °C die exotherme Abtrennung weiterer Verbindungen. Bei einer Temperatur von 400 °C ist ein Masseverlust der Probe von 5 % mit einem hohen Energieeinbruch zu verzeichnen. Ident zum 2. Reststoff handelt es sich bei diesem Phänomen um die Wasserabspaltung vom Jarosit. Von 600 bis 850 °C ist ein stetiger Masseverlust von 15 % mit einer starken Wärmeentwicklung in der Probe zu verzeichnen. In diesem Bereich erfolgt die Abspaltung von  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{SO}_3$ . Ab einer Temperatur von 1100 °C ist wiederum das Verdampfen von Bleioxid festzustellen.

#### 4.4.3 Erhitzungsmikroskop

Abbildung 4-16 zeigt die in Anhang A angeführten und hier ausgewerteten Ergebnisse der EMI-Analyse des 3. Reststoffes. Aufgrund des starken Ausgasens der Probe, auf welche

anschließend bei der Analyse der Kontraktionskurve noch genauer eingegangen wird, konnten keine eindeutigen Messergebnisse in Bezug auf das Schmelzverhalten ermittelt werden.

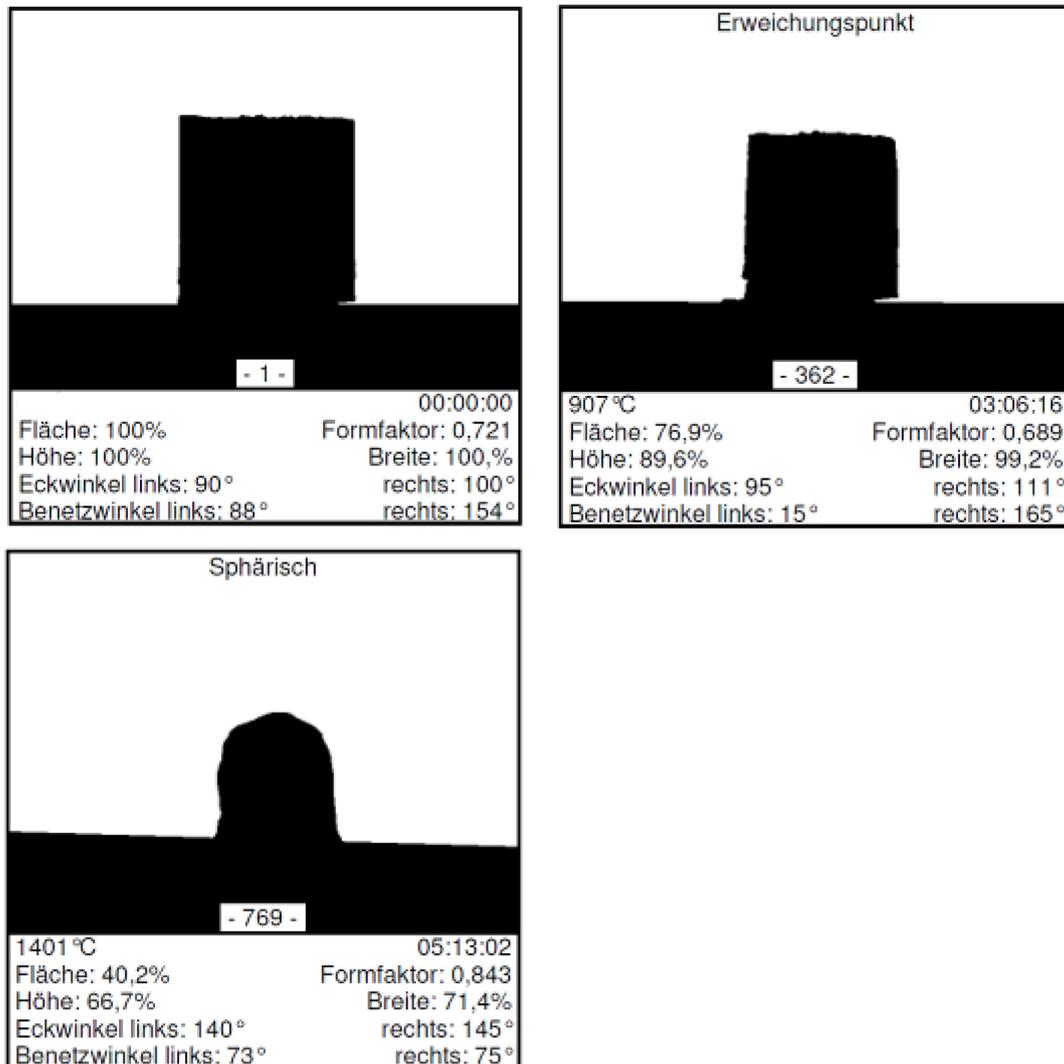


Abbildung 4-16: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops; Erweichungstemperatur: 907 °C, Sphärische-Temperatur: 1401 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1440 °C, unter Luft

Abbildung 4-17 zeigt die Kontraktion in Prozent [%] des dritten Reststoffes über die Temperatur in Grad Celsius [°C]. Der Kurvenverlauf dieses Reststoffes sollte vergleichbar mit jenem vom 2. Reststoff sein und einen stätigen Verlauf aufweisen. Dies ist vor allem im rot markierten Bereich nicht der Fall. Der Grund für diese Abweichungen ist eine Gasentwicklung (Wolke) im Ofenraum (ident zum Pb-Ag-Reststoff). Somit wurde der Probenkörper durch die Gaswolke für die Analysekamera teilweise verdeckt und es konnte für diesen Temperaturbereich keine eindeutige Querschnittsfläche festgestellt werden. Die grün eingezeichnete Linie zeigt den realistischsten Verlauf der Kontraktionskurve.

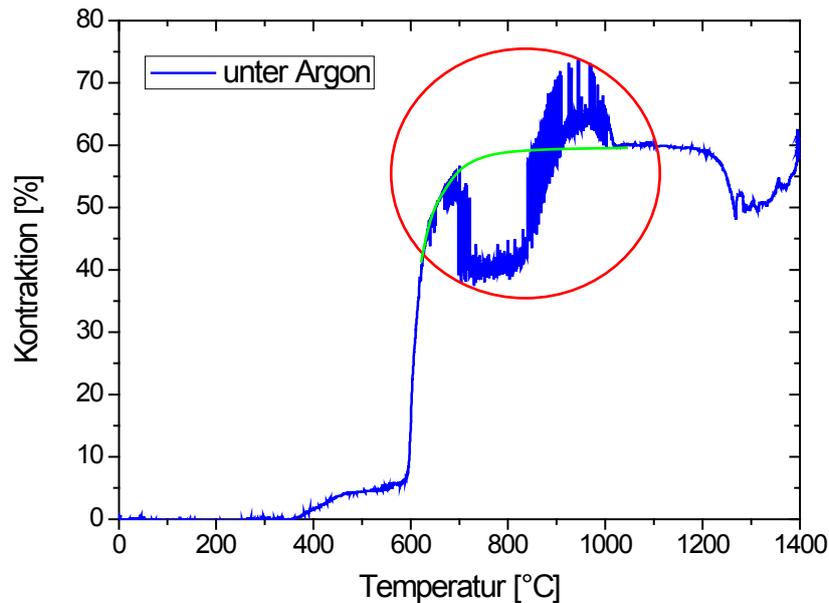
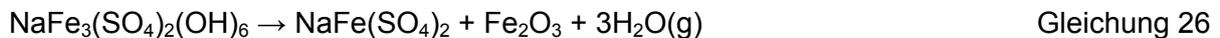


Abbildung 4-17: Kontraktion des Rückstandes unter Argon

Im Vergleich zum 2. Reststoff ist der nun dargestellte Kurvenverlauf annähernd ident. Der erste signifikante Anstieg der Kurve ist für beide Reststoffe bei einer Temperatur von 380 – 400 °C zu verzeichnen. Grund dafür ist die Abspaltung des Wassers vom Jarosit wie in Gleichung 26 dargestellt.



Der anschließende rapide Anstieg der Kontraktionskurve ist jedoch im Unterschied zum zweiten Reststoff (Start bei 800 °C) bei niedrigeren Temperaturen 600 °C erfolgt. Ausschlaggebend für diese Verschiebung ist die Stabilität der unterschiedlichen Jarosit-Verbindungen bzw. können auch unterschiedliche Bedingungen bei der Eisenfällung die Stabilität (z.B. Feinheit des Fällungsproduktes) beeinflussen. Der Grund für den raschen Anstieg der Messkurve ist trotz alledem für beide Reststoffe der selbe (Abtrennung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ ). Anschließend ist bei 1200 °C ein Aufblähen des Probenkörpers zu erkennen. Anlass dafür sind schmelzflüssige Phasen welche das Ausgasen von z. B. Bleioxid erschweren, wodurch sich der Probenkörper aufbläht. Erst ab einer Temperatur von 1400 °C ist der Anteil an Flüssigphase so groß, dass der Probenkörper seine Festigkeit verliert.

#### 4.4.4 Rasterelektronenmikroskopische Analyse

Abbildung 4-18 zeigt das EDX Mapping des 3. Reststoffes (Natrium-Jarosit mit Direktlaugungsrückstand). Wie zuvor handelt es sich wiederum um ein Fällungsprodukt womit die Elemente großteils statistisch über die gesamte Probe verteilt sind.

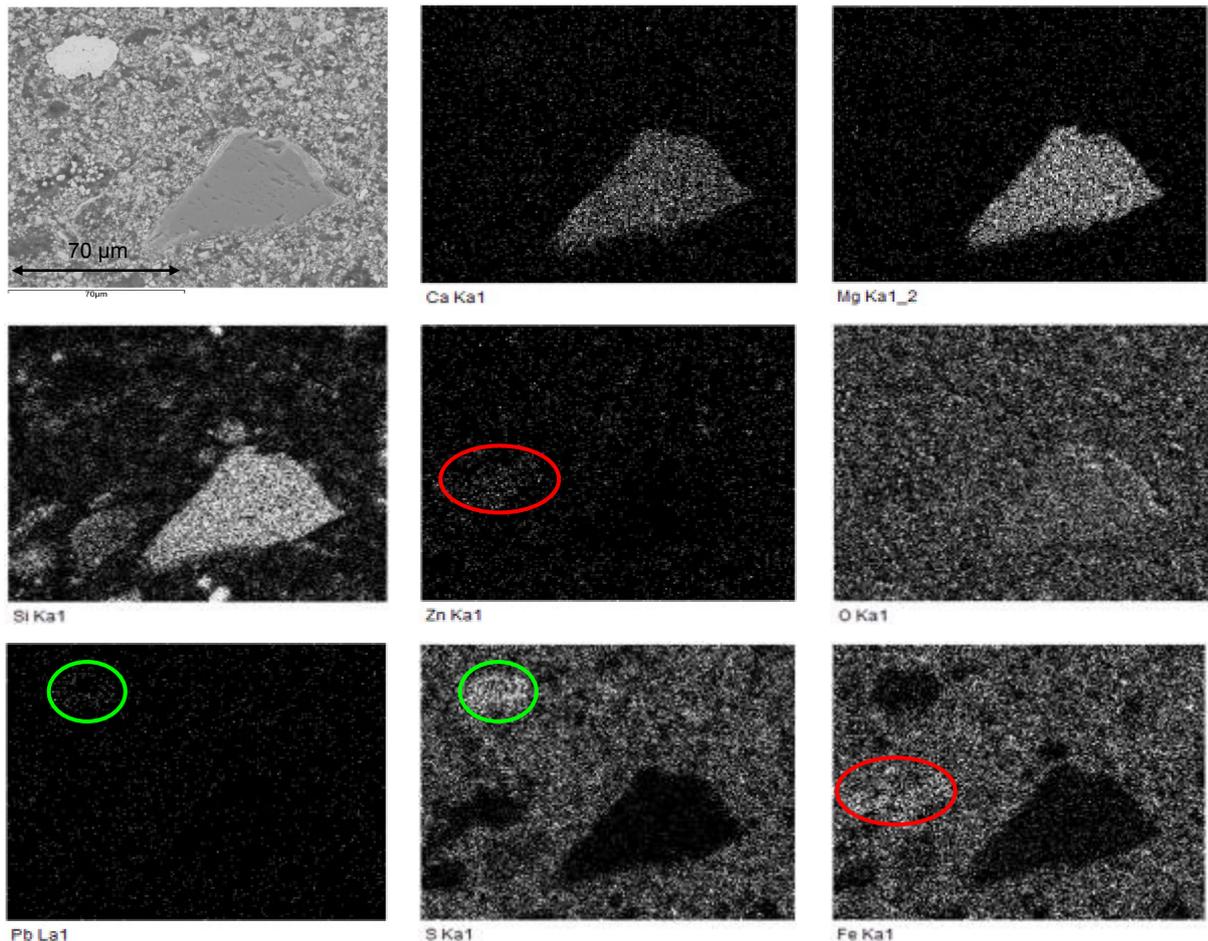


Abbildung 4-18: Mapping eines Natrium-Jarosit vermischts mit einem Direktlaugungsrückstand

Auf der rechten unteren Hälfte der Abbildung ist ein Oxidpartikel zu erkennen. Als Hauptkomponenten enthält es Ca, Mg, Si und O. Es handelt sich dabei mit höchster Wahrscheinlichkeit um ein Gemisch aus Dolomit und Kalziumsilikat. Weiters ist mit einer roten Ellipse eine Ansammlung an Zink und Eisen markiert, welche das Vorhandensein von Zinkferritteilchen bestätigt. Eine grüne Ellipse markiert ein Bleisulfid oder Bleisulfat-Teilchen. Es könnte sich jedoch auch um ein elementares Schwefelteilchen aus dem Direktlaugungsrückstand handeln, da wie schon zuvor erwähnt das Problem mit der Energie (Wellenlänge) der zurückgestrahlten Röntgenstrahlung zwischen Blei und Schwefel und damit der Überlagerung besteht (EDX-Messung).

## 4.5 Charakterisierung eines Eisenfällungsrückstandes bestehend aus Goethit

In Abbildung 4-19 ist der 4. Reststoff, ein industriell erzeugter Eisenfällungsrückstand, welcher über die Bildung des Minerals Goethit nach einer Fest-Flüssig-Trennung (z. B. Zentrifugieren, Absetzen oder Filtration) entsteht, dargestellt. Da es sich um ein

Fällungsprodukt handelt liegt die Korngrößenverteilung in einem schmalen Korngrößenband. Dies ist jedoch in Abbildung 4-19 auf den ersten Blick nicht eindeutig zu erkennen, da es sich um ein Konglomerat des Fällungsrückstandes mit stark schwankender Stückgröße (von wenigen Millimetern bis hin zu mehreren Dezimetern) handelt. Der Grund für die unterschiedliche Erscheinung dieses Reststoffes im Vergleich zu den beiden vorhergehenden liegt an der beträchtlich geringeren Feuchte des Filterkuchens, (21,78 %), wodurch es sich um keinen schlammigen Rückstand handelt der weder Festigkeiten noch Bindungskräfte aufweist, sondern bei dem aufgrund der geringeren Feuchte sowohl Adhäsionskräfte (Oberflächenkräfte) als auch Dipolbindungen (aufgrund des Wassergehaltes) zwischen den Körnern wirken. Somit erscheint der Filterkuchen, wie in Abbildung 4-19 dargestellt als Konglomerat einzelnen Körnern.

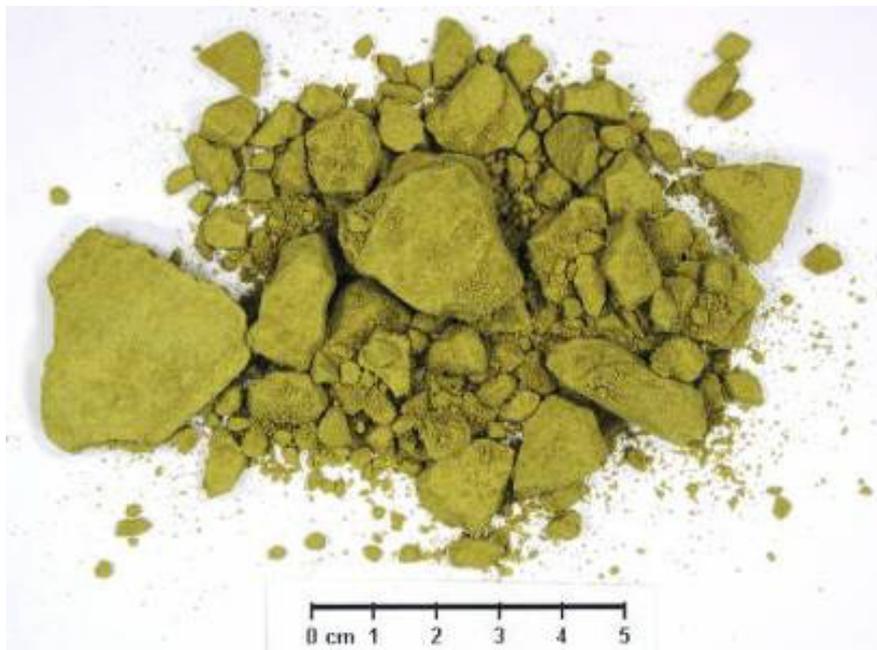


Abbildung 4-19: Rückstand aus der Eisenfällung (Goethitfällung)

#### 4.5.1 Chemische (Element) Analyse

In Tabelle 4-7 ist die chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes dargestellt. Dabei ist neben dem großen Eisengehalt auch ein beträchtlicher Blei- und Silber-Inhalt gegeben. Der Zinkgehalt des Goethit-Rückstands (2,70 % Zn) ist im Vergleich zum oben besprochenen Jarosit-Rückstands (1,50 % Zn) fast doppelt so hoch, wodurch sich das in Kapitel 3.3 „Die Goethitfällung“ erwähnte Zinkausbringen der Produktion verringert.

Tabelle 4-7: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Goethitfällung)

Parameter	Wert [%]	Methode	Parameter	Wert [%]	Methode
Fe <sup>2+</sup>	0,55	AM_EG.26	K	0,90	DIN EN ISO 11885
Fe <sup>3+</sup>	9,75	Berechnet als Diff.	CaO	4,30	DIN EN ISO 11885
Pb	12,40	DIN EN ISO 11885	MgO	0,17	DIN EN ISO 11885
Zn	2,70	DIN EN ISO 11885	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90	DIN EN ISO 11885
MnO	0,06	DIN EN ISO 11885	SiO <sub>2</sub>	20,00	DIN EN ISO 11885
Ag	0,05	DIN EN ISO 11885	NH <sub>4</sub>	0,005	Wasserlöslich
Cu	0,35	DIN EN ISO 11885	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	30,60	
Na	0,33	DIN EN ISO 11885	Sulfid (S <sup>2-</sup> )	<0,1	

Ebenso wurden aus der chemischen Analyse dieses Reststoffes die Zusammensetzung der stabilsten Verbindungen in Tabelle 4-8 errechnet.

Tabelle 4-8: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse

Parameter	Wert [%]	Parameter	Wert [%]
FeOOH·H <sub>2</sub> O	14,93	CuSO <sub>4</sub>	0,88
2K[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	2,91	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,08
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,50	MnO	0,06
2Na[Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ]	2,82	CaSO <sub>4</sub>	10,44
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,61	MgO	0,17
Ag	0,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,90
PbSO <sub>4</sub>	18,15	SiO <sub>2</sub>	20,00
ZnSO <sub>4</sub>	6,67		
FeSO <sub>4</sub>	1,50	Summe	90,66

Ein Großteil des enthaltenen dreiwertigen Eisen (Fe<sup>3+</sup>) ist im Goethit (Fe<sup>3+</sup>O<sup>2-</sup>(OH)) abgebunden, während der verbleibende Teil als Jarosit enthalten ist. Die eher geringe Menge an Fe<sup>2+</sup> ist im Eisensulfat (FeSO<sub>4</sub>) enthalten. Ebenso wie beim Jarosit liegt Blei und Zink als Sulfat vor.

## 4.5.2 Thermogravimetrische Analyse

Abbildung 4-20 zeigt die thermogravimetrische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Goethitfällung-Rückstand).

Auf der linken Ordinate von Abbildung 4-20 ist der Gewichtsverlust in Prozent [%] aufgetragen, auf der rechten die Temperatur des Probenraumes in Grad Celsius [°C]. Weiters ist die Signatur der Differenz-Thermoanalyse in Mikrovolt pro Milligramm [ $\mu\text{V}/\text{mg}$ ] und auf der Abszisse die Analysezeit in Minuten [min] dargestellt. Der Erwärmungsvorgang ist ident zu den vorhergehenden Untersuchungen mit einer rot gepunkteten Linie dargestellt. Die grüne durchgezogene Linie beschreibt den Gewichtsverlust der Probe über die Zeit mit ansteigender Temperatur und bezieht sich auf die linke Ordinate (Gewichtsverlust [%]), die blaue durchgezogene Linie beschreibt die Differenz-Thermoanalyse des Probenmaterials.

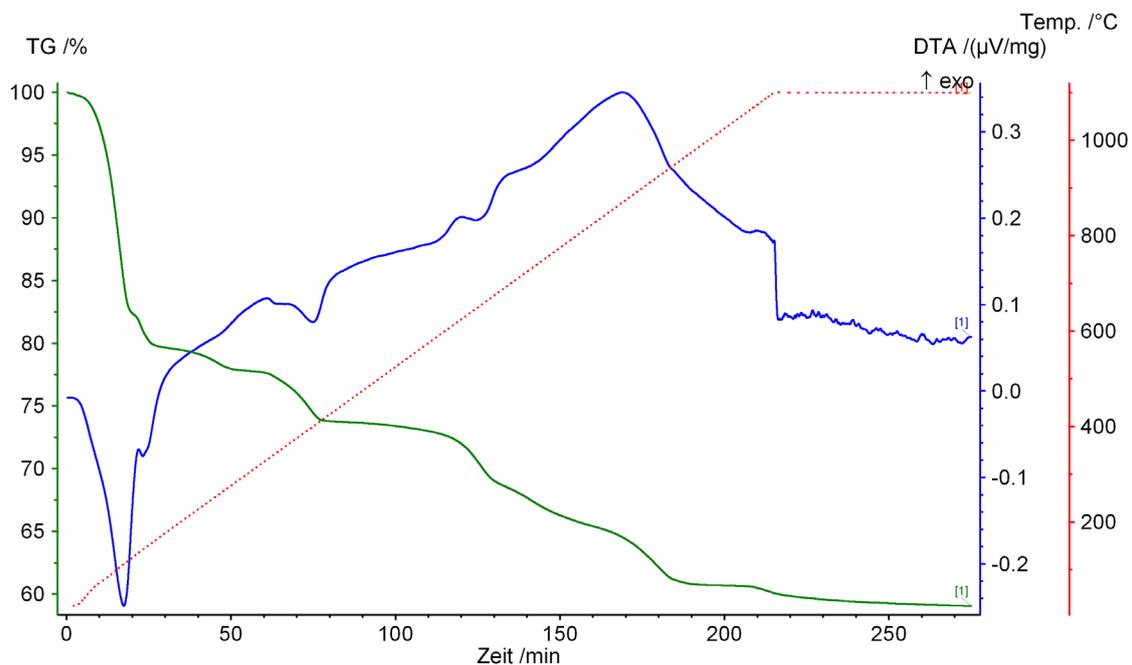


Abbildung 4-20: Thermogravimetrische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Goethitfällung)

Bis zu einer Temperatur von 150 °C wird dem Probenmaterial die Feuchte von rund 21 % ausgetrieben. Im Temperaturbereich von 250 – 350 °C ist ein Gewichtsverlust von 7 – 8 % festzustellen, wobei es sich um die Dissoziation bzw. das Abdampfen von Schwefelsäure handelt.

Weiters ist bei einer Temperatur von 400 °C ein Masseverlust der Probe von 3 % ersichtlich. Dies basiert auf der Abspaltung des Kristallwassers sowie dem Zerfall der Hydroxide, wobei Wasserdampf entsteht und Energie verbraucht wird. Ab einer Temperatur von 600 – 800 °C ist der Zerfall von Goethit in Hämatit und Wasserdampf, sowie die Zersetzung einzelner Sulfate wie auch des enthaltenen Jarosits zu erkennen. Der danach erkennbare weitere Masseverlust mit exogenem Charakter beschreibt laut Literatur den Zerfall von Eisensulfat.

Zuletzt ist nach einer kurzen Gewichtskonstanz ab einer Temperatur von 1100 °C ein erneuter Masseverlust bemerkbar, wobei ident zu den anderen Reststoffen in diesem Temperaturbereich Bleioxid und weitere flüchtige Bestandteile zu verdampfen beginnen.

### 4.5.3 Erhitzungsmikroskop

In Abbildung 4-21 ist die in Anhang A angeführte EMI-Analyse des Goethit-Rückstandes dargestellt. Bei diesem Fällungsrückstand war ein Fließbereich des Probenkörpers bei einer Temperatur zwischen 1191 – 1242 °C festzustellen. Weiters konnte bei dieser Probe ein starkes Aufblähen des Probenkörpers beobachtet werden.

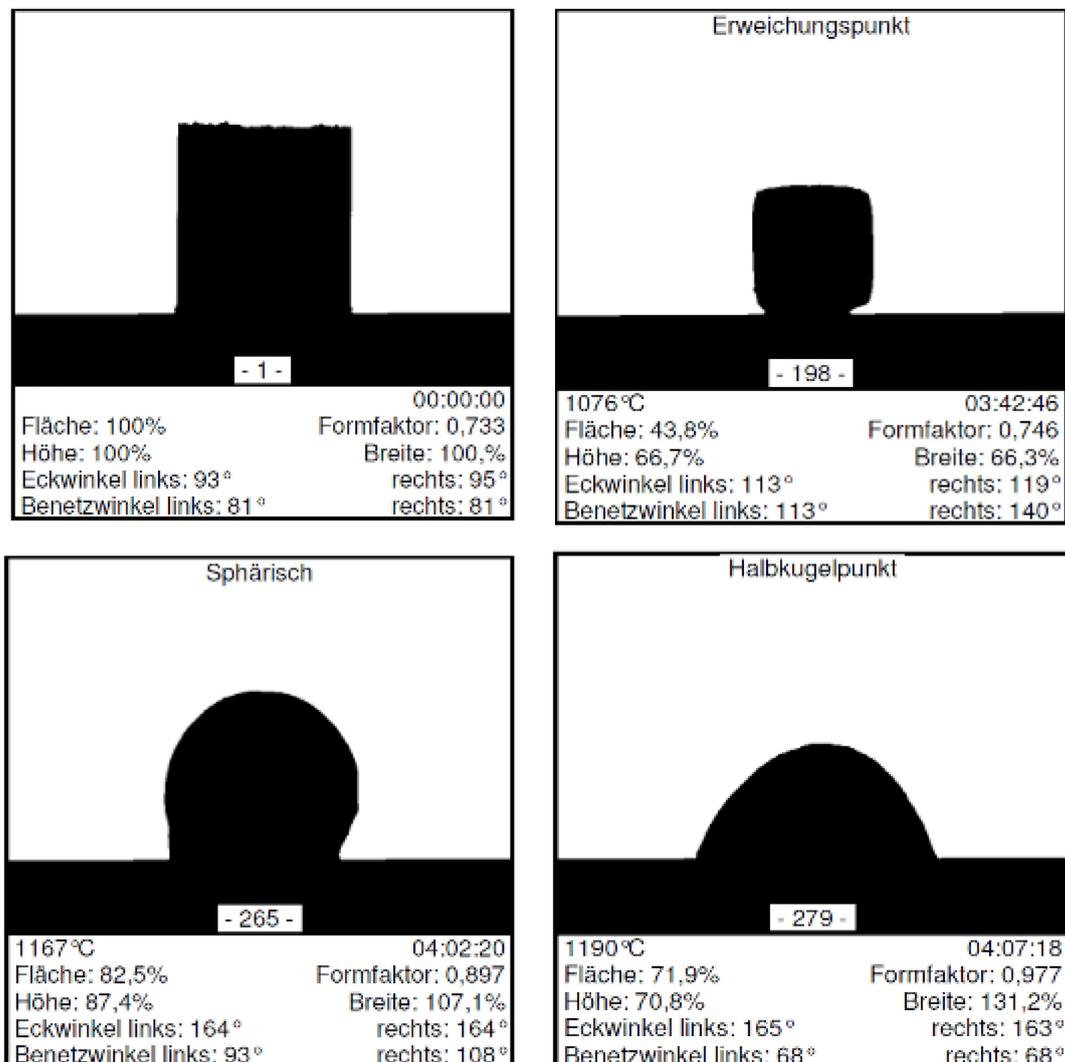


Abbildung 4-21: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops; Erweichungspunkt: 1076 – 1190 °C, Sphärische-Temperatur: 1167 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon.

In Abbildung 4-22 ist der Kontraktionsverlauf des Goethit-Rückstandes unter Argon- (linkes Bild) und unter Luft-Atmosphäre (rechtes Bild) dargestellt. Auf der Ordinate ist die

Kontraktion der Probe in Prozent [%] und auf der Abszisse die Temperatur in Grad Celsius [°C] aufgetragen.

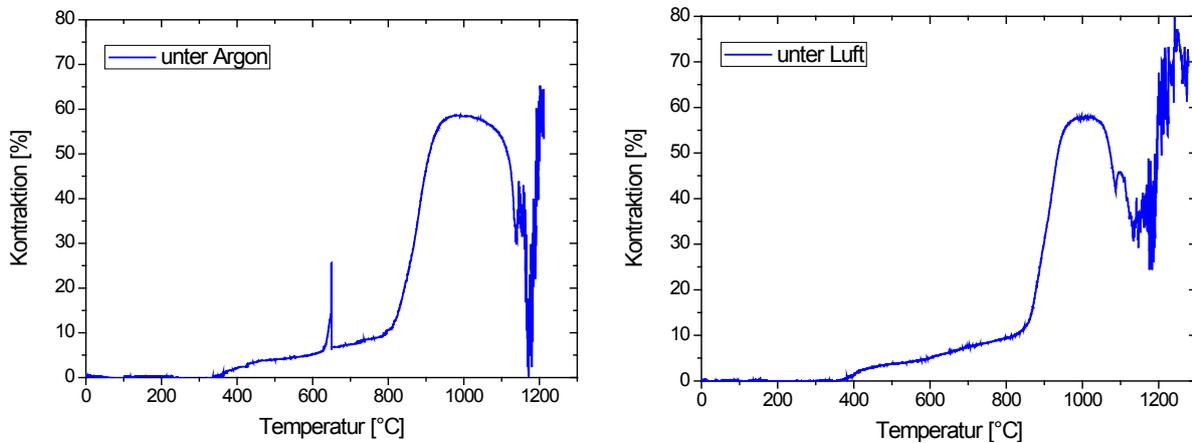


Abbildung 4-22: Kontraktion des Rückstandes (linkes Bild: unter Argon, rechtes Bild: unter Luft)

Unter beiden Atmosphären ist bei einer Temperatur von 380 °C ein Anstieg der Kontraktionskurve zu verzeichnen. Ausschlaggebend ist die Wasserdampfabspaltung von den Hydratphasen. Weiters ist unter genauerer Betrachtung ein kleiner Knick bei einer Temperatur von 600 °C zu erkennen. Dieser beschreibt den Zerfall des Goethits. Anschließend erfolgt, wie bei fast allen zuvor erläuterten Proben, ein abrupter Anstieg der Kurve bei einer Temperatur von 800 °C. Der Grund dafür ist wiederum der Zerfall der Sulfate. Nachfolgend bildet sich ein Plateau aus worauf bei einer Temperatur von 1050 °C ein starkes Aufblähen des Probenkörpers anschließt. Dieses Aufblähen hängt wiederum mit der Bildung schmelzflüssiger Phasen und dem Abdampfen von z. B. Bleioxid zusammen, wie es schon beim dritten Reststoff beobachtet werden konnte.

## 5. Versuchsablauf inklusive thermodynamischer Betrachtung und Ergebnisse

Der Grundgedanke zur Rückgewinnung des Bleis und des Silbers aus den Eisenfällungsrückständen liegt begründet in der Bleierzverhüttung. Dabei spielt vor allem das große Lösungsvermögen des Bleis für Silber und auch der edle Charakter der beiden Metalle eine große Rolle. In Abbildung 5-1 ist der Prozessablauf für die Verarbeitung des in der hydrometallurgischen Zinkgewinnung anfallenden Eisenfällungsrückstandes dargestellt.

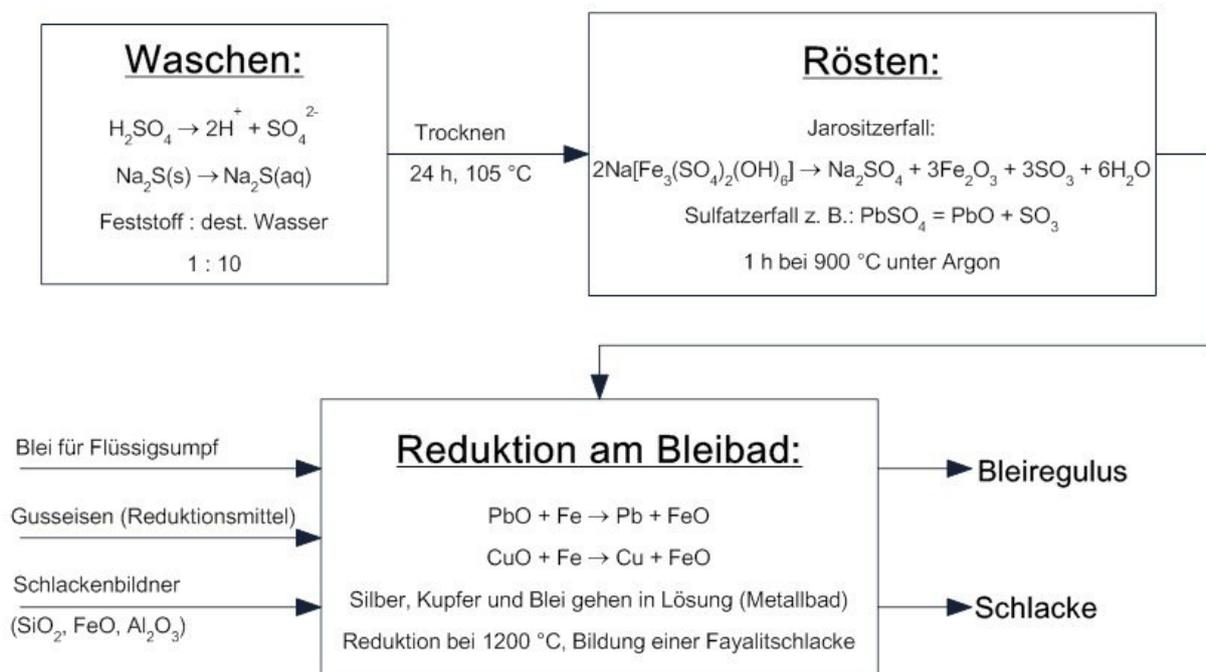


Abbildung 5-1: Fließschema der Blei-Silber-Rückgewinnung

Es sollen das im Fällungsrückstand enthaltene Blei, welches als Sulfat bzw. teilweise als Sulfid, aber auch das Silber, das ebenso zum Teil mit Schwefel gebunden als auch in metallischer Form vorliegt, durch eine Röstung in Oxide umgewandelt werden. Nach der Röstung sollen weder Sulfide noch Sulfate im Rückstand enthalten sein. Zusätzlich zur Schwefelabtrennung als  $SO_2$  bzw.  $SO_3$  wird bei diesem Verfahrensschritt auch das gesamte Kristallwasser aus den Mineralien ausgetrieben. Die enthaltenen Jarosit-Verbindungen zerfallen bei den Röstbedingungen, wie schon bei der Thermogravimetrischen Analyse von Jarosit festgestellt. Anschließend erfolgt die Reduktion des nun im Röstgut enthaltenen Bleioxides bzw. das Schmelzen des Silbers in einem Tiegel bei 1200 °C auf einem vorgelegten Bleibad. Das vorgelegte Bleibad wirkt als Sammler aufgrund der hohen

Löslichkeit für Silber. Die Rückgewinnung des Silbers aus dem Blei ist ident dem Raffinationsschritt bei der Blei-Metallgewinnung.

Die Reduktion des Bleioxides aus dem Röstgut erfolgt durch Zugabe von Gusseisen, da dies eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt und des weiteren FeO als Schlackenbildner ohnehin zuzusetzen ist. Zusätzlich ist es für den Reduktionsvorgang von äußerster Wichtigkeit, dass die Prozessschlacke gut flüssig ist. Somit sind außerdem noch Schlackenbildner einzubringen, um eine niedrigschmelzende fayalitische-Schlacke zu erhalten. Nachfolgend sind für jeden Prozessschritt die Verfahrensabläufe, die thermodynamischen Grundlagen und die Ergebnisse der Versuche dargestellt und beschrieben.

Die Versuche wurden aus Mangel an Eisenfällungsrückständen nur mit dem 3. Reststoff (Natrium-Jarosit + geringe Menge an Direktlaugungsrückstand) durchgeführt.

## 5.1 Waschen des Rückstandes

Viele der heutzutage anfallenden Eisenfällungsrückstände, enthalten im getrockneten Zustand unterschiedliche Mengen an kristallisierter Schwefelsäure. Diese ist durch einen Waschungsschritt mit destilliertem Wasser vom Reststoff abzutrennen. Somit kann einerseits über die pH-Wert Senkung des Waschwassers genau Rückschluss auf die Schwefelsäuremenge gezogen werden, weiters erfolgt eine Auflösung von Begleitelementen (Verbindungen wie z. B.  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ). Der Hauptgrund für diesen Prozessschritt ist jedoch die Entlastung der Röstung durch Entfernung überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 5.1.1 Versuchsablauf der Waschung

Der Versuchsablauf der Waschung besteht aus einem sehr simplen Versuchsaufbau. Grundsätzlich wurde der Rückstand in einem Becherglas mit destilliertem Wasser unter konstanter Rührbewegung des Feststoffes gewaschen. Das Verhältnis der Massenanteile von Feststoff zu Flüssigkeit wurde mit 1 : 10 als fix angesetzt. Die Zeitdauer des Prozessschrittes ist mit 1 Stunde ebenso als fixe Größe angesetzt.

Nach Beendigung der Waschung wurde der zurückbleibende Feststoff, welcher nun von Schwefelsäure und weiteren löslichen Komponenten befreit ist, über eine Filtration als Filterkuchen von der Waschlösung abgetrennt. Anschließend erfolgte eine Trocknung bei 105 °C für 24 h. Somit ist es möglich über die Einwaage und die Auswaage des Feststoffes auf die Menge an löslichen Bestandteilen sowie über die pH-Wert Senkung des Waschwassers auf die Schwefelsäuremenge zu schließen.

## 5.1.2 Ergebnisse der Waschung

Im Zuge der Waschung wurden zwei Versuche mit größeren Mengen an Reststoff durchgeführt. Beim ersten Versuch (V1) erfolgte, wie Tabelle 5-1 zu entnehmen ist, eine Waschung von 500 g und bei V2 von 800 g Reststoff. Die Wassermenge betrug immer das 10-fache der Einwaage des Feststoffes d.h. für V1 5000 g (ca. 5 l) und für V2 8000 g (ca. 8 l).

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Waschung mit Anteil an löslichen Bestandteilen.

Waschung des Rückstandes		
	V1	V2
	[g]	[g]
$m_{\text{Einwaage}}$	500,00	800,00
$m_{\text{Auswaage}}$	420,52	676,14
$m_{\text{löslich}}$	79,48	123,86
<b>löslich [%]</b>	<b>15,90</b>	<b>15,48</b>

Als Ergebnis dieses Waschschrilles ist festzuhalten, dass im Mittel 15,69 % Feststoff in Lösung gehen.

Über die pH-Wert-Analyse des Waschwassers ist zu bestimmen, wie viel kristallisierte Schwefelsäure im Rückstand enthalten war.

Gleichung 27 bis Gleichung 29 beschreibt den Lösevorgang von kristallisierter Schwefelsäure in destilliertem Wasser, welcher in zwei Stufen abläuft.

1. Stufe:



2. Stufe:



Summenreaktion:



Wichtig dabei ist, dass ein Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Summe zu zwei Mol  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw.  $\text{H}^+$  übergeht, wodurch laut Definition des pH-Wertes, (siehe Gleichung 30) auf die Konzentration  $\text{H}_3\text{O}^+$  und somit im Weiteren auf die Konzentration an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu schließen ist.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Gleichung 30

In Tabelle 5-2 ist die pH-Wertmessung des Waschwassers von V1 dargestellt und mittels Gleichung 30 der Schwefelsäuregehalt des eingewogenen Feststoffes ermittelt.

Tabelle 5-2: pH-Wertmessung von V1 inklusive berechnetem Schwefelsäuregehalt im Reststoff.

pH-Wertmessung beim Waschen für V1						
Zeit [min.]	pH-Wert	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] [mol/l]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] [mol/l]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] [mol]	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] [g]	Massenanteil [%]
1	5,00	0,000010	0,000005	0,000025	0,002456	0,000491
5	4,50	0,000032	0,000016	0,000079	0,007767	0,001553
15	4,40	0,000040	0,000020	0,000100	0,009779	0,001956
30	4,30	0,000050	0,000025	0,000126	0,012310	0,002462
60	4,20	0,000063	0,000032	0,000158	0,015498	0,003100

In Abbildung 5-2 ist das Ergebnis der Waschung und Trocknung gezeigt. Im direkten Vergleich zum Anlieferungszustand des Rückstandes, wie er bei der Charakterisierung abgebildet ist (3. Rückstand), ist farblich kein Unterschied zu erkennen. Einzig durch die Trocknung erfolgte eine Agglomeration der feinen Bestandteile. Diese wird hauptsächlich von Adhäsionskräften der Teilchen untereinander aufrecht gehalten und ist nicht sehr groß und damit ohne hohen Aufwand wieder zu zerstören.



Abbildung 5-2: Jarosit-Rückstand nach der Waschung

## 5.2 Die Röstung des Rückstandes

Wie in der Einleitung dieses Kapitels schon angesprochen, verfolgt der Röstprozess grundsätzlich die Abtrennung von Schwefel, welcher in Form von Sulfaten oder Sulfiden im gewaschenen Eisenfällungsrückstand enthalten ist. Zusätzlich zur Schwefelabtrennung erfolgt auch noch der Zerfall des Jarosit bzw. des Goethit (wie schon bei der „Thermogravimetrischen Analyse“ von Jarosit und Goethit festgehalten wurde).

Zunächst ist eine kurze thermodynamische Betrachtung der Röstung mit nachfolgender Beschreibung der Durchführung und den daraus resultierenden Ergebnissen gezeigt.

### 5.2.1 Gleichgewichtsberechnung des Röstprozesses

Abbildung 5-3 zeigt die Gleichgewichtsberechnung der stabilsten Verbindungen des Pb-Ag-Rückstandes in einem Temperaturbereich von 0 – 1300 °C bei einem Überangebot an Luft. Auf der Ordinate ist die Konzentration der jeweiligen Verbindung in [kmol] aufgetragen und auf der Abszisse die Temperatur in [°C]. Besonderes Augenmerk ist vor allem darauf zu legen, ab welcher Temperatur die Sulfate dissoziieren und sich  $\text{SO}_2(\text{g})$  bzw.  $\text{SO}_3(\text{g})$  bilden. Zusätzlich dazu ist noch darauf zu achten ab welcher Temperatur Bleioxid zu verdampfen beginnt, da dieses im Röstgut verbleiben soll.

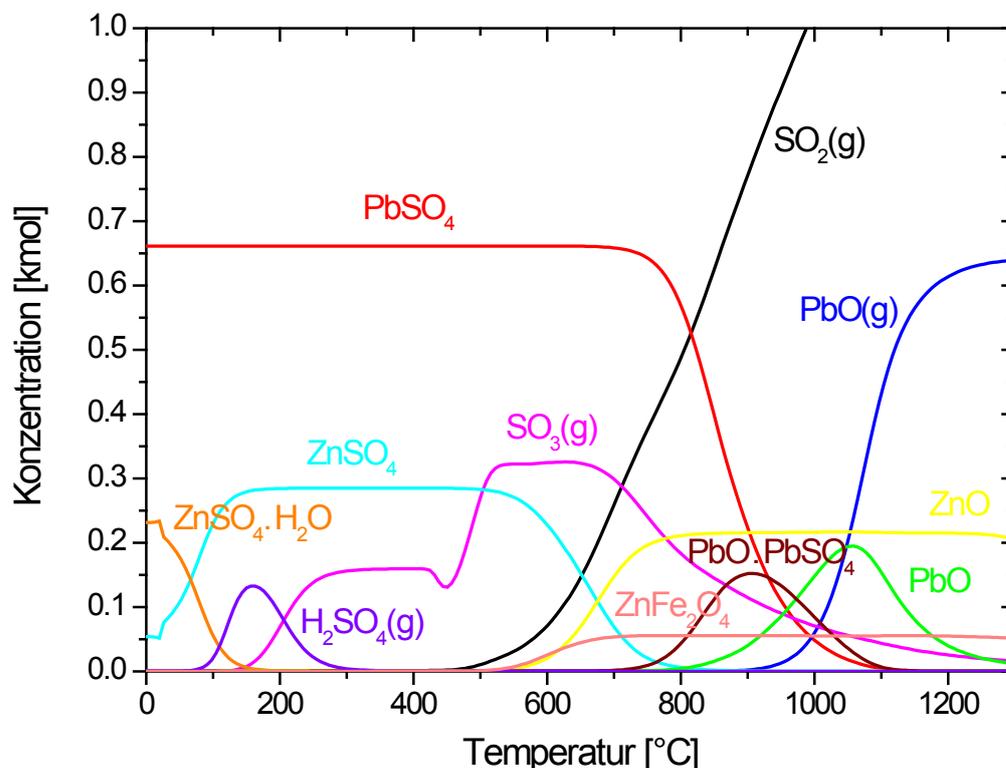


Abbildung 5-3: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung des Röstprozesses

Der Abbildung 5-3 ist zu entnehmen, dass sich ab einer Temperatur von 150 °C erstmals  $\text{SO}_3(\text{g})$  bildet, welches ausschließlich aufgrund des Zerfalles von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) bedingt ist. Erst ab einer Temperatur von ca. 500 °C ist die Dissoziation von Zinksulfat ( $\text{ZnSO}_4$ ) unter der Bildung von  $\text{SO}_3(\text{g})$ ,  $\text{SO}_2(\text{g})$  und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ) beobachtbar. Bei 700 °C startet auch der Zerfall von Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ) wobei sich der enthaltene Schwefel laut Thermodynamik fast vollständig als  $\text{SO}_2(\text{g})$  abspaltet. Zusätzlich zum  $\text{PbO}$  bildet sich im Temperaturintervall zwischen 750 °C und 1100 °C eine Kombination aus Bleioxid und Bleisulfat ( $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ ).

Ab einer Temperatur von 700 °C ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen  $\text{SO}_2(\text{g})$  und  $\text{SO}_3(\text{g})$  auf Seiten von  $\text{SO}_2(\text{g})$ , wodurch  $\text{SO}_3(\text{g})$  nicht mehr stabil ist und sukzessive zu  $\text{SO}_2(\text{g})$  und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zerfällt.

In Bezug auf die Bleiverdampfung (Bildung von  $\text{PbO}(\text{g})$ ) ist laut Berechnung der Beginn bei 900 °C festzustellen und ein sehr starker Anstieg der Kurve zu erkennen. Somit ist laut Theorie für die thermische Behandlung des Reststoffes die obere Prozesstemperatur mit max. 900 °C festgelegt. Um die Quantifizierbarkeit dieses Ergebnisses zu überprüfen ist zusätzlich die Dampfdruckkurve von  $\text{PbO}$  in Abbildung 5-4 dargestellt, auf welche nachfolgend noch genauer eingegangen wird.

Zur Gleichgewichtsberechnung ist noch festzustellen, dass als Atmosphäre ein Überschuss an Luft angenommen wurde, um eine reelle thermische Behandlung (Röstung) des Reststoffes so gut wie möglich zu simulieren.

In Abbildung 5-4 ist die Dampfdruckkurve von Bleioxid ( $\text{PbO}$ ) sowie Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) und Blei ( $\text{Pb}$ ) dargestellt. Auf der Ordinate ist der Dampfdruck in Bar [bar] aufgetragen und auf der Abszisse die Temperatur in Grad Celsius [°C].

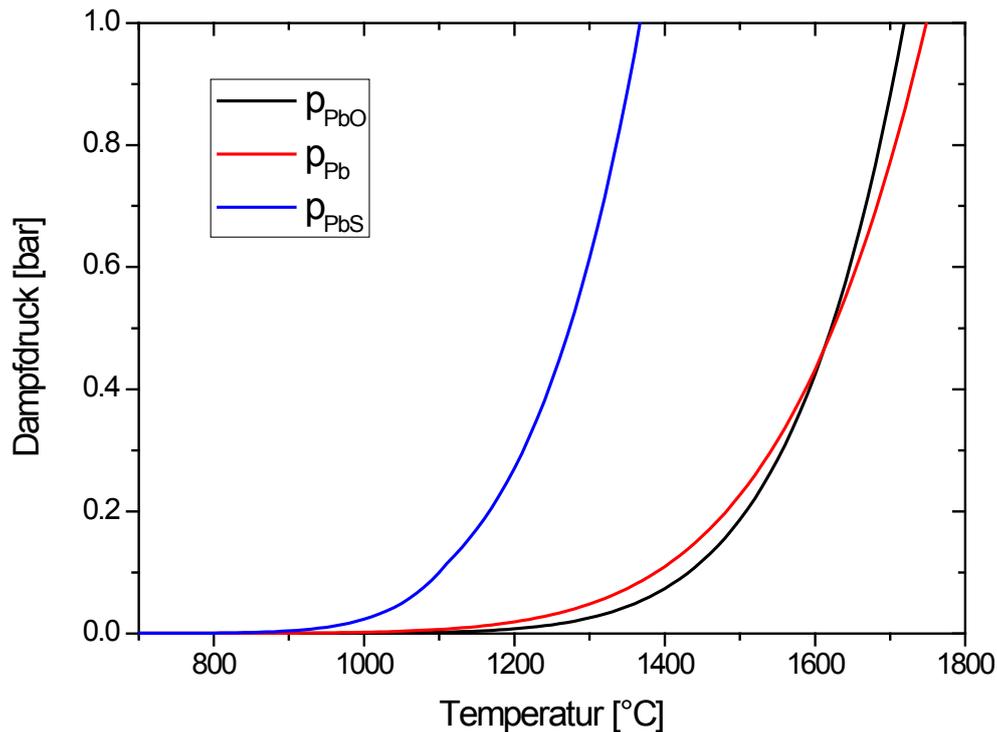


Abbildung 5-4: Dampfdruckkurve aller möglicher Bleiverbindungen

Aus Abbildung 5-4 ist ab einer Temperatur von 1000 °C ein Anstieg der Dampfdruckkurve für PbO zu erkennen. Bei 1000 °C scheint zwar der Dampfdruck fast Null zu sein, jedoch kann auch bei sehr geringen Werten eine beträchtliche Verflüchtigung bei großem Atmosphärenvolumen und damit geändertem Partialdruck eintreten. Somit begründet sich auch das Ergebnis für PbO(g) bei der thermodynamischen Berechnung in Abbildung 5-3, da auch hier ein großer Luftüberschuss angenommen wurde.

Weiters ist in Abbildung 5-4 die Dampfdruckkurve für PbS aufgetragen, welches ebenso im gewaschenen Reststoff enthalten sein kann. Für diese Verbindung ist zu erkennen, dass der Anstieg der Kurve und somit der Beginn der Verdampfung noch früher als jener von PbO von statten geht. Aus diesem Grund ist für eine Röstung die oben getätigte Annahme bestätigt und eine Prozesstemperatur über 900 °C auszuschließen.

Die in Abbildung 5-4 enthaltene Dampfdruckkurve für das metallische Blei spielt bei der Röstung keine Rolle, lediglich für die nachfolgende Reduktion, da gezeigt wird, dass bei einer Prozesstemperatur von 1100 – 1200 °C das metallische Blei schon Tendenzen zur Verdampfung zeigt.

## 5.2.2 Versuchsablauf der Röstung

Die Röstung erfolgte in einem widerstandsbeheizten Veraschungs-ofen bei einer Prozesstemperatur von 900 °C unter Argon-Atmosphäre. Dabei wurde der gewaschene und

getrocknete Eisenfällungsrückstand in einem hitzebeständigen Stahlschiffchen unter Röstbedingungen (900 °C) chargiert und für 1 h auf Temperatur gehalten. Nach der Röstdauer wurde der Ofen ausgeschaltet und das Röstgut im Ofen innerhalb von mehreren Stunden wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Der gesamte Vorgang fand unter einem konstanten Argon-Volumenstrom statt.

### 5.2.3 Ergebnisse der Röstung

In Tabelle 5-3 ist die chemische Analyse des gerösteten Reststoffes dargestellt. Dabei ist vor allem auf die Gehalte der Wertkomponenten zu achten, da keine Verluste sondern eine Anreicherung dieser stattfinden soll. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Sulfid- und der Sulfatgehalt, welcher durch den Röstvorgang vom Reststoff abzutrennen ist. Im Zuge dieses Prozesses erfolgte eine Massenabnahme durch Verflüchtigung von 24,37 Massen%.

Tabelle 5-3: Analyse der Röstung bei 900 °C, 1 h unter Argon-Atmosphäre.

Chemische Analyse		
Element	[%]	Methode
Ag	0,04	DIN EN ISO 11885
Pb	8,50	DIN EN ISO 11885
SO <sub>4</sub>	11,60	AM_NL.17.05(S 01)
Sulfid	0,00	i.A.DIN 38407-D27

In Abbildung 5-5 ist der geröstete Eisenfällungsrückstand dargestellt. Vergleicht man den Rückstand aus dieser Verfahrensstufe mit dem der vorhergehenden Stufe (Waschung und Trocknung), so sind große Unterschiede zu erkennen. Beachtet man die Farben der beiden Produkte, so ist beim gewaschenen eine gelblich bis braune und beim gerösteten eine dunkelrote Farbe zu sehen. Der einfache Grund für diesen Farbunterschied basiert auf dem Zerfall der Jarosit-Verbindungen, wobei Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entsteht. Am Ende der Röstung enthält der Rückstand bis zu 30 Massen% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welcher zu dieser roten Farbgebung führt.



Abbildung 5-5: Jarosit-Rückstand nach Röstung

## 5.3 Reduktion des Röstguts über Metallbad

Die Reduktion und das Schmelzen des im Röstgut enthaltenen Bleioxides sowie des Silbers bzw. aller weiteren Metalloxide deren Sauerstoffaffinität geringer ist als die des Reduktionsmittels (in diesem Fall Gusseisen), erfolgte in einem hitzebeständigen Stahltiegel. Wie in der Einführung dieses Kapitels erwähnt, verläuft der gesamte Prozess auf einem vorgelegten Bleibad, welches aufgrund seines hohen Lösungsvermögens für andere Metalle als Sammler aktiv ist. All jene Verbindungen die vom Gusseisen nicht reduziert werden, verbleiben in der Prozessschlacke. Nachfolgend sind die thermodynamischen Grundlagen für den Reduktionsschritt diskutiert und anschließend der Versuchsaufbau und die Ergebnisse der Reduktion dargestellt.

### 5.3.1 Thermodynamische Berechnung der Metallbadreduktion

Wie zuvor erwähnt, ist die Reduktion des Bleioxides und des Silberoxides mit Gusseisen bei einer Temperatur von 1200 °C durchzuführen. Abbildung 5-6 zeigt das Stabilitätsdiagramm der Oxide, auf der Ordinate ist die Freie-Reaktionsenthalpie (Freie-Gipsenthalpie) in Kilojoule [kJ] aufgetragen und auf der Abszisse die Temperatur in Grad Celsius [°C]. Es handelt sich dabei um eine Gleichgewichtsbetrachtung, welche für einen Druck von 1 atm, eine Aktivität von 1 und für 1 Mol Sauerstoff normiert ist.

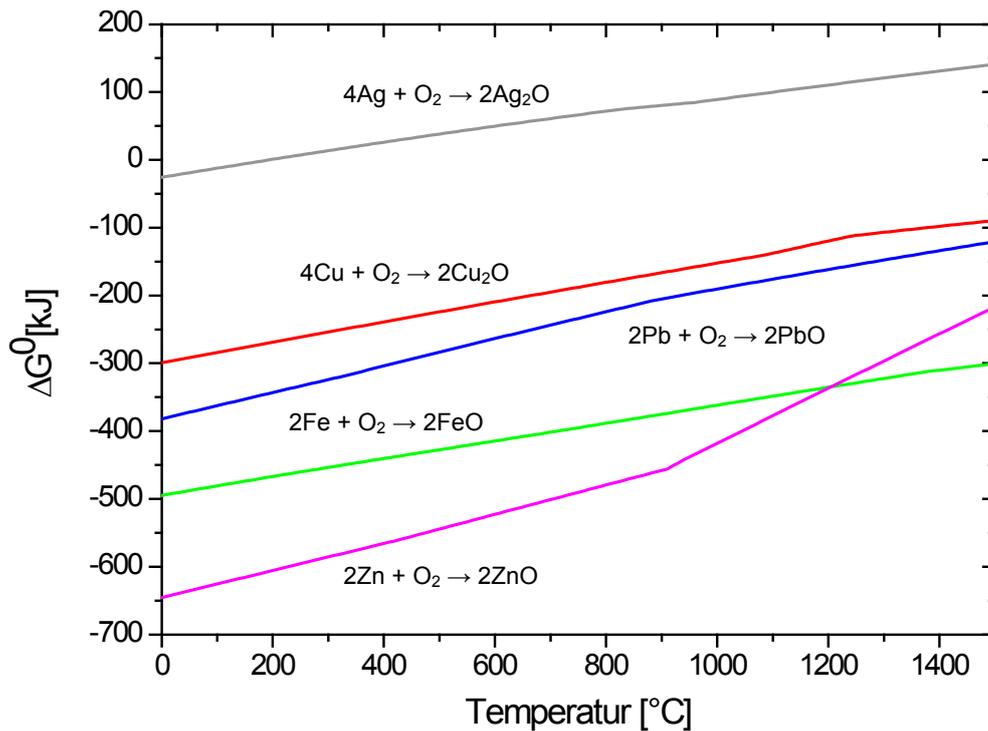


Abbildung 5-6: Freie-Reaktionsenthalpie über die Temperatur der Metalle mit Sauerstoff

In Abbildung 5-6 ist eindeutig zu sehen, dass bei einer Temperatur von 1200 °C das Eisenoxid viel stabiler ist als das Blei-, Silber- sowie Kupfer-Oxid, einzig das Zinkoxid hat eine geringfügig höhere Stabilität. Damit lässt sich der Schluss ziehen, dass basierend auf einer thermodynamischen Betrachtung einer Reduktion, der Oxide (Blei, Silber und Kupfer), mittels Eisen nichts im Wege steht, einzig das enthaltene Zinkoxid sollte als solches in der Schlacke verbleiben.

Sowie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, ist für den Erfolg der Reduktion das Vorhandensein einer flüssigen Schlacke unumgänglich. Es werden die Wertkomponenten aus der Schlacke reduziert, gelangen durch die Schlacke nach unten zum Blei und gehen dort in Lösung.

In Abbildung 5-7 ist das Schlackendreieck der Hauptkomponenten ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dargestellt. Links darüber ist ein kleiner Bereich des Dreiecks vergrößert bei dessen Zusammensetzung die Schlacke bei gegebenen Prozessbedingungen (1200 °C) flüssig ist. Daraus ergibt sich, dass eine der Hauptaufgaben des Reduktionsschrittes die genaue Möllierung der Schlackenbildner darstellt. Kleine Abweichungen sind natürlich möglich, da im Reststoff nicht nur diese drei Komponenten enthalten sind, sondern auch noch Elemente die als Flussmittel dienen können (z. B. Fluor, Natrium, Kalium,...).

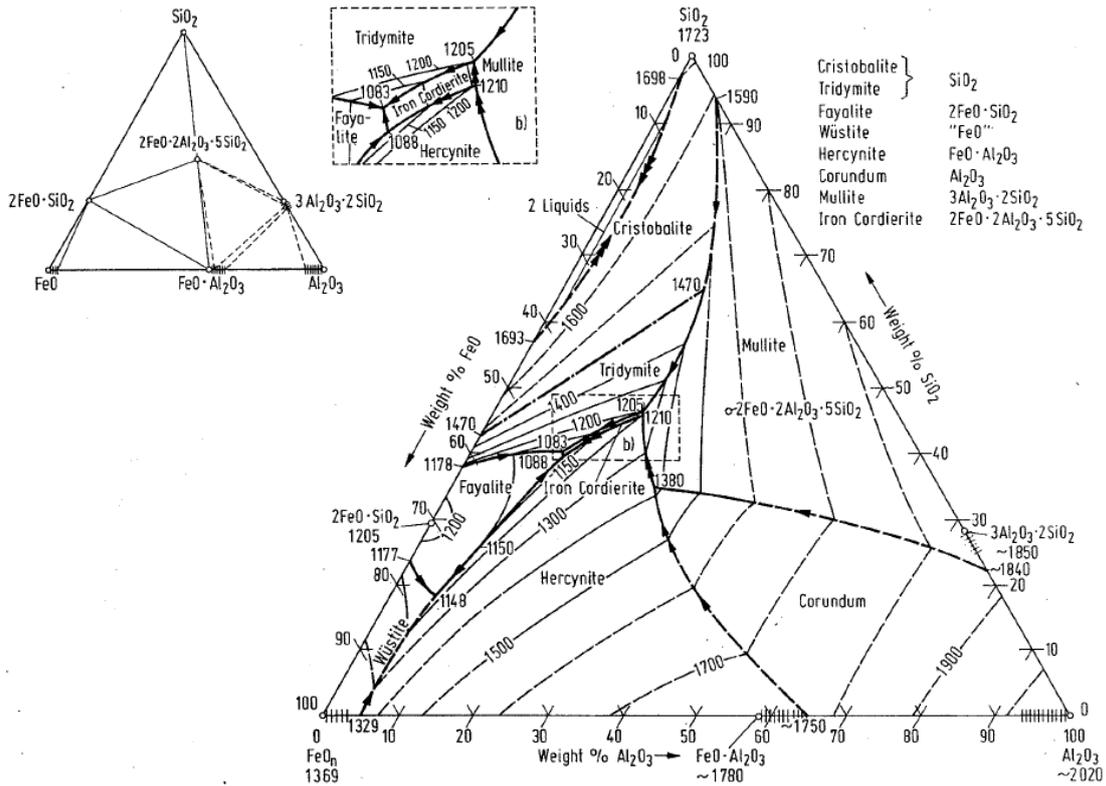


Abbildung 5-7: Schlackendreieck ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Damit sich das flüssige metallische Silber im Blei löst, muss eine entsprechende Löslichkeit bei den vorliegenden Prozesstemperaturen ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) gegeben sein. Abbildung 5-8 zeigt das Zweistoffsystem von Blei und Silber. Dabei handelt es sich um ein „Eutektisches System“ mit sinkender Randlöslichkeit. Auf der Ordinate ist die Temperatur in Grad Celsius [ $^\circ\text{C}$ ] und auf der Abszisse der Molenbruch der beiden Komponenten dargestellt.

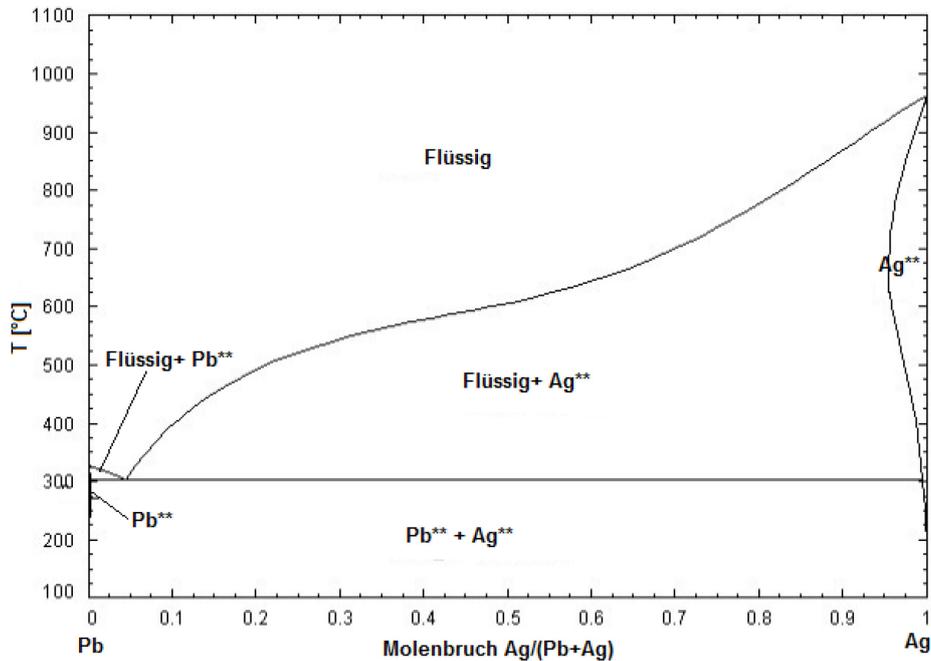


Abbildung 5-8: Zweistoffsystem Blei und Silber

Zwei weitere für die durchgeführten Versuche wichtige Zweistoffsysteme sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Beim rechten Bild handelt es sich um einen Ausschnitt des Systems Blei und Eisen (Pb-reiche Seite <0,025 mol-% Fe), wobei dabei wichtig ist, dass das Reduktionsmittel (Fe) keine Löslichkeit im Blei besitzt. Ansonsten würden sich Teile des zur Reduktion bestimmten Eisens lösen und somit der Verbrauch an Reduktionsmittel ungewollt ansteigen. Das linke Bild zeigt das System Blei und Kupfer. Auf der linken Seite des Diagrammes (bleireiche Seite) ist zu erkennen, dass bei den vorliegenden Prozessbedingungen (1200 °C) sich das Kupfer in Lösung befindet. Dabei ist festzustellen, dass mit sinkender Temperatur die Löslichkeit für Cu abnimmt und in weiterer Folge ein Kupfermischkristall aus der Bleischmelze ausseigert. Dies hat den Vorteil, dass das Kupfer gemeinsam mit dem Silber gelöst im Blei vom Reststoff abgetrennt werden kann und anschließend das Kupfer ohne großen technischen Aufwand, nur durch Temperatursenkung vom Blei wieder abzutrennen ist.

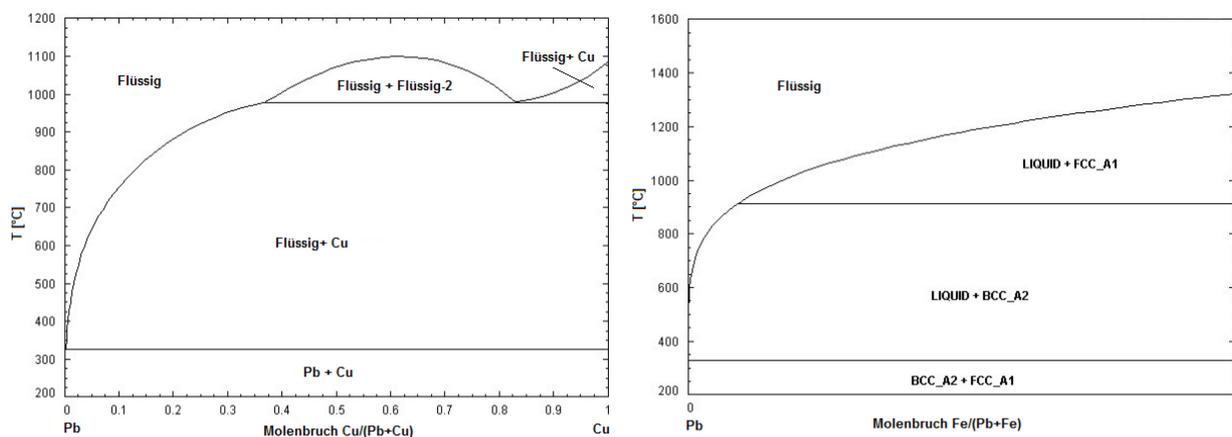


Abbildung 5-9: Linkes Bild: Zweistoffsystem Pb-Cu; Rechtes Bild: Zweistoffsystem Pb-Fe

### 5.3.2 Durchführung der Reduktion

Die Reduktion erfolgte in einem verschließbaren (aber nicht gasdichten) widerstandsbeheizten Ofen wie er in Abbildung 5-10 dargestellt ist. Der Ofenraum wird über die gesamte Versuchsdauer mit Argon gespült.

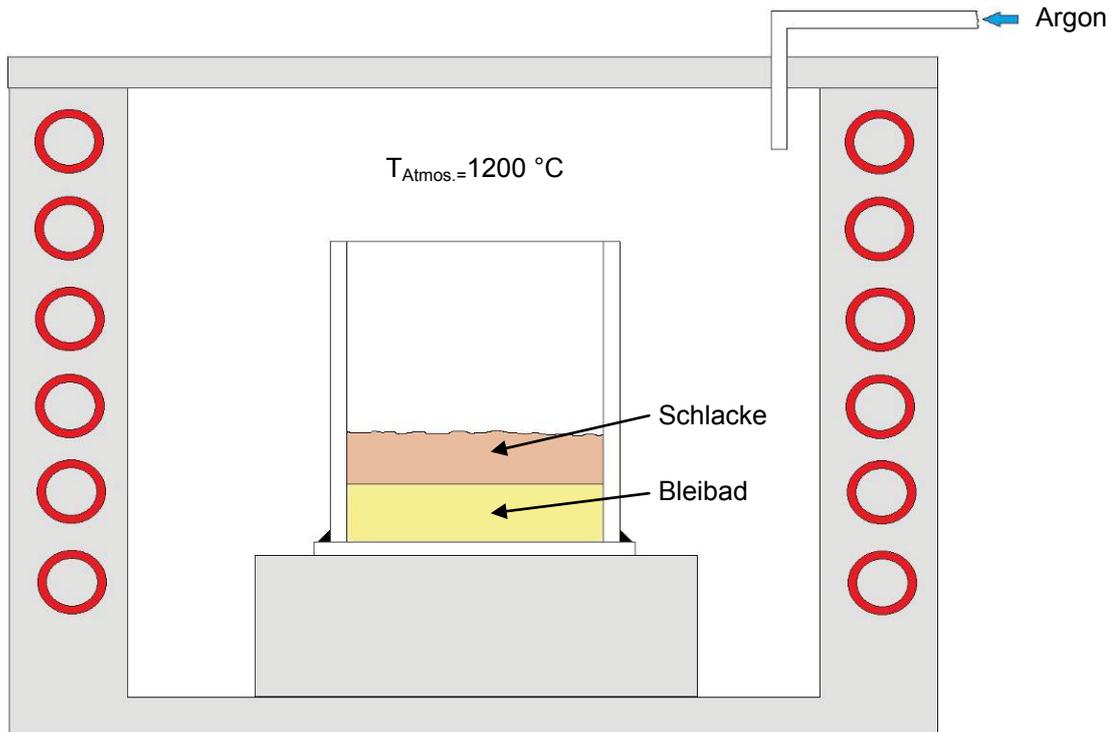


Abbildung 5-10: Versuchsaufbau zur Reduktion des Röstguts

Den ersten Versuchsschritt stellte das Aufheizen des Ofens und des leeren Stahltiegels auf 1200 °C (Prozessbedingung) dar. Mit dem Erreichen der Prozess Temperatur erfolgte das Chargieren des Bleis. Da es sich bei dem vorgelegten Blei um kein hochreines Metall handelte, ist für eine nachfolgende Massenbilanz die chemische Zusammensetzung von Bedeutung. Dies gilt auch für das Gießerei-Roheisen, welches als Reduktionsmittel zur Anwendung kommt. In Tabelle 5-4 ist die Zusammensetzung beider Komponenten dargestellt.

Tabelle 5-4: Chemische Zusammensetzung der Bleilegierung und des Gießerei-Roheisens

	Blei- legierung [%]	Gießerei- Roheisen [%]		Blei- legierung [%]	Gießerei- Roheisen [%]
Pb	97,510	0,001	Sn	0,309	-
Cu	0,070	0,004	Fe	-	94,718
Ag	0,00480	0,000	C	-	3,903
Zn	0,000	0,000	Mn	-	0,810
Sb	1,990	-	Si	-	0,333
As	0,097	-	Summe:	99,98	99,77

Anschließend fand zuerst die Möllierung des Gießereiroheisens statt und dann erst die Aufgabe des Röstguts inklusive Schlackenbildner. Diese Reihenfolge der Möllierung hat den Grund, dass sich das Gießerei-Roheisen durch dessen Dichte zwischen Bleibad und Schlacke befindet und somit einerseits keinen Kontakt zur Atmosphäre besitzt und andererseits gut mit dem Röstgut reagieren kann.

### 5.3.3 Ergebnisse der Reduktion

In Tabelle 5-5 sind die Mengen an Einsatzstoffen und Schlackenbildner, sowie die Versuchsdauer, die Prozesstemperatur, als auch die Mengen der Produkte für einen Versuch beispielhaft angeführt.

Tabelle 5-5: Menge der Einsatzstoffe und die Menge der Produkte der Reduktion

Einsatzmaterialien			Produkte		
m Blei	502,92	g	t Versuch	60	min
m Reststoff	65,82	g	T Versuch	1200	°C
m Gießerei-Roheisen	23,05	g	m Schlacke	152,47	g
Schlackenbildner			m Pb-Regulus	465,4	g
m Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,31	g			
m SiO <sub>2</sub>	13,02	g			

Es ist eindeutig erkennbar, dass die Menge an eingesetztem Blei (für das Bleibad) größer ist, als die Bleimenge die nach der Versuchsdauer als Blei-Regulus zurück bleibt. Grundsätzlich sollte die Bleimenge ansteigen, da zusätzlich zum eingesetzten Blei noch das reduzierte Blei aus dem Reststoff hinzukommt. Weiters ist bemerkenswert, dass die Schlackenmenge (m Schlacke = 152,47 g) größer ist als die Summe der Schlackenbildner inklusive Reststoff und dem Eisenoxid aus dem Gießerei-Roheisen (m Schlackenbildner + m Gießerei-Roheisen + m Reststoff = 116,8 g). Auf diese Problematik wird nachfolgend bei der Interpretation der Ergebnisse noch genauer eingegangen.

In Tabelle 5-6 ist die errechnete SOLL-Analyse des Bleiregulus bei einem Ausbringen von 100 % für alle eingebrachten Elemente und die IST-Analyse (Funkenspektrometrische-Analyse) des Bleiregulus dargestellt. Somit ist es möglich, dass Metallausbringen der einzelnen Elemente zu ermitteln und im Weiteren das Ausbringen des Reststoffes bzw. die Wirksamkeit der Reduktion zu bewerten.

Auf Seiten der SOLL-Analyse befinden sich für alle Elemente die von Interesse sind (Pb, Ag, Cu, ...), die Mengen der eingesetzten Stoffe (Reststoff, Gießerei-Roheisen, Bleibad) bei einem Ausbringen von 100 %. Damit ist die maximal mögliche Regulus-Masse als auch die Verteilung der Elemente für den jeweiligen Versuch ermittelt.

Tabelle 5-6: Ergebnis eines Reduktionsversuches inklusive Metall- und Reststoff-Ausbringen

SOLL Bleibadanalyse (nach Reduktion bei 100 % Ausbringen aller Elemente)						IST Bleibadanalyse (nach Reduktion)		Ausbringen	
	Restst. [g]	Pb-Leg. [g]	Gieß.Fe [g]	Sum. [g]	Verteilung [%]	Analyse [%]	Massen [g]	Metall [%]	Restst. [%]
Pb	8,00	490,40	0,0002	498,40	97,18	97,82	455,25	91,34	
Cu	1,97	0,35	0,0009	2,32	0,45	0,20	0,93	39,90	29,17
Ag	0,0450	0,0240	0,0000	0,0690	0,0135	0,0081	0,0377	54,63	30,44
Zn	11,16	0,00	0,0000	11,16	0,00	0,00	0,01	0,08	0,07
Sb	-	10,01	-	10,01	1,95	1,78	8,28	82,77	
As	-	0,49	-	0,49	0,10	0,04	0,17	34,33	
Sn	-	1,55	-	1,55	0,30	0,09	0,43	27,85	
Sum.:	21,17	502,82	0,0011	512,84	100,00	98,03	465,11	90,69	

Auf der Seite der IST-Analyse ist das Ergebnis der funkenspektrometrischen Untersuchung des Bleiregulus (Analyse) dargestellt. Über die tatsächliche Masse des Bleiregulus nach dem Reduktionsversuch und der chemischen Analyse kann der Massenanteil der einzelnen Elemente im Blei ermittelt werden. Damit ist auf das Metallausbringen und in weiterer Folge auf die Wirksamkeit der Reduktion des Reststoffes zu schließen. Für das Ausbringen der Elemente aus dem Reststoff (z. B. Kupfer) wurde angenommen, dass kein Kupfer das im Blei schon vorhanden war verschlackt und die Differenz des Kupferwertes aus dem Reststoff reduziert wurde. Selbiges gilt für Silber.

Wie zu Tabelle 5-5 schon angemerkt und in Tabelle 5-6 aufgeschlüsselt, ist das Metallausbringen gering und größere Verluste als Gewinne durch die Reduktion zu verzeichnen. Ein Beispiel dafür ist das Bleiausbringen, welches nur 91,34 % beträgt und es eigentlich zu einem Verlust von 43,15 g und nicht zu einem errechneten Zuwachs von 8 g aus dem Reststoff kommt. Das zweite wichtige Metall ist Silber. Hier ist zwar ein Zuwachs von 0,0137 g (reduziert aus dem Reststoff) zu verzeichnen, dies entspricht jedoch nur 30,44 % des Silbers welches aus dem Reststoff reduziert werden können.

Die Gründe für diesen scheinbar schlechten Reduktionsprozess sind im nachfolgenden Kapitel mit den angedachten Lösungsansätzen dargestellt.

## 6. Interpretation und Schlussfolgerung der Ergebnisse

In diesem Kapitel erfolgt die Diskussion der charakterisierten Rückstände sowie die Interpretation der Ergebnisse des Waschprozesses der Rückstände. Weiters ist das Rösten bis hin zur Reduktion des Röstgutes mittels Gießerei-Roheisen auf einem Bleibad, gefolgt von der Schlussfolgerung mit Verbesserungsvorschlägen beschrieben.

### 6.1 Die Charakterisierung der Reststoffe

Hauptziel der Charakterisierung war es die chemische Zusammensetzung bzw. den mineralogischen Aufbau aller vier Reststoffe im Detail zu ermitteln. Nachfolgend wird auf die Besonderheiten der Materialien eingegangen.

#### Blei-Silber-Rückstand:

Dieser Reststoff weist in Hinblick auf Färbung, chemische Zusammensetzung und Phasenverteilung den gravierendsten Unterschied im Vergleich zu den anderen auf. Die Gehalte der Wertkomponenten (Silber und Blei) sind beträchtlich höher als jene in den Jarositen, auch die Konzentration an  $\text{SiO}_2$  ist viel höher, einzig die Gehalte an Eisen sind vergleichsmäßig gering.

Der Grund für diesen Unterschied ist die Entstehung dieses Produktes. Da es sich um den unlöslichen Rückstand der heiß-sauren Laugung handelt, beinhaltet dieser Reststoff all jene Phasen die durch eine Schwefelsäurekonzentration von 150 g/l nicht gelöst werden können. Dazu gehören die edleren Bleisulfate, Kalziumverbindungen, Silber aber auch das unedlere  $\text{SiO}_2$  und andere Gangart. Eisen, welches als Zinkferrit in die heiß-saure Laugung gelangt, geht in Lösung (aber nicht restlos), wodurch der geringe Eisengehalt im Reststoff begründet ist.

#### Natrium-Jarosite mit Direktlaugungsrückstand:

Die beiden Natrium-Jarosite sind zwar unterschiedlichen Ursprunges und mit unterschiedlichen Mengen an Direktlaugungsrückstand vermischt, wodurch sich eine geringe Abweichung in der chemischen Analyse, sowie in der Phasenverteilung ergibt, die Phasenbildung der beiden Reststoffe verläuft jedoch durch dieselben Mechanismen.

Da es sich bei der Jarositfällung um eine Eisenabtrennung handelt, sind die Eisengehalte bzw. die Gehalte der Jarositphasen im Rückstand hoch. Für beide Jarosite ist eine relative

Phasenverteilung mit ca. 7 % Kalium-Jarosit, 68 % Natrium-Jarosit und 25 % Hydronium-Jarosit festzustellen. Daneben sind aber auch beträchtliche Mengen an Blei in Form von Bleisulfat und Silber, welche zusätzlich zum enthaltenen Pb-Ag-Rückstand durch die Zugabe von Röstgut zur pH-Wert Einstellung in die Eisenfällung gelangen, enthalten. Eine Besonderheit beider Rückstände ist die sehr große Menge an elementarem Schwefel sowie der Gehalt an Sulfiden ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ). Grund dafür ist der mit dem Jarosit vermischte Direktlaugungsrückstand, welcher sowohl elementaren Schwefel, als auch Sulfide enthält.

#### Der Goethit Rückstand:

Der hier charakterisierte Goethit-Rückstand zeichnet sich durch einen sehr hohen Bleiinhalt aus. Die bleihaltige Phase ist wiederum Bleisulfat, da ident zur Jarositfällung, Röstgut zur pH-Wert Einstellung zugegeben wird und weiters ein Einsatz von Zinkkonzentrat zur Reduktion des dreiwertigen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) zum zweiwertigen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) Eisens erfolgt. Nachteil bei einem großen Röstgutzusatz ist, dass die Phasenanteile der unlöslichen Komponenten, die durch das Röstgut eingebracht werden, hoch sind. Beispielsweise ist der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt dieses Reststoffes mehr als viermal so hoch wie jener der Jarosite. Aber auch das Zinkausbringen für die Metallproduktion ist durch den höheren Zinkgehalt im Goethit beeinträchtigt.

Der mineralogische Aufbau des Goethit-Rückstandes ähnelt bis auf die enthaltenen Eisenphasen sehr stark dem reinen Blei-Silber-Rückstand. Zu den Eisenphasen ist noch zu erwähnen, dass bei der Goethitfällung beträchtliche Mengen an Jarosit entstehen, wodurch auch diese eisenhaltigen Phasen im Rückstand gegenwärtig sind.

## **6.2 Interpretation der Ergebnisse der Waschung**

Das Ziel der Waschung ist, wie schon erwähnt, die Entlastung des Röstaggregates durch Abtrennung der auskristallisierten Schwefelsäure und weiters die Entfernung löslicher Bestandteile vom Reststoff.

Dabei zeigte sich, dass im Mittel 15,69 Gew.-% des Rückstandes in Lösung gingen. Im Zuge dessen erfolgte für Blei und Silber eine Anreicherung auf 118,7 Gew.-%. Dies entspricht einer Anreicherung von 18,7 % im gewaschenen Rückstand.

Nachfolgend wird auf die Vorteile und die Nachteile der Röstung eingegangen:

Der Vorteil der Entlastung des Röstaggregates spielt vor allem bei Rückständen mit sehr hohen Schwefelgehalten eine große Rolle bzw. bei Röstanlagen, die in ihrer Kapazität und Durchsatz sehr stark eingeschränkt sind.

Zusätzlich erfolgt eine Abtrennung löslicher Bestandteile wie z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Einer der großen Nachteile einer Waschung ist die nötige Abwasserreinigung. Bei einem derartigen Verfahrensschritt ist die Prozesstechnik an Grenzwerte in der Wasserverordnung gebunden, wodurch sehr aufwändige und teure Wasseraufbereitungsanlagen von Nöten sind. Weiters beinhaltet jeder Verfahrensschritt einen Verlust an Wertkomponenten, welcher im Zuge einer solchen Waschung hoch ausfallen kann.

Die zuvor erwähnte Entlastung des Röstaggregates muss nicht unbedingt immer von Vorteil sein, da bei der Röstung  $\text{SO}_2$  frei wird, wodurch wiederum eine Kontaktanlage für die Abgasreinigung bereitzustellen ist. Entfällt nun die Waschung, dann verbleibt die Schwefelsäure im Reststoff. Im Zuge der Röstung zerfällt diese dann thermisch zunächst zu  $\text{SO}_3$  und weiter zu  $\text{SO}_2$  wodurch die  $\text{SO}_2$ -Konzentration im Abgas des Röstlers zunimmt und die Kontaktanlage mit höherer Auslastung betrieben werden kann.

### **6.3 Interpretation der Ergebnisse der Röstung**

Hauptaufgabe der Röstung ist das Abtrennen des Schwefels vom gewaschenen Eisenfällungsrückstand. Weiters erfolgt neben der Schwefelabtrennung auch der Zerfall des Jarosit und des Goethit, wodurch  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  abgespalten werden.

Als sichtbares Ergebnis ist ein Farbumschlag des Rückstandes von gelblich-braun in dunkelrot zu erkennen, was, wie schon erwähnt mit, dem Jarositzerfall und der damit verbundenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Bildung einhergeht. Dies konnte auch durch die Charakterisierung bestätigt werden.

Bei diesem Prozessschritt erfolgt eine Verringerung der Reststoffmasse um 24,37 Gew.-%. Dabei findet sich für Blei und Silber ein Ausbringen von 134,13 %, was einer Anreicherung von 34,13 % entspricht.

Der Sulfidgehalt im Röstprodukt ist von 10,30 % auf 0,00 % abgesunken. Weiters ist der Sulfatgehalt von 25,00 % auf 11,6 % gesunken.

Die Abtrennung des Sulfids zeigte sich als sehr erfolgreich. Jedoch konnte der Sulfatgehalt nur um etwas mehr als die Hälfte des Ausgangsgehaltes (53,60 % Abtrennungseffekt) reduziert werden. Laut thermodynamischer Berechnung sollte eine weitaus größere Menge an Sulfat zerfallen. Einzig eine geringe Menge an  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  bleibt bei den angestrebten Prozessbedingungen von 900 °C erhalten.

Der ausschlaggebende Grund für den hohen Restgehalt an Sulfat-Schwefel ist die Prozessführung bei der Röstung. Der Röstvorgang wurde in einem Schiffchen durchgeführt, wobei das Einsatzmaterial als Festbett verweilte. Somit resultierte sich über die Betthöhe ein Konzentrationsgefälle, wobei im oberen Bereich (Kontakt mit der Atmosphäre) die Röstreaktion viel schneller ablief als in den darunterliegenden Schichten. Somit ist eine

Abtrennung des Sulfat-Schwefels nur mit sehr hohem Zeitaufwand zu verwirklichen, da der Stofftransport durch die gesamte Schüttung zu vollziehen ist.

Industriell werden Röstungen in Wirbelschichtreaktoren durchgeführt, wobei das Einsatzmaterial im Reaktor herumwirbelt. Somit ergibt sich eine gleichmäßige Temperatur und Stoffkonzentration, sowie eine große Reaktionsoberfläche wie in einem idealen Rührkessel. Dies bewirkt kurze Reaktionszeiten und folglich hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.

## 6.4 Interpretation der Ergebnisse der Reduktion

Das größte Problem bei der Reduktion des gerösteten Reststoffes mittels Gießerei-Roheisen auf einem Bleibad ist das niedrige Blei-Ausbringen. Diese betrug für den in Tabelle 5-6 angeführten Versuch nur 91,34 % bezogen auf die gesamte zur Verfügung stehende Bleimenge, was einen absoluten Bleiverlust von 43,15 g bedeutet. Weiters ist das Ausbringen für Silber mit 30,44 % und Kupfer mit 29,17 %, aus dem eingesetzten Reststoff viel zu gering.

Obwohl die thermodynamischen Berechnungen ein sehr hohes Potenzial für den Reduktionsschritt ergaben, zeigte sich das Ergebnis eher bescheiden. Dafür gibt es mehrere mögliche Gründe, auf die im Nachfolgenden genauer eingegangen wird.

### Versuchsaufbau und Ablauf:

Wie sich während der Versuche zeigte, war eine genaue Einstellung der gewünschten Parameter wie Temperatur (1200 °C) und Atmosphäre (Ar) nicht leicht einzuhalten. Beispielsweise erfolgte ein enormer Temperaturabfall beim Chargieren des gerösteten Reststoffes, somit musste stärker geheizt werden, was in weiterer Folge, aufgrund der Trägheit des Systems, zu einer Überhitzung des Bleibades (bis zu 1350 °C) führte.

Die Gründe dafür waren die zu geringen Volumina der Versuchsmaterialien (z. B.: die Bleibadmenge mit 0,044 dm<sup>3</sup>). Würde eine größere Menge an Blei vorgelegt, wäre eine weitaus größere Wärmemenge darin gespeichert, wodurch das gesamte System nicht so empfindlich auf äußere Einflüsse reagieren würde.

Aufgrund dieser starken Temperaturschwankungen, vor allem während der Chargierphase und dem Aufschmelzen der Schlacke, verdampften große Mengen des Bleis aus dem Bad bzw. die Bleioxide aus dem Reststoff.

Dieses Problem kann jedoch auch bei optimalen Prozessbedingungen auftreten. Eine Verbesserung im Versuchsaufbau wäre eine anschließende Kühlstrecke (wie bei einer Destillationskolonne), in welcher das verdampfte Blei wieder kondensieren kann und in den Prozess rückgeführt wird.

### Einsatzmaterialien:

Wie schon bei der Röstung festgestellt, ist aufgrund prozesstechnischer Gründe die Entfernung des gesamten Schwefels (Sulfat-Schwefel) vom Röstgut nicht restlos gelungen. Basierend auf diesen Tatsachen kann ein weiteres Problem auftreten. Da der Reduktionsschritt darauf ausgelegt ist, dass nur oxidische Einsatzstoffe chargiert werden und sich Bleioxid laut Thermodynamik mittels Eisen bei den eingestellten Bedingungen reduzieren lässt, jedoch Bleisulfat bei 1200 °C zur Reduktion tendiert, aber in einem viel geringeren Ausmaß als das Oxid, kann es hier zu Verlusten kommen.

Weiters war die einzusetzende Reststoffmenge viel zu hoch, jedoch erforderlich, um eine Anreicherung von Blei und Silber bei der nachfolgenden Analyse des Bleiregulus zu erkennen. Dabei bildete sich auch eine viel zu hohe Schlackenschicht aus, wodurch zu viele Schlackenbildner (um die Schlacke flüssig zu halten) nötig waren. Als Folge aus der großen Schlackenmenge konnte die Reduktion mit dem Gießerei-Roheisen ohne Durchmischung der beiden Phasen nicht vollständig ablaufen, da es sich um eine Grenzflächenreaktion handelt und die Oberfläche zwischen Metallbad und Schlacke im Verhältnis zum Schlackenvolumen viel zu gering war.

Ein zusätzliches Problem verbarg sich hinter dem Reduktionsmittel (Gießereiroheisen). Das verwendete Eisen-Granulat war für die Versuchsgröße zu grobkörnig, wodurch eine gleichmäßige Verteilung in der Schlacke nicht möglich war. Diese Problematik steigerte noch zusätzlich die Schwierigkeit mit der großen Schlackenmenge.

## **6.5 Schlussfolgerung**

Das folgende Kapitel beinhaltet eine kurze Betrachtung und Schlussfolgerung der einzelnen Schritte die bei der Aufarbeitung eines Eisenfällungsrückstandes aus der hydrometallurgischen Zinkgewinnung zur Rückgewinnung von Blei und Silber durchgeführt wurden.

### Charakterisierung:

Die Charakterisierung von Reststoffen, die in weiterer Folge als Sekundärrohstoff Verwendung finden, nimmt eine Schlüsselrolle im gesamten nachfolgenden Prozessschema ein. Es ist ohne vorhergehender Phasenanalyse nicht möglich einen nachstehenden Prozess zu entwickeln, da erst die genaue Kenntnis wie die Wertkomponente vorliegt (Oxid, Sulfid, Chlorid, usw.) es ermöglicht, einen Prozess zur Rückgewinnung bzw. Umwandlung (z. B. Röstung: von Sulfid in ein Oxid) auszuarbeiten.

### Waschung:

Grundsätzlich ist es fraglich ob dieser Prozess sinnvoll ist, da dieser Schritt eine aufwändige Wasserreinigung verlangt und weiters mit ausreichender Kapazität des Röstaggregates die Schwefelsäureabtrennung ohnehin im Zuge der Röstung abläuft.

### Röstung:

Die Röstung erfolgte sehr zufriedenstellend, einzig die Wahl des Aggregates ist, wie schon erwähnt, verbesserungswürdig. Der gewünschte Erfolg wäre in einer Wirbelschicht bei gleicher Temperaturführung (900 °C) mit einem weitaus geringeren Zeitaufwand zu bewältigen. Als Problem könnte dabei ein Zusammenkleben der Körner durch das enthaltene Blei auftreten. Alternativ zur Wirbelschicht könnte die Röstung auch in einem Wälzrohr erfolgen, da das Bett bewegt (Konzentrationsausgleich) und von der Gasphase durchströmt (rascherer Reaktionsablauf) wird.

### Reduktion:

Einige Probleme sind auf nicht optimale vorhergehende Prozessschritte zurückzuführen, wie z. B. die unvollständige Röstung.

Weitere Probleme können durch Veränderungen am Anlagenkonzept (Tiegelvolumen, Bleikondensator, usw.) behoben werden.

Die größte Schwierigkeit ist die viel zu große Schlackenmenge mit einem zu hohen Anteil an hochschmelzenden Oxiden. Ausschlaggebend dafür ist die große Menge an unerwünschten Phasen im eingesetzten Reststoff. Ziel wäre es alle Phasen die nicht die Wertmetalle Blei und Silber enthalten wie z. B.:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ , im Vorhinein (noch vor der Röstung) abzutrennen. Als Ergebnis einer solchen Anreicherung würde man ein Produkt erhalten, das höhere Gehalte an Blei und Silber aufweist und zusätzlich einen weitaus geringeren Schmelzpunkt besitzt, wodurch sich in weiterer Folge die Schlackenmenge im Reduktionsschritt verringert und die Reduktion aufgrund der niedrigen Menge an Schlacke verbessert.

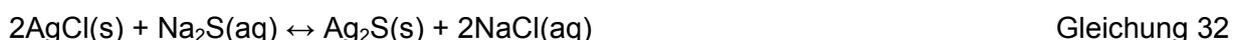
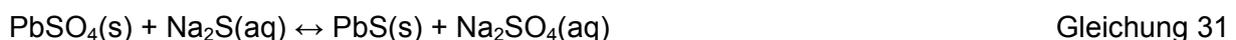
Im nachfolgenden Kapitel sind zwei Patente angeführt, die sich mit der Anreicherung eines solchen Reststoffes befassen. In beiden Schriften erfolgt die Aufkonzentration von Blei und Silber mittels Flotation.

## 7. Anreicherungsverfahren zur Blei- und Silber-Rückgewinnung aus Laugungsrückständen

Der Eisenfällungsrückstand (größtenteils Jarositfällung) aus der hydrometallurgischen Zinkherstellung enthält nicht vernachlässigbare Mengen an Blei, Silber und Gold aber auch große Mengen an Eisen (in Form von Jarosit) und Quarz. Um eine metallurgische Aufarbeitung dieses Reststoffes wirtschaftlich durchführen zu können, müssen die Gehalte der Wertkomponenten noch gesteigert werden. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung der im Reststoff enthaltenen Minerale (Wertkomponenten: Blei als Sulfat, Silber als Sulfid, Chlorid, Rückstände: Oxide bzw. der Jarosit) bietet sich als Anreicherungsschritt die Flotation an. Nachfolgend sind zwei Patente angeführt welche sich mit der beschriebenen Thematik beschäftigt haben und wie erwähnt eine Aufkonzentration der Wertkomponenten durch Flotation durchführen.

### 7.1 Flotative Rückgewinnung von Blei und Silber aus Laugungsrückständen [21]

Dieses aus Finnland stammende Patent beauftragt von der Firma Outokumpu in Helsinki aus dem Jahre 1981 beschreibt eine selektive Anreicherung von Blei, Silber und Gold mittels einer sulfidierenden Flotation. Bei dem zu flotierenden Reststoff handelt es sich um einen Neutrallaugungsrückstand, welcher unlösliche Komponenten wie Eisenoxide, Quarz, Kalk, Zinkferrit (aus der Röstung) aber auch die Wertmetalle Blei, Silber und Gold enthält. Die Wertmetalle sind hauptsächlich als Bleisulfat und Silberchlorid im Rückstand enthalten. Aufgrund der Flotation müssen die Komponenten, welche sich im Schaum anreichern eine sulfidische Oberfläche besitzen. Um dies zu gewährleisten werden die Mineralien mit den Wertkomponenten oberflächlich sulfidiert (maskiert). Dabei erfolgt eine Behandlung des Reststoffes unter Zugabe von sulfidierenden Chemikalien (Natriumsulfid  $\text{Na}_2\text{S}$ ) bei einer Reaktionstemperatur von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Behandlungsdauer von 3 Stunden. Nachfolgende Reaktionen Gleichung 31 und Gleichung 32 laufen bei diesem Vorgang ab.



Zusätzlich zur Vorbereitung erfolgt noch die Einstellung des pH-Wertes mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , der laut Patentangabe zwischen 2 und 4 liegen soll. Weiters findet noch die Zugabe von

sulfidischen Sammlern, Schäumern und Chemikalien statt, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Als sulfidische Sammler kann Xanthat, Dithiophosphat, Thiophosphat oder Thiocarbamate verwendet werden. In diesem Fall kamen für den ersten Flotationsschritt 240 g Thiophosphat/t zur Anwendung. Als Schäumer wird Triethoxybutan oder TEB eingesetzt. Im Zuge der Versuchsreihe laut Patenteintrag betrug die TEB Menge 60 g/t. Bei der ersten Flotation reichert sich Silber und Blei im Schaum an und es entsteht das erste Konzentrat (Vorkonzentrat), welches noch mitgerissene Verunreinigungen enthält. Um die Konzentration an Blei und Silber zu erhöhen, bietet sich eine wiederholte Flotation des Vorkonzentrates an. Zur Steigerung der Selektivität erfolgt eine erneute Zugabe von 1100 g Thiophosphat/t und 210 g TEB/t. Somit ist es möglich die zuvor mitgerissenen nicht flotierbaren Partikel abzutrennen. Der Flotationsvorgang kann zwischen 4 bis 6 mal wiederholt werden. Die Einschränkung der Flotationswiederholungen ergibt sich aufgrund von zu geringer Aufkonzentration nach unten hin und zu geringer Wirtschaftlichkeit nach oben hin. Abbildung 7-1 zeigt den im Patent beschriebenen Anreicherungsverfahren und nebenstehend die Ergebnisse der beschriebenen Versuchsreihen.

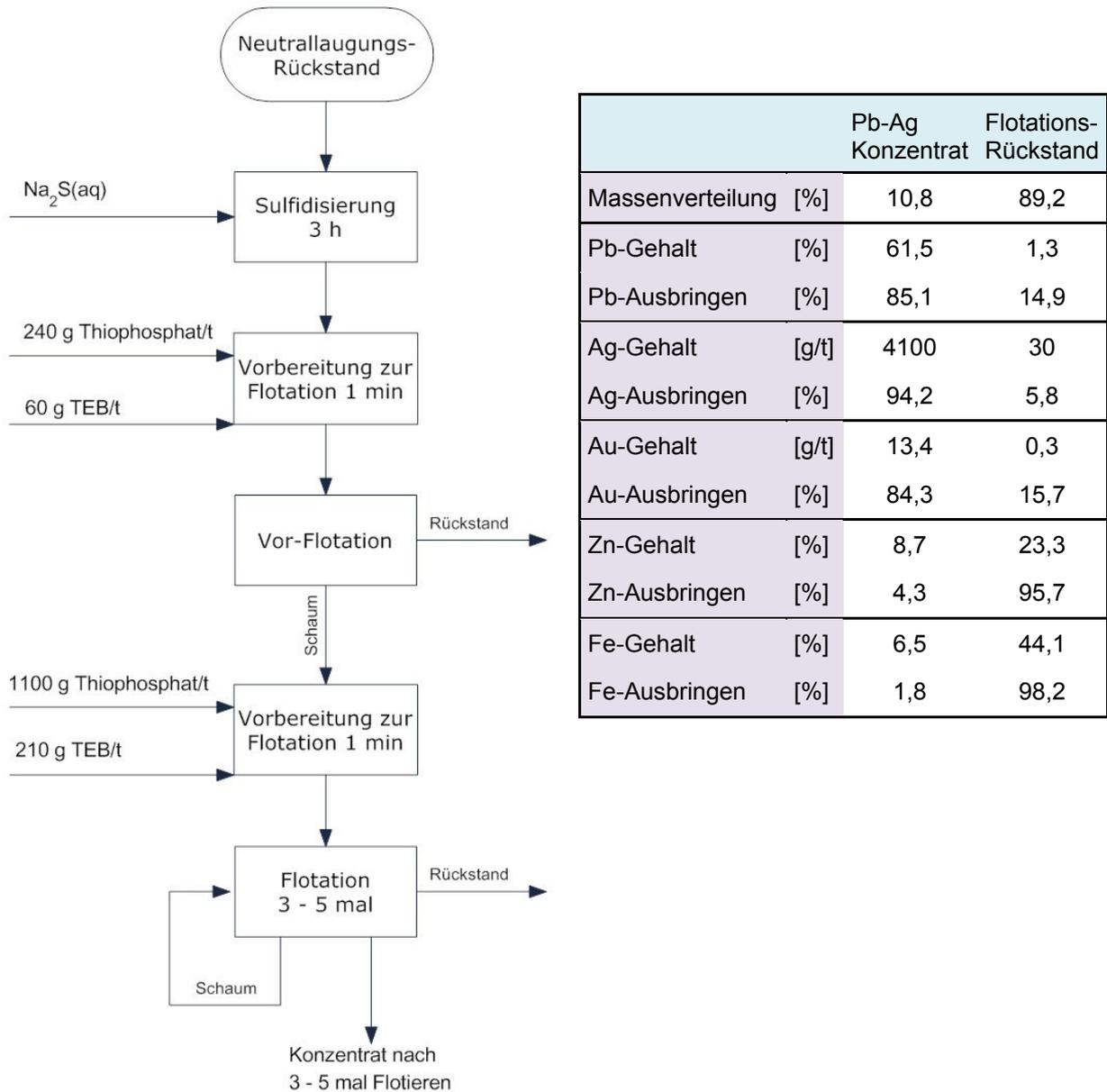


Abbildung 7-1: Flussschema und Ergebnisse einer Flotation zur Blei- und Silber-Anreicherung aus dem Neutrallaugungsrückstand der hydrometallurgischen Zinkgewinnung [21]

## 7.2 Separate Aufkonzentration von Blei und Silber aus Laugungsrückständen mittels Flotation [22]

Dieses in Spanien von der Firma „Asturiana de Zinc S.A.“ entwickelte Patent für die Aufarbeitung von Zinklaugungsrückständen stammt aus dem Jahre 1974 und beschreibt die Erzeugung von einem Silber- und einem Blei-Konzentrat mittels hintereinandergeschalteten Flotationszellen.

Abbildung 7-2 zeigt den Stofffluss der Materialien und die dabei entstehenden Blei- und Silber-konzentrate (rote Kreise).

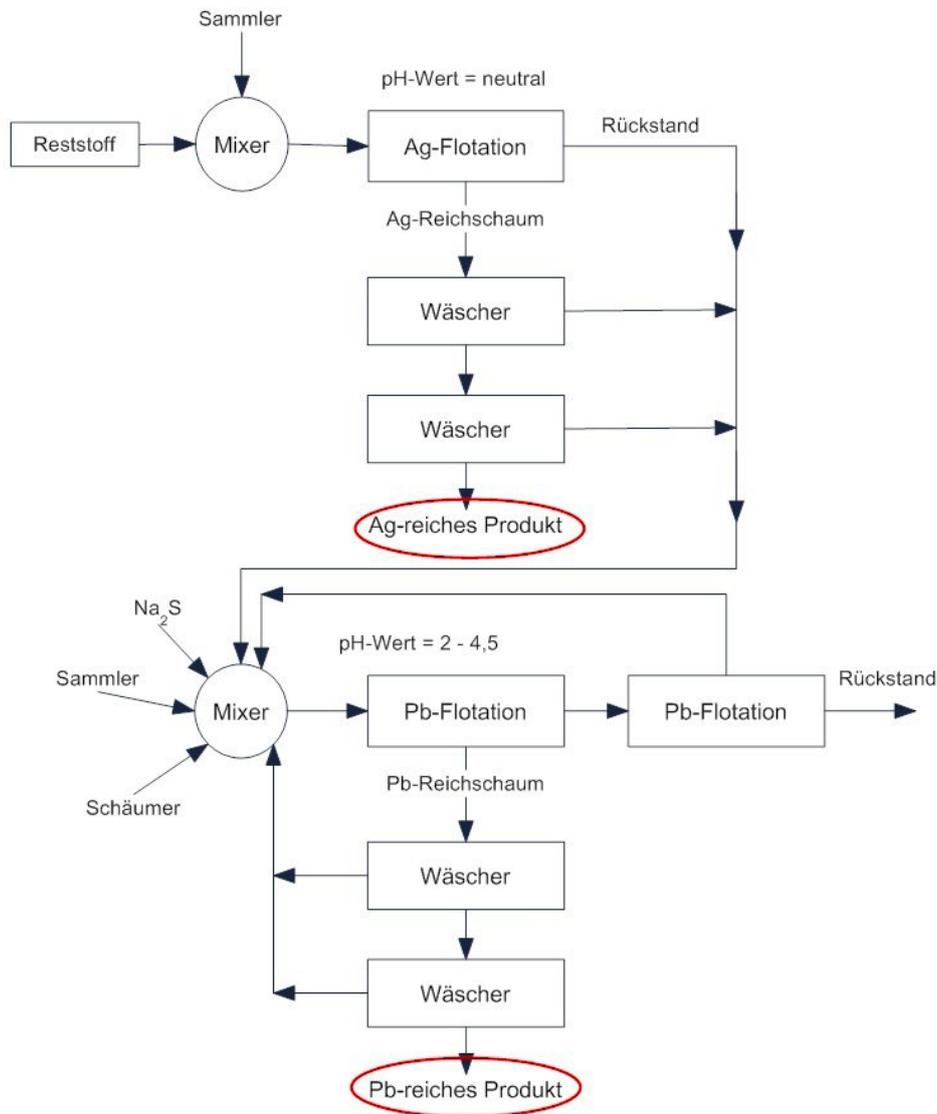


Abbildung 7-2: Flussschema einer zweistufigen Flotation wobei die Silber- und Bleianreicherung separat vorgenommen wird [22]

Beide Flotationen laufen mit einem Feststoffanteil von 20 bis 25 % ab. Als erstes erfolgt die Silberflotation, da für diesen Anreicherungsschritt keine Sulfidisierung vorzunehmen ist. Die Einstellung des pH-Wertes ist dabei nicht kritisch, da sich Silber in einem sehr großen Bereich flotieren lässt (vom neutralen bis in den alkalischen Bereich). Bei der Zugabe der Sammler ist darauf zu achten, dass sie nicht auf Blei reagieren (das Blei mit sammeln). Der Reichschaum aus der ersten Stufe wird nachfolgend mehrfach gewaschen, getrocknet und anschließend kalziniert um das SO<sub>2</sub> auszutreiben. Der Rückstand aus der ersten Stufe kommt direkt mit den Waschrückständen zum Mischer der Bleiflotation (zweite Stufe). Da das Blei als Bleisulfat vorliegt und es sich um eine sulfidierende Flotation handelt wird Na<sub>2</sub>S

zum Maskieren des Bleisulfates beigemischt. Weiters erfolgt die Zugabe von Sammlern und Schäumern. Es handelt sich um dieselben Chemikalien wie bei der zuvor beschriebenen Flotationsvariante. Bei der Bleiflotation ist die genaue Einstellung des pH-Wertes von größter Wichtigkeit (pH-Wert zwischen 2 und 4,5), da ansonsten das Bleiausbringen sehr gering ist und somit der Prozess unökonomisch wird. Der Rückstand aus der ersten Bleiflotation gelangt direkt in eine zweite Flotation um den Bleiverlust so gering wie möglich zu halten. Der dabei entstehende Reichschaum wird zur Mischeinrichtung zurückgeleitet und erneut in der ersten Bleiflotationsstufe eingesetzt. Der bleihaltige Reichschaum aus der ersten Flotationsstufe wird mehrfach gewaschen und anschließend getrocknet. Um die Konzentration an Blei im Reichschaum noch weiter zu steigern, könnte der Schaum erneut in nachgeschaltete Flotationszellen geleitet werden, um die Selektivität der Flotation zu steigern.

### 7.3 Wirtschaftlichkeitsrechnung

Bei einem Metallgehalt des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung) von 2,7 % Zn, 0,35 % Cu, 12,4 % Pb und 0,05 % Ag, wie er in dieser Arbeit behandelt wird und den derzeitigen Metallpreisen laut LME und dem österreichischen Silberhandel wie in Tabelle 7-1 dargestellt, ist bei einer Metallrückgewinnung unter der Annahmen einer Recyclingrate von 100 % mit einer in Tabelle 7-2 dargestellten Wertschöpfung zu rechnen.

Tabelle 7-1: Metallpreis laut LME und dem Österreichischen Silberhandel [23, 24]

	Preise [\$/t]	Preise [€/kg]		Preise [\$/t]	Preise [€/kg]
Pb	2484,00	1,70	Ag	1163680,00	795,19
Zn	2225,50	1,52	Cu	9037,00	6,18

Tabelle 7-2: Wertinhalt 1 t Eisenfällungsrückstandes

Element	Gehalt [%]	Inhalt Reststoff [kg/t <sub>Rückstand</sub> ]	Wertigkeit [€/t <sub>Rückstand</sub> ]
Zn	2,70	27,00	41,06
Pb	12,40	124,00	210,48
Ag	0,05	0,50	397,59
Cu	0,35	3,50	21,61

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde zu Beginn grundlegend auf die Entstehung von Rückständen, die im Zuge der hydrometallurgischen Primärerzeugung von Zink anfallen, eingegangen. Je nach verwendetem Verfahren entstehen dabei große Mengen an Rückständen aus der Neutrallaugung, der Eisenfällung bzw. Blei-Silber-Rückstände. Im Speziellen werden jene der Eisenfällung weltweit in großem Umfang deponiert und stellen mitunter ein ökologisches Problem dar. Weiters erfolgte neben dem klassischen Röst- und Laugungsverfahren (Laugung von Oxiden) auch eine Betrachtung der Direktlaugung (Laugung des Sulfides, ohne vorhergehende Röstung), da dieser Prozess großes Potenzial für die Zukunft birgt bzw. schon großtechnisch in Verwendung ist und dabei ebenso Laugungsrückstände entstehen.

Bei den in dieser Arbeit angeführten Rückständen handelt es sich um einen Blei-Silber-Rückstand, der im Zuge der heiß-sauren Laugung anfällt, sowie um zwei unterschiedliche Natrium-Jarosite, welche mit Direktlaugungs-Rückständen vermischt sind und einen Goethit-Rückstand. Als Grundlage erfolgte eine fundierte Literaturrecherche, wobei im Besonderen im Hinblick auf Phasenanalysen, Thermogravimetrischen Analysen und Erhitzungsmikroskopischen Untersuchungen entsprechender Reststoffe recherchiert wurde. Anschließend wurde die Rückstände mit Hilfe dieser Analysemethoden untersucht und auf Basis der Recherchenergebnisse die Morphologie sowie die Phasenverteilung und das Schmelz-, Sinter-, und Erweichungs-Verhalten evaluiert.

Als Erweiterung folgten thermodynamische Berechnungen und praktische Versuche im Labormaßstab, welche sich hauptsächlich mit dem Verhalten bei Temperaturerhöhung und der Wirkung unterschiedlichster Atmosphären und Additive beschäftigten.

Für die Charakterisierung ist zu erwähnen, dass die Morphologie gleichartiger Jarosite (z.B.: zweier Natrium-Jarosite) identisch ist, jedoch die Verteilung dieser Phasen im Reststoff sehr unterschiedlich sein kann. Da unterschiedliche Erze auch unterschiedliche Anteile an Gangart mit sich führen und im Weiteren die Prozessführung der Erzaufbereitung sowie Röstung (Restgehalt an Schwefel) aber auch der Laugungsprozess selber großen Einfluss auf die Gehalte der Phasen im Reststoff nehmen. Der Goethit und der Blei-Silber-Rückstand beinhalten im Vergleich zu den Jarositen weitaus größere Mengen an Wertkomponenten. Auch die Mineralogie der enthaltenen Phasen ist bis auf den stark unterschiedlichen Eisengehalt (bzw. der Eisenphasen) sehr ähnlich.

Ziel der Laborversuche war eine Rückgewinnung von Blei, Silber und Kupfer in drei Schritten. Zu Beginn erfolgte eine Waschung des Reststoffes mit destilliertem Wasser, wobei Reste von Schwefelsäure sowie lösliche Bestandteile abgetrennt wurden. Im Zuge der Waschung und der damit verbundenen Abtrennung der wasserlöslichen Phasen erfolgte eine

Anreicherung der Wertkomponenten um 18,7 %. Anschließend an die Waschung fand eine einstündige Röstung bei 900 °C unter Argon statt, wobei die enthaltenen Sulfate und Sulfide in Oxide für die darauffolgende Reduktion umgewandelt werden sollten. Aber auch die Eisenverbindungen wie Jarosit oder Goethit zerfielen und es entwichen Wasserdampf und Schwefeldioxid. Bei diesem Zerfall bildete sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , was zu einer Farbänderung des Reststoffes von braun nach rot führte. Durch das Abspalten der Schwefelverbindungen konnte eine weitere Anreicherung der Wertkomponenten in einem Ausmaß von 34,14 % erzielt werden. Diese könnte noch größer sein, da aufgrund einer nicht idealen Prozessführung beim Rösten die Sulfatabtrennung nur zu 53,6 % umgesetzt wurde.

Den letzten Schritt in der Prozesskette stellte eine Reduktion des gerösteten Materials auf einem vorgelegten Bleibad mit Gießerei-Roheisen als Reduktionsmittel bei einer Prozesstemperatur von 1200 °C dar. Bei diesem Prozess sollten alle edleren Metalloxide wie z. B. Bleioxid oder Kupferoxid durch das unedlere Gießerei-Roheisen reduziert werden und sich in der vorgelegten Bleischmelze anreichern. Selbiges gilt auch für Silber, welches jedoch in metallischer Form vorliegt und somit nur erschmolzen und weiters im Blei gelöst werden muss. Es zeigte sich, dass die Reduktion bei den eingestellten Bedingungen funktioniert, jedoch das Konzept des Reduktionsaggregates noch nicht ausgereift ist, da das „Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis“ der Schlacke zu klein ist und eine große Menge an Blei aufgrund der Prozessbedingungen verdampft. Es zeigt sich, dass eine große Kontaktfläche zwischen flüssiger Schlacke und Metallbad von Vorteil ist, da die Reduktion an dieser Grenzfläche abläuft. Das Silberausbringen aus dem Reststoff betrug 30,44 %, das Kupferausbringen nur 29,17 %. Das Blei konnte aufgrund der hohen Verdampfungsrate nicht rückgewonnen werden, stattdessen erfolgte in Summe ein Bleiverlust von 8,66 %, da zusätzlich noch das Blei aus dem vorgelegte Bleibad verdampfte. Es ist jedoch positiv hervorzuheben, dass mittels eines verbesserten Anlagenkonzeptes diese Probleme behoben werden könnten.

Ausblickend ist zu sagen, dass eine Aufarbeitung dieser Reststoffe in Bezug auf die Rückgewinnung von Wertkomponenten (Blei, Silber und Kupfer) sowie auf der Verringerung und Inertisierung der Deponiemassen einerseits aus ökologischer Sicht sinnvoll ist und bei verbesserten Prozessbedingungen auch einen ökonomischen Gewinn mit sich bringen kann.

---

## 9. Literatur

- [1] Zabaniotou A., E. Kouskoumvekaki and D. Sanopoulos: Recycling of spent lead: acid batteries: the case of Greece, *Resources, Conservation and Recycling* 25 (1999), 301-317.
- [2] Sloop S.E., K Kotaich, TW Ellis and R Clarke: *Lead–Acid Batteries: Electrochemical* (2009).
- [3] Elvers B., S. Hawkins, G. Schulz: *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15, 5. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim Germany, 1990.
- [4] UNI TERRA - Kindler & Glied GbR Germany, Berlin, [http://www.iagcovi.edu.gt/Homepagiag/act/proj\\_schu/inf\\_heilmann/Projekt\\_all/periodensystem/Metalle/82\\_pb\\_blei.htm](http://www.iagcovi.edu.gt/Homepagiag/act/proj_schu/inf_heilmann/Projekt_all/periodensystem/Metalle/82_pb_blei.htm), abgerufen am 1. Juli 2011.
- [5] Cameron D.S.: *Noble Metal Recycling*, The Interact Consultancy, Reading, UK (2009).
- [6] Lanzano T., M. Bertram, M. De Paloa, C. Wagner, K. Zyla and T.E. Graedel: The contemporary European silver cycle, *Resources, Conservation and Recycling* 46 (2006), 27-43.
- [7] Hai-Yong Kang and Julie M. Schoenung: Electronic waste recycling: A review of U.S. infrastructure and technology options, *Resources, Conservation and Recycling* 45 (2005), 368-400.
- [8] Pawlek F.: *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1983.
- [9] Salinas E., A. Roca, M. Cruells, F. Patino and D.A. Cordoba: Characterization and alkaline decomposition–cyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media, *Hydrometallurgy* 60 (2001), 237-246.
- [10] Weiß S.: *Das große Lapis Mineralienverzeichnis*, 4. Auflage, Christian Weise Verlag, München, 2002.
- [11] Pappu, A., M. Saxenaa and S. R. Asolekar: Jarosite characteristics and its utilisation potentials, *Science of the Total Environment* 359 (2006), 232-243.
- [12] Patino F., E. Salinas, M. Cruells and A. Roca: Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentinian natrojarosite, *Hydrometallurgy* 49 (1998), 323-336.

- 
- [13] Drouet C., K. L. Pass, D. Baron, S. Draucker and A. Navrotsky: Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (2004), 10, 2197-2205.
- [14] Raghavan R., P.K. Mohanan and S.C. Patnaik: Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver: *Hydrometallurgy* 48 (1998), 225-237.
- [15] Schorn S.: Mineral Data, <http://www.mineralienatlas.de/lexikon>, abgerufen am 1. August 2011.
- [16] Svens K.: Outotec Zinc concentrate direct leaching process past, present and future, GDMB Zinc Experts Meeting, Boliden Kokkola, Schweden, (2009).
- [17] Haakana T., M. Lahtinen, H. Takala, M. Ruonala and I. Turunen: Development and modelling of a novel reactor for direct leaching of zinc sulphide concentrates, *Chemical Engineering Science* 62 (2007), 5648-5654.
- [18] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga: *Methoden der Thermischen Analyse* Springer-Verlag, (1989).
- [19] Desborough G.A., Kathleen S. Smith, Heather A. Lowers, Gregg A. Swayze, Jane M. Hammarstrom, Sharon F. Dieh, Reinhard W. Leinz and Rhonda L. Driscoll: Mineralogical and chemical characteristics of some natural jarosites, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (2010), 1041-1056.
- [20] Romero M. and J.Ma. Rincon: Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process, *Materials Letters* 31 (1997), 67-73.
- [21] Jussi K. Rastas, Kaarlo M. J. Saari, Väino V. H. Hintikka, Jaakko O. Leppinen and Aimo E. Järvinen.: United States Patent: Flotation recovery of lead, silver and gold as sulfides from electrolytic zinc process residues, Assignee.: Outokumpu Oy, Helsinki, Finland, Appl. No.: 306,707, Filed.: Sep. 29, 1981.
- [22] Francisco J. S. Mendez, Vincente A. Fernandez and Macario Q. Quintana.: United States Patent: Process for concentrating lead and silver by flotation in production which contain oxidized lead, Assignee.: Asturiana de Zinc S. A., Castrillon, Spain, Appl. No.: 435,409, Filed.: Jan. 22, 1974.
- [23] The London Metal Exchange Limited 2003 - 2011, <http://www.lme.com/home.asp>, abgerufen am 4. Juni 2011.

[24] Silberhandel Österreich, <http://www.silberhandel.at/silberpreis/>, abgerufen am 4. Juni 2011.

## 10. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 4-1: Chemische Analyse des Pb-Ag-Rückstandes.....	26
Tabelle 4-2: Errechnete Verbindungen aus chemischer Analyse .....	27
Tabelle 4-3: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung) .....	33
Tabelle 4-4: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse .....	33
Tabelle 4-5: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung) .....	39
Tabelle 4-6: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse .....	39
Tabelle 4-7: Chemische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Goethitfällung) .....	45
Tabelle 4-8: Errechnete Verbindungen aus der chemischen Analyse .....	45
Tabelle 5-1: Ergebnisse der Waschung mit Anteil an löslichen Bestandteilen.....	51
Tabelle 5-2: pH-Wertmessung von V1 inklusive berechnetem Schwefelsäuregehalt im Reststoff. ....	52
Tabelle 5-3: Analyse der Röstung bei 900 °C, 1 h unter Argon-Atmosphäre.....	56
Tabelle 5-4: Chemische Zusammensetzung der Bleilegierung und des Gießerei-Roheisens.....	61
Tabelle 5-5: Menge der Einsatzstoffe und die Menge der Produkte der Reduktion.....	62
Tabelle 5-6: Ergebnis eines Reduktionsversuches inklusive Metall- und Reststoff- Ausbringen .....	63
Tabelle 7-1: Metallpreis laut LME und dem Österreichischen Silberhandel [23, 24].....	74
Tabelle 7-2: Wertinhalt 1 t Eisenfällungsrückstandes .....	74
Tabelle 11-1: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 2. Rückstandes .....	I
Tabelle 11-2: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 3. Rückstandes .....	II
Tabelle 11-3: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 4. Rückstandes .....	III
Abbildung 2-1: Statistik und Ausblick der weltweiten primären und sekundären Bleiproduktion in den Jahren 1998 bis 2016 [2].....	4
Abbildung 2-2: Zeigt die Zusammensetzung eines Computers [7].....	6
Abbildung 3-1: Laugungskreislauf der Zinkgewinnung inklusive Eisenfällung durch Bildung von Jarosit [8].....	8
Abbildung 3-2: Eisenfällung aus der Zinklauge durch Bildung von Goethit [8].....	13
Abbildung 3-3: Direktlaugungsprozess in maximaler Ausbaustufe [16] .....	17
Abbildung 4-1: Zeigt die TG-Analyse sowie eine DTG und eine Gasanalyse (QMS) von Wasserdampf und SO <sub>2</sub> von Natrium-Jarosit (links) und Kalium-Jarosit (rechts) [19]. ....	21
Abbildung 4-2: TG- Analyse sowie eine DTA eines Goethits [20] .....	23
Abbildung 4-3: Kontraktion von Goethit über die Temperatur [20] .....	25
Abbildung 4-4: Der kontinuierlich anfallende Pb-Ag-Rückstand.....	26

---

Abbildung 4-5: Thermogravimetrische Untersuchung des Pb-Ag-Rückstandes .....	28
Abbildung 4-6: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops: Erweichungsbereich: 710 – 1215 °C, Sphärische-Temperatur: 1161 °C, Schmelzpunkt: 1542 °C Heizrate: 10 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon .....	29
Abbildung 4-7: Kontraktion des Rückstandes unter Luft .....	30
Abbildung 4-8: Mapping des Pb-Ag-Rückstandes .....	31
Abbildung 4-9: Rückstand aus der Eisenfällung (Jarositfällung) .....	32
Abbildung 4-10: TG- und DTA-Analyse von Jarosit .....	34
Abbildung 4-11: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops: Erweichungsbereich: 847 – 1406 °C, Sphärische-Temperatur: 1260 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon. ....	35
Abbildung 4-12: Kontraktion des Rückstandes (linkes Bild: unter Argon, rechtes Bild: unter Luft).....	36
Abbildung 4-13: Mapping eines Natrium-Jarosit, vermischt mit einem Direktlaugungsrückstand .....	37
Abbildung 4-14: Rückstand aus der Eisenfällung (Jarositfällung) .....	38
Abbildung 4-15: TG- und DTA-Analyse von Jarosit und Direktlaugungsrückstand .....	40
Abbildung 4-16: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops: Erweichungstemperatur: 907 °C, Sphärische-Temperatur: 1401 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1440 °C, unter Luft.....	41
Abbildung 4-17: Kontraktion des Rückstandes unter Argon.....	42
Abbildung 4-18: Mapping eines Natrium-Jarosit vermischt mit einem Direktlaugungsrückstand .....	43
Abbildung 4-19: Rückstand aus der Eisenfällung (Goethitfällung) .....	44
Abbildung 4-20: Thermogravimetrische Analyse des Eisenfällungsrückstandes (Jarositfällung) .....	46
Abbildung 4-21: Ergebnisse des Hochtemperaturmikroskops: Erweichungspunkt: 1076 – 1190 °C, Sphärische-Temperatur: 1167 °C, Heizrate: 5 °C/min, Endtemperatur: 1700 °C, unter Argon. ....	47
Abbildung 4-22: Kontraktion des Rückstandes (linkes Bild: unter Argon, rechtes Bild: unter Luft).....	48
Abbildung 5-1: Fließschema der Blei- Silber-Rückgewinnung .....	49
Abbildung 5-2: Jarosit-Rückstand nach der Waschung .....	52
Abbildung 5-3: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung des Röstprozess.....	53
Abbildung 5-4: Dampfdruckkurve aller möglicher Bleiverbindungen .....	55
Abbildung 5-5: Jarosit-Rückstand nach Röstung .....	57
Abbildung 5-6: Freie-Reaktionsenthalpie über die Temperatur der Metalle mit Sauerstoff....	58

---

---

Abbildung 5-7: Schlackendreieck ( $\text{SiO}_2$ , $\text{FeO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	59
Abbildung 5-8: Zweistoffdiagramm Blei und Silber.....	59
Abbildung 5-9: linkes Bild: Zweistoffsystem Pb-Cu; rechtes Bild: Zweistoffsystem Pb-Fe.....	60
Abbildung 5-10: Versuchsaufbau zur Reduktion des Röstguts .....	61
Abbildung 7-1: Flussschema und Ergebnisse einer Flotation zur Blei- und Silber- Anreicherung aus dem Neutrallaugungsrückstand der hydrometallurgischen Zinkgewinnung [21].....	72
Abbildung 7-2: Flussschema einer zweistufigen Flotation wobei die Silber- und Bleianreicherung separat vorgenommen wird [22].....	73

# 11. Anhang A

Tabelle 11-1: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 2. Rückstandes

Bild-Analyse		Hesse-Instruments	
Bezeichnung:	Kokola gew Ar	NE-Metallurgie	Ausdruck vom 08.08.2011
Material:		Gruppe: Schneideritsch	Meßdatum 19.06.2011

## MESSPROTOKOLL

### Charakteristische Temperaturen:

Sinterbeginn:	n.b.
Erweichungstemperatur:	847 °C Erweichungsbereich: 847 °C - 1406 °C
Sphärischtemperatur:	1260 °C
Halbkugeltemperatur:	1406 °C Fließbereich: n.b.
Fließtemperatur:	n.b.

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15) Sphärischtemperatur nach ISO nur für Kegelstumpf

### Heizprogramm:

Segm.	Heizrate	Endtemp.	Haltezeit
1	5 °C/min	1700 °C	00:00
2			
3			
4			
5			
6			
7			

### Messungsparameter:

Aufgenommene Bilder:	396
Meßwerte:	9031
Verfolgter Eckwinkel:	links
Operator:	HS
Gerät:	EMI1
Verzeichnis der Meßdaten:	D:\EMI2\DATEN\G0901060\M1106190
Anmerkungen:	unter Argon

### Aufnahmeeinstellungen:

Erstes Bild ab:	700 °C
Bilder mindestens alle:	30 sec
Flächenänderung:	5%
Eckwinkeländerung:	5%
Formfaktoränderung:	5%
Temperaturänderung:	10 °C

(n.b. = 'nicht bestimmt')

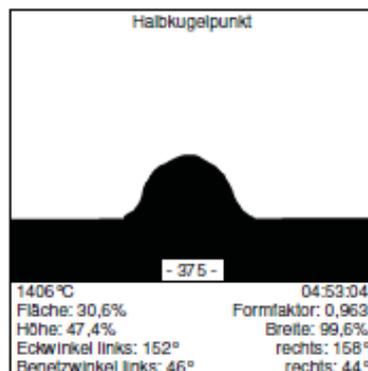
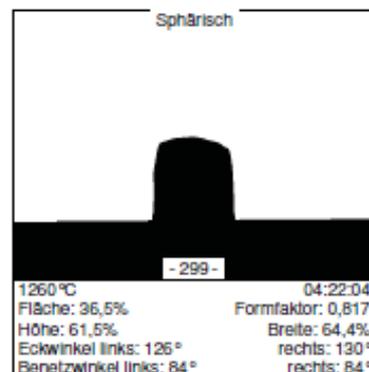
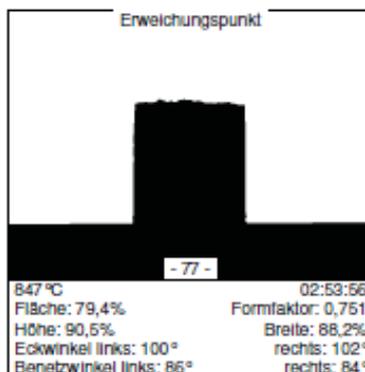
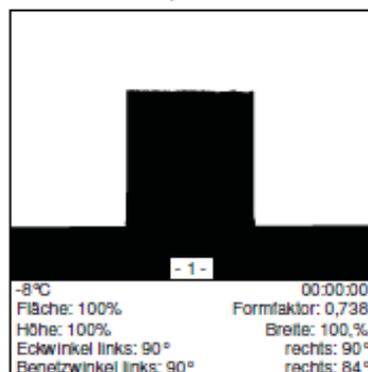


Tabelle 11-2: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 3. Rückstandes

<b>Bild-Analyse</b>		<b>Hesse-Instruments</b>	
Bezeichnung:	<b>Nordenham luft</b>	<b>NE-Metallurgie</b>	Ausdruck vom 28.09.2011
Material:		Gruppe: <b>Schnideritsch</b>	Meßdatum 24.09.2011

**MESSPROTOKOLL****Heizprogramm:****Charakteristische Temperaturen:**

Sinterbeginn:	<b>n.b.</b>
Erweichungstemperatur:	<b>907 °C</b> Erweichungsbereich: <b>n.b.</b>
Sphärischtemperatur:	<b>1401 °C</b>
Halbkugeltemperatur:	<b>n.b.</b> Fließbereich: <b>n.b.</b>
Fließtemperatur:	<b>n.b.</b>

Segm.	Heizrate	Endtemp.	Haltezeit
1	<b>5 °C/min</b>	<b>1440 °C</b>	<b>01:00</b>
2			
3			
4			
5			
6			
7			

DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15) Sphärischtemperatur nach ISO nur für Kegelstumpf

**Messungsparameter:**

Aufgenommene Bilder:	<b>825</b>
Meßwerte:	<b>9774</b>
Verfolgter Eckwinkel:	<b>rechts</b>
Operator:	<b>HS</b>
Gerät:	<b>EMI1</b>
Verzeichnis der Meßdaten:	<b>D:\EMI2\DATEN\G0901060\M1109240</b>
Anmerkungen:	<b>Steinlechner, an Luft</b>

**Aufnahmeeinstellungen:**

Erstes Bild ab:	<b>200 °C</b>
Bilder mindestens alle:	<b>60 sec</b>
Flächenänderung:	<b>5%</b>
Eckwinkeländerung:	<b>5%</b>
Formfaktoränderung:	<b>5%</b>
Temperaturänderung:	<b>10 °C</b>

('n.b.' = 'nicht bestimmt')

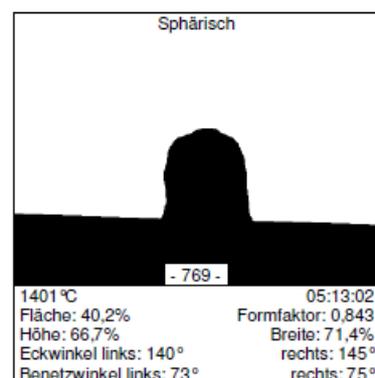
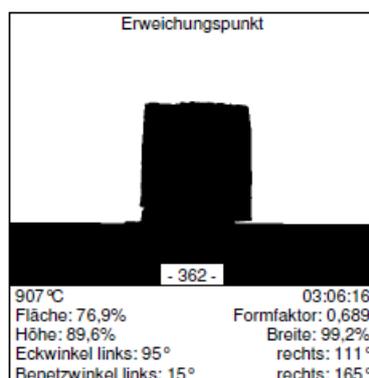
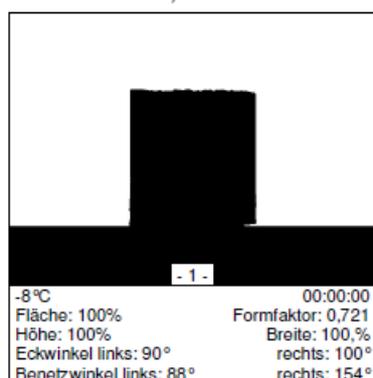


Tabelle 11-3: Ergebnisse der Erhitzungsmikroskopie des 4. Rückstandes

Bild-Analyse		Hesse-Instruments																																	
Bezeichnung:	<b>Nyrstar gew Ar</b>	<b>NE-Metallurgie</b>	Ausdruck vom 25.08.2011																																
Material:		Gruppe: <b>Schnideritsch</b>	Meßdatum 18.06.2011																																
<b>MESSPROTOKOLL</b>		<b>Heizprogramm:</b>																																	
<b>Charakteristische Temperaturen:</b>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Segm.</th> <th>Heizrate</th> <th>Endtemp.</th> <th>Haltezeit</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td><b>5°C/min</b></td> <td><b>1700°C</b></td> <td><b>00:00</b></td> </tr> <tr> <td>2</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>3</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>4</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>5</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>6</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>7</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Segm.	Heizrate	Endtemp.	Haltezeit	1	<b>5°C/min</b>	<b>1700°C</b>	<b>00:00</b>	2				3				4				5				6				7			
Segm.	Heizrate	Endtemp.	Haltezeit																																
1	<b>5°C/min</b>	<b>1700°C</b>	<b>00:00</b>																																
2																																			
3																																			
4																																			
5																																			
6																																			
7																																			
Sinterbeginn:	<b>n.b.</b>																																		
Erweichungstemperatur:	<b>1076°C</b>	Erweichungsbereich:	<b>1076°C - 1190°C</b>																																
Sphärischtemperatur:	<b>1167°C</b>																																		
Halbkugeltemperatur:	<b>1190°C</b>	Fließbereich:	<b>n.b.</b>																																
Fließtemperatur:	<b>n.b.</b>																																		
DIN 51730 (1998-4) / ISO 540 (1995-03-15) Sphärischtemperatur nach ISO nur für Kegelstumpf																																			
<b>Messungsparameter:</b>		<b>Aufnahmeeinstellungen:</b>																																	
Aufgenommene Bilder:	<b>310</b>	Erstes Bild ab:	<b>700°C</b>																																
Meßwerte:	<b>7559</b>	Bilder mindestens alle:	<b>30 sec</b>																																
Verfolgter Eckwinkel:	<b>links</b>	Flächenänderung:	<b>5%</b>																																
Operator:	<b>HS</b>	Eckwinkeländerung:	<b>5%</b>																																
Gerät:	<b>EMI1</b>	Formfaktoränderung:	<b>5%</b>																																
Verzeichnis der Meßdaten:	<b>D:\EMI2\DATEN\G0901060\M1106180</b>	Temperaturänderung:	<b>10°C</b>																																
Anmerkungen:	<b>unter Argon</b>																																		

(n.b. = 'nicht bestimmt')

