



Montanuniversität Leoben – University of Leoben
Department Metallurgie – Department of Metallurgy
Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Dissertation

Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von Flugstäuben aus dem Kupferprimärprozess



Ersteller:

Dipl.-Ing. Jürgen Schmidl

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, Mai 2013

Eidesstattliche Erklärung

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

Dipl.-Ing. Jürgen Schmid

Danksagung

An dieser Stelle möchte die Gelegenheit nutzen um mich bei all jenen zu bedanken, die dazu beigetragen haben, dass ich das Projekt „Dissertation“ überhaupt in Angriff genommen und schließlich auch erfolgreich umgesetzt habe.

Ich möchte mich zunächst bei der Aurubis AG bedanken, die mir die Möglichkeit geboten hat, diese Arbeit neben meiner hauptberuflichen Tätigkeit durchzuführen. Daher gilt mein besonderer Dank meinen beiden Betreuern Dr. Michael Hoppe sowie Dr. Harald Kadereit. Harald, vielen Dank für die vielen intensiven fachlichen Gespräche und Diskussionen die wir im Rahmen dieses Projektes geführt haben und dafür, dass du mich immer unterstützt hast.

Weiters möchte ich Prof. Dr. Helmut Antrekowitsch für die wissenschaftliche Betreuung der Dissertation danken, sowie Prof. Dr. Markus Lehner für die Erstellung des Zweitgutachtens meiner Arbeit.

Meinen Kollegen in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung der Aurubis Hamburg gilt ebenfalls mein Dank dafür, dass sie mir während der verschiedenen Projektphasen immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders möchte ich mich bei Eric Klaffenbach, Johannes Zervos und Christoph Zschesche für das Korrekturlesen der Arbeit und die hilfreichen kritischen Anmerkungen bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Claudia, die mich immer mit sehr viel Verständnis während der gesamten Zeit unterstützt hat und in manchen Momenten auch wieder motiviert und angetrieben hat.

Zum Schluss möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken ohne deren Hilfe und Unterstützung ich es nie soweit geschafft hätte.

Meiner, während der Erstellung der Dissertation, verstorbenen Mutter möchte ich diese Arbeit von ganzem Herzen widmen.

Kurzfassung

Entwicklung eines Verfahrens zur Behandlung von Flugstäuben aus dem Kupferprimärprozess

Die hohe Nachfrage an Kupfer, getrieben durch die Entwicklung der wirtschaftlichen Veränderungen der letzten 15 Jahre, rückt besonders komplexe Konzentrate in das Interesse der Kupferproduzenten. Für die Aurubis AG bedeutet dies, dass es in Zukunft notwendig ist, einzelne Konzentrate mit einem Arsengehalt von 0,50 % zu verarbeiten. Um dieses Ziel zu erreichen muss der Maximalwert in der Konzentratmischung von 0,11 % auf 0,20-0,30 % angepasst werden. Die vorhandene Produktionstechnologie stößt dabei an ihre Grenzen und ein Anstieg in der prognostizierten Höhe kann nicht ohne Qualitätseinbußen bei den Produkten, insbesondere dem Eisen-Silikat-Gestein, durchgeführt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Prozess zur Behandlung von Flugstaub aus dem ersten Schritt der Kupfererzeugung entwickelt. Im Schwebeschmelzprozess anfallender Flugstaub wird aufgrund seines hohen Kupferinhalts von bis zu 30 % im Kreislauf geführt. Die Arsenbilanz für den Gesamtprozess hat gezeigt, dass mehr als 50 % des As-Eintrages auf diesen Massenstrom entfallen. Die Grundlage für die experimentelle Untersuchung der Entarsenierung durch eine pyrometallurgische Behandlung bildete die eingehende Charakterisierung der vorliegenden Arsenverbindungen. Den Hauptanteil (73 %) stellen die Arsenate von Kupfer und Eisen dar. Der Rest verteilt sich zu etwa gleichen Teilen auf As-Oxide und As-Sulfide. Durch die Zugabe eines Schwefelträgers in inerter Atmosphäre ist es möglich > 90 % des Arsens zu entfernen und als stabiles As_2S_3 -Produkt auszubringen. Entscheidende Einflussparameter sind neben der Temperatur noch der Sulfidschwefelgehalt der Mischung. Die Verwendung unterschiedlicher S-Quellen lieferte die Erkenntnis, dass sich Konzentrat am besten dafür eignet. Weiters wurde die Eignung des Materials für den Einsatz in einem Wirbelschichtverfahren erbracht und daraufhin erfolgte die Auslegung eines Verfahrenskonzeptes inklusive Abgasbehandlung. Eine erste grobe Betrachtung des wirtschaftlichen Potenzials belegte den Nutzen für eine derartige Anlage mit einer Kapazität von $72.000 \text{ t}_{\text{Flugstaub/a}}$.

Abstract

Process Development for the Flue-Dust Treatment from Primary Copper Smelter

The high copper consumption, driven by the economic development of the last 15 years, lead copper producers to focus specially on complex concentrates. This means for Aurubis AG to have the necessity for treating single concentrate with As-levels up to 0.50 % in the future. For this reason the maximum value of As in the concentrate mixture has to be adopted from 0.11 % to 0.20-0.30 %. The existing production technology cannot meet these needs without loss of quality, especially for the iron-silicate-product.

In this work a treatment-process for flue dusts from the first stage of copper production was developed. The flue dusts obtained during the smelting process are normally recycled to the process due to their high Cu-Level which can reach up to 30 %. The balance of As distribution in the process showed that more than 50 % of the As-input to the smelter is derived from this massflow. The intensive study and characterization of the arsenic compounds in the flue dust formed the basis for the experimental investigation. The results showed that the main part of the Arsenic is present in form of copper and iron arsenate (73 %). The missing amount is distributed in almost equal shares to oxidic and sulfidic compounds. By adding a sulfur source under inert process conditions the removal of > 90 % of the available arsenic can be volatilized and stored in a safe, water stable, sulfidic form. The crucial parameter beside the process temperature is the S-content of the feed material. Different sulfur sources were tested and provided the result that concentrate fits best for this purpose. The next step showed that the application of mixtures of flue dust and concentrate is applicable for the treatment in a fluidized bed reactor. Based on this knowledge the flow-sheet including offgas-treatment was designed. First rough calculation of CAPEX and OPEX showed the feasibility of the developed process.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
1.1	Technische Möglichkeiten der Arsenentfernung.....	2
1.2	Ökonomie der Arsenentfernung.....	3
1.3	Ökologische Betrachtung bei der Arsen thematik.....	3
1.4	Soziale Aspekte bei der Arsen thematik.....	4
2.	Stand der Technik.....	7
2.1	Verfahrensablauf am Schwebeschmelzofen.....	7
2.1.1	Arsenverteilung im aktuellen Kupferprozess.....	9
2.1.2	Abgasbehandlung und Flugstaub.....	10
2.2	Übersicht bekannter Verfahren.....	12
2.2.1	Literaturrecherche.....	12
2.2.2	Patentrecherche.....	16
3.	Theoretische Grundlagen.....	21
3.1	Thermodynamische Betrachtungen.....	21
3.1.1	Verschlackung.....	21
3.1.2	Verflüchtigung.....	22
3.1.3	Zustandsdiagramm des Systems As-S-O.....	23
3.1.4	Bildung von Sulfaten.....	26
3.1.5	Bildung von Arsenaten.....	28
3.2	Arsen im Kupferprozess.....	30
3.2.1	Eigenschaften von Arsen und Arsenverbindungen.....	30
3.2.2	Verteilung im Kupferprozess.....	31
4.	Materialcharakterisierung.....	34
4.1	Literaturübersicht.....	34
4.2	Elementaranalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.....	37
4.3	Korngrößenverteilung.....	38
4.4	Diffraktometrische Untersuchungen.....	42
4.5	Simultane Thermoanalyse.....	43
4.6	Nasschemische Charakterisierung.....	45
5.	Experimentelle Untersuchungen.....	49
5.1	Flugstaubausschleusung.....	50
5.1.1	Versuchsdurchführung.....	50

5.1.2	Bilanzierung.....	52
5.1.3	Massenbilanz für Arsen.....	54
5.1.4	Auswirkungen auf den Prozess im zeitlichen Verlauf.....	56
5.1.5	Normalbetrieb im Vergleich zum Versuchsbetrieb	58
5.1.6	Schlussfolgerung zur Flugstaubausschleusung	61
5.2	Thermodynamische Berechnung	62
5.3	Grundlagenversuche im Festbett	64
5.3.1	Versuchsmaterialien.....	64
5.3.2	Arbeitssicherheit.....	65
5.3.3	Versuchsdurchführung.....	66
5.3.4	Versuchsprogramm	67
5.3.5	Auswertung der Ergebnisse.....	70
5.3.6	Schlussfolgerung aus den Grundlagenversuchen.....	78
5.4	Versuche im Wirbelschichtverfahren.....	78
5.4.1	Versuchsmaterialien.....	78
5.4.2	Versuchsdurchführung.....	79
5.4.3	Versuchsprogramm	80
5.4.4	Auswertung der Ergebnisse.....	83
6.	Verfahrenskonzept für arsenhaltige Materialien.....	90
7.	Wirtschaftlichkeit des Verfahrenskonzeptes.....	95
7.1	Randbedingungen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	95
7.2	Erlöse.....	96
7.3	Kosten.....	97
7.4	Fazit der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	98
8.	Zusammenfassende Ergebnisdarstellung	99
9.	Zusammenfassung.....	104
10.	Tabellenverzeichnis	105
11.	Abbildungsverzeichnis	107
12.	Literaturverzeichnis	111
13.	Anhang I: Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse	119
14.	Anhang II: Analysenergebnisse Flugstaubausschleusung.....	122

1. Einleitung

Rohstoffeffizienz, Klimawandel, Energieversorgung – diese Schlagworte sind in den letzten Jahren vermehrt in der öffentlichen Diskussion zu finden. Aufgrund der globalen wirtschaftlichen Veränderungen und den damit einhergehenden Herausforderungen ist damit speziell die Rohstoffindustrie gefordert, nachhaltige Produktionskonzepte für die Zukunft zu entwickeln. Am Beispiel des weltweiten Kupferbedarfes zeigt sich deutlich, wie sehr sich die Kupferindustrie in den letzten 40 Jahren verändert hat und welche Prognosen für die nächsten Jahre (bis 2025) vorliegen (siehe Abbildung 1).

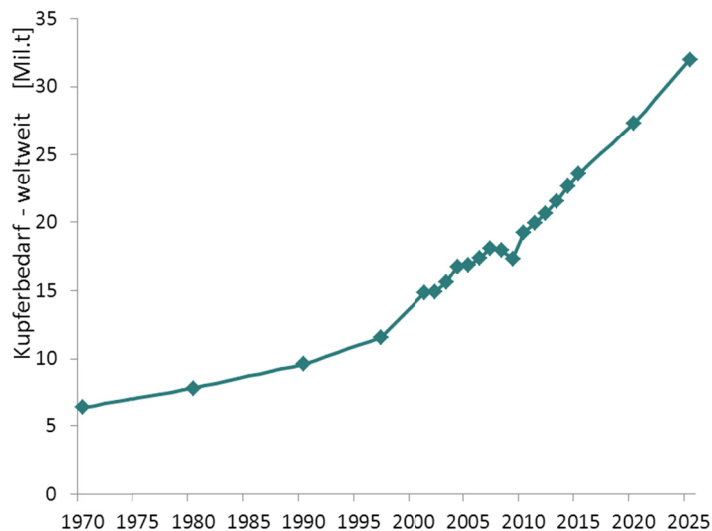


Abbildung 1: Entwicklung des weltweiten Kupferbedarfes von 1970–2025 [1,2,3,4,5,6,7]

Kupfer ist ein unverzichtbarer Rohstoff für viele Produkte des täglichen Lebens. Aufgrund der hohen Nachfrage in der westlichen Welt und des starken Wirtschaftswachstums, speziell in China, ist der Kupferbedarf in jüngster Zeit deutlich gestiegen. Für die letzten 30 Jahre des vorigen Jahrhunderts zeigt sich ein relativ lineares Wachstum der benötigten Kupfermenge. In den ersten 10 Jahren des neuen Jahrtausends hat sich die jährliche Zuwachsrate, mit dem Einbruch der Nachfrage im Zuge der Finanzkrise 2008, nahezu verdoppelt. Für 2025 wird die weltweite Kupfernachfrage auf 32 Mio. t/a prognostiziert.

Dies führt schließlich dazu, dass besonders komplexe Konzentrate in den Fokus der Kupferindustrie rücken. Zukünftig stehen Kupferhütten also vor zwei Herausforderungen. Zum einen weisen die verfügbaren Erzvorkommen geringere Gehalte an Kupfer auf und zum anderen

ist mit einem Anstieg von Verunreinigungen wie z.B. Arsen zu rechnen [8,9,10]. Die Aurubis AG erwartet, dass in Zukunft Konzentrate mit einem maximalen Arsengehalt von 0,50 % verarbeitet werden müssen. Dies erfordert eine Anpassung des Maximalgehaltes in der Konzentratmischung auf 0,20-0,30 % und entspricht damit einer Verdoppelung bzw. Verdreifachung des aktuell festgelegten Grenzwertes. Arsen stellt deshalb ein unerwünschtes Begleitelement dar, weil es die Qualität der Produkte Kathodenkupfer und vor allem Eisensilikatgestein direkt beeinflusst. Im Verlauf des Erzeugungsverfahrens erfolgt die Verteilung auf mehrere Teilströme und erschwert damit die gezielte Entfernung. Das aktuelle Prozessdesign der Aurubis AG in der Kupferhütte Hamburg erlaubt es nicht, diese Kupfer-Konzentratmischungen mit erhöhten Arsengehalten ohne Qualitätseinbußen zu verarbeiten, sodass mit dem Anstieg des Arsenvorlaufes im Konzentrat geeignete Maßnahmen zur Entfernung von Arsen aus dem Primärprozess getroffen werden müssen. Um die Einhaltung der geforderten Produktqualität zu gewährleisten, steht aktuell nur eine Methode zur Verfügung. Durch Limitierung des Arsen-Gehaltes im Konzentratvorlauf gelingt es, die gesetzlichen Grenzwerte im Eisensilikatgestein einzuhalten und damit die Marktfähigkeit des Produktes sicherzustellen. Der Verlust dieses Absatzmarktes hätte die Konsequenz, 700.000 t Schlacke jährlich deponieren zu müssen. Mittelfristig ist es daher notwendig, eine Anpassung beziehungsweise Erweiterung des heutigen Kupfererzeugungsprozesses durchzuführen. Allein nach technischen und ökonomischen Gesichtspunkten kann und darf in der heutigen Zeit keine Bewertung eines solchen Vorhabens stattfinden. Vielmehr muss auch den ökologischen sowie sozialen Aspekten Rechnung getragen werden.

1.1 Technische Möglichkeiten der Arsenentfernung

Neben der bereits erwähnten und zurzeit praktizierten Möglichkeit der Limitierung des Arsengehaltes im Konzentratvorlauf stehen grundsätzlich noch folgende Optionen zur Verfügung. Die erste Variante ist die Vorbehandlung des Konzentrates durch Rösten. Der Tatsache, dass es sich hierbei um einen bekannten, industriell umgesetzte Technologie handelt, steht als Nachteil der Verlust von Schwefel, dem Energieträger des autothermen Konzentratverarbeitungsprozesses gegenüber. Die Anpassung der Abgasführung durch Entwicklung einer geeigneten Temperaturführung zur Erhöhung des Arseneintrages in die Wasch- und Kühlanlage ist eine weitere Option. Allerdings führt dies zur Überlastung der Verarbeitungskapazitäten an Arsen in der Abwasserbehandlung und damit zu einer Verschiebung des Problems. Die dritte Option ist die Änderung der Schlackenmetallurgie bzw. eine Verfahrenserweiterung zur Behandlung der Schlacke im oder nach dem E-Ofen. Auch hier sind bereits Referenzanlagen aus der Industrie bekannt (z.B. Mitsubishi C-Ofen, Direct-to-

Blister) [11]. Insbesondere der hohe Instandhaltungsbedarf des Feuerfestmaterials solcher Öfen ist als Hürde zur Umsetzung zu benennen [12]. Als vierte Option steht die Behandlung des im Schwebeschmelzprozess anfallenden Flugstaubes bereit. Dabei ist zwischen den beiden grundlegenden Verfahrensvarianten der hydro- bzw. pyrometallurgischen Verarbeitung zu unterscheiden. Die nasschemische Aufbereitung ist bereits industriell umgesetzt und mehrfach veröffentlicht bzw. patentiert [13,14,15,16,17,18,19,20,21,22] [23,24,25,26]. Dagegen sind pyrometallurgische Technologien zur gezielten Ausschleusung von Arsen im industriellen Maßstab nicht bekannt.

1.2 Ökonomie der Arsenentfernung

Mit den Änderungen am Kupfermarkt ist auch eine Anpassung der Strategie an die neuen Herausforderungen notwendig. Bei der Aurubis AG besteht diese darin, die vorhandene, integrierte Kupfererzeugungs- und -verarbeitungs-kompetenz in Verhüttung, Raffination, Metallgewinnung, Recycling und Kupferverarbeitung einzusetzen, um den höchsten Wert aus verschiedenen, besonders komplexen Rohstoffen zu generieren [27]. Die Lösung der Arsenproblematik führt zu folgenden positiven wirtschaftlichen Konsequenzen:

- Die Möglichkeit zur Entfernung von Arsen aus dem Produktionsprozess dient der Sicherstellung der Marktfähigkeit von Produkten und deren Qualität.
- Die Verarbeitung arsenhaltiger Konzentrate ermöglicht Zusatzeinnahmen bei der Kupfererzeugung aufgrund der fälligen As-Strafen.
- Durch die Implementierung eines Prozesses zur As-Entfernung erhöht sich die Flexibilität bei der Zusammenstellung der Einsatzstoffe.

1.3 Ökologische Betrachtung bei der Arsen thematik

Im Hinblick der Nachhaltigkeit und Ökologie eines Prozesses zur Lösung der Arsenproblematik sind die nachstehenden Kriterien unbedingt zu beachten.

- Entwicklung eines SO₂-armen Prozesses, damit die Weiterverarbeitung mit den vorhandenen Kapazitäten der bestehenden Kontakanlage erfolgen kann.
- Die Deponierung des erzeugten Produktes ist unumgänglich. Daher ist die Erzeugung eines stabilen, trockenen, möglichst nicht eluierbaren Arsenproduktes sowie einer möglichst hohen Arsenanreicherung und damit geringer Deponiemenge von besonderer Bedeutung.
- Vermeidung von Emissionen durch geeignete Maßnahmen sowie der Verwendung von möglichst geschlossenen Prozesssystemen.

- Der zu untersuchende Prozess hat den bekannten technischen Standards hinsichtlich Energieeffizienz unter Nutzung der Möglichkeiten zur Wärmerückgewinnung zu genügen.
- Neben der eigentlichen Arsenentfernung ist ein Beitrag zur Schließung der Stoffkreisströme zu erzielen.

1.4 Soziale Aspekte bei der Arsenthematik

Die soziale Dimension der Arsenproblematik wird bei Betrachtung der Konsequenzen für den Fall, dass die künftigen Rohstoffe nicht mehr in Hamburg verarbeitet werden können, sehr schnell bewusst. Zum einen ermöglicht die Entwicklung zur Verarbeitung As-haltiger Konzentrate die Sicherung des Produktionsstandortes und zum anderen ist dadurch sichergestellt, dass diese Einsatzmaterialien nach dem neusten Stand der Technik unter höchsten Anforderungen an Arbeitssicherheitsstandards und Vorkehrungen zum Gesundheitsschutz erfolgen.

Die Berücksichtigung der unterschiedlichen Aspekte und Abwägung der Vor- und Nachteile führt zu der in Abbildung 2 angegebenen Entscheidungsmatrix und die Entscheidung, die pyrometallurgische Flugstaubbehandlung im Detail zu untersuchen, fußt letztlich auf diesen Faktoren.

	Technik		Ökonomie		Ökologie		Soziales	
	+	-	+	-	+	-	+	-
As-limitierung in der Konzentratsmischung	keine Prozessanpassung notwendig	Limitierung der Verarbeitungsmöglichkeiten Konzentraturdurchsatz stagniert	keine negativen Auswirkungen auf nachgeschaltete Prozesse Prozesssicherheit wg. bekannter Verteilung im Prozess	Nachteile am Konzentratmarkt	keine Änderung der Produktqualität	bei weiterer Grenzwertverschärfung keine Reaktionsmöglichkeit	Gefährdung des Standortes Imageschaden - Technologieführer	-
	Konzentratsvorbehandlung (Entarsenierung durch Rösten)	Gefahr das nicht ausreichend Schwefel für autothermen Prozess verbleibt Prozesssicherheit stark vom Konzentrat abhängig	Erhöhung der Prozesssicherheit bei Investition	evtl. Eintritt in unbekanntem Markt erforderlich (z.B. Joint Venture)	Arsenprodukt verbleibt vor Ort	keine direkte Einflussmöglichkeit bzgl. Verwertung des As-Produktes zusätzlicher Ressourcenbedarf	hohe gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	KnowHow Transfer
Anpassung Abgasführung (Erhöhung des As-Eintrages in Wuk-Anlage)	Adaptierung bekannter Anlagentechnik	Neue Temperaturführung → Entwicklung notwendig Neubau bzw. Erweiterung der Abwasserbehandlung notwendig	zusätzl. Einnahmen durch As-Straten vorhandene Infrastruktur nutzbar	zusätzliche Investitionen in stabiles Arsenprodukt (Ca, Fe- Arsenat)	keine Anwendungsmöglichkeit für das Produkt - Deponierung erforderlich	keine gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Keine	-
	Schlackenbehandlung (basische Schlacken)	alternative Schlackensysteme im industriellen Maßstab bekannt (z.B. Mitsubishi, Directo Blast)	Erhöhter Mauerwerksverschleiß Kreislaufrichtung des Flugsstaubes bleibt bestehen geringe Aufnahmekapazität für saure Oxide (z.B. Arsen, Blei)	höhere Instandhaltungskosten Absatzmarkt für neues Schlackenprodukt	Veränderung des Schlackenproduktes Marktfähigkeit des Schlackenproduktes fraglich	keine gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Veränderung des Schlackenproduktes	-
Flugstaubbehandlung	mengenmäßig geringster Produktstrom hohe Arsenkonzentration im Vergleich zu anderen Stoffströmen	Erweiterung bei nachgeschalteten Anlagen notwendig	Erhöhung der Prozesssicherheit bei Investition	As-Konzentration in der Schlacke bleibt konstant	keine Anwendungsmöglichkeit für das Produkt - Deponierung erforderlich	hohe gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Veränderung des Schlackenproduktes	-
	hydrometallurgische Flugstaubbehandlung	industriell umgesetzter Prozess Untersuchungen bei Aurubis bekannt	Erhöhung der Prozesssicherheit bei Investition	hohe Investitions- und Betriebskosten hoher Bedarf an Chemikalien	stabilisiertes Arsenprodukt	hohe gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Veränderung des Schlackenproduktes	hohe gesundheitliche Belastung wg. Einsatz von Lösungsmitteln
pyrometallurgische Flugstaubbehandlung	Adaptierung bekannter Anlagentechnik	keine industrielle Anlage bekannt	Erhöhung des Konzentraturumschlags möglich	Unsicherheit/Risiko wg. Neuentwicklung	stabiles, trockenes Arsenprodukt	hohe gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Veränderung des Schlackenproduktes	hohe gesundheitliche Belastung wg. Einsatz von Lösungsmitteln
	variable Anlagentechnik - Kampagnenfahrweise möglich Kupfer bleibt im Primärprozess	Neuentwicklung notwendig	kurze Durchlaufzeit für Kupfer Patent- bzw. Lizenzgebühren aufgrund der	keine Verwertung der As-haltigen Stoffströme	zusätzlicher Ressourcenbedarf	hohe gesundheitliche Belastung aufgrund geringerer Schutzvorschriften	Veränderung des Schlackenproduktes	hohe gesundheitliche Belastung wg. Einsatz von Lösungsmitteln

Abbildung 2: Gegenüberstellung der generellen Möglichkeit zum Umgang mit Arsen aus dem Konzentratsvorlauf bei der Aurubis AG

Beim Flugstaub handelt es sich um einen vergleichsweise geringen Produktstrom, in dem Arsen bereits angereichert vorliegt. Obwohl keine industrielle Umsetzung eines pyrometallurgischen Verfahrens bekannt ist, so ist die dafür in Frage kommende Anlagentechnik bereits in anderen technischen Applikationen erprobt und bewährt. Die Entfernung des Arsens erlaubt weiterhin die Rückführung des Flugstaubes in den Schwebeschmelzprozess und damit die Nutzung des Kupferinhaltes. Für die Neuentwicklung einer Anlage müssen also die folgenden Fragestellungen geklärt und die dafür notwendigen Arbeiten durchgeführt werden:

- Wie ist die aktuelle Verteilung von Arsen im Primärkupferprozess der Aurubis AG?
- An welchen Stellen der Abgasbehandlung fällt der Flugstaub an und wie hoch ist die tatsächlich zu erwartende Menge?
- Im Zuge einer eingehenden Materialcharakterisierung ist neben verfahrenstechnischen Eigenschaften insbesondere die Bindungsform von Arsen im Flugstaub zu klären.
- Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens von Arsenverbindungen beim Erhitzen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen.
- Basierend auf diesen Erkenntnissen sowie dem Ergebnis einer breit durchgeführten Literatur- und Patentrecherche sind Versuche zur Entfernung von Arsen aus dem Flugstaub im Labormaßstab zu planen und durchzuführen.
- Nach der Auswahl eines geeigneten Aggregates müssen Experimente zur Verifizierung bzw. Übertragbarkeit der im Labormaßstab erhaltenen Versuche erfolgen.
- Im nächsten Schritt ist die Auswahl eines geeigneten Prozessfensters sowie die Beschreibung einer möglichen Abgasbehandlung aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse festzulegen.
- Abschließend erfolgt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung in Form einer Betriebskostenabschätzung sowie einer Sensitivitätsanalyse.

2. Stand der Technik

Die Erzeugung von hochreinem Kathodenkupfer aus primären Erzvorkommen ist eine Kombination aus der Verhüttung sulfidischer Rohstoffe und der anschließenden elektrolytischen Raffination. Die pyrometallurgische Verarbeitung umfasst dabei mehrere Teilschritte. Die dafür eingesetzten Rohstoffe bestehen zu cirka jeweils einem Drittel aus Kupfer, Eisen und Schwefel. Ergänzend zu diesen drei Hauptkomponenten befindet sich im Kupferkonzentrat eine Reihe von Nebenbestandteilen in geringen Konzentrationen. Diese sind neben den werthaltigen Elementen wie z.B. den Edelmetallen, Platingruppenmetallen und Nickel auch unerwünschte Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Quecksilber und vor allem Arsen.

Der entscheidende Prozessschritt im Zuge der pyrometallurgischen Raffination in Bezug auf die Verarbeitungsmöglichkeit arsenhaltiger Konzentrate bis zu einem Massenanteil von 0,50 % ist das sogenannte Steinschmelzen. Das dabei weltweit vorherrschende, von der Aurubis AG betriebene, Verfahren ist der sogenannte Schwebeschmelzprozess [28]. [29]

2.1 Verfahrensablauf am Schwebeschmelzofen

Als kontinuierlicher Prozess ist die Schwebeschmelztechnologie der erste Schritt in der pyrometallurgischen Erzeugung von metallischem Kupfer. Die Aurubis AG betreibt das Verfahren in Hamburg seit mittlerweile mehr als 40 Jahren und verarbeitet dabei Kupferkonzentrate aus verschiedenen Minen auf Basis sogenannter Schmelz- und Raffinierlöhne.

Vor dem Eintritt in den Schwebeschmelzofen (SSO) ist die Trocknung des mit ca. 8 % Restfeuchte angelieferten Materials notwendig. Im Konzentratbrenner erfolgt die Vermischung des Kupferkonzentrates mit sauerstoffangereicherter Luft (65 % O₂) und dem anschließenden Eintrag in den Reaktionsschacht des Ofens. Mit einer Herdfläche von 6 m Breite, 20 m Länge und 3 m Höhe sowie einer Verarbeitungskapazität von 1.200.000 t/a Kupferkonzentrat zählt der in Hamburg betriebene Ofen weltweit zu den größten seiner Art [30]. Als weitere Einsatzstoffe kommen diverse Kreislaufmaterialien sowie Flussmittel zur Ausbildung einer flüssigen Schlackenphase hinzu (siehe Tabelle 1). Die Rückführung der Schlackenphase aus dem Konverter in den Schwebeschmelzofen stellt eine Besonderheit dar. Üblicherweise erfolgt die Weiterverarbeitung dieser Konverterschlacken in einem gesonderten Verfahrensschritt. Die dabei erhaltene Cu-reiche Fraktion findet anschließend wieder Einsatz im Prozess während das Cu-arme Produkt häufig einer Deponierung zugeführt wird. Im Gegensatz dazu chargiert die Aurubis AG diese Schlacken im flüssigen Zustand wieder in den Schwebeschmelzofen. Somit

sind die Schlackenströme in der Hütte zu einem Stoffstrom gebündelt. In einem nachgeschalteten E-Ofen erfolgt die Nachbehandlung der Schlacke mit dem Ziel, den Kupfergehalt der SSO-Schlacke von durchschnittlich 1,50 % auf < 1,00 % abzusenken.

Tabelle 1: Übersicht von den Einsatzstoffen sowie den Produkten des Schwebeschmelzofens inklusive der typischen Tagesmengen

EINTRAG	
Konzentrat (trocken)	3600 in t/d
Schlackenbildner	350-450 in t/d
Flugstaub (SSO)	230 in t/d
Flugstaub (Konverter)	15 in t/d
Kübelausbruch	150 in t/d
Schlacke - Konverter	430 in t/d
AUSTRAG	
Kupferstein	1450 in t/d
Schlacke	2000 in t/d
Flugstaub	230 in t/d
Abgas	50.000-68.000 in Nm ³ /h

Durch die Oxidation im Reaktionsschacht reichert sich Kupfer in der sogenannten Steinphase auf den Zielwert von ca. 63 % an. Die täglich produzierten 1450 t sind das Ausgangsmaterial für den anschließenden Konverterprozess. Eine weitere Anreicherung der Kupferkonzentration ist grundsätzlich möglich, führt allerdings zu einem starken Anstieg der Kupferverluste in der Schlackenphase bei Überschreiten der Grenze von 68-70 % [31]. Das mengenmäßig größte Produkt des SSO ist die Schlacke mit einem Massenanteil von ca. 60 % des Konzentratdurchsatzes. Deren Aufgabe ist es, die Oxidationsprodukte in einer flüssigen Phase zu sammeln. Die für die Schlacke maßgeblichen Oxide des Eisens sind allesamt hochschmelzend und bei der Prozesstemperatur von 1250 °C nicht flüssig. Die Zugabe von Siliziumdioxid bewirkt die Ausbildung einer niedrighschmelzenden Eisen-Silizium-Verbindung, genannt Fayalit (Fe_2SiO_4), aus der Gruppe der Olivine. Der saure Charakter der Schlacke führt dazu, dass die ebenfalls sauren Oxide, wie z.B. von Arsen nur geringe Löslichkeit besitzen. Die Literatur beschreibt andere Schlackensysteme, welche höhere Löslichkeit für Arsen besitzen [32,33]. Im Falle der Aurubis AG stellt die Schlacke ein Verkaufsprodukt in Form von Eisensilikatgestein dar und unterliegt somit gesetzlichen Anforderungen hinsichtlich der Reinheit des Materials [34,35,36]. Ein niedriger Arsengehalt, sowohl im Feststoff als auch im Eluat, ist dabei ein Qualitätsmerkmal. Daher ist diese geringe Löslichkeit von Arsen in Fayalitschlacken ausdrücklich erwünscht und, neben anderen, ein Grund, warum eine Änderung des Schlackensystems nicht in Betracht kommt. Weitere Produkte des Schwebeschmelzofens sind

das SO₂-haltige Abgas sowie der mit dem Abgas ausgetragene Flugstaub. Der hohe Kupferinhalt des Flugstaubes von bis zu 30 % ist der ausschlaggebende Grund für die Rückführung in den Prozess.

2.1.1 Arsenverteilung im aktuellen Kupferprozess

Hauptaufgabe des Schwebeschmelzofens ist die Abtrennung des im Konzentrat enthaltenen Eisens. Das eingetragene Arsen neigt zur Verteilung im Kupferprozess auf verschiedene Produktströme. Dabei ist neben den vorhandenen Prozessbedingungen wie z.B. Cu-Gehalt im Stein oder die Sauerstoffanreicherung des Blaswindes auch das Verfahren (z.B. Teniente, Noranda, Schwebeschmelzen, Erzflamofen, Mitsubishi) entscheidend [37].

Abbildung 3 zeigt die Arsenverteilung in der Rohhütte Werk Ost (RWO) der Aurubis AG.

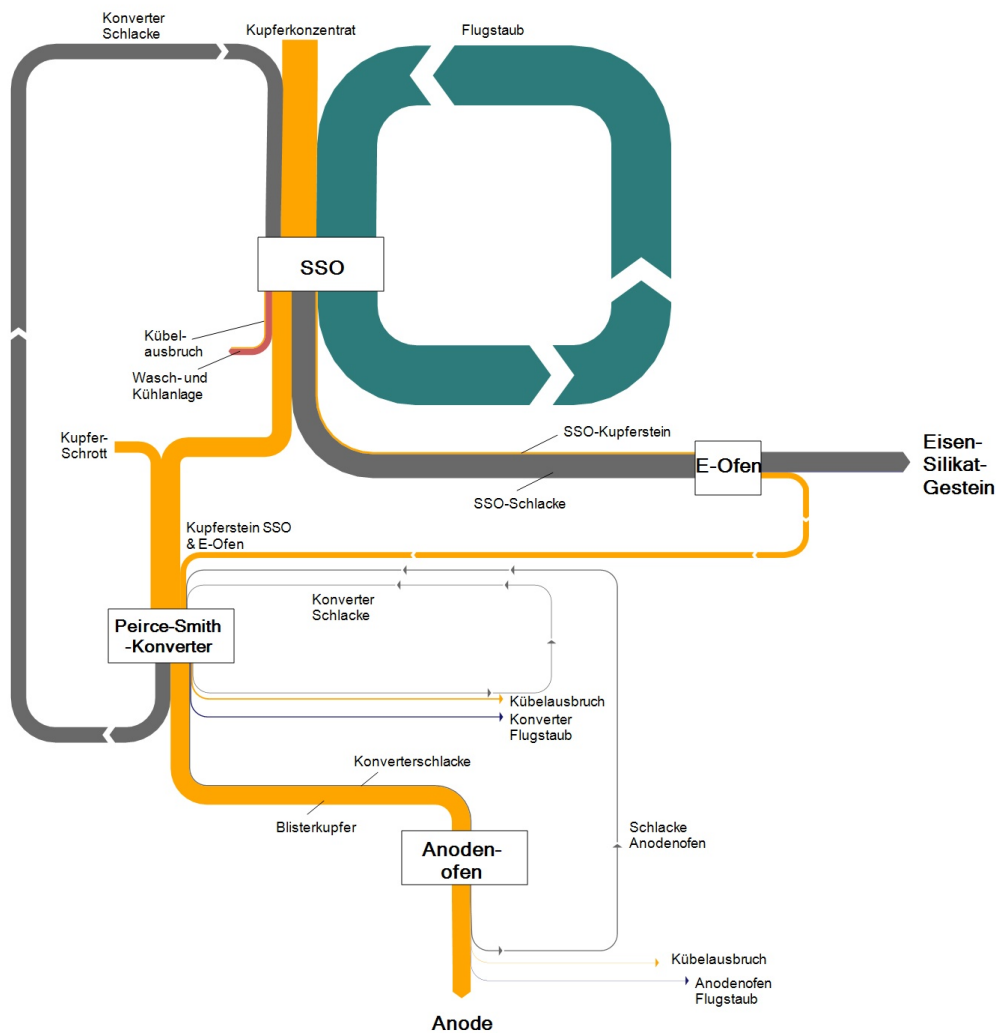


Abbildung 3: Verteilung von Arsen im Primarkupferprozess der Aurubis AG

Etwa ein Drittel (31 %) des Arseneintrages am SSO entfällt auf das Konzentrat. Dies verdeutlicht die immense Rolle der Kreislaufführung im aktuellen Prozess. Während die aus dem Konverter zurückgeführte Schlacke mit 15 % noch einen relativ geringen Beitrag dazu liefert, stellt der Flugstaub den mit Abstand größten Arsenstrom dar. 54 % des Gesamteinsatzes am SSO werden über den Flugstaub im Kreislauf geführt.

Der Austrag aus dem Prozess erfolgt über folgende drei Stoffströme:

- Etwa 19 % des Einsatzes befinden sich im Eisensilikatgestein.
- In der gleichen Größenordnung (21 %) liegt die mit dem Kupferstein in den Konverterprozess überführte As-Menge.
- Weitere ca. 7 % gelangen mit dem Abgas in die Wasch- und Kühlanlage und werden dabei letztlich über den Umweg der Abwasserbehandlung als Arsenat gefällt und der entstehende Schlamm einer Deponierung zugeführt.

Im Konverterprozess entsteht der schon beschriebene Kreislauf durch die Rückführung der Konverterschlacke. Der dabei eingesetzte Kühltisch ist, wie das Konzentrat, ebenfalls eine Eintragsquelle für Arsen. Mengenmäßig spielt dieser im Vergleich zu Konzentratzufuhr eine untergeordnete Rolle. Der Arseneintrag am Konverter entfällt zu 70 % auf den Kupferstein und zu 30 % auf den Schrott. Die Kreislaufführung der Endschlacke aus dem Konverterprozess sowie dem Anodenofen trägt nicht zu einem merklichen Arsenkreislauf bei. Mit < 2 % bzw. < 1 % Massenanteil, gemessen am Gesamteintrag über das Konzentrat, liegen hier vernachlässigbar geringe Mengen vor. Die beiden Hauptausträge aus dem Konverter sind die in den SSO rückgeführte Schlacke I sowie das Blisterkupfer. Während der anschließenden Feuerraffination des Blisterkupfers im Anodenofen ist dies auch die einzige Arsenzufuhr und verbleibt bis auf wenige Verluste letztlich in der Anode für die elektrolytische Raffination.

2.1.2 Abgasbehandlung und Flugstaub

Aufgrund der Oxidation des in den Kupferkonzentraten enthaltenen Schwefels fällt im Schwebeschmelzprozess ein SO₂-haltiges Abgas an. Die Emission dieses Gases in die Atmosphäre führt zu saurem Regen durch die Bildung schwefeliger Säure bei Kontakt des SO₂ mit feuchter Luft. Im Sinne einer nachhaltigen Produktion ist daher eine Abgasreinigung notwendig. Es gibt heute, mit Ausnahme einiger Hütten in Entwicklungsländern, keine Kupferhütten ohne nachgeschaltete Abgasbehandlung mehr [38]. Die SO₂-haltigen Prozessgase werden in verkaufsfähige Produkte umgewandelt. Bei der Aurubis AG erfolgt die Umsetzung zu Schwefelsäure nach dem Doppel-Kontaktverfahren. Zur Sicherstellung der erforderlichen Säurequalität und zur Optimierung der Energieeffizienz des Schwebeschmelzprozesses sind die

Wärmerückgewinnung und die Entstaubung des Abgases vor Eintritt in die Kontaktanlage notwendig (siehe Abbildung 4).

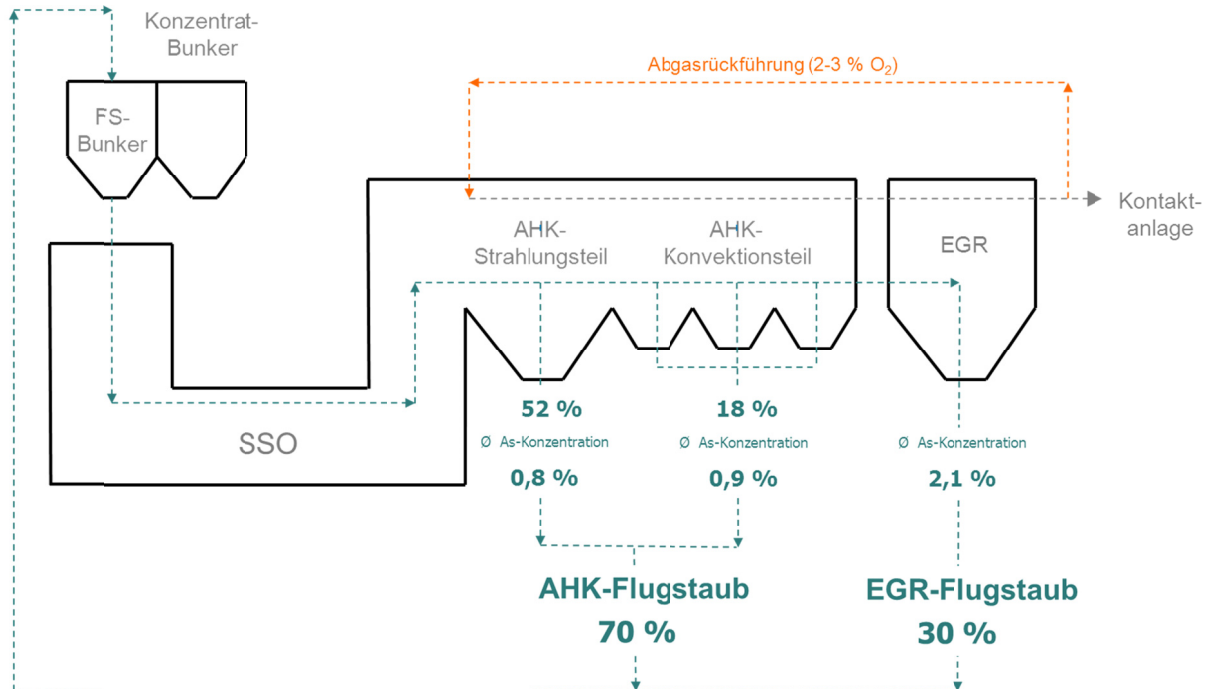


Abbildung 4: Abgasführung im Kupferprozess der Aurubis AG in der Kupferhütte in Hamburg

Das Abgas verlässt mit etwa 1300 °C den Schwebeschmelzofen über den Abgasschacht. In der Literatur wird der im Prozess anfallende Flugstaubanteil mit 3-15 % des Konzentratdurchsatzes angegeben [39,40]. Die Produktionsdaten der Aurubis AG zeigen, dass die Flugstaubmenge am Schwebeschmelzofen in Hamburg 4-8 % des Konzentratdurchsatzes beträgt. Grundsätzlich ist die Bildung des Flugstaubes auf zwei Ursachen zurückzuführen. Einerseits bedingt der hohe Volumenstrom, dass mit dem Abgas der Austrag von unreaktiertem Konzentrat sowie Kupferstein- und Schlackenpartikel erfolgen und damit den mechanisch gebildeten Anteil des Flugstaubes darstellen. Andererseits führt die hohe Prozesstemperatur zur Verdampfung flüchtiger Verbindungen. Durch den großen Temperaturgradienten im Zuge der Abgasbehandlung rekondensieren diese Verbindungen zum Teil aus dem Abgas und bilden damit den chemischen Anteil des Flugstaubes. Vor dem Eintritt in die Kontaktanlage ist noch eine Feingasreinigung notwendig. In der dabei anfallenden Waschsäure liegt das Arsen gelöst vor und muss im Zuge der Abwasserbehandlung gefällt werden. Für die vorliegende Arbeit ist jedoch nur der Flugstaub aus der trockenen Gasreinigung, bestehend aus Abhitzeessel und elektrostatischer Gasreinigung, relevant, weil dieser aufgrund der hohen Kupfergehalte in den Schwebeschmelzofenprozess zurückgeführt wird.

In der ersten Stufe erfolgt die Wärmerückgewinnung aus dem Abgas im Abhitzekeessel. Dieser ist in zwei Sektionen unterteilt. Der Strahlungsteil reduziert die Gasgeschwindigkeit aufgrund der Durchmessererweiterung und über eine trichterförmige Verjüngung erfolgt der Flugstaubaustrag zum Boden. Der anschließende Konvektionsteil besteht aus indirekt beheizten, wasserdurchflossenen Rohrbündeln. Auch hier wird der Flugstaub über Trichter nach unten ausgetragen. Es wird ein überhitztes Wasser-Wasserdampfgemisch produziert, welches unter anderem zur Beheizung der Trockenaggregate zur Konzentrattrocknung dient. Der Flugstaubaustrag für beide Sektionen erfolgt mittels Kettenförderer.

Am Austritt aus dem Abhitzekeessel liegt die Abgastemperatur bei circa 500 °C. Zur weiteren Entstaubung erfolgt eine elektrische Gasreinigung (EGR). Üblicherweise beträgt die Betriebstemperatur die sogenannten Heiß-EGR ca. 350 °C. Technisch sind auch Anlagen bis 500 °C Prozesstemperatur im Einsatz [41]. Niedrigere Temperaturen führen zu vermehrter SO₃-Bildung und damit zu Korrosionsproblemen sowie verschlechterter Ausbeute wegen der Bildung von Abfallsäure [42]. Nach der elektrischen Gasreinigung werden die Abgase des Schwebeschmelzofens und der Konverter zusammengeführt und im Zuge der Feingasreinigung in der Wasch- und Kühlanlage schockartig auf 80-90 °C abgekühlt.

Eine Massenstrommessung zur Erfassung der Flugstaubverteilung in den Aggregaten trockenen Abgasreinigung ergab, dass 70 % der Flugstaubmenge im Abhitzekeessel anfallen und die restlichen 30 % über die EGR aus dem Prozessgas entfernt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten [42]. Bei näherer Betrachtung des Flugstaubanfalls im Abhitzekeessel zeigt sich, dass 75 % des Flugstaubes im Strahlungsteil anfallen und die restlichen 25 % im Konvektionsbereich. Das bedeutet, dass mehr als die Hälfte des gesamten Flugstaubes (52 %) bereits im ersten Schritt der Abgasreinigung entstehen.

2.2 Übersicht bekannter Verfahren

Als Basis für die Entwicklung eines neuen Verfahrens ist die Kenntnis zum aktuellen Stand der Forschung über den Tellerrand der im eigenen Unternehmen bekannten Technologie hinaus notwendig. Dies beinhaltet neben einer eingehenden Literaturrecherche auch eine Überprüfung inwieweit potenzielle Optionen patentrechtlich geschützt sind.

2.2.1 Literaturrecherche

Die Literatur verteilt sich auf drei Bereiche – die Vorbehandlung von Konzentraten, die Verarbeitung von Flugstaub oder Mischungen aus den beiden Stoffen sowie die Kombination von pyro- und hydrometallurgischen Verfahren zur Entfernung von Arsen aus dem Kupferprozess. Das Verhalten von Arsen sowohl aus Konzentraten als auch aus synthetischen

Mischungen bei der thermischen Behandlung in unterschiedlichen Aggregaten und auch Atmosphären ist in den letzten 30 Jahren immer wieder Gegenstand der Forschung. Auch die Untersuchungen an reinem Flugstaub bzw. Mischungen aus Flugstaub und Konzentraten sind in der Literatur beschrieben. Weiters finden sich kombinierte Prozesse aus pyrometallurgischer Vorbehandlung und anschließender nasschemischer Verarbeitung von Flugstäuben.

▪ Behandlung von Konzentraten

Oudenne [43,44], beschreibt ein Röstverfahren zur Entarsenierung sulfidischer Kupferkonzentrate in einem Etagenrösten. Der Prozess verläuft unter reduzierender Atmosphäre bei einem Temperaturbereich von 600–900 °C. Arsen wird bereits bei 600 °C zu 90 % als Sulfid aus dem Konzentrat entfernt. Entlang des Abgasweges erfolgt die exotherme Umsetzung zu Arsenik. Smith et al. [45] veröffentlichten bereits 1985 ein Verfahren zur Vorbehandlung von Ag-Au-haltigen Kupferkonzentraten aus der El-Indio-Mine in einem Etagenrösten. Arsen ist in diesem Konzentrat mit einem Massenanteil von 7-10 % als Enargit gebunden. Durch die Röstbehandlung in inerter bis reduzierender Atmosphäre wird ein Kalzinat mit 0,04 % As erzeugt. Das verflüchtigte Arsensulfid wird nach zwei Zyklonen zur Entstaubung nachverbrannt, sodass Arsenik als Produkt anfällt.

Luganov et al. [46] beschreiben die Möglichkeit zur Vorbehandlung von Konzentraten. Durch eine Röstbehandlung von Arsenopyrit in einer Wirbelschicht kann Arsen entfernt werden. Bei einer Temperatur von 800 °C verflüchtigen > 90 % des Arsens als Sulfid in oxidierender Atmosphäre. Durch Zugabe von bis zu 15 % Pyrit bei einer Verweilzeit von 90 min ist eine weitere Steigerung der Arsenverflüchtigung möglich. Der Rückstand aus der Röstbehandlung enthält noch 0,6 % As.

Imris et al. [47] erwähnen, dass Arsen und andere Elemente wie Antimon und Quecksilber den Einsatz von komplexen Konzentraten in Kupferhütten limitieren. Daher wird eine weitestgehende Entfernung dieser Nebenelemente aus den Konzentraten vor ihrem Einsatz im Kupferprozess vorgeschlagen. Die thermodynamische Betrachtung der Röstbehandlung kommt zu dem Schluss, dass bei einer Temperatur von 600-700 °C die Verflüchtigung von Arsen in neutraler Atmosphäre zu 96-99 % möglich ist. Die Röstprodukte von Arsen liegen in Form von metallischem Arsen, Arsentrisulfid oder Arsentrioxid vor.

Chakraborti und Lynch [48] beschreiben die Röstung von natürlichem und synthetischem Arsenopyrit in verschiedenen Atmosphären bei der Rösttemperatur von 525-600 °C. Unter inerten Bedingungen ist die Arsenverflüchtigung durch die thermische Dissoziation des Arsenopyrits bestimmt und verläuft sehr langsam. Im Vergleich zum inerten Prozessgas wird durch eine reduzierende Atmosphäre die Verflüchtigung des Arsens als Sulfid beschleunigt. Die

optimale Arsenverflüchtigung wurde in oxidierender Umgebung festgestellt. Das jeweils entstehende Produkt ist stark vom Sauerstoffpotentialdruck abhängig. Mit der ansteigendem O_2 -Gehalt besteht die Gefahr, dass sich anstatt Arsen trioxid nicht flüchtige Verbindungen wie As_2O_5 bzw. Eisenarsenat (z.B. $FeAsO_4$, $Fe_3(AsO_4)_2$) bilden. Die weitere Untersuchung konnte beweisen, dass bei reduzierender Atmosphäre hauptsächlich As_2S_3 und As_4S_4 entstehen. Bei Bedingungen der industriellen Röstung bildet sich jedoch bevorzugt As_2O_5 [49].

▪ Behandlung von Flugstäuben und Mischungen

Harris et al. [50] untersuchen die Möglichkeit zur Vorbehandlung des Flugstaubes bevor dieser in das Schmelzaggregat rückgeführt wird. Dazu werden Flugstaub sowie Mischungen mit dem Konzentrat einer Vakuumkalzination bei einer Prozesstemperatur von 900-950 °C, einem Unterdruck von 80 ± 30 Pa und einer Verweilzeit von 60-90 min unterzogen. Ein großes Problem ist der Staubaustrag, der bis zu 40 % des Einsatzmaterials beträgt. Während bei der Kalzination von reinem Flugstaub nur 30 % des Arsens entfernt werden, verbesserte die Mischung von Flugstaub mit Konzentrat die Arsenverflüchtigung deutlich. Die Variation des Mischungsverhältnisses erfolgte im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 6 (Flugstaub : Konzentrat). Die im Flugstaub vorliegende Verbindung von Arsen wurde aufgrund von XRD-Aufnahmen als As_2O_5 angenommen. Bei Jiang et al. [51] ist eine weitere Versuchsreihe veröffentlicht. Die Prozessparameter sind denen bei Harris et al. ähnlich. Die Röstzeit wurde im Bereich von 30-90 min variiert, wobei die Ergebnisse nicht eindeutig sind. Die Resultate zeigen einmal die Abhängigkeit der Verweilzeit, ein weiteres Experiment lieferte keine Korrelation mit der Verweilzeit.

Parra und Parada [52] verwenden Flugstaub aus der elektrischen Gasreinigung und elementarem Schwefel in verschiedenen Zusammensetzungen. Anschließend erfolgt eine Kalzinierbehandlung unter inerte Atmosphäre (N_2). Die Untersuchung umfasst die Versuchsparameter Temperaturabhängigkeit, Anteil an Schwefel und Umgebungsdruck. Die Experimente wurden mit bis zu 80 % Schwefel in der Ausgangsmischung durchgeführt. Im Vakuum ist die Arsenentfernung höher als bei Umgebungstemperatur. Bei einer Schwefelzugabe von 40 % zum Flugstaub sind bei 850 °C und Umgebungsdruck 99 % des Arsens aus dem Flugstaub zu entfernen.

Acuna et al. [53] veröffentlichten ebenfalls Untersuchungen zur Arsenentfernung aus Mischungen von Flugstaub und Konzentraten in einer Wirbelschicht. Der Flugstaubanteil der Mischung wurde zwischen 20 % und 40 % variiert. Das Kalzinat enthielt noch etwa 0,3 % As, dies entspricht einer Entfernungsrates von > 90%. Arsen verflüchtigt in der Wirbelschicht als Sulfid und wird in der anschließenden Filtersektion zu Arsenik nachverbrannt.

▪ Kombinierte Verfahren

Sano und Montenegro et al. [54,55] beschreiben einen Prozess zur sulfatisierenden Röstung von Flugstaub. Zunächst wurde eine synthetische Mischung aus Cu_2O , ZnO , PbO und As_2O_3 mit Schwefelsäure versetzt und in einem elektrisch beheizten Ofen erhitzt. Die Abkühlung erfolgte im He-Gasstrom. Zusätzlich erfolgten Versuche mit Fe_2O_3 . Das Ziel dieser Untersuchungen ist, As zu verflüchtigen, Cu, Zn und Pb in Sulfate überzuführen und anschließend mit Wasser zu laugen, wobei das Blei im Rückstand verbleibt und Arsen die Tendenz zeigt mit anderen Metalloxiden stabile Verbindungen zu bilden. Die Zugabe von Fe_2O_3 führte zur Immobilisierung von Arsen während der Wasserlaugung. Die Versuche mit realem Flugstaub einer chilenischen Kupferhütte bei 800 °C an Luft zeigten, dass 40 % des enthaltenen Arsens verflüchtigen und der Rest im nicht laugbaren Rückstand verbleibt.

Shibayama et al. [56] untersuchten einen kombinierten Prozess aus pyro- und hydrometallurgischer Behandlung. Als Ausgangsstoff diente ein arsenreicher Flugstaub einer japanischen Kupferhütte (19,5 % As). Mittels XRD wurde Arsen in Form von As_2O_3 und Eisen- bzw. Bleiarsenat charakterisiert. Die erste Stufe des Prozesses ist eine Glühbehandlung bei 700 °C in Stickstoffatmosphäre, wo die Entfernung von Arsen erfolgt. Allerdings sind im Rückstand nach der Glühbehandlung noch 5,3 % As zu finden. Deshalb kommt ein anschließendes zweistufiges Laugungsverfahren zum Einsatz. Nach dem ersten Schritt, der Laugung mit H_2SO_4 , verbleibt ein arsenfreier Rückstand. In der zweiten Stufe wird dieser mit Schwefelsäure unter Zugabe von Wasserstoffperoxid gelöst. Durch Solventextraktion erfolgt die selektive Entfernung von Kupfer aus dem Filtrat. Das Vermischen der verbliebenen Eisenlösung mit der arsenhaltigen Lösung aus dem ersten Laugungsschritt führt zur Ausfällung von Eisenarsenat.

2.2.2 Patentrecherche

Zur Klärung inwieweit potenzielle Verfahrenskonzepte bereits durch Patente geschützt sind, erfolgte eine umfassende Recherche [57,58,59]. Der überwiegende Teil der gefundenen Stellen beschäftigt sich mit der Behandlung von Konzentraten. Nur ein Patent zielt explizit auf die Verarbeitung von Flugstaub ab, und vier weitere beschäftigen sich mit der Entarsenierung von Produktionsabfällen. In Abbildung 5 ist die Verteilung der 22 gefundenen Veröffentlichungen nach deren Anmeldeungsland dargestellt.

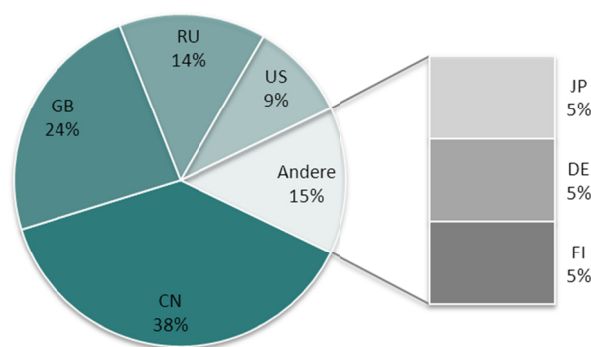


Abbildung 5: Verteilung der gefundenen Patente nach Ländern

Am stärksten vertreten sind Anmeldungen aus der Volksrepublik China und aus Großbritannien gefolgt von Russland beziehungsweise der ehemaligen Sowjetunion und den USA. Aus Kontinentaleuropa stammen jeweils ein Patent aus Deutschland und eines aus Finnland. Japan ist ebenfalls einmal vertreten. Es ist auffällig, dass die Patente aus China ab Mitte der 1990er Jahre und aufwärts stammen während jene aus Großbritannien zum Teil in den 1930er und 1960er angemeldet wurden.

Die Auswertung der Patente erfolgte nach folgenden Kategorien, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefasst wurden

- Einsatzmaterialien (Konzentrat, Flugstaub, Speise, ...)
- Reaktionsatmosphäre (oxidierend, reduzierend, inert)
- Temperaturbereich
- Verweilzeit
- Aggregat (Wirbelschicht, Drehrohrofen, Tunnelofen)
- Emissionen (z.B. SO₂)
- Verfahrenskombinationen (pyrometallurgisch bzw. kombinierte Verfahren)

Tabelle 2: Übersicht zur durchgeführten Patentrecherche

Einsatzmaterial			Atmosphäre			Temp.-bereich	Verweilzeit	Aggregat	SO ₂ -Abgas	komb. Verfahren	Patent Nr.	Jahr
Konzentrat	Flugstaub	sonst. Zuschlagstoffe	ox.	red.	inert							
JA (Fe)	NEIN	NEIN	-	x	-	850 - 1000°C	k.A.	k.A.	JA	NEIN	CN 101245409	2008
NEIN	JA	NEIN	x	-	-	650°C	k.A.	k.A.	k.A.	JA	US 5234669	1993
JA (Fe)	NEIN	NEIN	-	x	-	k.A.	k.A.	WS	k.A.	NEIN	CN 101260458	2008
JA (Cu)	NEIN	NEIN	-	-	x	RT-501°C	k.A.	WS, Drehrohr, Tunnelofen	NEIN	JA	WO 01/44524	2000
JA	NEIN	NEIN	k.A.	k.A.	k.A.	400-900°C	k.A.	k.A.	k.A.	NEIN	CN 101403041	2009
JA	NEIN	NEIN	x	-	-	550°C	>5h	k.A.	JA	NEIN	CN 101412538	2009
JA	NEIN	NEIN	-	-	x	650-750°C	<20min	k.A.	NEIN	NEIN	RU 2350667	2009
JA	NEIN	NEIN	k.A.	k.A.	k.A.	450-750°C	k.A.	Mikrowelle	k.A.	NEIN	WO 2008036817	2008
JA	NEIN	JA	-	x	-	800°C	k.A.	Drehrohr	NEIN	NEIN	CN 1377979	2002
JA	NEIN	NEIN	(x)	x	x	550-700°C	1-4h	Autoklav	JA	NEIN	CN 1360063	2002
JA	NEIN	NEIN	-	x	x	k.A.	k.A.	k.A.	JA	NEIN	CN 1189540	1998
NEIN	NEIN	JA	x	x	x	500-560°C	k.A.	WS	JA	NEIN	CN 1363696	2002
JA	NEIN	NEIN	x	-	-	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	JA	SU 1508588	1996
JA	NEIN	NEIN	x	-	-	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	SU 1497250	1989
JA	NEIN	JA	x	x	x	500-900°C	k.A.	k.A.	JA	NEIN	GB 2188943	1989
JA	NEIN	NEIN	k.A.	k.A.	k.A.	600-900°C	k.A.	WS	NEIN	NEIN	JP 62017140	1987
JA (Zn)	NEIN	NEIN	x	-	x	950-1150°C	k.A.	k.A.	k.A.	NEIN	GB 971729	1964
JA	NEIN	NEIN	x	x	-	650-800°C	k.A.	WS	JA	NEIN	GB 888297	1962
k.A.	k.A.	k.A.	x	x	x	k.A.	k.A.	Drehrohr	k.A.	NEIN	GB 453273	1936
k.A.	k.A.	k.A.	-	x	-	k.A.	k.A.	Drehrohr	k.A.	NEIN	GB 380493	1932
JA	NEIN	NEIN	-	k.A.	k.A.	1200-1300°C	k.A.	WS	k.A.	NEIN	FI 8303940	1983
JA	NEIN	JA	-	-	x	k.A.	k.A.	k.A.	NEIN	NEIN	SU 908881	1982

Wen [60] beschreibt die Behandlung von Eisenerzen mit hoch-arsenhaltigen Pyrit-Konzentraten bei 850-1000 °C, um Arsen und Schwefel zu verflüchtigen. Nach der Flugstaubabtrennung rekondensiert das Arsen im Zuge der Gasreinigung. Die Verarbeitung des Rückstandes erfolgt nach der anschließenden Vermischung mit Konzentrat bei 900–1000 °C. Aus dem gereinigten, SO₂-haltige Abgas wird Schwefelsäure produziert.

Ziel von Bartlett [61] ist es, Arsen und Schwefel aus Flugstäuben und anderen Hüttennebenprodukten so zu behandeln, dass diese in nicht laugbaren Verbindungen vorliegen. Dazu erfolgt die Vermischung mit Kalkhydrat und anschließender Röstung bei 650 °C. Durch eine basische Laugung mit Ammoniak- und Ammoniumsalzen wird z.B. Kupfer in Lösung gebracht. Der verbleibende Rückstand wird deponiert.

Bei Wu et al. [62] findet sich ein Wirbelschichtverfahren zur Behandlung von As-haltigen Eisenerzen bei geringen Sauerstoffgehalten zur Verflüchtigung von Arsen und Schwefel zur Sicherstellung der Schlackenqualität.

Beckmann [63] veröffentlichte ein Verfahren zur Vorbehandlung von Kupfersulfidmineralien und anschließender Laugung. Dabei steht die Umwandlung von Chalkopyrit in das Mineral Covellin durch Zugabe von Schwefel im Vordergrund. Als Prozessparameter sind inerte Atmosphäre, Temperaturen von RT bis 501 °C, Dauer von 0,5 bis 3 h sowie die zusätzliche Bestrahlung durch Mikrowellen erwähnt. Die Druckverhältnisse sind von Umgebungsdruck bis 10 bar Überdruck recht weit gefasst. Als mögliche Aggregate werden der Dreikammer-Tunnelofen, die Wirbelschicht und der Drehrohrofen genannt. Die Behandlung von Flugstäuben bzw. Arsen werden nicht explizit erwähnt.

Eine Methode zur Entfernung von Arsen und Schwefel aus Golderzen beschreibt Ding [64]. In einem zweistufigen Prozess erfolgt die Zersetzung von Au-Konzentrat. Die erste Stufe (400–900 °C) beinhaltet die Abtrennung von Arsen und Schwefel, in dem daran anschließenden zweiten Prozessschritt (500–800 °C) werden der Restschwefel und Kohlenstoff verflüchtigt.

Bei Honglin [65] findet sich ein Verfahren zur Entfernung von Arsentrioxid aus Flugstäuben, die bei der Verarbeitung von arsenhaltigen Goldkonzentraten entstehen. In einem, nicht näher spezifizierten Röstofen wird das Goldkonzentrat stufenweise auf 550 °C erhitzt. Die Verweilzeit beträgt mehr als 5 h in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Ziel des Verfahrens ist die Abtrennung von As in Form von As_2O_3 .

Sinev und Deretsov [66] entwickelten ein Konzept zur Entfernung von Arsen aus goldhaltigen Arsenopyriten mit dem Ziel, das Arsen in ökologisch sicherer Form auszubringen. Die Behandlung der Erze erfolgt in neutraler bzw. inerte Atmosphäre. Das verflüchtigte Arsen scheidet sich in sulfidischer Form ab. Der Temperaturbereich ist mit 650–750 °C angegeben und die Verweilzeit liegt bei < 20min.

Tranquilla [67] beschreibt einen Prozess zur Arsenentfernung aus Pyritkonzentraten mit einem Arsengehalt < 0,5 %. Das Reaktionsgut wird in einem nicht näher beschriebenen Reaktionsgefäß mit Hilfe von Mikrowellen (300 MHz bis 30 GHz) auf 450–700 °C erhitzt. Durch Verflüchtigung von Arsen in Form von AsS wird dieses vollständig aus dem Konzentrat entfernt. Im Rückstand verbleiben As-Gehalte < 0,01 %.

Das Patent von Zhuanli et al. [68] beschäftigt sich mit der Entfernung von Arsen aus Cu-Zn-Co-haltigen Rohmaterialien durch Vermischen des Ausgangsmaterials mit einer Sulfidquelle und einem Reduktionsmittel. Eine Mischung des Cu-Zn-Co-Materials (46-48 %), Chalkosin (46-48 %) und 4-8 % Kohle wird zunächst pelletiert und anschließend in einem Drehrohrofen bei einer Temperatur von $T = 800$ °C kalziniert. Weiters beschäftigen sich Zhuanli et al. [69] mit der Verarbeitung von arsenhaltigen Goldkonzentraten. In [70] ist ein Autoklavprozess zur Kalzination von ultrafeinen Golderzen beschrieben. Bei 550-700 °C, einer Verweilzeit von 1-4 h und kontrolliertem Sauerstoffpotenzial wird As als As_2O_3 abgetrennt. Als weitere Möglichkeit zur

Arsen- und Schwefelentfernung ist in [69] ein Pyrolyseprozess beschrieben. In sauerstofffreier Atmosphäre findet die Verflüchtigung dieser beiden Elemente statt. Das entstehende Abgas wird anschließend nachverbrannt.

Bei Dongming et al. [71] findet sich ebenfalls ein Kalzinierprozess. Unter reduzierenden Bedingungen werden in einer Wirbelschicht Goldschlämme bei 500-560 °C behandelt, um Arsen als As_2O_3 und Schwefel in Form von SO_2 zu verflüchtigen. Anschließend findet eine Nachverbrennung statt, um das Abgas von Arsen, durch Bildung von As_2O_5 , zu reinigen.

Die Röstung von arsenhaltigen, sulfidischen Kupfererzen ist auch bei Medkokv et al. [72] patentiert. Ziel dieses Verfahrens ist die Abtrennung von Arsen aus dem kupfer- und wismuthaltigen Konzentrat durch einen thermischen Verfahrensschritt zur Vorbereitung des Materials für die anschließende Laugung. Bei Kopylov [73] findet sich ein ähnlicher Prozess. Das Ziel ist die Arsenabtrennung in einem thermischen Schritt durch Röstung.

Bei Hood et al. [74] ist eine Technologie zur Verarbeitung von Speise unter Zugabe einer Schwefelquelle (z.B. Pyrit oder SO_2) im Temperaturbereich von 500-900 °C und Luft-, SO_2 - oder Stickstoffatmosphäre veröffentlicht. Das Arsen verflüchtigt dabei in Form von As_2S_3 und der verbleibende eisenreiche Rückstand kann in den Prozess rückgeführt werden. Dadurch ist eine Arsenabtrennung von mehr als 90 % erreichbar.

Die Arsenentfernung aus sulfidischen Kupferkonzentraten ist von Okajiuma et al. [75] beschrieben. Durch thermische Behandlung des Erzes bei 600-900 °C werden volatile Elemente entfernt. Der Sauerstoffgehalt des Prozessgases ist mit < 2 % angegeben. Im abgetrennten Flugstaub reichert sich Arsen auf 26 % an.

Für die nachfolgenden Patente ist der Patentschutz bereits abgelaufen. Da diese thematisch mit dem angestrebten Verfahrenskonzept in Verbindung stehen sind auch diese Prozesse von Interesse.

Derham [76] entwickelte ein Konzept zur Herstellung eines sulfidischen Zinkkonzentrates, frei von As, Pb, Sn und Cd durch Aufheizen auf 950-1150 °C in inerter Atmosphäre und anschließender Röstung zu oxidischen Fe-Zn-Verbindungen.

Die Firma Dorr Olivier Inc. [77] veröffentlichte 1962 das Patent eines Wirbelschichtverfahrens bei 800 °C und sauerstoffarmer Luft zur Verflüchtigung von Arsen und Schwefel. Nach einer Staubabscheidung liegt die Abgastemperatur > 650 °C. Durch die Zugabe von Sauerstoff scheidet sich As in Form von As_2O_5 aus. Der Rückstand wird in einer zweiten Prozessstufe bei 650 °C geröstet. Dadurch bilden sich lösliche sulfatische Verbindungen der vorliegenden Metalle.

Bereits 1936 erhielt Hoboken [78] ein Patent zur Verbesserung der Separierung und Ausbringung von Metallen. Darin ist die Verwendung eines rotierenden elektrisch beheizten

Ofens beschrieben. Zunächst wird ein Verflüchtigungsschritt in oxidierend, reduzierend oder inert eingestellter Atmosphäre durchgeführt. Nachdem die Verflüchtigung abgelaufen ist, wird die Temperatur erhöht und eine Schmelze erzeugt.

Von Berzelius [79] ist ein Patent aus 1932 bekannt. Dieses Verfahren zielt auf die Rückgewinnung von Wertmetallen wie Zinn, Blei, Antimon und Wismut ab. Dabei werden Elemente wie z.B. Arsen, Cadmium und Zink durch Verflüchtigung abgetrennt. Die Behandlung der oxidierten Einsatzstoffe erfolgt in einem Drehrohrofen unter reduzierenden Bedingungen und der Zugabe von festen Brennstoffen und Natriumkarbonat, Wasserglas bzw. Borax.

Die Entfernung von Arsen, Antimon und Wismut aus sulfidischen Konzentraten in einem Wirbelschichtverfahren wurde 1983 durch Malmstroem [80] patentiert. Dabei wird der Sauerstoffpartialdruck auf $< 10^{-6}$ atm eingestellt und dadurch die flüchtigen Bestandteile von Arsen, Antimon und Wismut abgetrennt. Anschließend erfolgt das Steinschmelzen bei 1200–1300 °C.

Bei Isabaev et al. [81] findet sich ein Verfahren zur Verarbeitung von Cu-As-Schlickern. Durch Zugabe einer Schwefelquelle (20-40 %) in neutraler Atmosphäre erfolgt dabei die Abtrennung von Arsen.

3. Theoretische Grundlagen

Aufgrund der komplexen chemischen Zusammensetzung der für die Kupfererzeugung verfügbaren Rohstoffe, ist das thermodynamische Verständnis von den im Prozess ablaufenden Reaktionen zur Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Steigerung von Verarbeitungsmöglichkeiten dieser Einsatzmaterialien ein entscheidender Faktor. Dazu zählen neben der Verschlackung sowie der Verflüchtigung von unerwünschten Begleitelementen während des Schwebeschmelzofenprozesses auch die Vorgänge am nachgeschalteten Abgasweg und die dabei auftretenden Reaktionen. Weiterhin sind die Eigenschaften von Arsen und seinen Verbindungen von besonderem Interesse.

3.1 Thermodynamische Betrachtungen

Durch die eingestellten Prozessparameter am Schwebeschmelzofen ist die Abtrennung von Verunreinigungen aus dem Kupfer begrenzt. Die physikalischen und thermochemischen Gleichgewichte führen zu einer Verteilung der eingebrachten chemischen Verbindungen auf die entstehenden Produkte.

3.1.1 Verschlackung

Ein Teil der pyrometallurgischen Kupferraffination erfolgt durch selektive Oxidation. Die Entfernung von Verunreinigungen aus dem Kupfer ist dann möglich, wenn das entsprechende Metalloxid thermodynamisch stabiler ist als Kupferoxid. Im Fall von Arsen ist diese Bedingung erfüllt, wobei zwei Zustände in Betracht kommen: Entweder das Arsen liegt gelöst im Kupfer oder in sulfidischer Form vor und oxidiert nach



Zur Beschreibung des sich einstellenden Gleichgewichtes wird in der Metallurgie die sogenannte Verteilungszahl L verwendet. Diese beschreibt das Verhältnis der Arsenkonzentration in der Schlacke und im Kupferstein (Matte).

$$L_{As}^{slag/matte} = \frac{(c_{As})_{slag}}{[c_{As}]_{matte}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes erhält man die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen

$$K = \frac{a_{(As_2O_3)}^{\frac{1}{2}}}{a_{[As]} \cdot p_{O_2}^{\frac{3}{4}}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$K = \frac{a_{(As_2O_3)} \cdot p_{SO_2}^3}{a_{[As_2S_3]} \cdot p_{O_2}^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Aufgrund der niedrigen Konzentrationen an Arsen kann die Annahme getroffen werden, dass die Aktivitätskoeffizienten konstant und damit die Konzentrationen den Molenbrüchen unmittelbar proportional sind.

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad \text{mit} \quad x_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Umgesetzt auf den Verteilungskoeffizienten im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich folgender Zusammenhang

$$L_{As}^{slag/matte} = K \cdot \frac{\gamma_{[As]}}{\gamma_{(As_2O_3)}} \cdot \frac{M_{As}}{M_{As_2O_3}} \cdot p_{O_2}^{\frac{3}{4}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

$$L_{As}^{slag/matte} = K \cdot \frac{\gamma_{[As_2S_3]}}{\gamma_{(As_2O_3)}} \cdot \left[\frac{p_{O_2}^{\frac{3}{2}}}{p_{SO_2}^3} \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad \text{Gl. 3.8}$$

Neben der thermodynamischen Stabilität der gebildeten Oxide beeinflussen Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen sowie der Sauerstoffpartialdruck bzw. das Verhältnis zwischen Sauerstoff- und Schwefelpartialdruck die Verteilungszahl [82]. Mit zunehmendem Sauerstoffpotenzial wird die Aktivität des Arsenoxides herabgesetzt. Damit steigt die Neigung zur Oxidation und damit zur Verschlackung an. Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Aktivität besteht in der Zugabe geeigneter Schlackenbildner. [83]

3.1.2 Verflüchtigung

Für die Beschreibung der Neigung eines Elementes zur Verflüchtigung ist der Dampfdruck geeignet. Die Abhängigkeit von der Temperatur gibt Auskunft darüber, ob dies möglich ist. In Abbildung 6 sind die Dampfdruckkurven der reinen Elemente, der oxidischen sowie der sulfidischen Verbindungen von Arsen angegeben.

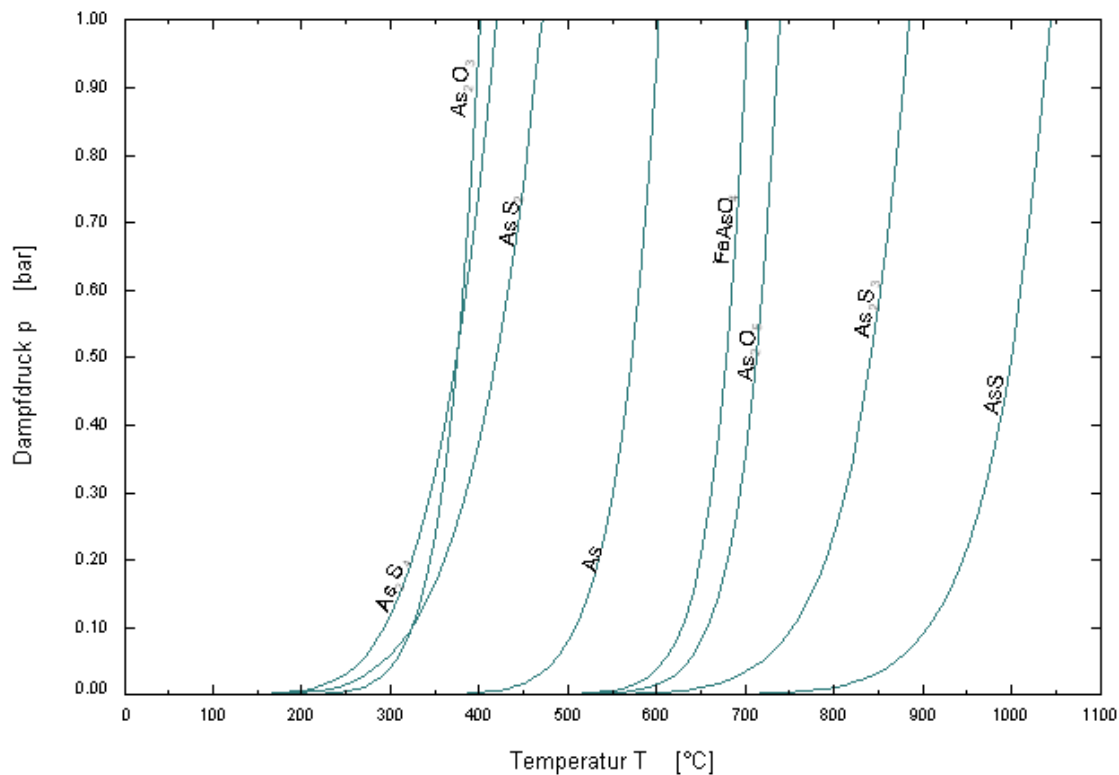


Abbildung 6: Dampfdruckkurven der reinen Elemente und oxidischen sowie sulfidischen Verbindungen von Arsen [84]

Die Dampfdruckkurven belegen, dass die Entfernung von Arsen und seinen Verbindungen bei den vorhandenen Prozessbedingungen im Schwebeschmelzofen relativ leicht zu realisieren ist. Im Hinblick auf die Entarsenierung des Flugstaubes zeigt sich, dass As_2O_3 , As_2S_2 und AsS_2 bereits bei ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Dampfdruck von 1 bar verfügen und somit leicht aus dem Flugstaub verflüchtigen. Gefolgt von As , FeAsO_4 und As_2O_5 setzt die Verflüchtigung von As_2S_3 ab einer Temperatur von ca. $700\text{ }^\circ\text{C}$ ein. Erst bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht auch AsS einen Dampfdruck von 1 bar. Basierend auf diesen Erkenntnissen ist für die Prozessentwicklung das Temperaturfenster im Bereich von $700\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ von besonderem Interesse. In der Praxis läuft die Verflüchtigung allerdings nur unvollständig ab, weil die geringen Konzentrationen dazu führen, dass die Dampfdrücke der reinen Phase nicht erreicht werden [85].

3.1.3 Zustandsdiagramm des Systems As-S-O

Mit Hilfe von Zustandsdiagrammen lässt sich die Stabilität von Arsenverbindungen in Abhängigkeit von Sauerstoff- und Schwefeldioxidpartialdruck ablesen. Die Berechnung erfolgte für die im Schwebeschmelzofen und in der Abgasbehandlung vorliegenden Temperaturen. Alle Berechnungen wurden mit dem thermodynamischen Datenbanksystem HSC 6.12 durchgeführt

[86]. In Abbildung 7 sind die Zustandsdiagramme inklusive der Kennzeichnung der üblichen Arbeitspunkte dargestellt.

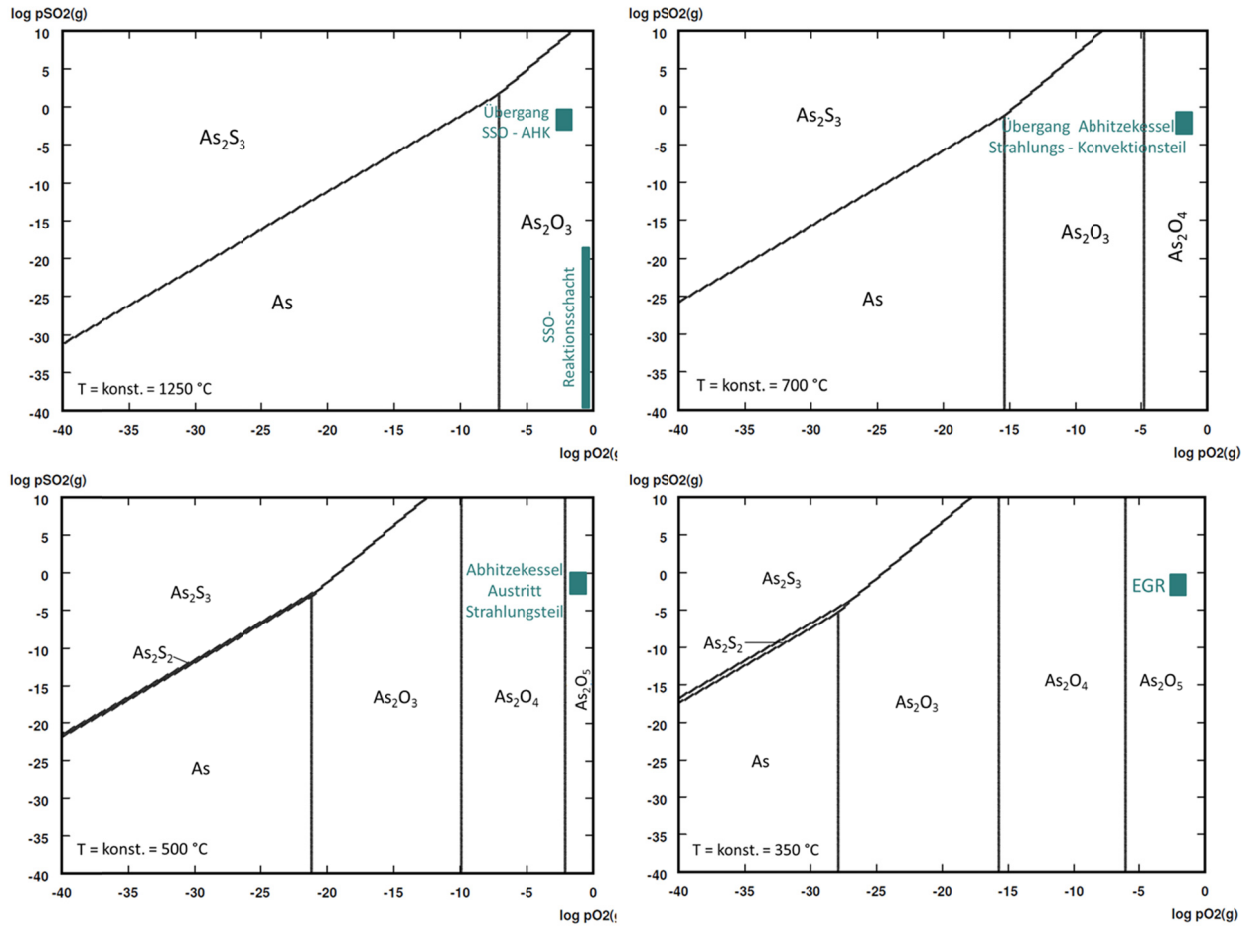


Abbildung 7: Thermodynamische Zustandsdiagramme des Systems As-S-O bei den im Prozess relevanten Temperaturen und Partialdrücken

Während des gesamten Prozessverlaufes sowie der anschließenden Abgasbehandlung ist das Oxid die thermodynamisch stabilste Arsenverbindung bei den vorhandenen Partialdrücken von Sauerstoff und Schwefeldioxid. Mit sinkender Temperatur stabilisieren sich die höherwertigen Oxide von Arsen während im Schwebeschmelzofen und am Eintritt in den Abhitzeessel das As(III)-Oxid die thermodynamisch bevorzugte Verbindung darstellt, ist bei 700 °C As_2O_4 stabil und bei Temperaturen < 500 °C schließlich As(V). Hinsichtlich der Stabilität der sulfidischen Arsenverbindungen ist festzustellen, dass diese mit sinkender Temperatur ebenfalls abnimmt. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt bereits bei geringen Partialdrücken zur Stabilisierung der oxidischen Arsenverbindung. Dass Arsen unter den gekennzeichneten Prozessbedingungen in sulfidischer Form im Flugstaub vorliegt, ist aus thermodynamischer Sicht also auszuschließen.

Den Überlegungen aus Kapitel 1 folgend, ist die Erzeugung eines sulfidischen As-Produktes zur Entarsenierung des Flugstaubes zu favorisieren. Die sich daraus ergebenden Arbeitsbereiche sind für den Temperaturbereich von 700-900 °C in Abbildung 8 dargestellt.

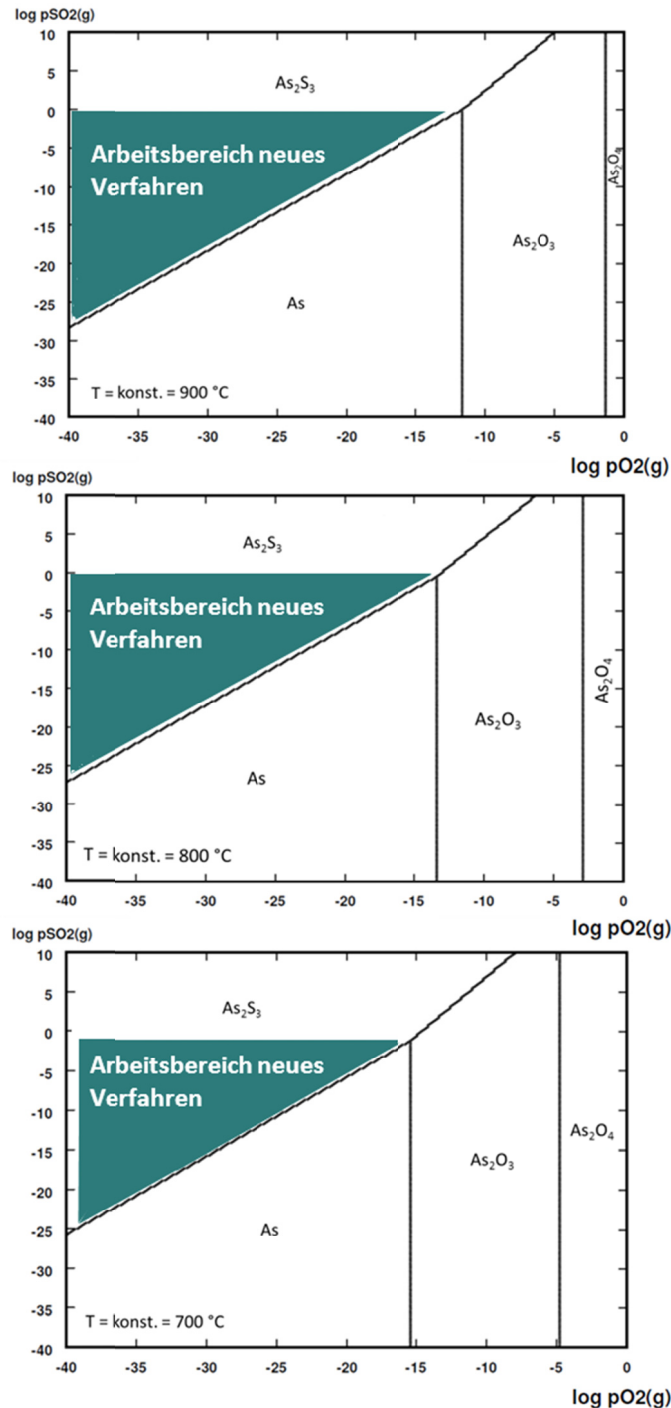


Abbildung 8: Kennzeichnung des anzustrebenden Arbeitsbereiches für die Prozessentwicklung zur Entarsenierung des Flugstaubes im Temperaturbereich von 700-900 °C

Mit steigender Temperatur erhöht sich auch der Stabilitätsbereich von Arsen(III)sulfid und damit die Unempfindlichkeit gegen den Eintrag von Sauerstoff in den Prozess, wenn auch auf insgesamt niedrigem Niveau ($p_{O_2}^{700} = 10^{-16} \text{ bar}$, $p_{O_2}^{900} = 10^{-12} \text{ bar}$).

3.1.4 Bildung von Sulfaten

Am Austritt des Abgasschachtes des Schwebeschmelzofens besitzen das Abgas und der Flugstaub eine Temperatur von etwa 1250-1300 °C. Wie bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben, befinden sich im Flugstaub unreaktierte Konzentratpartikel, welche noch einen Anteil von Sulfidschwefel enthalten. Am Eintritt in den Abhitzekegel wird zurückgeführtes, kaltes Abgas hinzugemischt. Dieses sogenannte Rückgas verfügt über einen Sauerstoffgehalt von 2-3 % und bewirkt, dass brennbare Bestandteile des Flugstaubes oxidieren, wenn eine ausreichende Durchmischung stattfindet. Dies sind zum einen der mitgeführte Sulfidschwefel und zum anderen Kohlenstoff. Die C-Fracht des Flugstaubes ist für den betrachteten Prozess in Hamburg in der Regel zu vernachlässigen.

Die Zugabe von Sauerstoff führt also zur exothermen Oxidation von Cu_2S und FeS . Andere Reaktionen sind für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt, weil sie mengenmäßig nicht relevant sind. In den nachstehenden Gleichungen sind die Enthalpien für die beiden Oxidationsreaktionen bei einer Temperatur von $T = 1200 \text{ °C}$ angegeben [84].



Die aufgrund der beschriebenen Reaktionen freigesetzte Energie führt zu einem erneuten Temperaturanstieg im Abgas. Um die nachfolgenden Aggregate (die Rohrbündel des Konvektionsteils des Abhitzekegels sowie die Kondensatorplatten der elektrostatischen Gasreinigung) vor erhöhtem Verschleiß zu schützen, ist es daher notwendig und sinnvoll die Oxidationsreaktion möglichst im vorderen Bereich des Strahlungsteils im Abhitzekegel zu durchlaufen [87].

Mit absinkender Temperatur setzt die Bildung von Sulfaten, das Reaktionsprodukt aus den gebildeten Metalloxiden in schwefelhaltiger Atmosphäre, ein. Diese können erst entstehen,

wenn SO_3 stabil ist, und dies geschieht bereits im Strahlungsteil des Abhitzekeessels nach der Reaktionsgleichung



In Abbildung 9 ist die Stabilität verschiedener Sulfate für den Temperaturbereich von 0 °C bis 1300 °C angegeben.

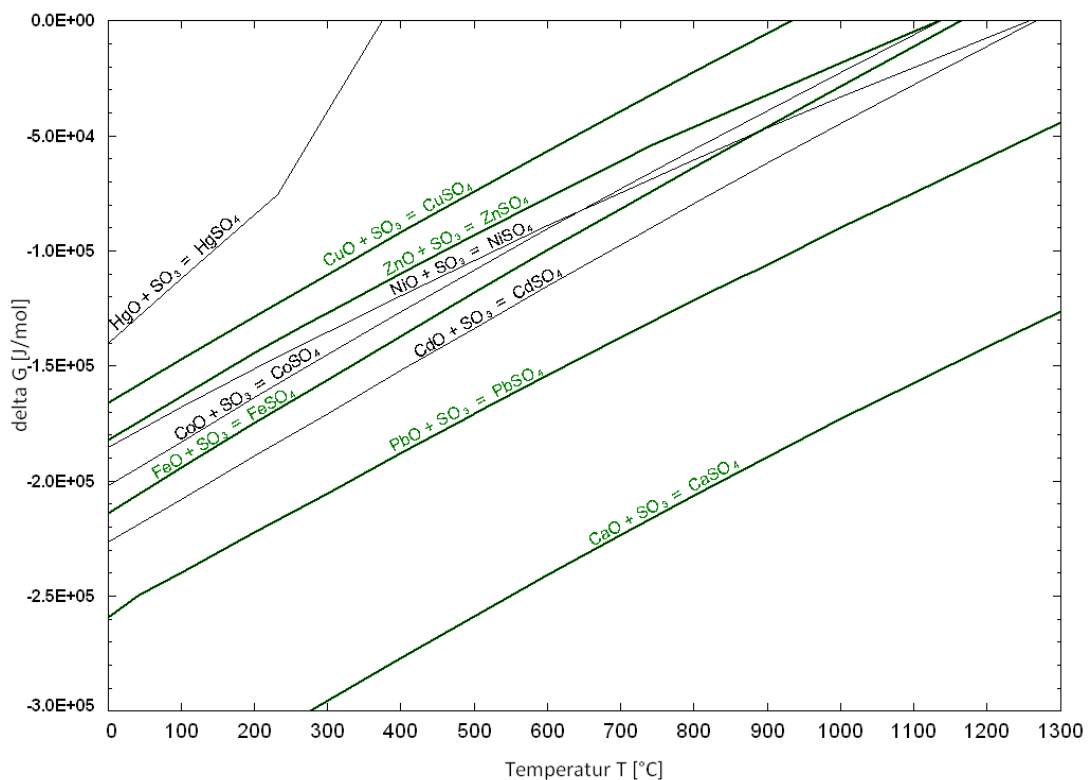


Abbildung 9: Freie Bildungsenthalpie der Sulfate in Abhängigkeit der Temperatur

Für den Flugstaub relevante Sulfate sind grün gekennzeichnet. Die Stabilität der gebildeten Verbindungen reiht sich wie folgt



Kalzium bildet demnach das stabilste Sulfat der betrachteten Elemente, gefolgt von Blei und Eisen, während Kupfer am Schluss der Reihe steht. Unter den gegebenen Bedingungen der vorhandenen Abgasbehandlung ist daher die Bildung von Sulfaten nicht zu verhindern.

Dieser Umstand ist für die weitere Betrachtung der Arbeit vor dem Hintergrund der Entwicklung eines thermischen Verfahrens zur Entarsenierung des Flugstaubes, unter der Prämisse eines

möglichst SO₂-neutralen thermischen Prozesses, von entscheidender Bedeutung. Beim Erhitzen setzt die Sulfatspaltung schon bei relativ niedrigen Temperaturen (ca. 450-500 °C) ein und führt damit zur Freisetzung von SO₂. Die Vermeidung der Entstehung von SO₂ ist also selbst unter inerten Prozessbedingungen nicht zu verhindern.

3.1.5 Bildung von Arsenaten

Die bereits beschriebene Nachverbrennung am Übergang vom Schwebeschmelzofen in den Abhitzekessel führt zur Bildung von Kupfer- und Eisenoxiden. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Arsen bilden sich die korrespondierenden, in der Regel nicht-flüchtigen Arsenate.

Abbildung 10 zeigt das Stabilitätsdiagramm im System As-Fe-O bei den in der Abgasbehandlung vorherrschenden Temperaturen. Jeweils markiert ist der für den Prozess gültige Arbeitsbereich.

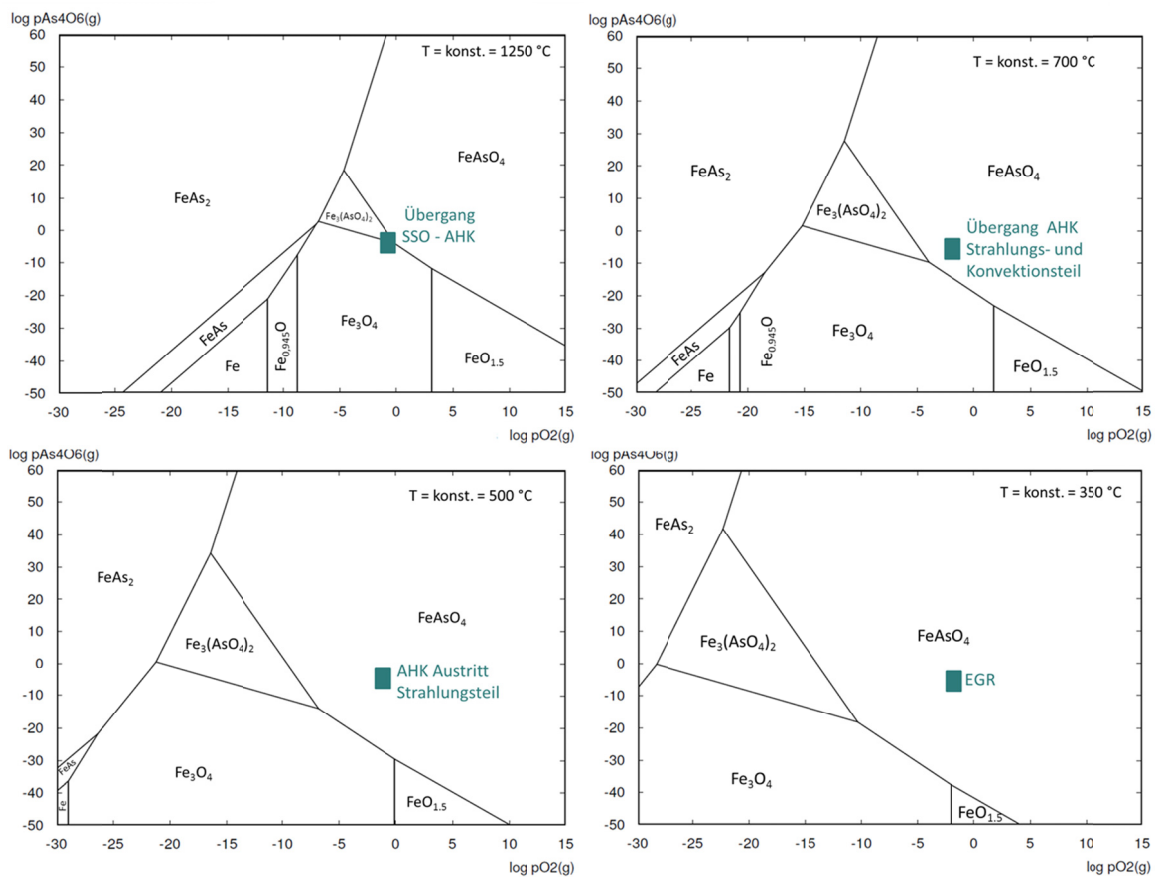


Abbildung 10: Stabilität der Verbindungen im System As-Fe-O bei den in der Abgasbehandlung relevanten Temperaturen

Am Übergang vom Schwebeschmelzofen in den Abhitzekessel zeigt sich bei den vorhandenen Prozessbedingungen, dass neben der Ausbildung von Eisenarsenat auch die Magnetitbildung thermodynamisch stabil ist. Mit abnehmender Temperatur im Laufe der Abgasbehandlung verschiebt sich das Gleichgewicht hin zur Formierung von Eisenarsenat. Vorteil der Magnetitbildung ist, dass dieser im Gegensatz zum Hämatit nicht mit Arsenoxid zum Arsenat reagiert.

Neben Eisen ist auch Kupfer in nennenswerten Mengen vorhanden. In Abbildung 11 sind daher die Zustandsdiagramme für denselben Temperaturbereich im System As-Cu-O dargestellt.

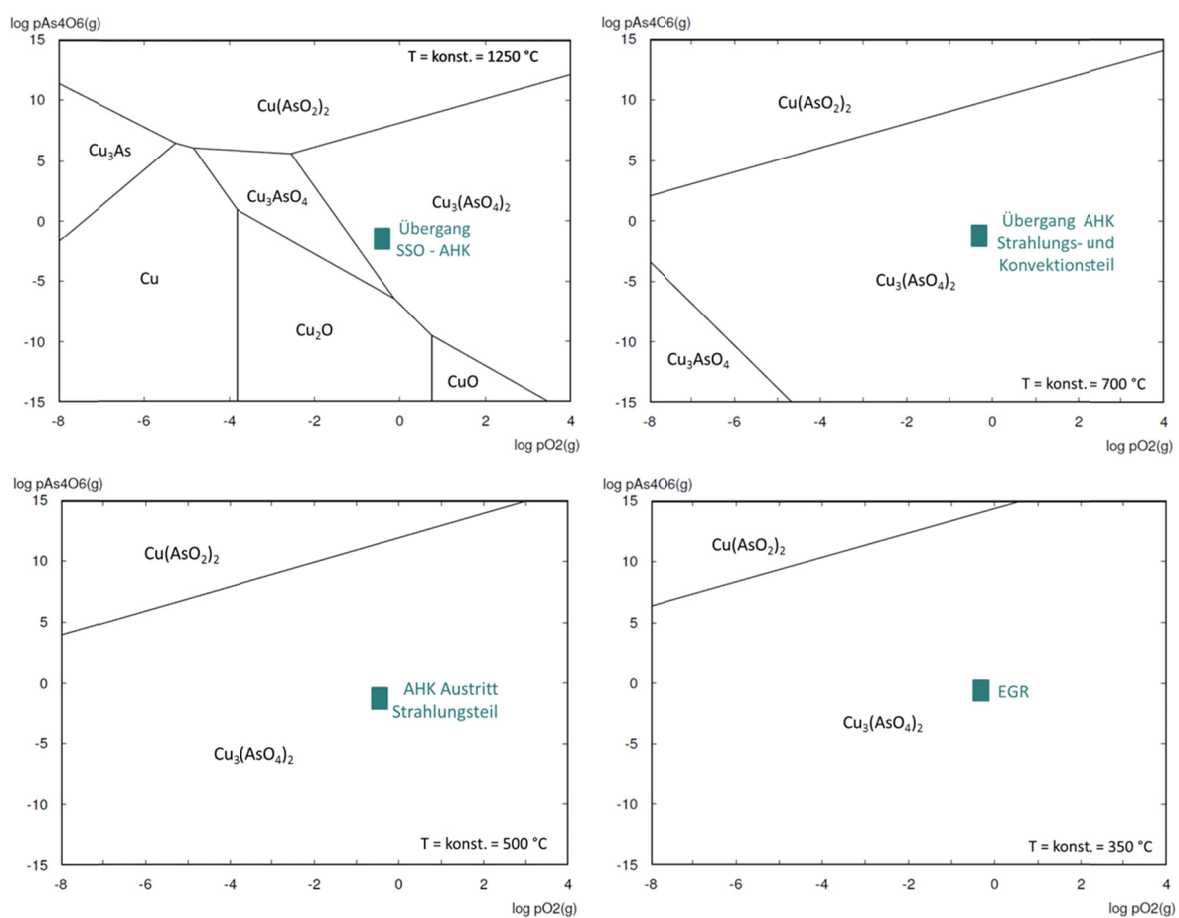


Abbildung 11: Stabilität der Verbindungen im System As-Cu-O bei den in der Abgasbehandlung relevanten Temperaturen

Im gesamten betrachteten Temperaturfenster stellt die Verbindung $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ die thermodynamisch stabilste Verbindung dar. Wie beim Eisen so ist auch hier festzustellen, dass sich mit sinkender Temperatur der Stabilitätsbereich des Kupferarsenats vergrößert.

3.2 Arsen im Kupferprozess

Obwohl das Arsen in der Erdkruste nur spärlich enthalten ist, tritt es häufig in Verbindung mit Kupfererzen auf und stellt ein unerwünschtes Begleitelement in der Kupfermetallurgie dar [88]. Die wichtigsten Arsenträger in der Kupfermetallurgie sind der Enargit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$) aus der Gruppe der Arsenchalkogenide und Arsenkies ($\text{FeAs}_2\cdot\text{FeS}_2$) als Vertreter der Metallarsenide [89,90]. Arsen beeinträchtigt die physikalischen Eigenschaften des Kupfers durch Versprödung und Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund der Toxizität, es besitzt karzinogene Eigenschaften, ist als Arsenwasserstoff hochgiftig und als Arsenik in höheren Dosen ebenfalls schädlich. Daher muss ein moderner Kupferprozess diesem Umstand Rechnung tragen und Lösungskonzepte zur sicheren Verwendung solcher Erze anbieten. Damit dies gelingt, sind die Kenntnis zum physikalischen und chemischen Verhalten des Elements sowie seiner Verbindungen und zur Verteilung im Kupferprozess notwendig.

3.2.1 Eigenschaften von Arsen und Arsenverbindungen

Arsen gehört zu der Gruppe der Halbmetalle. Dies äußert sich darin, dass es sowohl als Anion als auch als Kation in den Oxidationsstufen 3+, 5+ und 3- in Verbindungen auftritt. Für den Kupferprozess und die Aufarbeitung des Arsens aus dem Flugstaub sind vor allem Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel von Interesse. Tabelle 3 zeigt die charakteristischen Eigenschaften der wichtigsten Verbindungen. [88,89,91]

Tabelle 3: Übersicht der Arsenverbindungen mit Schwefel und Sauerstoff hinsichtlich deren chemischen Struktur, Farbe sowie thermischem Verhalten

Bezeichnung	chem. Formel	Farbe	Schmelzpunkt T_M [°C]	Siedepunkt T_V [°C]
Arsen	As	Grau	814 °C (36 bar)	-
Arsenik	As_2O_3	Farblos	-	465 °C
Arsenpentaoxid	As_2O_5	Weiß	zerfällt bei 300 °C in Arsenik und O_2	
Realgar	As_4S_4	Orange, Schwarz	318 °C	565 °C
Auripigment	As_2S_3	Zitronengelb, Rot	327 °C	710 °C
Arsenpentasulfid	As_2S_5	Gelb	zersetzt sich bei 100 °C ins As_2S_3 und Schwefel	

Wie bereits im vorigen Kapitel gezeigt, führt die Anwesenheit von Metalloxiden zur Bildung von Arseniten und/oder Arsenaten. Weiters ist die Zugabe von Eisen und/oder Kalzium zur Fällung des Arsenats eine gängige Methode zur Entarsenierung von betrieblichen Abwässern und wird auch bei Aurubis angewendet. Die Tabelle 4 gibt die Löslichkeit der im Flugstaub relevanten

Arsenverbindungen im sauren, neutralen und basischen Milieu wieder. Zum einen ist die Kenntnis über das Verhalten verschiedener Arsenverbindungen in unterschiedlichen Medien für die Charakterisierung der im Flugstaub vorliegenden Arsenverbindungen erforderlich. Zum anderen ist das Wissen von der Stabilität eines allfälligen Arsenproduktes im zu entwickelnden Verfahren hinsichtlich der Nachhaltigkeit von entscheidender Bedeutung.

Tabelle 4: Gegenüberstellung der Löslichkeit von Arsenoxiden und -sulfiden, Arseniten sowie Arsenaten in unterschiedlichen Medien

Verbindung	Löslichkeit - Medium		
	sauer	Wasser	basisch
As ₂ O ₃	✓	✓	✓
As ₂ O ₅	✓	✓	✓
As ₂ S ₃	✗	✗	✓
As ₂ S ₅	✗	✗	✓
Arsenite [AsO ₃] ³⁻	✓	✗	✓
Arsenate [AsO ₄] ³⁻	✓	✗	✓

Oxidische Arsenverbindungen lösen sich in allen drei Medien während die Arsenate und Arsenite im Wasser keine Löslichkeit besitzen. Als stabilste Form sind die sulfidischen Arsenverbindungen anzusehen. Die Löslichkeit beschränkt sich auf den basischen Bereich, in der Literatur ist der Aufschluss mit Ammoniumsulfidlösungen beschrieben [92].

3.2.2 Verteilung im Kupferprozess

Die Entfernung von Arsen aus dem Kupferprozess erfolgt in mehreren Teilschritten. Bereits im Zuge der Aufbereitung der Erze zu Kupferkonzentrat findet die erste Separation statt. Dabei ist der Grad der Entfernung entscheidend vom jeweiligen Erz abhängig. Der Großteil, etwa 60-90 %, des enthaltenen Arsens verbleiben im Flotationsrückstand, die Arsengehalte in den gehandelten Konzentrate decken einen weiten Konzentrationsbereich bis zu ca. 10 % As-Inhalt ab [91]. Die maximale Arsenkonzentration in der Kupferkathode nach der Raffinationselektrolyse beträgt < 5 ppm. Im Verlauf des Kupferprozesses muss also das Verhältnis Cu/As von 100 : 1 auf 1.000.000 : 1 angehoben werden [93].

Mit dem Konzentrat gelangt das Arsen in den Verhüttungsprozess. Die Einstellung von thermochemischen Gleichgewichten in Abhängigkeit von den gewählten Prozessparametern führt zur Verteilung des Arsens im Kupferprozess auf die Produkte Kupferstein, Schlacke und

Flugstaub. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen zur Verteilung des Arsens im Kupferprozess. Eine allgemein gültige Aussage über die Verteilung ist nicht festzustellen. Vielmehr zeigt sich, dass folgende Parameter entscheidenden Einfluss auf die Verteilung haben [94]

- Verfahren (Schwebeschmelzen, Badschmelzen, Erzflammofen, ...)
- Prozessbedingungen (Temperatur, Sauerstoffpotential, Kupfersteingrad, ...)
- Schlackenmetallurgie (fayalitische Schlacken, Kalziumferrit-Schlacken, FCS-Schlacken)
- Rohstoffe (As-Gehalt im Konzentrat)

▪ Verfahren

Angaben zur Arsenverteilung in unterschiedlichen Aggregaten sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Arsenverteilung Kupferstein/Kupfer – Schlacke – Flugstaub in Abhängigkeit des Verfahrens

Aggregat	Arsenverteilung			Quelle
	Kupferstein/ Kupfer	Schlacke	Flugstaub	
SSO I	15-40	5-25	35-80	Davenport [42]
SSO II	1	10	90	Riveros [96]
SSO III	26	42	32	Alvear [98]
SSO IV	10	10-40	50-80	Weisenberg [114]
SSO V	28	60	12	Kaur [116]
N.N.*	35	55	10	Habashi [91]
Noranda I	8	12	80	Davenport [42]
Noranda II	54	27	19	Pawlek [88]
Erzflammofen	5	58	37	Pawlek [88]
Teniente	6	7	87	Davenport [42]
PSC (55**)	28	13	58	Davenport [42]
PSC (70***)	50	32	18	Davenport [42]
TBRC	9	15	76	Pawlek [88]

* ... Aggregat nicht bekannt

** ... Kupferstein mit 55 % Kupfer

*** ... Kupferstein mit 70 % Kupfer

Durch die Auswahl der Technologie ist die Verteilung von Arsen bereits beeinflussbar. Dass dies jedoch nicht der alleinig ausschlaggebende Grund ist zeigt sich dadurch, weil zum Teil erhebliche Abweichungen in den Angaben innerhalb einer Technologie bestehen. Mit Änderung bzw. Einstellung der Prozessparameter ist die Verteilung zu beeinflussen.

▪ Prozessbedingungen

Eine Erhöhung der Sauerstoffanreicherung des Blaswindes im Schwebeschmelzofen führt zu einer Verminderung der Arsenverflüchtigung bei gleichzeitigem Anstieg der Arsenkonzentration in der Schlacke während der Arsengehalt im Kupferstein konstant bleibt [46].

▪ Schlackenmetallurgie

In der Regel werden in der Kupferindustrie saure Schlacken, sogenannte fayalitische Schlacken auf SiO_2 -Basis, verwendet. Diese verhindern weitestgehend die Aufnahme von Arsen. Nur 15-20 % des eingetragenen Arsens werden mit der Schlacke aus dem Prozess ausgeschleust [95], [96]. Dieses Charakteristikum kommt der Weiterverwendung der Schlacke im Straßen- und Wasserbau zugute.

▪ Rohstoffe

Moyano et al. [97] untersuchten die Möglichkeit zur Verarbeitung von hoch-arsenhaltigen Konzentraten mit bis zu 6 % As im Tenientekonverter. In einem Pilotversuch wurden 7000 t arsenhaltiges Konzentrat in drei Tagen verarbeitet und anschließend eine Massenbilanz erstellt. Etwa 80 % des eingetragenen Arsens verflüchtigt sich und wird mit dem Abgas sowie dem Flugstaub ausgetragen. Mit steigendem As-Gehalt steigt die Arsenkonzentration im Abgas und gleichzeitig verringert sich die Konzentration im Flugstaub. Moyano führt dies auf die Bildung von Arsenaten in Anwesenheit von metallischen Oxiden von z.B. Cu, Fe, Pb oder Zn zurück.

Bei Alvear et al. [98] findet sich ein Vergleich der Schmelzaggregate Isasmelt, Teniente und Schwebeschmelzofen in Bezug auf deren Arsenverteilung. In Abhängigkeit der Arsenkonzentration im Ausgangsmaterial ist hier die Massenverteilung von Arsen auf Stein-, Schlacken- und Flugstaubphase dargestellt. Mit steigendem As-Gehalt nimmt der Arsenanteil im Abgas zu. Für den Schwebeschmelzofen ist bei 0,5 % As im Vorlauf nur mit 26 % des eingetragenen Arsens im Abgas zu rechnen. Der größte Anteil (42 %) verlässt die Prozessgrenze mit der Schlacke.

4. Materialcharakterisierung

Die Charakterisierung des Flugstaubes als Ausgangsmaterial für die Entwicklung eines Arsen-austrages aus dem Schwebeschmelzofenprozesses ist von entscheidender Bedeutung.

4.1 Literaturübersicht

In der Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Charakterisierung der Prozessflugstäube aus dem Schwebeschmelzofen beschäftigen.

Nach Piret et al. [99] sollte das Arsen im Flugstaub in fünfwertiger Form vorliegen. Das dreiwertige Arsen ist bei den üblichen Temperaturen in der elektrischen Heißgasreinigung noch nicht rekondensiert und es besteht keine Möglichkeit zur Abscheidung im Filter. [99]

Morales et al. [100] verwendete zur Charakterisierung des Flugstaubes Röntgendiffraktometrie (XRD). Die Elementanalyse weist einen hohen As-Gehalt von 8,2 % aus. Zur weiteren Charakterisierung des Flugstaubes erfolgte die Bestimmung kristalliner Phasen mittels Röntgendiffraktometrie. In der untersuchten Flugstaubprobe sind neben Magnetit und einem Kupfer-Eisenspinell die Sulfate von Cu, Pb und Zn sowie Arsenik als Hauptphasen angegeben. Eine anschließende Laugung in Wasser führte zu einer Anreicherung von Kupfer in der Grobfraktion des Rückstandes. Arsen reichert sich in der Feinfraktion des Rückstandes an. Der As-Aufschlussgrad ist mit 70 % angegeben.

Kyllo et al. [101] beschreiben mehrere Flugstaubproben, welche entlang des Abgassystems eines Erzflamofen und Konverters entnommen wurden. Die Untersuchung wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Entnahme der Flugstaubproben erfolgte an drei Bereichen. An der Eintrittsstelle des Prozessgases fällt eine Grobfraktion an, welche aus mechanisch mit dem Abgasstrom ausgetragenen Stein- und Schlackenpartikel besteht. Im weiteren Verlauf der Abgasbehandlung in der elektrischen Gasreinigung und dem anschließenden Sackhaus nimmt die Korngröße des Flugstaubes ab. In dieser Feinfraktion liegen As, Cd, Pb und Zn angereichert vor.

Eatuogh et al. [102] charakterisierten zwei Flugstäube aus der Industrie, die bei der Verhüttung primärer Kupfererze anfallen. Über die Entnahmestelle der Proben ist nichts weiter bekannt. Zur Bestimmung der vorliegenden Verbindungen erfolgte die Kombination sowohl verschiedener nasschemischer Methoden als auch Mikroskopie. Die erste Flugstaubprobe enthält Arsen nicht in oxidierter Form, es liegt vermutlich als As_2S_2 vor. Die weitere Feststoffuntersuchung zeigt eine Anreicherung von Arsen an der Oberfläche der Flugstaubpartikel. Im zweiten Flugstaub wurde Arsen in Form von As_2O_3 und As_2O_5 nachgewiesen.

Lastra-Quintero et al. [103] untersuchten Flugstäube aus der elektrischen Gasreinigung des Schmelzofens aus dem Mitsubishi-Prozess. Der sehr feine Flugstaub enthält neben den Hauptphasen Zink, Blei, Eisen und Kupfer auch 1,4 % As. Zur Charakterisierung der vorliegenden mineralogischen Zusammensetzung kamen die Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie zum Einsatz. Ein Problem bei der röntgendiffraktometrischen Bestimmung der vorliegenden Phasen ergab sich aus der geringen Kristallinität des untersuchten Flugstaubes. Die Auswertung zeigte, dass Blei als Sulfat sowie verschiedene Oxide von Zn, Fe und Cu vorliegen. As ist in Form von Cu_3As in der untersuchten Probe ausgewiesen. Anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen gelang es, zwei Typen der Flugstaubpartikel zu definieren. Zum einen kugelförmige Teile und zum anderen sogenannte irreguläre. Der Eisengehalt in ersteren lag deutlich niedriger als bei den irregulären. In beiden Partikeltypen ist Cu, Pb und Zn in elementarer Form nachgewiesen.

Kim et al. [104] untersuchen Flugstäube aus der elektrischen Gasreinigung eines Norandaofens. Die Korngrößenbestimmung erfolgt sowohl in Wasser als auch in Methanol. Die Hälfte des enthaltenen Kupfers, Eisens sowie 85 % des Zinks lösen sich bei der Korngrößenbestimmung in Wasser. Arsen ist in nicht wasserlöslicher Form im Flugstaub vorhanden. Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Als Hauptphase konnte Bleisulfat detektiert werden. Weitere Nebenphasen sind Zink in Form von Sulfat, Oxid bzw. Ferrit, Eisenoxid und Silikatschlacke. Arsenverbindungen sind aufgrund der geringen Konzentration nicht nachweisbar. Die Elektronenmikroskopie mittels EDX-Analyse lieferte keine weiteren Erkenntnisse zur Klärung der Bindungsform von Arsen, allerdings ist Arsen häufig mit Pb-reichen Phasen vergesellschaftet.

Evans et al. [105] beschreiben das Verhalten von Nebenelementen in der Abgasbehandlung dreier verschiedener Kupferprozesse – INCO-, Mitsubishi- und Noranda-Verfahren. Der INCO-Prozess zeichnet sich durch hohe SO_2 -Konzentrationen und geringe Staubbelastung im Abgas aus. Arsen liegt in den anfallenden Zwischenprodukten als komplexe Verbindung vor. Beim Mitsubishi-Verfahren von Falconbridge ist mit zunehmender Betriebsdauer der Anlage ein Anstieg der sulfatisierten Bestandteile im Flugstaub zu verzeichnen, wobei Arsen als Bleiarsenat nachgewiesen wird. Die Verfügbarkeit von Arsenik ist ebenfalls beschrieben, abhängig vom Bleigehalt im eingesetzten Konzentrat sowie von den herrschenden Oxidationsbedingungen entlang des Abgasweges. Anhand der Noranda-Technologie ist die Nachverbrennung des Abgases beschrieben. Durch den vorhandenen Sauerstoff entsteht Arsenik, welches in der EGR (besteht aus drei Feldern) nicht abgeschieden wird. An den ersten beiden Feldern scheiden sich Kupferoxide ab, während am dritten die Zinksulfat und Bleiverbindungen anfallen.

Markova et al. [106] untersuchten den Flugstaub aus dem Abhitzekegel und der elektrischen Gasreinigung eines Schwebeschmelzofens. Der Vergleich von Proben aus dem Übergang vom Schwebeschmelzofen in den Abhitzekegel, dem Strahlungsteil und den Konvektionsteil zeigen die zunehmende Sulfatisierung. Im Konvektionsteil liegen > 96 % des Schwefels als Sulfat vor. Zur Klärung der Bindungsform der vorhandenen Elemente wurden ausgewählte Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Der Flugstaub besteht überwiegend aus Oxiden von Kupfer und Eisen sowie deren Sulfaten. Neben diesen Hauptphasen konnten auch Schlackenpartikel (Eisensilikate) und Kupfer- bzw. Eisensulfidverbindungen nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Konzentration von Arsen und anderen Elementen lieferte die XRD keine weiteren Aufschlüsse zu deren Bindungsform.

Whyte et al. [107] untersuchte den Flugstaub aus einem Erzflammofen. Die Untersuchung der Flugstäube aus der Rönnskär Kupferhütte findet sich bei Samuelsson [108]. Die Ergebnisse decken sich sehr gut mit den bei Markova et al. [106] nachgewiesenen Phasen. Zusätzlich konnten hier auch noch die Sulfate von Blei und Zink detektiert werden. In den drei Veröffentlichungen wurden keine Angaben zu den vorliegenden Verbindungen von Arsen gemacht.

Kurosawa et al. [109] sammelten Flugstaubproben entlang des Abgasweges der Ashio-Hütte. Neben den üblichen Oxiden und Sulfaten von Eisen, Kupfer und Blei finden sich hier auch Angaben zu Arsen. Während das As in den Flugstaubproben des Abhitzekegels als As_2O_5 nachgewiesen wurde, konnte in den Flugstaubproben der Cotrell-Filter das Trioxid bestimmt werden. Dazu ist auch Antimon als Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_4 zu finden.

Balladares et al. [110] beschäftigten sich mit den Möglichkeiten zur Arsenentfernung aus Abgasen. Ziel der Untersuchung ist die Bildung von Eisenarsenat durch Kontakt des arsenhaltigen Abgases mit Eisenoxid und der Erhöhung des Sauerstoffpotenzials. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass Arsen in dreiwertiger Form vorliegt. Der untersuchte Temperaturbereich umfasste 500-900 °C bei einer Sauerstoffzugabe von 10, 50 und 90 %. Durch Röntgendiffraktometrie gelang der Nachweis von hydratisiertem Eisenarsenat als Reaktionsprodukt.

Sano et al. [54] untersuchten den Flugstaub einer chilenischen Kupferhütte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und XRD. Dabei ist der hohe Arsengehalt (19,4 %) im Flugstaub besonders auffällig. Die diffraktometrische Untersuchung ergab, dass Kupfer, Zink und Blei als Sulfate vorliegen. Es wurden auch die Oxide von Kupfer und Zink nachgewiesen und Arsen ist als dreiwertiges Oxid im Flugstaub vorhanden.

4.2 Elementaranalyse mittels Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse gibt die qualitative sowie die quantitative Zusammensetzung einer Materialprobe wieder und ist insbesondere zur Erstellung der Elementbilanzen entscheidend.

Um einen Überblick von der unterschiedlichen Zusammensetzung des SSO-Flugstaubes an verschiedenen Stellen entlang des Abgasweges zu erhalten, erfolgte die Probenahme sowohl im Strahlungs- als auch im Konvektionsteil des Abhitzekessels sowie in der elektrischen Gasreinigung. Nach der Vermischung der einzelnen Flugstaubströme im Kettenförderer wurde eine Mischprobe vor dem Eintritt in den Flugstaubbunker entnommen. Zur Abgrenzung des heutigen Normalbetriebes mit dem zukünftig zu erwartenden As-Eintrag (Versuchsbetrieb zur Ausschleusung des Flugstaubes) in den SSO sind die Analysenwerte für beide Betriebszustände gegenübergestellt. Weiters erfolgte die Beprobung einer für den heutigen Produktionsbetrieb typischen Konzentratmischung. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Übersicht zur Elementaranalyse der Flugstaubes an verschiedenen Stellen des Abgasweges (vgl. Kennzeichnung der Probenahmestellen in Abbildung 4)

Element		Abhitzekessel				EGR		Mischung		Kupferkonzentrat
		Strahlungsteil		Konvektionsteil		Normalbetrieb	Versuchsbetrieb	Normalbetrieb	Versuchsbetrieb	
		Normalbetrieb	Versuchsbetrieb	Normalbetrieb	Versuchsbetrieb					
As	in wt%	1,0	1,7	1,3	1,7	2,1	3,2	1,4	2,0	0,11
Bi	in wt%	0,2	0,1	0,2	0,1	0,5	0,2	0,3	0,1	0,01
Cd	in wt%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,01
Cu	in wt%	27,6	24,7	27,5	25,3	33,2	25,9	29,3	25,1	26,9
Fe	in wt%	16,4	19,1	17,6	17,3	13,7	12,4	15,8	17,1	30,2
Pb	in wt%	0,7	0,4	0,6	0,5	0,9	0,7	0,7	0,4	0,2
S	in wt%	12,0	11,8	13,1	12,5	12,9	12,2	12,5	12,0	33,8
Zn	in wt%	1,9	1,7	1,8	1,9	2,3	2,1	2,0	1,5	0,6

Als Hauptkomponenten im Flugstaub sind, wie beim Konzentrat, ebenfalls Kupfer, Eisen und Schwefel nachweisbar. Der Kupfergehalt im gemischten Flugstaub beträgt 29,3 % im Normalbetrieb und 25,0 % im Versuchsbetrieb, liegt also in der gleichen Größenordnung wie im Konzentrat und verdeutlicht damit nochmal die Notwendigkeit zur Rückführung in den Schwebeschmelzprozess. Als weitere wesentliche Komponente ist Sauerstoff, der mittels RFA allerdings nicht detektiert werden kann, vorhanden.

Die Arsenkonzentration weist eine Anreicherung entlang des Abgasweges auf. Im Normalbetrieb liegt die Arsenkonzentration im Strahlungsteil bei ca. 1,0 % und steigt im Konvektionsteil auf ca. 1,3 % an. In der elektrischen Gasreinigung beträgt die Konzentration 2,1 % und ist nochmals deutlich höher als im Flugstaub des Abhitzekessels. Nach der Vermengung der einzelnen

Flugstaubströme vor der Rückführung in den Flugstaubbunker entspricht die durchschnittliche Arsenkonzentration 1,4 %. Für die Dauer des Versuchsbetriebes ist ein Anstieg der Arsenkonzentration entlang der gesamten Abgasreinigung zu verzeichnen. Im Abhitzekeessel führt der erhöhte Arseneintrag mit dem Konzentrat zur Angleichung der As-Konzentration im Flugstaub der beiden Teilsektionen auf 1,7 %. Im Flugstaub der elektrischen Gasreinigung wird auch im Versuchsbetrieb ein weiterer Anstieg der Arsenkonzentration auf 3,2 % registriert. Im Konzentrat ist der aktuell gültige Grenzwert für Arsen mit 0,11 % erreicht.

Bismut und Cadmium zeigen ähnliches Verhalten, wobei innerhalb des Abhitzekeessels die detektierte Konzentration praktisch identisch und unabhängig von der Probenahmestelle. Der erhöhte Gehalt im Flugstaub der EGR lässt darauf schließen, dass diese beiden Elemente bei den vorhandenen Temperaturen in der Gasphase vorliegen und dadurch erst in dieser Stufe der Abgasbehandlung rekondensieren. Blei und Zink verhalten sich analog, wenngleich der Anstieg im EGR-Flugstaub hier geringer ausfällt. Der Vergleich der beiden Betriebszustände ist für diese Elemente nicht zulässig, weil während der Versuchszeitraumes keine Anpassung der Gesamteintragsmenge erfolgte und damit die Bedingungen während der Flugstaubausschleusung nicht jenen des Normalbetriebes entsprechen.

4.3 Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte an vier unterschiedlichen Flugstaubproben entlang des Abgasweges (vgl. Abbildung 4). Die Probenentnahme wurde während des Versuchsbetriebes zur Flugstaubausschleusung (siehe Kapitel 5.1) im Abhitzekeessel, unterteilt in Strahlungs- und Konvektionsteil, sowie in der elektrischen Gasreinigung (EGR) durchgeführt. Bei der Probe aus der elektrischen Gasreinigung handelt es sich um eine Mischung aus den beiden vorhandenen EGR-Anlagen. Die vierte Probe, eine Mischprobe entnommen während der Flugstaubabfüllung, stellt den allfälligen Rohstoff für die Verarbeitung im zu entwickelnden Verfahren dar.

Auf einem Siebturm der Fa. Retsch erfolgt die Trockensiebung in vier Kornklassen. Die Maschenweiten der verwendeten Siebe sind 32 µm, 90 µm und 125 µm. Die Siebdauer beträgt 30 min, bei der eingestellten Schwingungszahl von 10 Hz. Alle verwendeten Siebe sind nach DIN 4188 genormt. Je Probenahmestelle werden 100 g Flugstaub eingewogen. Die in Abbildung 12 dargestellten Ergebnisse sind die Mittelwerte aus drei Wiederholungsuntersuchungen je Entnahmestelle.

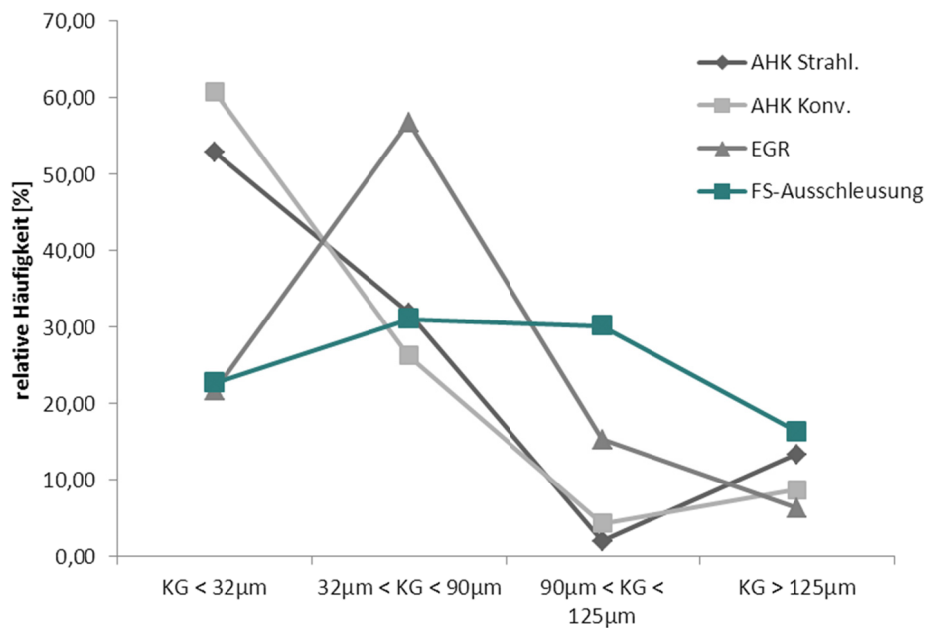


Abbildung 12: Massenverteilung des Flugstaubes in den einzelnen Kornklassen in Abhängigkeit von der Probenahmestelle

Die Flugstaubproben aus beiden Bereichen des Abhitzekessels weisen eine deutliche Anreicherung in der Korngrößenfraktion < 32 µm auf. Mehr als die Hälfte der Probenmenge im Abhitzekessel entfällt auf diese Kornklasse. Flugstaubpartikel mit Korndurchmesser zwischen 90 µm und 125 µm sind kaum vorhanden. Der leichte Anstieg in der Kornfraktion > 125 µm weist auf vorhandene Agglomerate hin. Bei Betrachtung der Siebkurve des EGR-Flugstaubes ist eine Kornvergrößerung im weiteren Verlauf des Abgasweges festzustellen. Dies ist an der Verschiebung des Maximums des relativen Anteils in der EGR-Probe hin zur Kornklasse 32 µm < KG < 90 µm zu beobachten. Die Auswertung der Massenverteilung der Mischprobe (FS-Ausschleusung) deutet darauf hin, dass sich während der Abfüllung des Flugstaubes in Big-Bags bereits Agglomerate gebildet haben, wobei der Anteil in den Massenfraktionen KG > 90 µm auf 46 % angestiegen ist. Weiterhin ist eine Angleichung der Anteilsverhältnisse in den jeweiligen Kornfraktionen festzustellen.

Die anschließende Analyse der einzelnen Kornfraktionen mittels RFA zur Ermittlung der Arsen- und Kupferkonzentration erlaubt die Bestimmung der Elementverteilung für die untersuchten Flugstaubproben anhand der die Frage zu klären ist, inwieweit eine Trennung von Arsen und Kupfer durch die Fraktionierung erfolgt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 zusammengefasst.

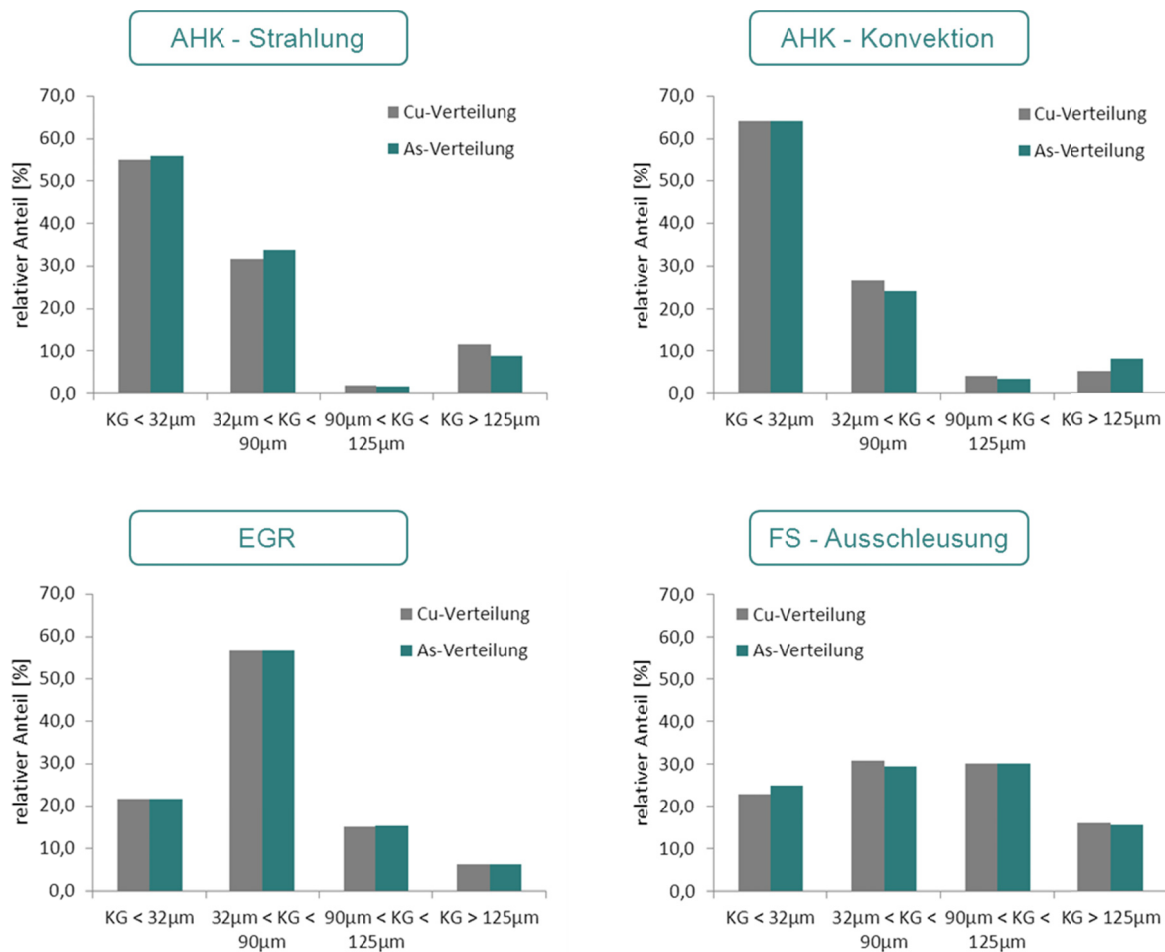


Abbildung 13: Verteilung von Kupfer und Arsen in den Flugstaubproben aus dem Abhitzekeessel, der EGR und des Versuchsbetriebes zur Flugstaubausschleusung

Bei Betrachtung der vier untersuchten Flugstaubproben sind deutliche Unterschiede in der Verteilung zwischen den einzelnen Proben zu erkennen. Während der Flugstaub des Abhitzekeessels mehr als 50 % des Kupfers und Arsens in der Kornfraktion KG < 32 µm enthält, weist jener aus der EGR eine Verschiebung des Maximums um eine Kornklasse nach rechts auf. In der Mischprobe aus dem Versuchsbetrieb liegt auch in der Elementverteilung eine Vergleichmäßigung vor. Da die Konzentration sowohl von Kupfer als auch von Arsen innerhalb einer Flugstaubprobe für die unterschiedliche Kornfraktion annähernd konstant ist, entspricht die Verteilung von Kupfer und Arsen dem Trend aus der Massenverteilung. Eine Separation von Arsen und Kupfer durch Siebung kann daher nicht durchgeführt werden. Das bedeutet gleichzeitig, dass eine Verringerung der zu verarbeitenden Flugstaubmenge durch Abtrennen bestimmter Kornbereiche ebenfalls nicht vorliegt und ein allfälliges Verfahren für die gesamte Flugstaubmenge auszulegen ist.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Verhalten von Schwefel. Zum einen enthält der Flugstaub unreaktiertes Konzentrat und damit Schwefel in sulfidischer Form, zum anderen findet sich durch die ablaufenden Reaktionen in der Abgasbehandlung sulfatisch gebundener Schwefel wieder. Für die pyrometallurgische Behandlung des Flugstaubes zur Entarsenierung sind zwei Aspekte von Bedeutung. Erstens führt das Wiederaufheizen des Flugstaubes zur Zersetzung der Sulfate und damit zur unerwünschten Freisetzung von Schwefeldioxid, während zweitens der sulfidische Anteil des Flugstaubes als potentieller Reaktionspartner für komplexe Arsenverbindungen zur Verfügung steht.

Anhand der Probe aus dem Versuchsbetrieb zur Flugstaubausschleusung erfolgte die Bestimmung des Sulfatanteils durch nasschemischen Aufschluss und die Ermittlung der Gesamtschwefel fracht anhand der RFA-Analyse. Der sulfidische Anteil ergibt sich aus der daraus resultierenden Differenz. Die Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abbildung 14 dargestellt.

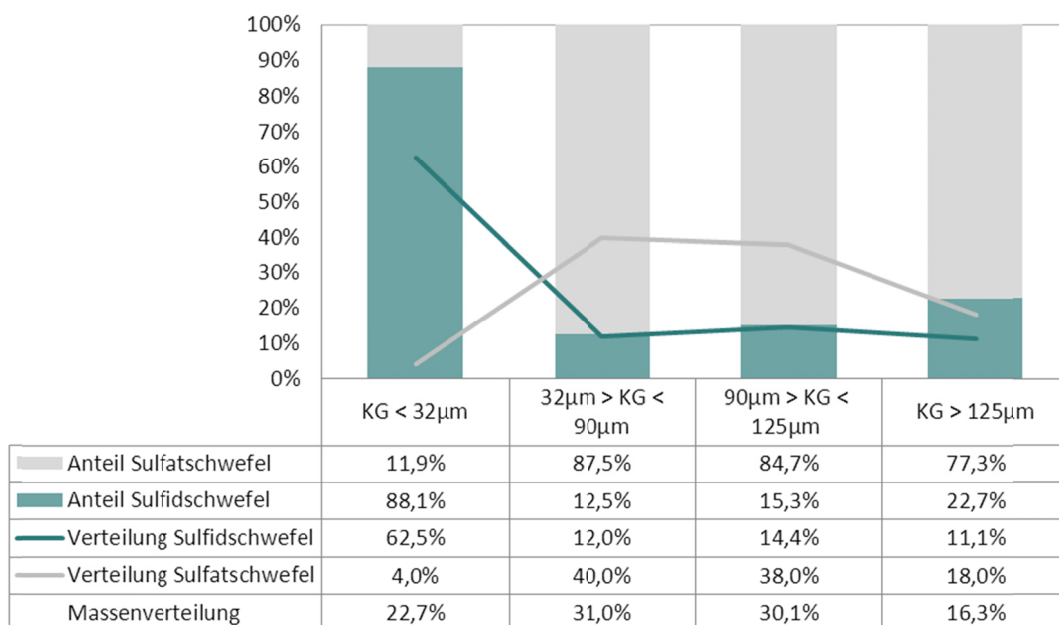


Abbildung 14: Verteilung der Anteile an sulfidisch bzw. sulfatisch gebundenem Schwefel der Mischprobe nach erfolgter Trockensiebung

Die Auswertung der Fraktionen hinsichtlich der vorhandenen Bindung von Schwefel zeigt, dass die Sulfatbildung zur Kornvergrößerung führt. Während Schwefel in der Feinfraktion KG < 32 µm überwiegend sulfidischer Herkunft ist, nur ca. 11,9 % liegen in Form von Sulfaten vor, verschiebt sich das Verhältnis in den übrigen drei Kornfraktionen 32 µm < KG < 90 µm, 90 µm < KG < 125 µm und KG > 125 µm deutlich zugunsten des als Sulfat gebundenen

Schwefels. Der Anteil von Sulfidschwefel steigt innerhalb dieser drei Fraktionen kontinuierlich von 12,5 % auf 15,3 % und schließlich auf 22,7 % an. Weiterhin zeigt sich durch die Bestimmung der Massenverteilung, dass 62,5 % des gesamten im Flugstaub enthaltenen sulfidisch gebundenen Schwefels in der Kornfraktion $KG < 32 \mu\text{m}$ vorliegen. Der restliche Sulfidschwefel verteilt sich zu etwa gleichen Teilen auf die verbleibenden drei Kornfraktionen. 78 % des Sulfatschwefels liegen in den Kornfraktionen $32 \mu\text{m} < KG < 90 \mu\text{m}$ und $90 \mu\text{m} < KG < 125 \mu\text{m}$ vor, während nur 4,0 % auf die Kornfraktion $KG < 32 \mu\text{m}$ entfallen.

4.4 Diffraktometrische Untersuchungen

Zur weiteren Beschreibung des Flugstaubes erfolgte die Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie. Ziel der Untersuchung ist der qualitative Nachweis bzw. die Charakterisierung von Arsenverbindungen sowie die Beschreibung weiterer Phasen, z.B. Oxide von Kupfer, Eisen, Blei oder Sulfaten im Flugstaub. Der Erfolg einer solchen Untersuchung ist stark von der verwendeten Software zur Auswertung abhängig. Für ein unbekanntes Pulver erfolgt, nach der Bestimmung des Beugungsdiagrammes einer Probe, der Abgleich mit einer Vergleichsdatenbank, in der bereits ein Diffraktogramm der gemessenen Substanz vorliegt. Ein weiterer entscheidender Einfluss auf die Aussagefähigkeit dieses Verfahrens stellt die Kristallinität der zu untersuchenden Probe dar. Amorphe oder schlecht kristallisierte Anteile in der Probe führen zur Verbreiterung der Beugungsreflexe und einem unruhigen Verlauf der Kurve.

Die Untersuchung wurde in zwei Stufen zusammen mit einem externen Labor durchgeführt, die Beugungsdiagramme sind im Anhang beigefügt. Im ersten Schritt erfolgte die qualitative Bestimmung der im Flugstaub der EGR vorhandenen Phasen. Der signifikant vorhandene amorphe Anteil sowie die allgemein komplexe Zusammensetzung der Probe erschweren die Auswertung aufgrund von Reflexüberlagerungen und Streuung der Beugungsreflexe. Als Hauptphase ist ein Eisenspinell (Fe_3O_4) nachzuweisen, in dem unterschiedliche Atome, z.B. Si, Al und Zn, eingebaut sein können. Weiterhin sind Kupfer und Blei als reines Sulfat und in verschiedenen Hydratationsstufen vorhanden. Arsenverbindungen konnten nicht detektiert werden. Deshalb wurde im zweiten Schritt eine definierte Probenmenge von 1 g für 1 h in 50 ml bi-destilliertem Wasser suspendiert und anschließend über einen Polycarbonatfilter filtriert. Bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgte das Eindampfen des Filtrates sowie die Trocknung des Filtrationsrückstandes. Im Trockenrückstand des Filtrates sind somit die wasserlöslichen, oxidischen Verbindungen von Arsen enthalten. Die Datenbank enthält Beugungsdiagramme der oxidischen Arsenverbindungen As_2O_3 (als Mineral Claudetit bzw. synthetisch), As_2O_4 und As_2O_5 sowie elementares Arsen, wobei keine der Phasen eindeutig zuordenbar ist. Elementares Arsen

könnte existieren, allerdings wird der stärkste Reflex durch das Bleisulfat überlagert. Ein Vorliegen von elementarem Arsen kann also mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden und somit muss es im amorphen Anteil des Flugstaubes enthalten sein. Die Charakterisierung der vorhandenen Arsenverbindungen ist mit den Mitteln der Röntgendiffraktometrie nicht zu bestimmen. Diese Untersuchungsmethode ist daher nur bedingt zur Charakterisierung des Flugstaubes einsetzbar.

4.5 Simultane Thermoanalyse

Für die weitere Materialcharakterisierung kam die Methode der simultanen Thermoanalyse (STA) zur Anwendung. Dabei wird während des Aufheizvorganges die Änderung der Masse mittels Thermogravimetrie (TG) bestimmt und gleichzeitig der Energiebedarf mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass beide Aussagen über das Material bei absolut identischen Versuchsbedingungen ermittelt werden und daher die Aussagekraft und Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

Die Durchführung der Untersuchung erfolgte in einem externen Labor und zwar an drei verschiedenen Proben. Zunächst wurde die STA an reinem Flugstaub aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung durchgeführt. Dieser Untersuchung angeschlossen erfolgten zunächst die Ermittlung der Vorgänge beim Erhitzen einer typischen Konzentratmischung und schließlich eine 1:1-Mischung aus den beiden Materialien. Die Zusammensetzung der verwendeten Stoffe entspricht den in Tabelle 6 angegebenen Analysen.

In Tabelle 7 ist die Zusammenfassung der Ergebnisse aus der simultanen Thermoanalyse der Flugstaubprobe dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnis der STA für eine Flugstaubprobe aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung mit Gasdurchflussmenge $V = 50 \text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 73,57 \text{ mg}$

Temperaturbereich in °C	TG		DSC	
	Massenänderung Δm in %	Onset in °C	Peak in °C	Fläche in J/g
0-285	-0,88	210	227	-20,0
285-580	-1,25	527	546	-7,3
580-800	-19,98	651	713	-333,8
			745	
			765	
800-1000	-7,45	895	844	-156,9
			914	

Bereits bei relativ geringer Temperatur von $< 285\text{ °C}$ tritt in der untersuchten Probe eine erste Massenänderung von $-0,88\%$ ein. Korrespondierend zu den Ergebnissen aus der Röntgendiffraktometrie ist dies auf die Zersetzung des hydratisierten Kupfersulfats zurückzuführen. Im Temperaturbereich bis 580 °C reduziert sich die Probenmenge um $1,25\%$. Bei weiterer Steigerung der Temperatur setzt die Hauptzersetzung des Flugstaubes ein und endet bei ca. 850 °C , wo ca. 21% der Probenmasse verflüchtigt werden. Im anschließenden Temperaturbereich von $850\text{-}1000\text{ °C}$ nimmt die Masse der Probe um weitere $7,5\%$ ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Bereich ist deutlich geringer. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass im Temperaturbereich von $285\text{-}1000\text{ °C}$ mehrere Reaktionen im Flugstaub ablaufen, von der Freisetzung des Kristallwassers über die Zersetzung der vorliegenden Sulfate bis hin zu der Verflüchtigung von z.B. arsenhaltigen Komponenten, welche insgesamt zu einem Massenverlust von ca. 21% führen. Die festgestellten Reaktionen sind allesamt endotherm und erfordern einen Energiebedarf von $540\text{ MJ/t}_{\text{Flugstaub}}$.

In der zweiten Untersuchung wurde das Verhalten von Konzentrat bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnis der STA für eine typische Konzentratprobe mit Gasdurchflussmenge $V = 50\text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10\text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 88,90\text{ mg}$

Temperaturbereich in °C	TG		DSC	
	Massenänderung Δm in %	Onset in °C	Peak in °C	Fläche in J/g
0-140	-0,12	104	115	-2,8
140-430	-0,47	-	-	-
430-670	-0,25	433	549	-150,3
	-1,41	534	628	
	-4,62	609	-	
670-975	-1,51	746	772	-472,3
			835	
	-1,90	841	866	
			974	-

Im untersuchten Temperaturbereich findet die Zersetzung des Konzentrates in mehreren Schritten statt. Bei 104 °C ist die erste Massenänderung zu beobachten. Diese ist auf die im Konzentrat vorhandene Feuchtigkeit zurückzuführen. Der gesamte Massenverlust beläuft sich auf ca. 10% . Bei 953 °C kommt es zum Aufschmelzen des Materials. Eine Überschreitung dieser Temperatur ist bei der Entwicklung eines Kalzinierprozesses zu vermeiden, weil dies zu Problemen im Prozess führt. Die aufgezeichneten Reaktionen laufen kurz nacheinander ab, sodass die DSC-Peaks und die Masseveränderungen nicht immer leicht auseinander zu halten

sind. Der ermittelte Energieverbrauch unter inerten Bedingungen liegt mit $630 \text{ MJ/t}_{\text{Konzentrat}}$ nochmals um 16,67 % höher als für den Flugstaub.

Nach der Vermischung von Flugstaub und Konzentrat zu äquivalenten Teilen und der Homogenisierung des Materials wurde wiederum die STA durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tabelle 9 zu entnehmen.

Tabelle 9: Ergebnis der STA eines Flugstaub-Konzentratgemischs mit Mischungsverhältnis 50:50, Gasdurchflussmenge $V = 50 \text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 83,58 \text{ mg}$

Temperaturbereich in °C	TG		DSC	
	Massenänderung Δm in %	Onset in °C	Peak in °C	Fläche in J/g
0-140	-0,08	-	112	-1,0
285-580	-0,21	-	-	-1,1
	-0,42	326		-133,5
	-1,61	400		
	-17,81	464		
580-725	-	-	-	-1,8
725-1000	-0,81	-	-	-12,9
	-0,68	829		

Die Untersuchung des Gemisches zeigte eine Verschiebung der Zersetzungsreaktionen zu tieferen Temperaturen. Während für die Einzelkomponenten die Hauptzersetzung bei Temperaturen $> 600 \text{ °C}$ zu beobachten ist, begann hier die Hauptzersetzung bei einer Temperatur von 464 °C , wobei das Aufschmelzen der Probe bei 939 °C beobachtet wurde. Der ermittelte Massenverlust im untersuchten Temperaturbereich beläuft sich auf ca. 22 % und liegt damit um ca. 2 % höher als der mittlere Massenverlust der Einzelkomponenten. Mit $150 \text{ MJ/t}_{\text{Gemisch}}$ beträgt der bestimmte Energieverbrauch lediglich 26 % des mittleren Energiebedarfs aus den beiden Einzelkomponenten.

4.6 Nasschemische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der im Flugstaub vorhandenen Arsenverbindungen lässt sich die unterschiedliche Löslichkeit in verschiedenen Medien ausnutzen. Dazu wurde im Labor eine Prozedur entwickelt, anhand derer die quantitative Bestimmung der Mengenverhältnisse von Arsenoxiden sowie -sulfiden und Arsenaten bzw. Arseniten erfolgte. Das Ablaufschema ist in Abbildung 15 dargestellt.

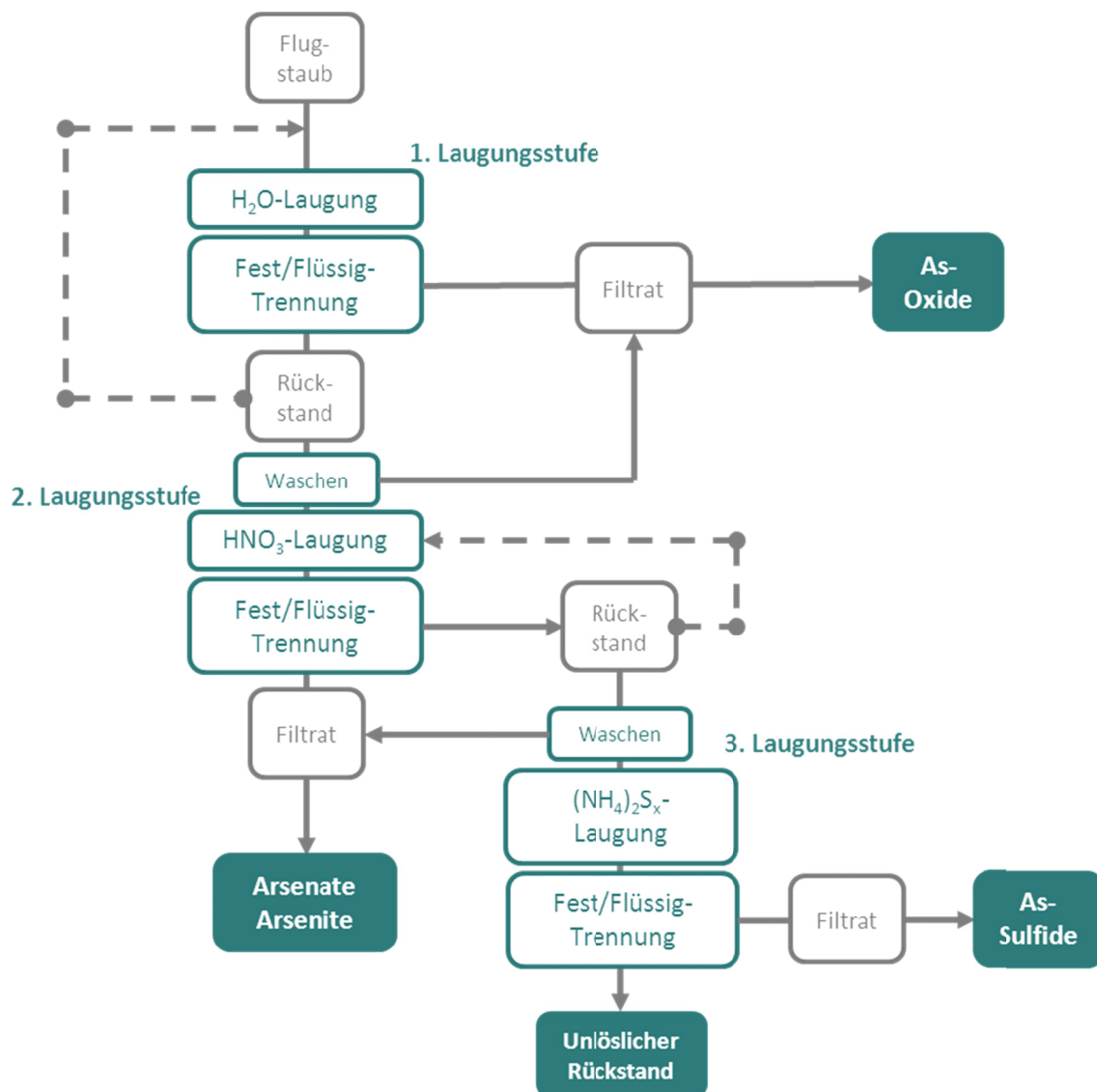


Abbildung 15: Verfahrensablauf zur Bestimmung der vorhandenen Arsenverbindungen im Flugstaub

Im ersten Schritt erfolgte die Einwaage von 200 g Flugstaub. Zur Bestimmung wurde die Mischprobe aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung mit der in Tabelle 6 angegebenen Zusammensetzung verwendet. Die erste Laugung fand bei der konstanten Temperatur $T_1 = 40\text{ °C}$ mit einem Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis von 35:1 statt. Aufgrund der Lösung der Sulfate sank der pH-Wert von 8,0 zu Beginn der Laugung auf 5,6 ab, wobei die Laugungszeit t_1 60 min betrug. Der nach der Filtration verbliebene, feuchte Rückstand von 137 g wurde mit Wasser gewaschen und anschließend zur nächsten Laugung verwendet, das Washwasser dem Filtrat zugegeben und mit Hilfe der Atomspektroskopie (AAS) auf Arsen analysiert. Der ermittelte Laugungsgrad des im Flugstaub enthaltenen Arsens lag bei 11,6 %.

Für den zweiten Laugungsschritt wurde das Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis auf 20:1 abgesenkt. Bei konstanter Temperatur $T_2 = 22\text{ °C}$ und der Laugungszeit $t_2 = t_1$ erfolgte eine weitere Laugung in Wasser. Der pH-Wert zum Ende der Laugung lag bei 5,1. Nach einer kurzen Absetzphase von 25 min wurde die Trennung der festen und flüssigen Phase durchgeführt, der Rückstand wiederum mit Wasser gewaschen und das Waschwasser dem Filtrat zugegeben. Die AAS-Analyse des Filtrates ergab, dass weitere 0,6 % des Arsens gelöst wurden. Der feuchte Rückstand von $m_2 = 127,6\text{ g}$ fand bei der anschließenden Laugung im sauren Milieu Einsatz.

Als Laugungsmedium wurde 0,5 M Salpetersäure verwendet. Bei einem Flüssigkeit zu Feststoff Verhältnis von 30:1 erfolgte die Laugung bei der konstanten Temperatur $T_3 = 40\text{ °C}$ und die Laugungszeit t_3 betrug wiederum 60 min. Nach Ausschalten des Rührers und einer anschließenden Absetzphase von 25 min fand die Filtration über einen Weißbandfilter statt. Zusätzliches Waschen führte zu einem feuchten Rückstand von 94,7 g. Das Waschwasser wurde wiederum dem Filtrat zugeführt und anschließend in der AAS auf Arsen analysiert. In diesem Laugungsschritt wurden 70,5 % des Arsens im Filtrat nachgewiesen.

Für die Wiederholung der Laugung mit HNO_3 erfolgte die Reduzierung des Flüssigkeit-zu-Feststoff-Verhältnisses auf 5:1. Die übrigen Laugungsparameter und die Aufbereitung der Proben blieben unverändert. Die Analyse ergab, dass in diesem Schritt weitere 3,7 % des Arsens gelöst wurden. Eine weitere Laugung mit HNO_3 führte zu einem Aufschlussgrad von $< 1\%$.

Für die dritte und letzte Laugungsstufe kam eine Ammoniumsulfidlösung als Laugungsmedium zum Einsatz. Zur Bestimmung der Restfeuchte des Rückstandes wurde vorab eine Probe entnommen und im Trockenschrank bei $T = 105\text{ °C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand enthielt eine Restfeuchte von 14,7 %. Anschließend wurden zu 79,6 g des feuchten Rückstandes 200 ml des $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ in mehreren Schritten zudosiert und unter ständigem Rühren 240 min bei Raumtemperatur gelaugt und nach Abschalten des Rührers über Nacht absetzen lassen. Nach dem Dekantieren des Überstandes erfolgte das Filtrieren des Restes über einen Papierfilter und das anschließende Waschen mit Wasser. Der Feuchtegehalt des Rückstandes betrug 9,6 %. Die Analyse ergab einen Anteil vom gesamten im Flugstaub enthaltenen Arsen von 15,5 %. Im unlöslichen Rückstand verblieben 0,33 % As. Bezogen auf die Eintragsmenge entspricht dies einem Fehler von 5,7 %.

Die Durchführung der schrittweisen, selektiven Laugung im Hinblick auf die Bestimmung der Mengenverhältnisse bzw. -verteilung von Arsen im Flugstaub hat gezeigt, dass es im Flugstaub zum überwiegenden Teil in Form von Arsenaten bzw. Arseniten vorliegt. Oxidische und sulfidische Arsenverbindungen sind in etwa gleichen Mengenanteilen im Flugstaub vorhanden. Die Ergebnisse der Laugung sind nachstehend in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Verteilung der Arsenverbindungen in der Mischprobe aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung

Arsen- verbindung	Laugungs- medium	ermittelter Anteil
Oxide	H ₂ O	12%
Arsenate, Arsenite	HNO ₃	73%
Sulfide	(NH ₄) ₂ S _x	15%

Eine weiterführende Untersuchung zur Bestimmung der Oxidationsstufen der enthaltenen Oxide und Sulfide sowie zur Bestimmung der Arsenate bzw. Arsenite ist grundsätzlich möglich. Für die Auslegung der Versuche bzw. zur Festlegung der weiteren Vorgehensweise und auch zur Durchführung weiterer Berechnungen ist die Kenntnis der Verteilung sowie die vorhandene Qualität der Versuchsergebnisse ausreichend.

5. Experimentelle Untersuchungen

Die Sichtung und Auswertung der vorhandenen Literatur sowie der Patente ergab, dass das Thema Arsen seit jeher in der Kupferindustrie präsent ist. In den letzten 20 Jahren ist es auch vermehrt Gegenstand der Untersuchungen zur Entfernung aus dem Verhüttungsprozess. Durch Vorbehandlung des Konzentrates kann der Eintrag von Arsen in den Kupferprozess reguliert werden. Allerdings verbleibt im Röstrückstand noch bis zu 0,60 % Arsen und übersteigt damit die maximale Verarbeitungskonzentration von 0,30 %. Die Verarbeitung von Flugstaub ist ebenfalls in der Literatur beschrieben. Untersuchungen im vorigen Kapitel zur Charakterisierung des Arsens im Flugstaub zeigen, dass die verbreitete Annahme Arsen sei als Arsenik bzw. in seiner 5-wertigen oxidischen Form im Flugstaub vorhanden, nicht auf den untersuchten Flugstaub zutrifft. Die thermodynamischen Berechnungen sowie die Ergebnisse der Materialcharakterisierung nach den vorgestellten Methoden belegen, dass Arsen im Flugstaub zum überwiegenden Teil als nicht-flüchtiges Kupfer- bzw. Eisenarsenat vorliegt. Eine ausreichende Arsenentfernung kann daher nur durch Zugabe eines Reduktionsmittels erreicht werden. Grundsätzlich sind dafür sowohl die in der Metallurgie bekannten Reduktionsmittel Kohlenstoff und Wasserstoff als auch Schwefel geeignet. Letzterer weist gegenüber den anderen beiden folgende Vorteile auf

- Treibhausemissionen: Im Unterschied zur Verwendung von Kohlenstoff und Wasserstoff führt der Einsatz von Schwefel nicht zur Freisetzung von Treibhausgasen wie CO_2 oder H_2O . Als Nebenprodukt entsteht Schwefeldioxid.
- Stabiles Reaktionsprodukt: Beim Einsatz von Schwefel entsteht Arsensulfid während bei Verwendung von Kohlenstoff bzw. Wasserstoff das Reaktionsprodukt Arsenik erzeugt wird. Im Hinblick auf eine allfällige Deponierung ist die wasserunlösliche, sulfidische Form zu bevorzugen.
- Synergieeffekt: Der in den Kupferkonzentraten vorhandene Sulfidschwefel ist für die Reaktion nutzbar. Dadurch entsteht ein möglicher Synergieeffekt indem arsenhaltige Konzentrate für ein Verfahren zur Arsenentfernung eingesetzt werden können.

Für die weitere Untersuchung ist die Entarsenierung des Flugstaubes unter der Zugabe von Schwefel bzw. der Verwendung eines Schwefelträgers zu betrachten. Dabei ist das Schwefelpotenzial ein entscheidender Faktor und die Verflüchtigungsrate steigt mit Anwesenheit von freiem Schwefel an [111]. Eine ausreichende, relative Arsenentfernung wird in der Literatur

erreicht, wenn der Flugstaubanteil in der Mischung gering gehalten wird. Ziel eines neuen Verfahrens ist es, den Flugstaubanteil so groß wie möglich zu halten, damit die zu verarbeitende Gesamtmenge möglichst gering bleibt. Das Problem der Abgasbehandlung eines solchen Röstprozesses sowie der Reaktionsmechanismus bei der Entarsenierung des Flugstaubes werden in der Literatur nicht diskutiert. Genau hier ist der Ansatzpunkt zur weiteren Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit zu sehen. Die experimentellen Arbeiten gliedern sich in drei aufeinander aufbauende Teilbereiche.

- In einem ersten Schritt ist zunächst die Frage der Auswirkung auf den industriellen Prozess zu klären. Ist die Entarsenierung des Flugstaubes ausreichend, um die geforderte Produktqualität im ESG sicherzustellen. Zur Beantwortung dieser Frage wurde für die Dauer von drei Tagen der gesamte Flugstaub am Schwebeschmelzofen separat ausgetragen. Anschließend erfolgte der Vergleich der Massenbilanzen für den Normal- und den Versuchsbetrieb.
- Der zweite Schritt verfolgt die Aufgabe zur Klärung des Reaktionsmechanismus sowie zur Festlegung der relevanten Prozessparameter. Hierzu erfolgte die eingehende Untersuchung im Labormaßstab in einem Festbettreaktor.
- Dritter und letzter Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit der Übertragung der ermittelten Verfahrensparameter auf ein verfahrenstechnisch geeignetes Aggregat.

5.1 Flugstaubausschleusung

Das Ziel der Flugstaubausschleusung ist die Überprüfung, ob durch die separate Aufarbeitung des Flugstaubes die künftige Anforderung zur Verarbeitung von Konzentratmischungen mit einem Arsengehalt von 0,30 % erfüllt werden kann. Im Versuchszeitraum erfolgt daher die vollständige Ausschleusung des am Schwebeschmelzofen anfallenden Flugstaubes. Die darin enthaltene Arsenfracht wird durch Anhebung des Arsengehaltes in der Konzentratmischung ersetzt, um die täglich zu verarbeitende Menge an Arsen für den Vergleich des Versuchszustandes mit dem Normalbetrieb konstant zu halten.

5.1.1 Versuchsdurchführung

Die große Herausforderung bei der Ausschleusung des gesamten Flugstaubes aus dem Schwebeschmelzprozess besteht in der logistischen Abwicklung der Abfüllung und der anschließenden Lagerung. Bei einem geschätzten Ofeninhalt von 550 t und einem Konzentratdurchsatz von 3200 t/d wird das Ofenvolumen ca. 6-mal täglich ausgetauscht. Damit ausreichend lange ein stationärer Versuchszustand vorliegt, ist die Dauer auf drei Tage

festgelegt. Für einen Flugstaubanfall von 6 % des Konzentratdurchsatzes entspricht dies ca. 260 t_{Flugstaub} pro Versuchstag. Insgesamt ist daher mit einer Lagerkapazität von ca. 780 t_{Flugstaub} zu kalkulieren.

Im Versuchszeitraum soll der Arseneintrag in den Schwebeschmelzprozess konstant bleiben. Dazu erfolgt die Anhebung des As-Gehalts in der Konzentratmischung auf die künftig zu erwartenden 0,3 % Arsen. In Abbildung 16 ist das Prinzip der Ausschleusung schematisch dargestellt.

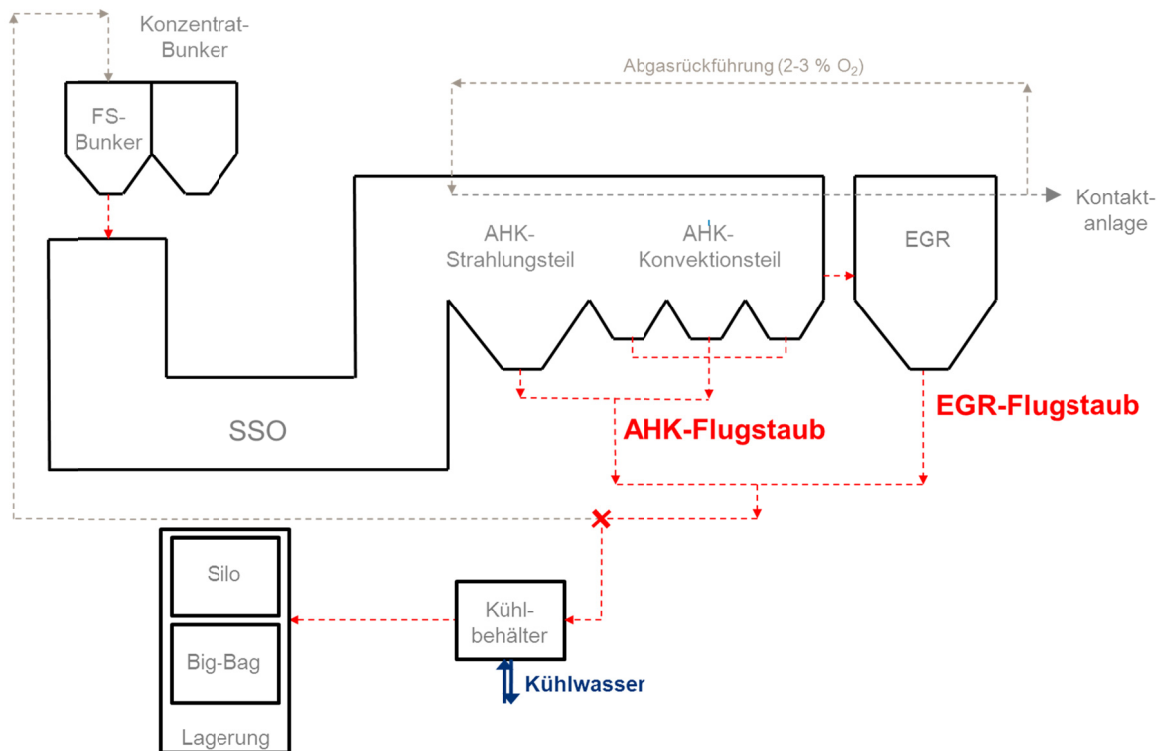


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Flugstaubausschleusung am Schwebeschmelzofen für den Versuchszeitraum von drei Tagen

Die Ausschleusung des Flugstaubes erfolgte am Staubtopf des Kettenförderers. Das ist jene Stelle, an der sämtlicher anfallender Flugstaub zusammen zurück zum Flugstaubbunker transportiert wird. Die Abfüllung des Materials soll zum einen Teil in Silofahrzeuge und zum anderen Teil in Big-Bags passieren. Der Inhalt der Silofahrzeuge kann in einem für die Versuche leergefahrenen Silo aus der Produktion mit einer Kapazität für ca. 270 t_{Flugstaub} zwischengelagert werden. Da dieser Silo in den Produktionsprozess eingebunden ist, kann im Anschluss an den Versuch die Rückführung des Flugstaubes in den Prozess einfach gestaltet werden. Der in Big-Bags abgefüllte Flugstaub wird werksintern zwischengelagert und zum Teil für die anstehenden Versuche zur Verfahrensentwicklung genutzt. Das restliche Material kann über die

Konzentratlagerhalle in den Prozess zurückgeführt werden. Eine Deponierung des ausgetragenen Flugstaubes ist also nicht notwendig. Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Temperatur des Flugstaubes bei der Abfüllung, wobei diese am Austritt des Staubtopfes noch 200-230 °C beträgt. Um einen Brand im Filtersystem des Silos zu vermeiden bzw. den Flugstaub gefahrlos in Big-Bags abfüllen zu können, darf die maximale Abfülltemperatur 100 °C nicht überschreiten. Zur Gewährleistung dieser Anforderung ist ein doppelwandiger, wasserdurchströmter und mit Deckel versehener Stahlcontainer der Abfüllstelle vorgeschaltet.

5.1.2 Bilanzierung

Grundlage für die Erstellung der Massenbilanz ist eine direkte Input-Output-Analyse der relevanten Stoffströme. Dabei gilt das Massenerhaltungsgesetz, das heißt das Stoffströme, die in das System geführt werden, nicht verloren gehen oder im System entstehen können. Für den betrachteten Prozess ist die Annahme von stationären Bedingungen zugrunde gelegt. Folglich werden Stoffe weder freigesetzt noch gespeichert. Abbildung 17 zeigt die relevanten Stoffströme am Ein- sowie am Austritt.

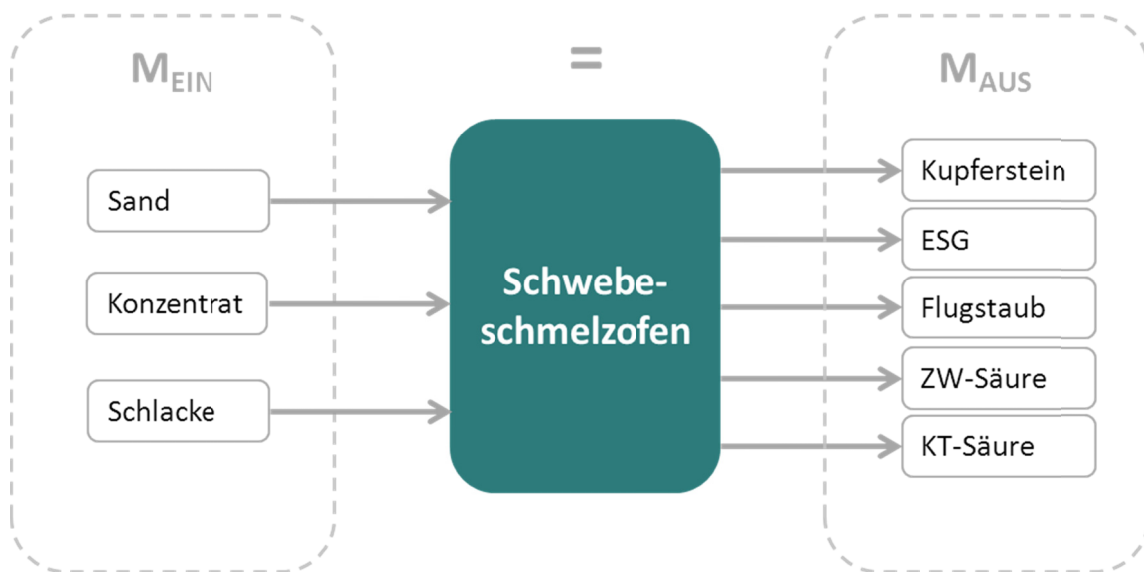


Abbildung 17: Übersicht der für die Erstellung der Massenbilanz am Schwebeschmelzofen relevanten Stoffströme

Damit die Verteilung von Arsen mit Hilfe einer solchen Bilanzierung sichtbar gemacht werden kann, ist es notwendig, die Elementbilanz unter Berücksichtigung der in den jeweiligen Stoffströmen vorliegenden Konzentration zu erstellen. In Tabelle 11 ist eine Übersicht der Probenahmestellen sowie die erfasste Einheit und die Datenquelle angegeben.

Tabelle 11: Übersicht der für die Erstellung der Massenbilanz relevanten Probennahmestellen sowie deren Bezeichnung

	Probenstelle		erfasste Einheit	Quelle
		Bezeichnung		
EINTRAG	Konzentrat	$m_{\text{Konzentrat}}$	t/h	Prozessleitsystem
		m_{Sand}	t/h	Prozessleitsystem
		$C_{\text{SSO-Ofenmischung}}$	wt%	Mittelwert der im Versuchszeitraum bestimmten Proben
	Schlacke	m_{Schlacke}	t/Chargiervorgang	Summe der im Versuchszeitraum in den SSO chargierten Schlacke aus Kranwiegedaten ; Annahme bei Fehlwiegung $m_{\text{Schlacke}} = 30 \text{ t}$
		C_{Schlacke}	wt%	Mittelwert aus den Produktionsdaten für den Versuchszeitraum
AUSTRAG	Kupferstein	$m_{\text{SSO-Stein}}$	t/Chargiervorgang	Summe des im Versuchszeitraum in den Konverter chargierten Kupferstein aus Kranwiegedaten ; Annahme bei Fehlwiegung $m_{\text{SSO-Stein}} = 35 \text{ t}$
		$C_{\text{SSO-Stein}}$	wt%	Mittelwert aus den Produktionsdaten für den Versuchszeitraum
		$m_{\text{EO-Stein}}$	t/Chargiervorgang	Summe des im Versuchszeitraum in den Konverter chargierten Kupferstein aus Kranwiegedaten ; Annahme bei Fehlwiegung $m_{\text{EO-Stein}} = 20 \text{ t}$
		$C_{\text{EO-Stein}}$	wt%	Mittelwert aus den Produktionsdaten für den Versuchszeitraum
	Schlacke	$m_{\text{EO-Schlacke}}$		Annahme: Schlacke vom E-Ofen wird als maßgeblich betrachtet; Daten aus dem Prozessleitsystem
		$C_{\text{EO-Schlacke}}$	wt%	Mittelwert aus den Produktionsdaten für den Versuchszeitraum
	Flugstaub	$m_{\text{Flugstaub}}$	t/h	Prozessleitsystem (Massenstrom H133)
		$C_{\text{Flugstaub}}$	wt%	Mittelwert der Schichtproben entnommen während der Flugstaubabfüllung
		$C_{\text{AHK-Strahlungsteil}}$	wt%	2-stündige Probenahme während des Versuchsbetriebes
		$C_{\text{AHK-Konvektionsteil}}$	wt%	2-stündige Probenahme während des Versuchsbetriebes
		$C_{\text{V-EGR}}$	wt%	2-stündige Probenahme während des Versuchsbetriebes
		$C_{\text{SSO-EGR}}$	wt%	2-stündige Probenahme während des Versuchsbetriebes
	Zyklonwäscher	V_{ZW}	m^3	tagesaktuelle Betriebsdatenaufzeichnung der Säurebetriebe
		C_{ZW}	g/l	Mittelwert der im Versuchszeitraum bestimmten Proben
	Kühlturm	V_{KT}	m^3	tagesaktuelle Betriebsdatenaufzeichnung der Säurebetriebe
C_{KT}		g/l	Mittelwert der im Versuchszeitraum bestimmten Proben	

Das Konzentrat und der Sand werden vor den Trockneraggregaten zu der sogenannten Ofenmischung vermengt. Im Sand, der als Zuschlagstoff zur Schlackenbildung dient, ist kein Arsen enthalten, sodass für die Berechnung der tatsächlich in der Konzentratmischung vorliegenden As-Konzentration die Zugabemenge zu berücksichtigen ist. Beide Werte sind dem Prozessleitsystem zu entnehmen. Zur Bestimmung der Arsenkonzentration erfolgte die

Beprobung der Ofenmischung im 2-Studentakt. In der Bilanz wurde der Tagesmittelwert verwendet.

Die Beprobung von Kupferstein, Eisensilikatgestein und der aus dem Konverter zurückgeführten Schlacke wurde wie im Normalbetrieb durchgeführt. Die Mengenerfassung aller Transportbewegungen mit dem Kran, hierunter fallen Kupferstein und die vom Konverter zurückgeführte Schlacke, erfolgt in einer separaten Wiegedatei. Für den Fall, dass eine Fehlwiegung auftritt, werden die gewichteten Mittelwerte für den jeweiligen Parameter verwendet. Bei der Austragschlacke ESG ist die Annahme getroffen worden, dass die Menge und die Konzentration am Austritt des E-Ofens maßgeblich für die Qualität des Eisensilikatgesteins sind und deshalb in der Bilanz verwendet werden. Die Volumina für Zyklonwäscher- und Kühlturmsäure sind in den Betriebslisten tagesaktuell geführt und für die Konzentration der Mittelwert aus den im Versuchszeitraum bestimmten Proben errechnet.

Die ausgeschleuste Flugstaubmenge kann ebenfalls dem Prozessleitsystem entnommen werden. In der Bilanz kommt der Mittelwert aus den bei der Big-Bag-Abfüllung entnommenen Schichtproben zur Anwendung. Zur Prozessüberwachung und um einen Eindruck über die Trägheit bzw. Reaktionsschnelligkeit des Systems auf Veränderungen zu bekommen, sind entlang der Abgasbehandlung vier zusätzliche Probenahmestellen definiert – der Strahlungs- sowie der Konvektionsteil des Abhitzekeessels und die elektrische Gasreinigung, unterteilt in V-EGR und SSO-EGR. Für die Dauer des Versuches sind an diesen Stellen ebenfalls Proben im 2-Studentakt entnommen.

Die detaillierte Aufstellung der zur Erstellung der Massenbilanz ermittelten Analysenwerte sind dem Anhang zu entnehmen.

5.1.3 Massenbilanz für Arsen

Zur Erstellung der Massenbilanz ist neben der Festlegung des Bilanzraumes auch der betrachtete Zeitraum zu definieren. Dabei wurde festgelegt, dass die Bilanzierung für jeden Versuchstag durchzuführen ist. Dieser beginnt mit der Frühschicht um 06:00 und endet mit der Nachtschicht, also um 06:00 des Folgetages.

Dabei gilt:

$$\frac{dm}{dt} = M_{EIN} - M_{AUS} = 0$$

Gl. 5.1

mit

$$M_{EIN} = \sum [m_{Konzentrat} + m_{Sand}] \cdot c_{SSO-Ofenmischung} + m_{Schlacke_I} \cdot c_{Schlacke_I}$$

Gl. 5.2

und

$$M_{AUS} = \sum m_{SSO-Stein} \cdot c_{SSO-Stein} + m_{EO-Stein} \cdot c_{EO-Stein} + m_{EO-Schlacke} \cdot m_{EO-Schlacke} + V_{ZW} \cdot c_{ZW} + V_{KT} \cdot c_{KT}$$

Gl. 5.3

Das Ergebnis zur Auswertung der erfassten Stoffströme für die Dauer des Versuches ist zusammengefasst in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Massenbilanz für den Versuch zur Ausschleusung des gesamten Flugstaubes aus dem SSO Prozess bezogen auf den Gesamtmassenstrom

		Versuchstag 1	Versuchstag 2	Versuchstag 3	Gesamt
Eintrag					
Konzentrat	in t	2441	2960	2858	8259
Sandrate	in %	12,3	12,5	11,8	36,6
Sand	in t	300	370	337	1007
Schlacke	in t	490	301	450	1241
Σ EIN	in t	3244	3644	3657	10544
Austrag					
Kupferstein	in t	1488	1381	1568	4437
ESG	in t	1673	2268	1992	5933
Flugstaub	in t	104	144	168	416
ZW	in t	245	245	245	735
KT	in t	35	36	36	107
Σ AUS	in t	3545	4074	4009	11628
rel. Fehler	in %	8,5	10,6	8,8	9,3

Vom ersten auf den zweiten Versuchstag ist ein Anstieg im Konzentratdurchsatz zu beobachten, wobei im weiteren Versuchsverlauf dieser konstant bleibt. Im Hinblick auf die Rückführung der Schlacke aus dem Konverter fällt auf, dass am zweiten Versuchstag deutlich weniger Schlacke chargiert wurde. Ein Grund dafür ist, dass im betrachteten Zeitraum eine Konvertercharge weniger zum Einsatz kam. Während im Verlauf des Versuches eine Zunahme der Flugstaubmenge festzustellen ist bleibt die am Zyklonwäscher und Kühlturm ermittelte Menge konstant. Der relative Fehler, das heißt die Differenz der Summen der zwischen Ein- und Austrag erfassten Mengen, in der Massenbilanz von ca. 10 % ist für einen industriellen Prozess als sehr gut zu bewerten.

Im nächsten Schritt erfolgte unter Einbeziehung der Arsenkonzentration die Ermittlung der Elementbilanz für den jeweiligen Versuchstag. In Tabelle 13 ist das Ergebnis der Arsenbilanz für den Versuchszeitraum dargestellt.

Tabelle 13: Elementbilanz für Arsen beim Versuch zur Flugstaubausschleusung

		Versuchstag 1	Versuchstag 2	Versuchstag 3	Gesamt
Eintrag					
Konzentrat	in t	6,0	7,8	7,9	21,8
Sand	in t	0,0	0,0	0,0	0,0
Schlacke	in t	1,0	0,6	0,9	2,5
Σ EIN	in t	7,0	8,4	8,8	24,2
Austrag					
Kupferstein	in t	1,1	1,2	1,6	4,0
ESG	in t	1,1	1,9	1,9	4,8
Flugstaub	in t	2,5	3,5	4,1	10,1
ZW	in t	0,6	0,6	0,6	1,7
KT	in t	0,7	0,7	0,7	2,0
Σ AUS	in t	6,0	7,8	8,8	22,6

Der Arseneintrag mit dem Konzentrat ist am ersten Versuchstag noch ca. 20 % unter dem geforderten Wert. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Konzentration in der Ofenmischung zunächst schrittweise angehoben wurde, um die Auswirkung auf die nachgeschalteten Prozesse zu beobachten. Die erhöhte Arsenmenge im Kupferstein am dritten Versuchstag ist durch die Erhöhung der verarbeiteten Menge zu erklären. Der Arseninhalt im Flugstaub steigt im Laufe des Versuches an, während im Zyklonwäscher und im Kühlturm die erfasste Arsenmenge im betrachteten Zeitraum konstant bleibt.

Neben der Verteilung des Arsens im Prozess ist bei diesem Versuch die Entwicklung der Arsenkonzentration im zeitlichen Verlauf für die Ofenmischung sowie entlang des Abgasweges, im Kupferstein und in der EO-Schlacke von Interesse.

5.1.4 Auswirkungen auf den Prozess im zeitlichen Verlauf

Mit der Unterbrechung der Flugstaubrückführung erfolgte gleichzeitig die Anhebung der Konzentration in der Ofenmischung des Schwebeschmelzofens auf 0,20 % As. Im Versuchszeitraum lag die eingestellte Sandrate bei durchschnittlich 12,2 %. Damit bei vollständiger Ausschleusung des Flugstaubes der Gesamteintrag an Arsen in den SSO konstant bleibt, muss die As-Konzentration in der Konzentratmischung theoretisch von 0,11 % auf 0,27 % angehoben werden. Im Versuchszeitraum wurde der As-Gehalt der Ofenmischung auf maximal 0,29 % gesteigert. Unter Berücksichtigung der mittleren Sandrate entspricht dies einer maximalen Arsenkonzentration von 0,32 % in der Konzentratmischung. Abbildung 18 zeigt den zeitlichen Verlauf der As-Konzentration im Versuchszeitraum für den Flugstaub (AHK Strahlungsteil, AHK-2Konvektionsteil, SSO-EGR und V-EGR) sowie in der SSO-Ofenmischung und der E-Ofenschlacke.

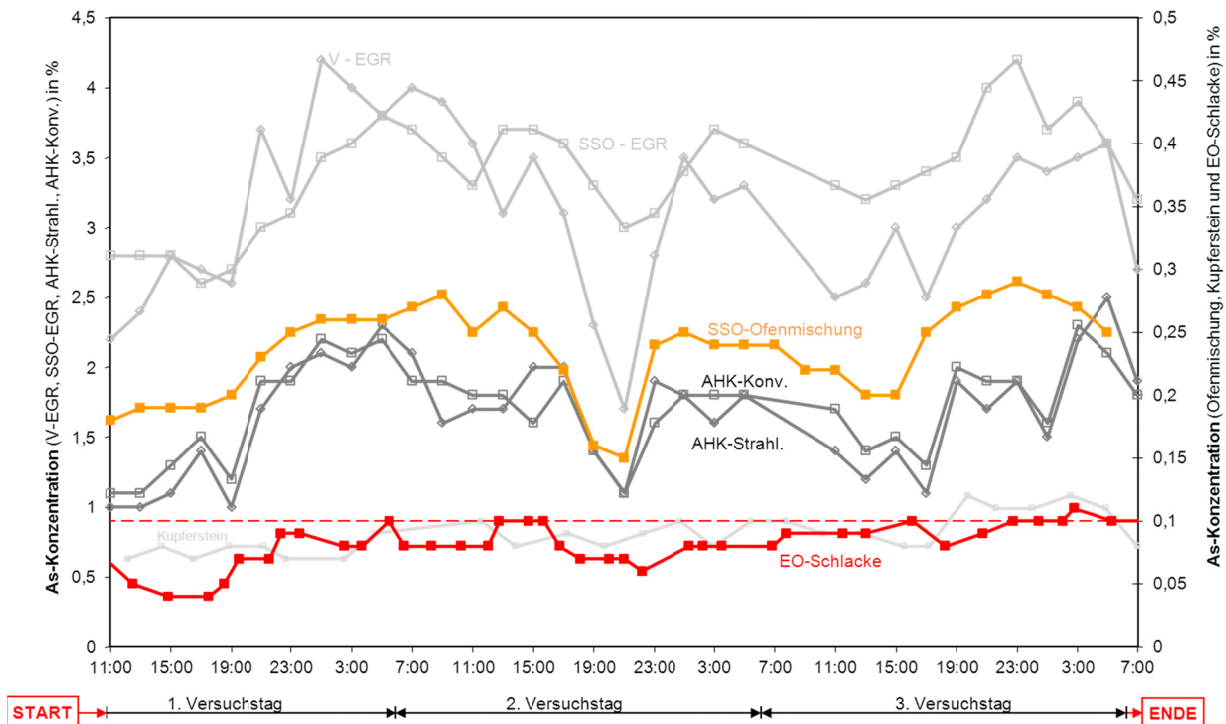


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der As-Konzentration im Flugstaub (AHK Strahlungsteil, AHK-Konvektionsteil, SSO-EGR und V-EGR) sowie in der SSO-Ofenmischung und EO-Schlacke

Aufgrund des verringerten Gesamtarseneintrages am Schwebeschmelzofen zu Beginn des Versuches ist eine verringerte As-Konzentration in der E-Ofenschlacke zu beobachten. Mit dem Anstieg des As-Gehaltes in der SSO-Ofenmischung steigt auch jene in der E-Ofenschlacke. Für den Versuchszeitraum konnte der Grenzwert in der E-Ofenschlacke von 0,10 %, bis auf eine Überschreitung, eingehalten werden. Generell ist festzustellen, dass das System sehr rasch auf Änderungen im Konzentratvorlauf reagiert. Die As-Gehalte im Strahlungs- bzw. Konvektionsteil des Abhitzekeßes liegen im gesamten zeitlichen Verlauf auf demselben Niveau. Ebenso zeigen die As-Konzentrationen in den beiden Stufen zur elektrischen Gasreinigung ähnliche Verläufe. Um die Abhängigkeit der As-Gehalte im Flugstaub vom As-Vorlauf in der Konzentratmischung aufzuzeigen, ist in Abbildung 19 die As-Konzentration des Flugstaubes in der EGR sowie im Abhitzekeßel gegen die As-Werte in der Konzentratmischung aufgetragen.

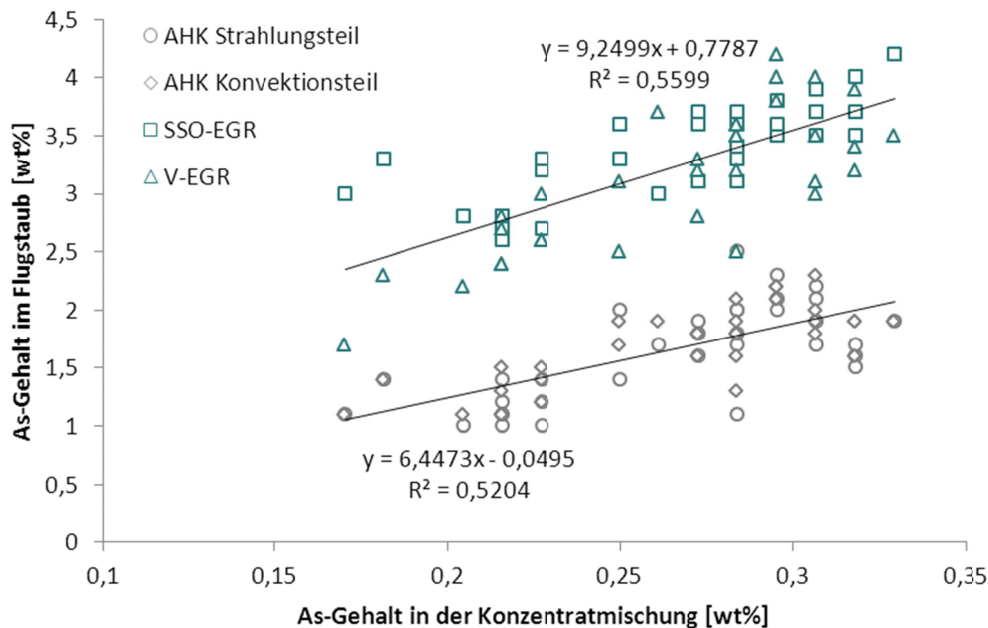


Abbildung 19: Abhängigkeit der As-Konzentration im Flugstaub in Abhitzekeessel und EGR zum As-Gehalt in der SSO-Ofenmischung

Mit steigendem As-Vorlauf in der SSO-Ofenmischung ist eine Zunahme der Arsenkonzentration innerhalb eines Streubandes im Flugstaub zu beobachten. Im Abhitzekeessel ist die Konzentration dabei deutlich niedriger als in der elektrischen Gasreinigung. Dies ist dadurch zu erklären, dass im Abhitzekeessel die Kondensationstemperaturen der in Frage kommenden As-Verbindungen, wie z.B. As_2O_3 oder As_2S_3 , noch nicht unterschritten werden. Der im AHK gebildete Flugstaub besteht im Wesentlichen aus Konzentrat-, Stein- oder Schlackenmitriss. Am Austritt der EGR beträgt die Abgasstemperatur ca. 300 °C. Bei diesen Temperaturen kondensieren die vorgenannten Verbindungen und damit steigt die Konzentration im Flugstaub an.

5.1.5 Normalbetrieb im Vergleich zum Versuchsbetrieb

Nachdem die Verteilung sowie der zeitliche Konzentrationsverlauf für den Versuch bekannt sind ist hinsichtlich einer weiteren Beurteilung die Abgrenzung zum Normalbetrieb notwendig. Für die Vergleichbarkeit der As-Konzentration im Normalbetrieb und bei der Ausschleusung des Flugstaubes sind in Abbildung 20 die Mittelwerte der Probenahmestellen gegenübergestellt.

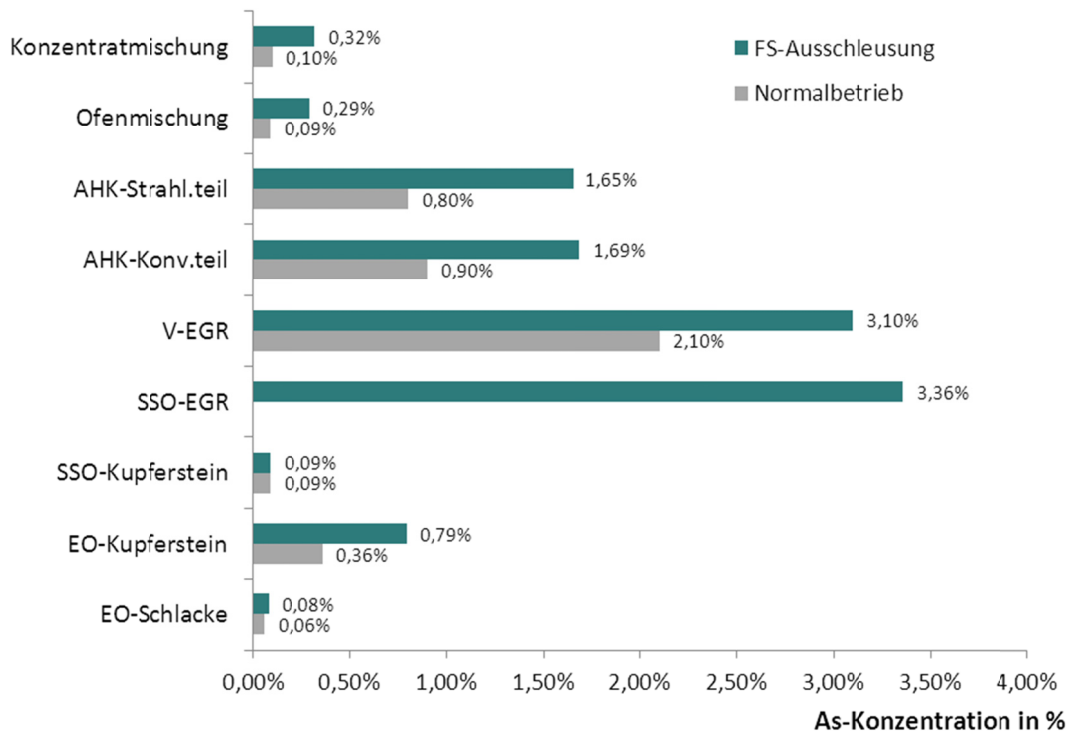


Abbildung 20: Vergleich der As-Konzentration in den jeweiligen Probenahmestellen bei Flugstaubrückführung bzw. -ausschleusung

Der As-Gehalt in der Konzentratmischung stieg im Versuchszeitraum von 0,11 % auf durchschnittlich 0,26 %, das heißt der As-Eintrag in den Schwebeschmelzofen blieb konstant. Die As-Konzentration im SSO-Kupferstein, im EO-Kupferstein und in der EO-Schlacke ist im Versuchszeitraum nicht signifikant erhöht. Die As-Gehalte im EO-Kupferstein weisen höhere Werte auf, allerdings ist auch im Normalbetrieb eine große Schwankungsbreite der Arsenkonzentration von 0,04 bis 1,90 % festzustellen. Die im Versuchszeitraum gemessenen Daten liegen durchwegs im Bereich der Produktionswerte. Ein deutlicher Konzentrationsanstieg ist entlang des gesamten Abgasweges sichtbar. Sowohl im Abhitzekegel als auch in der elektrischen Gasreinigung steigt die Arsenkonzentration im Versuchszeitraum merklich an. Dadurch konnte der Beweis erbracht werden, dass bei Ausschleusung des Flugstaubes die Anforderung, zukünftig Konzentratmischungen mit 0,25-0,30 % As zu verarbeiten, eingehalten werden kann.

Zur weiteren Beurteilung sind die Arsenverteilung im Schwebeschmelzofen für die beiden untersuchten Betriebszustände in Abbildung 21 gegenübergestellt.

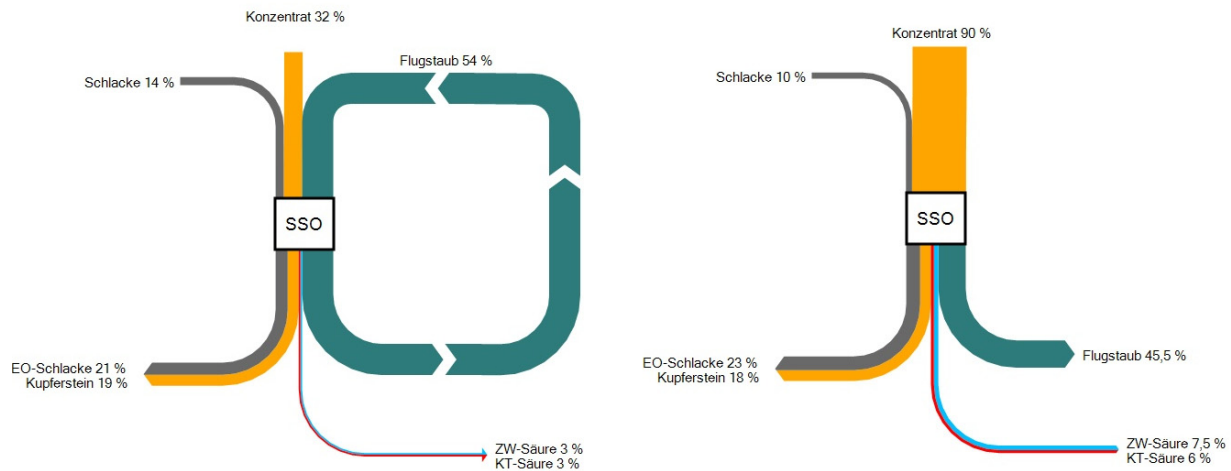


Abbildung 21: Gegenüberstellung der Elementbilanz für den Schwebeschmelzofen im Normalbetrieb mit der Rückführung von Flugstaub und für den Versuchsbetrieb zur Flugstaubausschleusung

Der Vergleich der beiden Arsenbilanzen zeigt, dass die Mengenverhältnisse zwischen Stein-, Schlacken- und Gasphase am Austrag des SSO konstant bleiben. Etwa je 20 % des eingetragenen Arsens verteilen sich auf Stein- und Schlackenphase während die restlichen 60 % über die Gasphase den Prozess verlassen. Allerdings ist eine Abnahme des Flugstaubanteiles von 54 % auf 45,5 % festzustellen. Dieser Anstieg spiegelt sich in erhöhten Arsengehalten in der Wasch- und Kühlanlage wider.

Neben der Elementverteilung findet in der Metallurgie häufig die Angabe von Verteilungskoeffizienten Anwendung. Dieser beschreibt das Konzentrationsverhältnis für das System Kupferstein – Schlacke. Die thermodynamische Beschreibung ist in 3.1.1 angeführt. Die Literaturlauswertung zeigt, dass der Steingrad, also der Kupfergehalt der Steinphase, einen Einfluss auf die Verteilungszahl von Arsen haben. In Tabelle 14 sind die Verteilungszahlen während des Normal- sowie des Versuchsbetriebes mit den aus der Literatur bekannten Verteilungszahlen dargestellt.

Tabelle 14: Vergleich der Verteilungszahlen für die beiden untersuchten Betriebszustände bei Aurubis mit Literaturwerten

Quelle	Hütte	Prozess	Steingrad (%Cu)	L ^{Stein/Schlacke}			
				As	Bi	Cd	Pb
Larouche (2001)	Chuquicamata	Outotec SSO	60,00	2,00	-	-	-
Aurubis FS - Ausschleusung	Aurubis AG	Outotec SSO	60,00	1,17	2,25	8,48	1,79
Larouche (2001)	Toyo	Outotec SSO	61,00	0,90	4,00	-	2,80
Larouche (2001)	Hidalgo	Outotec SSO	62,50	1,40	-	-	1,40
Larouche (2001)	La Caridad	Outotec SSO	63,00	1,00	3,70	-	-
Mackey (1980)	-	Outotec SSO	65,00	1,90	4,50	3,40	2,10
Larouche (2001)	Saganoseki	Outotec SSO	65,00	1,50	2,00	-	2,40
Aurubis - Normalbetrieb	Aurubis AG	Outotec SSO	65,00	1,39	3,00	8,91	2,09
Kaur et.al. (2010)	Kennecott	Outotec SSO	70,00	0,80	3,50	3,25	1,90
Larouche (2001)	Kennecott	Outotec SSO	70,00	1,20	1,20	-	1,20

Die ermittelten Werte liegen in sehr guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Verteilungszahlen. Im Versuchszeitraum zur Ausschleusung des Flugstaubes lag die durchschnittliche Steinkonzentration niedriger als jene im Normalbetrieb.

5.1.6 Schlussfolgerung zur Flugstaubausschleusung

Im Versuchszeitraum wurden 416 t Flugstaub ausgeschleust und in Big-Bags abgefüllt bzw. im Silo zwischengelagert. Bezogen auf die im betrachteten Zeitraum verarbeitete Konzentratmenge entspricht dies einem Flugstaubanfall von 5 % je eingesetzter Tonne Konzentrat.

Durch Anhebung der As-Konzentration in der Ofenmischung blieb der Arseneintrag in den Schwebeschmelzofen konstant. In Tabelle 15 sind die Tagesmittelwerte der Elemente As, Bi, Cd und Pb gegenübergestellt. Die Differenz beim As resultiert aus dem verringerten Arseneintrag zu Beginn des Versuches. Während der Flugstaubausschleusung wurde wesentlich weniger an Bi, Pb und Cd eingetragen. Dies ergibt sich daraus, dass mit den vorhandenen Konzentraten bei Optimierung auf den Arseneintrag zwangsläufig die übrigen Elemente nicht entsprechend nachgeregelt werden können.

Tabelle 15: Durchschnittlicher Tageseintrag in den SSO der Elemente As, Bi, Pb und Cd im Normalbetrieb sowie bei FS-Ausschleusung

	Normalbetrieb	FS-Ausschleusung
Arsen	8,90 t	8,10 t
Wismut	0,60 t	0,35 t
Blei	10,40 t	7,30 t
Cadmium	0,70 t	0,15 t

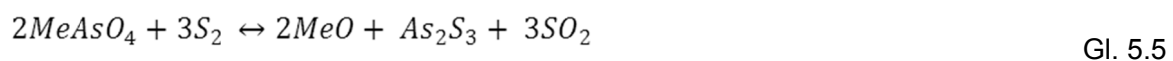
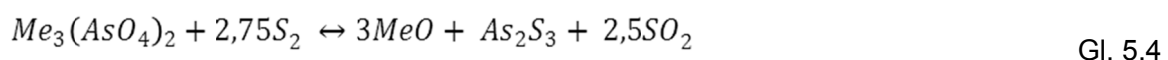
Der Arsengehalt der Ofenmischung im Versuchszeitraum betrug maximal 0,29 %. Dies entspricht einer As-Konzentration von 0,32 % in der Konzentratmischung. Die Abweichung zwischen den beiden Konzentrationen ergibt sich daraus, dass vor Eintrag des Konzentrates in die Trocknungsanlage die Sandzugabe erfolgt. Für den untersuchten Zeitraum lag der zugegebene Sandanteil bei 12 % des Konzentrateinsatzes.

Durch den Versuch konnte gezeigt werden, dass bei Ausschleusung des Flugstaubes bzw. durch die separate Aufarbeitung Konzentratmischungen mit As-Gehalten von bis zu 0,25-0,30 % bei Einhaltung des derzeitigen Grenzwertes von 0,10 % in der Schlacke verarbeitet werden können. Aufgrund des verringerten Gesamtarseneintrages in den SSO zu Beginn des Versuches ist in diesem Zeitraum eine verringerte As-Konzentration in der E-Ofenschlacke zu beobachten. Das System reagiert sehr rasch auf Änderungen im Konzentratvorlauf und der Grenzwert von 0,10 % in der E-Ofenschlacke wurde bis auf eine Überschreitung eingehalten. Der Vergleich der beiden Arsenbilanzen ergab konstante Mengenverhältnisse zwischen Stein-, Schlacken- und Gasphase am Austrag des SSO. Allerdings ist mit steigendem As-Vorlauf in der SSO-Ofenmischung eine Zunahme der As-Konzentration innerhalb eines Streubandes im Flugstaub zu beobachten. Dies zeigt sich auch durch den erhöhten As-Eintrag in die Wasch- und Kühlanlage.

5.2 Thermodynamische Berechnung

Die in 3.1.5 beschriebenen Prozessbedingungen am SSO und der anschließenden Abgasbehandlung führen zur Bildung von schwer flüchtigen Arsenaten im Flugstaub. Im Zuge der Materialcharakterisierung erfolgte der Nachweis, dass ca. 75 % des im Flugstaub enthaltenen Arsens derart gebunden vorliegen. Ein thermisches Verfahren zur Behandlung von Flugstäuben muss also diese Verbindungen durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels, hier Schwefel, aufspalten und für die Abtrennung von Kupfer bzw. Eisen in eine flüchtige Form überführen. Im Flugstaub tritt der Schwefel vorwiegend in zwei Verbindungen, als Sulfid bzw. in Form von Sulfaten, auf. Vor der Durchführung der experimentellen Arbeiten muss daher der Reaktionsmechanismus thermodynamisch auf dessen Durchführbarkeit überprüft werden.

Durch den eingesetzten Sulfidschwefel erfolgt die Spaltung der Arsenate. Diese reagieren unter Bildung des Metalloxides, Arsentrisulfides und SO_2 nach folgenden Reaktionen:



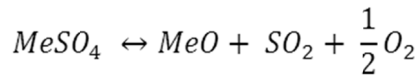
Aus der STA ist bekannt, dass sowohl der Flugstaub als auch die Mischung mit Konzentrat im Temperaturbereich von 920-960 °C zum Aufschmelzen führt. Um die Ausbildung flüssiger Phasen im Prozess zu vermeiden, ist die maximale Temperatur mit 900 °C festgelegt. Die Berechnung der freien Enthalpie ΔG für die oben angeführten Zersetzungsreaktionen für Kupfer und Eisen soll die Frage der Temperaturabhängigkeit der Reaktionen beantworten. Weiterhin kann durch die Bestimmung der Enthalpie ΔH die Aussage über den Energiebedarf der ablaufenden Reaktion erfolgen. In Tabelle 16 sind daher die mittels HSC 6.1 ermittelten Werte zusammengefasst.

Tabelle 16: Temperaturabhängigkeit der Enthalpie ΔH und der freien Enthalpie ΔG für die Spaltung von Kupfer- bzw. Eisenarsenaten bei der Reaktion mit Schwefel [86]

Temperatur in °C	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$		$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$		FeAsO_4	
	ΔH in kJ/mol _{S₂}	ΔG in kJ/mol _{S₂}	ΔH in kJ/mol _{S₂}	ΔG in kJ/mol _{S₂}	ΔH in kJ/mol _{S₂}	ΔG in kJ/mol _{S₂}
0	-22,9	-45,0	30,9	16,8	-17,5	-32,8
100	-24,6	-52,8	30,2	11,8	-18,3	-38,3
200	-26,4	-60,1	29,2	7,0	-18,9	-43,6
300	-28,2	-67,1	28,1	2,4	-20,2	-48,7
400	-30,0	-73,7	27,0	-2,0	-21,7	-53,6
500	-31,8	-80,1	25,8	-6,2	-23,4	-58,2
600	-33,7	-86,3	24,5	-10,3	-25,4	-62,6
700	-35,6	-92,2	23,0	-14,2	-27,2	-66,7
800	-37,7	-97,9	21,4	-18,0	-29,0	-70,7
900	-39,9	-103,4	19,6	-21,6	-30,9	-74,5
1000	-42,2	-108,7	17,6	-25,0	-33,0	-78,1

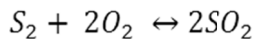
Im betrachteten Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 °C ist die oben beschriebene Zersetzungsreaktion thermodynamisch für die drei untersuchten Arsenate möglich. Während die Spaltung von $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ und FeAsO_4 bereits bei RT stattfindet, setzt die Reaktion des $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ erst ab einer Temperatur von ca. 400 °C ein. Die Auswertung der Reaktionsenthalpie ΔH liefert eine weitere wichtige Aussage. In der STA wurde bereits festgestellt, dass der Energiebedarf für ein Gemisch aus Flugstaub und Konzentrat nur etwa ein Viertel des Bedarfes der Einzelkomponenten beträgt (150 MJ/t_{Mischung} im Vergleich zu 540 MJ/t_{Flugstaub} und 630 MJ/t_{Konzentrat}). Die Erklärung hierfür ist der exotherme Verlauf der Zersetzungsreaktion von $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ und FeAsO_4 .

Neben der Arsenspaltung spielt die SO_2 -Konzentration im Abgas eine wesentliche Rolle. Durch Zersetzung der Sulfate wird diese maßgeblich beeinflusst. Dadurch wird Sauerstoff nach folgender Reaktion frei.

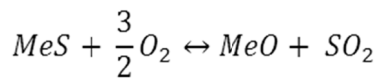


Gl. 5.6

Neben der Freisetzung von SO_2 führt diese Reaktion sowohl bei der Verwendung von elementarem Schwefel als auch mit Konzentrat zu einer weiteren unerwünschten Nebenreaktion. Der Sauerstoff bedingt die Umsetzung des enthaltenen Schwefels durch Oxidation nach



Gl. 5.7



Gl. 5.8

Die hier beschriebenen Reaktionen bedingen, dass die nicht vermeidbaren Reaktionen parallel zur Arsenentfernung ablaufen und einen Teil des zur Spaltung benötigten Schwefels verbrauchen.

5.3 Grundlagenversuche im Festbett

Durch den Versuch der Flugstaubausschleusung ist der Nachweis zur grundsätzlichen Verarbeitungsmöglichkeit von Konzentratmischungen mit einem Arsengehalt von bis zu 0,30 % erbracht. Im nächsten Schritt muss die Untersuchung zur Entfernung des Arsens aus dem Flugstaub erfolgen. Wie die thermodynamische Betrachtung zum Verhalten von Arsen entlang des Abgasweges in Wechselwirkung mit Kupfer und Eisen in Kapitel 3.1.5 gezeigt hat, sind unter den im Schwebeschmelzofen gegebenen Prozessbedingungen die Arsenate $Cu_3(AsO_4)_2$ bzw. $FeAsO_4$ die thermodynamisch stabil. Die Nutzung der selektiven Laugung verschiedener Arsenverbindungen in unterschiedlichen Medien im Zuge der Materialcharakterisierung bestätigte diese Annahme - cirka drei Viertel des im Flugstaub vorhandenen Arsens liegen als Arsenat gebunden vor. Um das darin gebundene Arsen aus dem Flugstaub zu entfernen, ist die Zugabe eines Reduktionsmittels notwendig. Durch Grundlagenversuche unter Einsatz verschiedener schwefelhaltiger Materialien sind die Haupteinflussparameter in Abhängigkeit der Arsenverflüchtigung zu bestimmen.

5.3.1 Versuchsmaterialien

Das Untersuchungsprogramm umfasst Experimente mit reinem Flugstaub, aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung, Konzentrat und Mischungen aus Flugstaub mit elementarem Schwefel oder Konzentrat. In Tabelle 17 sind die Analysen der verwendeten Materialien angegeben.

Tabelle 17: Analysen der untersuchten Mischungen inklusive Angabe des Mischungsverhältnisses

Bezeichnung	FS-Anteil in %	As in wt%	Cu in wt%	Fe in wt%	Pb in wt%	Sges. in wt%	SO ₄ in wt%	S-Sulfid in wt%	S-Sulfat in wt%	Zn in wt%
Flugstaub	100	2,02	25,1	17,1	0,43	12,0	29,5	2,2	9,8	1,5
S ₉₅	95	1,92	23,8	16,2	0,41	16,2	28,0	6,9	9,3	1,4
S ₉₀	90	1,82	22,6	15,4	0,38	20,7	26,6	11,8	8,9	1,3
S ₈₀	80	1,61	20,1	13,6	0,34	29,5	23,6	21,6	7,9	1,2
S ₇₅	75	1,51	18,8	12,8	0,32	33,9	22,1	26,5	7,4	1,1
S ₇₀	70	1,41	17,6	11,9	0,30	38,3	20,7	31,4	6,9	1,0
S ₆₀	60	1,21	15,0	10,2	0,26	47,1	17,7	41,2	5,9	0,9
OkTedi ₃₀	70	1,42	25,3	19,8	0,32	15,9	20,7	9,0	6,9	1,1
OkTedi ₅₀	50	1,02	25,4	21,6	0,24	18,5	14,8	13,5	4,9	0,9
OkTedi ₁₀₀	0	0,01	25,7	26,1	0,05	24,9	0,0	24,9	0,0	0,3
Chelopech ₃₀	70	2,88	23,4	19,9	0,42	21,0	20,7	14,1	6,9	1,3
Chelopech ₅₀	50	3,46	22,2	21,8	0,41	26,9	14,8	22,0	4,9	1,3
Chelopech ₁₀₀	0	4,90	19,4	26,6	0,39	41,8	0,0	41,8	0,0	1,1
Kadjaran ₃₀	70	1,55	25,8	19,6	0,39	17,4	20,7	10,6	6,9	1,1
Kadjaran ₅₀	50	1,24	26,3	21,3	0,36	21,1	14,8	16,1	4,9	0,8
Kadjaran ₁₀₀	0	0,45	27,6	25,5	0,29	30,1	0,0	30,1	0,0	0,2
RWO ₃₀	70	1,43	25,5	20,3	0,38	17,7	20,7	10,8	6,9	1,1
RWO ₅₀	50	1,04	26,3	21,3	0,36	21,1	14,8	16,1	4,9	0,8
RWO ₁₀₀	0	0,06	26,6	28,0	0,25	30,8	0,0	30,8	0,0	0,4

Der Flugstaubanteil in der eingesetzten Mischung ist jeweils in Prozent angegeben. Als Schwefelträger sind neben elementarem Schwefel vier verschiedene Konzentrate verwendet. Mit 0,01 % Arsen liegt OkTedi am unteren Ende der Skala während das mit 4,90 % sehr arsenreiche Material aus der bulgarischen Chelopech-Mine das andere Extrem darstellt. Dazwischen befindet sich eine Mischung aus dem heutigen Normalbetrieb (RWO₁₀₀) mit einem Arsengehalt von 0,06 % sowie ein Konzentrat (Kadjaran₁₀₀) mit 0,45 % Arsen. Diese beiden sind hinsichtlich ihres Schwefelpotenzials ident, unterscheiden sich aber deutlich im Arsengehalt. Ausgehend vom Gesamtschwefelgehalt und dem nasschemisch bestimmten Sulfatgehalt erfolgt die Berechnung des sulfidisch bzw. sulfatisch gebundenen Schwefels.

5.3.2 Arbeitssicherheit

Sowohl der Flugstaub als auch das Konzentrat enthalten neben dem Arsen noch weitere toxisch wirkende Stoffe. Beim Umgang mit diesen Stoffen sind daher besondere Vorschriften zu beachten. Hautkontakt, Verschlucken und Einatmen insbesondere von Dämpfen und Stäuben ist zu vermeiden. Die durchgeführten Arbeiten erfolgen daher nur in Abzügen oder unter wirksamer Objektabsaugung. Verwendete Geräte sind nach dem Gebrauch sorgfältig zu reinigen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die persönliche Hygiene.

5.3.3 Versuchsdurchführung

Für die Herstellung der Vormischungen erfolgt zunächst die Trocknung der Ausgangsmaterialien im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz. Anschließend werden die Vormischungen aus den jeweiligen Komponenten, Flugstaub und Kupferkonzentrat bzw. Elementarschwefel erstellt. Damit ausreichend Material für etwaige Wiederholungsversuche vorhanden ist, sind 1000 g je Mischung abzufüllen und zu homogenisieren. Nach der Einwaage von 50 g des zu untersuchenden Stoffgemisches in ein Keramikschißchen wird dieses in der Ofenmitte platziert und das Thermoelement $T_{\text{Röstgut}}$ so eingestellt, dass es sich in der Mitte des Kermamikschißchens befindet. Die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zeigt Abbildung 22. Eine Liste mit den verwendeten Geräten befindet sich im Anhang.

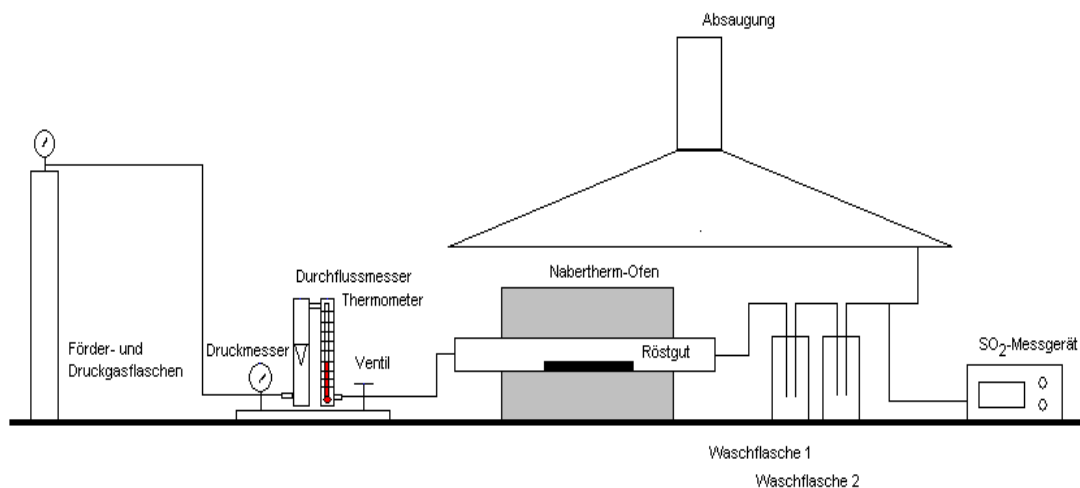


Abbildung 22: Schematischer Versuchsaufbau für die Festbettuntersuchung

Vor dem Einschalten des Ofens ist das Spülen des Reaktionsraumes mit Stickstoff der erste Schritt. Mittels Rotameter ist ein Volumenstrom von 150 l/h N₂ einzustellen. Nach einer Spülzeit von 20 min ist ein 6-facher Volumenaustausch erreicht und der Reaktionsraum vollständig mit Stickstoff geflutet. Mit dem Start der Aufheizphase beginnt auch die Datenaufzeichnung. Diese beinhaltet die SO₂-Messung des Abgases sowie die Temperaturerfassung. Zur Messung des SO₂-Gehaltes im Abgas wird ein Teilstrom am Ende des Glasrohres abgezogen, über eine Waschflasche und einen Filter geleitet und mit Hilfe eines Gasanalysators bestimmt. Die Temperaturermittlung erfolgt zum einen im Röstgut und zum anderen im Abgasstrom. Der Ofen selbst verfügt über drei Thermoelemente, die zum Steuern der jeweiligen Heizzone dienen. Um die höheren Wärmeverluste in den beiden äußeren Heizzonen auszugleichen und somit eine homogene Temperaturverteilung im Ofen sicherzustellen, wird der Sollwert der beiden Temperaturregler um 20 °C höher eingestellt als in der mittleren Heizzone. Nach Erreichen der

Zieltemperatur folgt eine Haltezeit von zwei Stunden. Das Material verbleibt während der Abkühlphase im Ofen und nach Unterschreiten der Temperatur im Röstgut von $T_{\text{Röstgut}} = 200 \text{ °C}$ wird der Stickstoffstrom abgestellt. Nach vollständiger Abkühlung des Röstgutes erfolgt die Rückwaage und die Analyse des verbleibenden Materials.

5.3.4 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm gliedert sich in zwei Untersuchungsreihen, wobei die Frage zu klären ist, ob die thermische Behandlung einer Mischung aus Flugstaub und elementarem Schwefel zur Reduktion der enthaltenen Arsenate führt. Die zweite Testserie beschäftigt sich mit dem Verhalten von Arsen bei Verwendung verschiedener Konzentrate als Schwefelträger für die Reduktion. Alle Untersuchungen erfolgen unter Berücksichtigung folgender Hauptparameter

- Massenverhältnis: Der Flugstaubanteil in den untersuchten Mischungen wurde zwischen 0 und 50 % variiert. Zudem erfolgt die Untersuchung des reinen Konzentrates.
- Temperatur: Zur Vermeidung schmelzflüssiger Phasen darf die Temperatur den in der STA-Untersuchung ermittelten Schmelzpunkt von 939 °C nicht überschreiten. Der Temperaturbereich ist von 500 bis 900 °C festgelegt.
- Verweilzeit: Zur Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit erfolgten Versuche bei 30 min, 120 min und 240 min. Der Start der Verweilzeit ist mit dem Erreichen der Zieltemperatur definiert.
- Sulfidanteil: Die verschiedenen Konzentrate enthalten unterschiedlich viel Sulfidschwefel. Die Angabe des Massenverhältnisses allein kann daher zur falschen Interpretation der Ergebnisse führen, wenn dieser Parameter außer Acht gelassen wird.

In Tabelle 18 ist das Versuchsprogramm der ersten Versuchsreihe unter Angabe der Versuchsparameter zusammengefasst.

Tabelle 18: Versuchsprogramm der ersten Versuchsreihe mit elementarem Schwefel als Reduktionsmittel

	FS-Anteil in %	Temperatur in °C	Verweilzeit in min	Atmosphäre	V _{N₂} in l/h	S _{Sulfid} -Eintrag in wt%	m _{Einwaage} in g
Flugstaub							
FS_1	100	900	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_2	100	900	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_3	100	900	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_4	100	500	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_5	100	700	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_6	100	550	120	N ₂	150	2,19	50,0
FS_7	100	700	120	N ₂	150	2,19	50,0
S₉₅							
S ₉₅ _1	95	650	120	N ₂	150	6,90	50,0
S ₉₅ _2	95	850	120	N ₂	150	6,90	50,0
S₉₀							
S ₉₀ _1	90	900	120	N ₂	150	11,80	50,0
S ₉₀ _2	90	900	120	N ₂	150	11,80	50,0
S ₉₀ _3	90	700	120	N ₂	150	11,80	50,0
S ₉₀ _4	90	700	120	N ₂	150	11,80	50,0
S ₉₀ _5	90	600	120	N ₂	150	11,80	50,0
S ₉₀ _6	90	800	120	N ₂	150	11,80	50,0
S₈₀							
S ₈₀ _1	80	900	120	N ₂	150	21,60	50,0
S ₈₀ _2	80	900	120	N ₂	150	21,60	50,0
S ₈₀ _3	80	700	120	N ₂	150	21,60	50,0
S ₈₀ _4	80	700	120	N ₂	150	21,60	50,0
S ₈₀ _5	80	800	120	N ₂	150	21,60	50,0
S₇₅							
S ₇₅ _1	75	650	120	N ₂	150	26,50	50,0
S ₇₅ _2	75	850	120	N ₂	150	26,50	50,0
S₇₀							
S ₇₀ _1	70	700	120	N ₂	150	31,40	50,0
S ₇₀ _2	70	700	120	N ₂	150	31,40	50,0
S ₇₀ _3	70	900	120	N ₂	150	31,40	50,0
S ₇₀ _4	70	900	120	N ₂	150	31,40	50,0
S ₇₀ _5	70	600	120	N ₂	150	31,40	50,0
S ₇₀ _6	70	800	120	N ₂	150	31,40	50,0
S₆₀							
S ₆₀ _1	60	900	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _2	60	900	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _3	60	700	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _4	60	700	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _5	60	650	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _6	60	750	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _7	60	800	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _8	60	850	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _9	60	550	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _10	60	550	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _11	60	600	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _12	60	600	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _13	60	650	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _14	60	700	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _15	60	750	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _16	60	800	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _17	60	850	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _18	60	900	120	N ₂	150	41,20	50,0
S ₆₀ _19	60	700	120	N ₂	150	41,20	50,0

Als Referenz erfolgt zunächst die Bestimmung der Arsenverflüchtigung bei der thermischen Behandlung von reinem Flugstaub im Temperaturbereich von 500 bis 900 °C. Alle Untersuchungen in der ersten Versuchsreihe sind unter inerten Bedingungen bei einer

Verweilzeit von 120 min durchgeführt. In Schritten von 5 % Massenanteil erfolgt die sukzessive Erhöhung des Schwefelgehaltes in der Mischung. Eine weitere Steigerung des Schwefelanteils über 40 % hinaus ist sowohl aus technischer sowie wirtschaftlicher Sicht im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung nicht interessant. Innerhalb der jeweiligen Mischungsgruppe ist das Verhalten von Arsen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Die Übersicht zu den in der zweiten Versuchsreihe durchgeführten Versuchen ist in Tabelle 19 wiedergegeben.

Tabelle 19: Versuchsprogramm der zweiten Versuchsreihe mit der Verwendung verschiedener Konzentrate als Reduktionsmittel

	FS-Anteil in %	Temperatur in °C	Verweilzeit in min	Atmosphäre	S _{Sulfid} -Eintrag in wt%	m _{Einwaage} in g
OkTedi₃₀						
OkTedi ₃₀ _1	70	900	120	N ₂	9,00	50,0
OkTedi₅₀						
OkTedi ₅₀ _1	50	900	120	N ₂	13,54	50,0
OkTedi ₅₀ _2	50	900	30	N ₂	13,54	50,0
OkTedi ₅₀ _3	50	900	240	N ₂	13,54	50,0
OkTedi ₅₀ _4	50	600	30	N ₂	13,54	50,0
OkTedi ₅₀ _5	50	600	120	N ₂	13,54	50,0
OkTedi ₅₀ _6	50	600	240	N ₂	13,54	50,0
OkTedi₁₀₀						
OkTedi ₁₀₀ _1	0	900	120	N ₂	24,90	50,0
Chelopech₃₀						
Chelopech ₃₀ _1	70	900	120	N ₂	14,07	50,0
Chelopech₅₀						
Chelopech ₅₀ _1	50	900	120	N ₂	21,99	50,0
Chelopech ₅₀ _2	50	900	30	N ₂	21,99	50,0
Chelopech ₅₀ _3	50	900	240	N ₂	21,99	50,0
Chelopech ₅₀ _4	50	600	30	N ₂	21,99	50,0
Chelopech ₅₀ _5	50	600	120	N ₂	21,99	50,0
Chelopech ₅₀ _6	50	600	240	N ₂	21,99	50,0
Chelopech₁₀₀						
Chelopech ₁₀₀ _1	0	900	120	N ₂	41,80	50,0
Kadjaran₃₀						
Kadjaran ₃₀ _1	70	900	120	N ₂	10,56	50,0
Kadjaran₅₀						
Kadjaran ₅₀ _1	50	900	120	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran ₅₀ _2	50	900	30	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran ₅₀ _3	50	900	240	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran ₅₀ _4	50	600	30	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran ₅₀ _5	50	600	120	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran ₅₀ _6	50	600	240	N ₂	16,14	50,0
Kadjaran₁₀₀						
Kadjaran ₁₀₀ _2	0	900	120	N ₂	30,10	50,0
RWO₃₀						
RWO ₃₀ _1	70	900	120	N ₂	10,77	50,0
RWO₅₀						
RWO ₅₀ _1	50	900	120	N ₂	16,14	50,0
RWO ₅₀ _2	50	900	30	N ₂	16,14	50,0
RWO ₅₀ _3	50	900	240	N ₂	16,14	50,0
RWO ₅₀ _4	50	600	30	N ₂	16,14	50,0
RWO ₅₀ _5	50	600	120	N ₂	16,14	50,0
RWO ₅₀ _6	50	600	240	N ₂	16,14	50,0
RWO₁₀₀						
RWO ₁₀₀ _1	0	900	120	N ₂	30,80	50,0

Durch die Veränderung des Schwefelträgers in Form verschiedener Konzentrate im zweiten Untersuchungsabschnitt ist der Ausgangsgehalt an Sulfidschwefel in den verwendeten Mischungen unterschiedlich. Daneben wird der Massenanteil an zugesetztem Konzentrat zwischen 30 % und 50 % variiert. Eine Erhöhung des Konzentratanteils über 50 % ist für eine Flugstaubbehandlung nicht sinnvoll und findet daher im vorliegenden Untersuchungsprogramm keine Berücksichtigung. Die Versuche mit dem reinen Konzentrat ohne Vermischung mit Flugstaub erfolgen unter inerten Bedingungen. Neben der Art des Reduktionsmittel und des Mischungsverhältnisses sind die Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 600 bis 900 °C sowie unterschiedlicher Verweilzeit durchgeführt.

5.3.5 Auswertung der Ergebnisse

Im Rahmen der Versuchsauswertung erfolgt die Bestimmung des Massenverlustes für die Gesamtprobe sowie die Ermittlung der Elementbilanz für Arsen anhand derer der Entfernungsgang berechnet wird. In den Versuchen wurde nur vorgetrocknetes Material verwendet. Damit entfällt die Berücksichtigung des Feuchtegehaltes und der Massenverlust errechnet sich zu

$$\Delta m = \frac{m_{\text{Rückstand}}}{m_{\text{Einwaage}}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 5.9}$$

Der Entfernungsgang ist folgendermaßen definiert

$$\Delta Me = \frac{m_{\text{Einwaage}} \cdot c_{Me_{\text{Einwaage}}} - m_{\text{Rückstand}} \cdot c_{Me_{\text{Rückstand}}}}{m_{\text{Einwaage}} \cdot c_{Me_{\text{Einwaage}}}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 5.10}$$

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung von reinem Flugstaub sind in Abbildung 23 dargestellt.

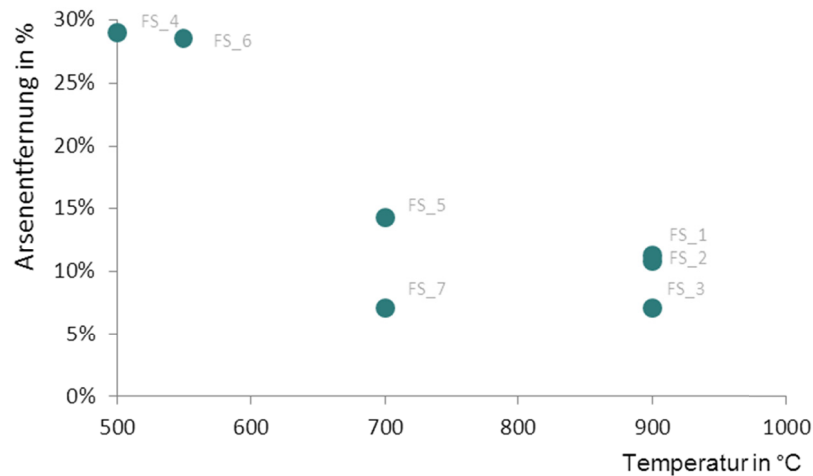


Abbildung 23: Arsenentfernung von reinem Flugstaub in Abhängigkeit der Temperatur bei inerter Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$ und $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Bei 500 °C verflüchtigen 29 % des Arsens. Die Erhöhung der Temperatur auf 550 °C führt zu keiner Änderung der Entfernrungsrate (28,5 %). Durch die weitere Steigerung auf 700 °C passiert eine nicht zu erwartende Verringerung der Verflüchtigung und liegt dabei im Bereich von 7 bis 14 %. Dieser Trend bestätigt sich, bei 900 °C liegt der Entfernrungsgrad im selben Bereich. Ein solches Verhalten des Flugstaubes scheint auf den ersten Blick unlogisch, die nochmalige Analyse der Rückstellproben aus den Versuchen FS_4, FS_7 und FS_3 bestätige die Ergebnisse. Ein Fehler in der Analytik ist daher auszuschließen. Die Erklärung für das Auftreten dieser großen Schwankungsbreite ist in der Inhomogenität des Flugstaubes zu suchen. Flüchtige Arsenverbindungen im betrachteten Temperaturbereich sind neben Arsenik noch das Arsentrisulfid. Für die Spaltung der Arsenate ist die Anwesenheit von Schwefel erforderlich. Der Flugstaub enthält zwei Verbindungen von Schwefel, zum einen den sulfidisch gebunden Teil und zum anderen Sulfatschwefel. Nur der Sulfidschwefel trägt als Reaktionspartner zum Aufspalten der Arsenate nach den in Kapitel 5.2 untersuchen Reaktionen bei.

Der im Flugstaub enthaltene Sulfidschwefel (2,19 %) ist nicht ausreichend homogen verteilt und führt zu dem festgestellten Verhalten des Flugstaubes. Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass die Verarbeitung des reinen Flugstaubes zu einer maximalen Arsenentfernung von 30 % führt.

Im nächsten Schritt erfolgt daher die Verwendung einer Mischung aus 90 % Flugstaub und 10 % Schwefel. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 zusammengefasst.

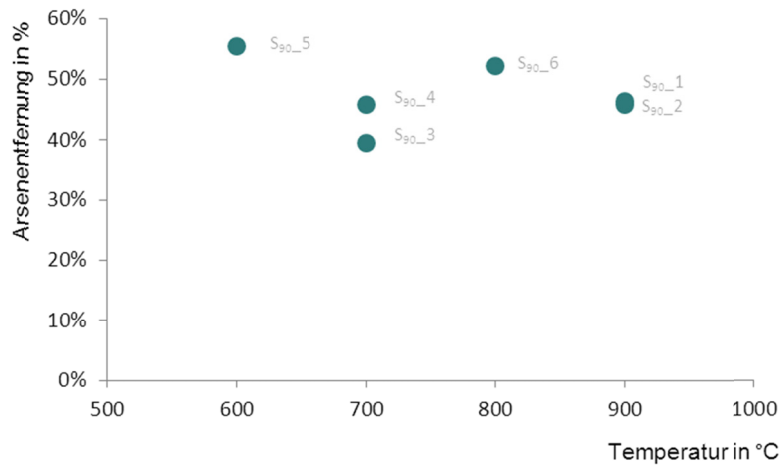


Abbildung 24: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 10 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Durch die Zugabe des elementaren Schwefels ist eine Anhebung der Arsenverflüchtigung von maximal 30 % auf den Bereich zwischen 40 und 60 % festzustellen. Wie bereits erwähnt, sind Unregelmäßigkeiten im Entfernungsgrad durch die Inhomogenität der im Flugstaub vorliegenden Arsenverbindungen bzw. in der Vermischung mit dem Schwefel zu erklären. Die Änderung der Prozesstemperatur hat keinen großen Einfluss auf die Arsenentfernung. Für den untersuchten Temperaturbereich von 600 bis 900 °C liegen die ermittelten Ergebnisse im festgestellten Schwankungsbereich.

Nach der Erhöhung von elementarem Schwefel auf 20 % Massenanteil in der Mischung sind die daraus erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 25 wiedergegeben.

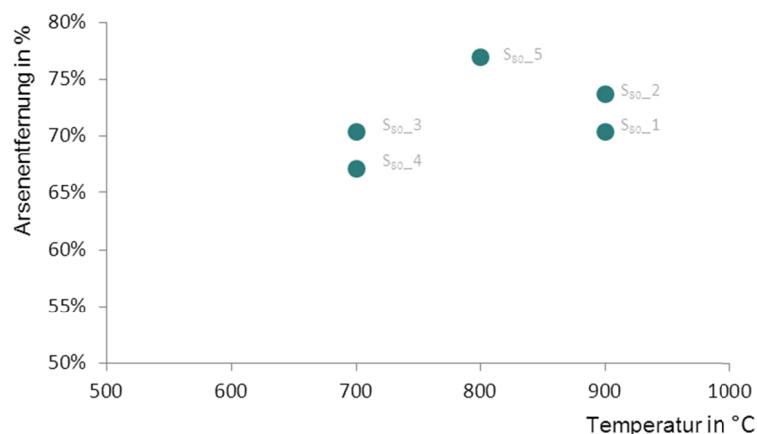


Abbildung 25: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 20 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Durch Einstellung eines Mischungsverhältnisses von 80:20 für Flugstaub und elementarem Schwefel liegt der maximale erreichte Entfernungsgrad von Arsen weiterhin unter 80 %. Die Frage, ob eine Verflüchtigung über diesen Wert hinaus möglich ist, soll durch die weitere Steigerung des Schwefelanteils auf 30 % geklärt werden. Abbildung 26 zeigt die Versuchsergebnisse für den Temperaturbereich von 600 bis 900 °C.

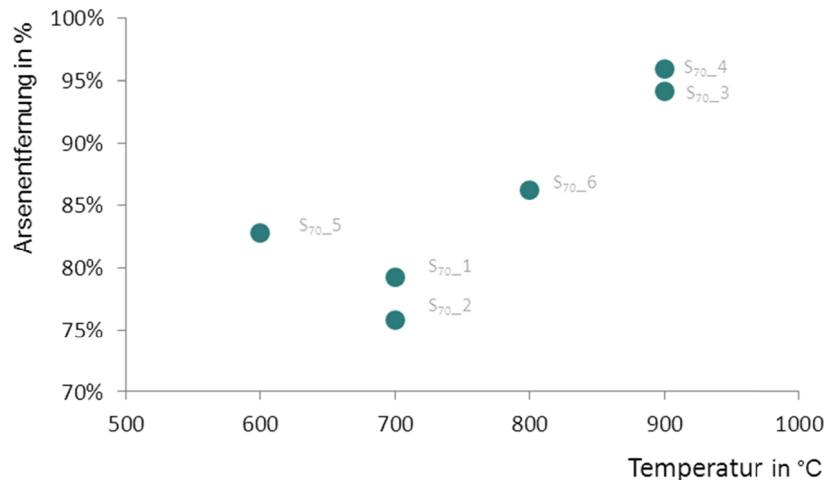


Abbildung 26: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 30 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Im unteren Temperaturbereich von 600 bis 700 °C ist nur eine geringe Zunahme des Entfernungsgrades von Arsen um etwa 5 % im Vergleich zu den Ergebnissen mit einem Schwefelanteil von 20 % festzustellen. Bei Steigerung der Temperatur auf 800 °C erreicht die Arsenverflüchtigung 85 %. Die nochmalige Erhöhung um weitere 100 °C auf 900 °C führt zur fast vollständigen Verflüchtigung des im Flugstaub enthaltenen Arsens und erreicht durchschnittlich 95 %.

Der letzte Schritt, die Erhöhung des Massenanteils für elementaren Schwefel auf 40 %, konzentriert sich darauf, ob eine vollständige Arsenentfernung oder eine Verschiebung der 90 % Entfernungsgrenze zu tieferen Temperaturen möglich ist. Dieser Untersuchungspunkt deckt dabei den Temperaturbereich von 550 bis 900 °C ab. Die Ergebnisse sind nachstehend in Abbildung 27 dargestellt.

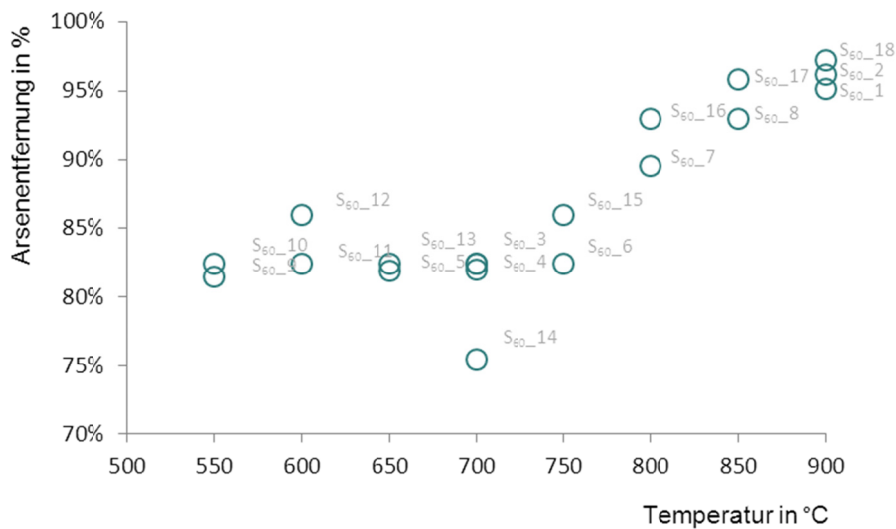


Abbildung 27: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 40 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Die Beimengung von 40 % elementarem Schwefel zum Flugstaub führt im Temperaturbereich von 550 bis 750 °C zu keiner weiteren Steigerung des Arsenentfernungsgrades. Dieser liegt für den betrachteten Bereich mit einem geringen Schwankungsbereich konstant bei ca. 80-85 %. Im Vergleich zu den Ergebnissen mit der 30 %igen Mischung ist nur eine geringfügig höhere Arsenverflüchtigung festzustellen. Mit dem Erreichen der Prozesstemperatur von 800 °C überschreitet die Arsenverflüchtigung die 90 %-Grenze und steigt mit weiterer Temperaturerhöhung kontinuierlich an. Bei 900 °C beträgt die durchschnittliche Arsenentfernung 96 %. Die Änderung des Schwefelanteils von 30 auf 40 % führt auch im hohen Temperaturbereich zu keiner Steigerung des Entfernungsgrades von Arsen.

In der zweiten Versuchsreihe wurde der elementare Schwefel durch verschiedene Konzentrate ersetzt. Für die Zusammenstellung der Mischung nach Gewichtsanteilen erfolgt die Zugabe von 30 % bzw. 50 % Konzentrat. Die Untersuchung wird durch die Verwendung von 100 % Konzentrat komplettiert. Dadurch unterscheiden sich die verwendeten Mischungen hinsichtlich ihres Anteiles an sulfidisch gebundenem Schwefel. Für die nachstehende Auswertung ist daher die Arsenentfernung in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes in der Mischung betrachtet. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse für unterschiedliche Mischungen bei 900 °C dargestellt.

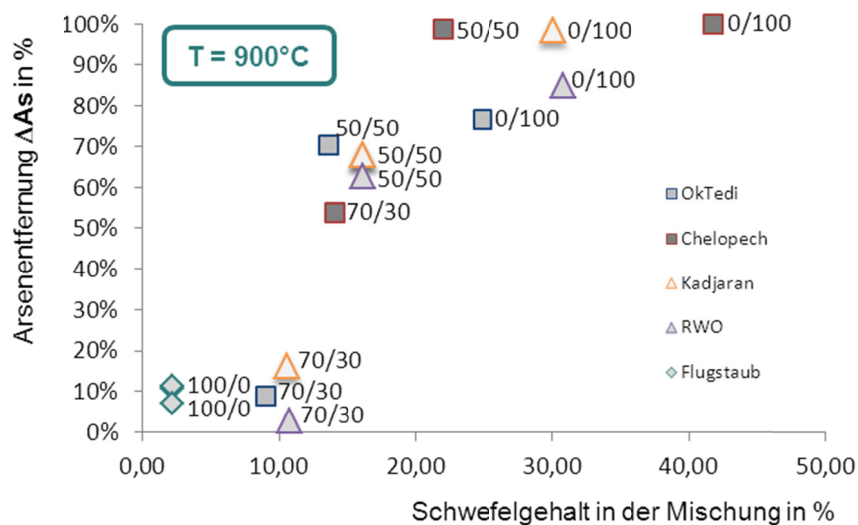


Abbildung 28: Arsenentfernung in Abhängigkeit des verwendeten Konzentrates und des Anteils in der untersuchten Mischung, T = 900 °C, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$

Der Einfluss des Schwefelgehaltes wird durch die unterschiedliche Wirkungsweise der verwendeten Konzentrate deutlich. Während ein Konzentratanteil von 30 % in der Mischung bei Verwendung von „OkTedi“, „Kadjaran“ und „RWO“ zu keiner Verbesserung der Arsenentfernung führt, ist dies für „Chelopech“ bereits ausreichend, um 54 % des Arsens zu verflüchtigen. Durch die Anhebung des Konzentratanteils auf 50 % in der Gesamtmischung, steigt mit sulfidischen Anteil für „OkTedi“, „Kadjaran“ und „RWO“ in den Bereich der 30 %igen „Chelopech“-Mischung auch der Entfernungsgrad. Bei der Zugabe von 50 % „Chelopech“ verläuft die Arsenentfernung nahezu vollständig (99 %) ab. Bei der Verwendung von reinem Konzentrat (0/100) wird die höchste Arsenverflüchtigung erreicht.

Abbildung 29 zeigt den Grad Arsenentfernung bei der Verwendung von elementarem Schwefel sowie für Konzentrat im Temperaturbereich von 550-650 °C, wobei der Mischungsanteil 50 % beträgt. Die angegebenen Werte für die Versuche mit Konzentrat sind die Mittelwerte aus drei Untersuchungen mit unterschiedlicher Verweilzeit. Dies ist insofern zulässig, weil die Auswertung der Verweilzeit zeigt, dass im Bereich von 30-240 min keine signifikante Änderung der Arsenentfernung eintritt.

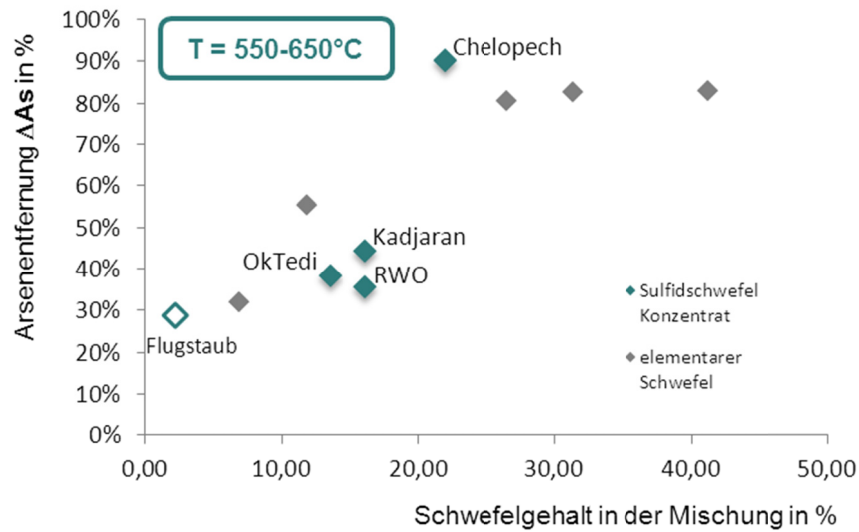


Abbildung 29: Vergleich der Arsenentfernung in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes bei Verwendung von 50 % Konzentratanteil oder elementarem Schwefel, $T = 550-650\text{ °C}$, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150\text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50\text{ g}$

Bei dem betrachteten Temperaturbereich zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Arsenentfernung vom Schwefelgehalt in der Mischung. Beträgt der Sulfid-Schwefelgehalt weniger als 20 % in der Mischung erreicht die Arsenentfernung maximal ca. 50 %. Der S-Anteil für die drei Konzentrate „OkTedi“, „Kadjaran“ und „RWO“ liegt eng begrenzt zwischen 13,0-17,0 % und auch die erreichbare Arsenentfernung ist ähnlich, zwischen 35-45 %. Im Vergleich zum elementaren Schwefel ist die Umsetzung in diesem Bereich mit Konzentrat geringer. Mit 11,8 % elementarem Schwefel wurde in der ersten Versuchsreihe eine Verflüchtigung von 55 % bei 600 °C festgestellt. Insgesamt liegt der Arsen-Entfernungsgrad jedoch im Schwankungsbereich wie der Vergleich mit den Ergebnissen aus Abbildung 24 zeigt.

Bei Überschreitung des Schwefelgehaltes von 20 % in der Mischung kann bereits in diesem Temperaturbereich die Entfernung von > 80 % des enthaltenen Arsens erfolgen. Mit durchschnittlich 90 % liegt das „Chelopech“-Konzentrat über den mit elementarem Schwefel erreichten Werten, obwohl hier der Sulfidanteil geringer ausfällt. Die Ergebnisse mit elementarem Schwefel belegen, dass eine weitere Steigerung des S-Anteils zu keiner weiteren Verbesserung der Arsenverflüchtigung führt.

Deshalb ist für den nächsten Untersuchungspunkt die Optimierung der As-Entfernung durch Erhöhung der Temperatur zu betrachten. In Abbildung 30 sind die Ergebnisse für 900 °C dargestellt.

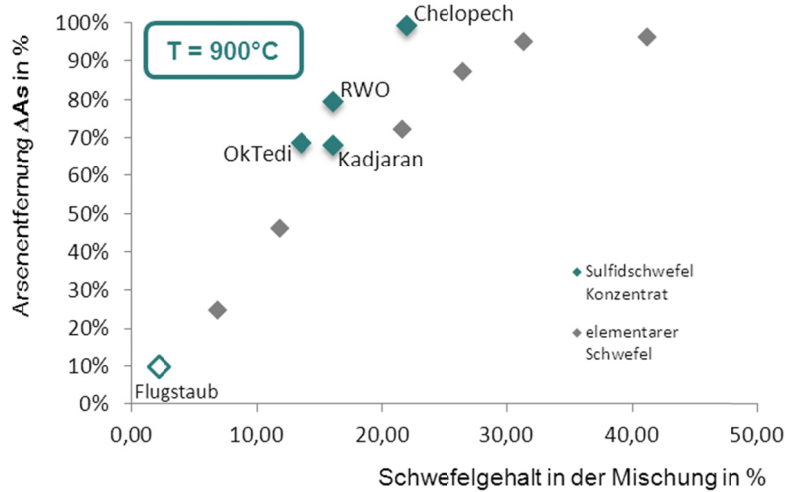


Abbildung 30: Vergleich der Arsenentfernung in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes bei Verwendung von 50 % Konzentratanteil oder elementarem Schwefel, $T = 900\text{ °C}$, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150\text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50\text{ g}$

Die thermische Behandlung des reinen Flugstaubes wurde bereits diskutiert und ist hier zur Vollständigkeit angegeben. Die Ergebnisse mit elementarem Schwefel haben gezeigt, dass mit steigendem S-Gehalt in der verarbeiteten Mischung die As-Verflüchtigung bis zu 30 % linear ansteigt und bei 31,4 % mit 95 % Entfernungsgrad ein Maximum erreicht. Eine weitere Steigerung des Schwefelanteils auf 41,2 % führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Ausbringung (96 %). Die Ergebnisse mit den untersuchten Konzentraten liegen in guter Übereinstimmung mit den in der ersten Versuchsreihe ermittelten Daten. Im Vergleich zur Verwendung von elementarem Schwefel ist bei gleichem Schwefelgehalt in der Mischung ein Anstieg des Entfernungsgrades bei der Verwendung von Konzentrat festzustellen. Die geringere Effektivität bei der Umsetzung ist durch die hohe Temperatur begründet. Bei 900 °C ist der Siedepunkt des reinen Schwefels (445 °C) weit überschritten und die Verwendung von diesem führt dazu, dass Schwefel mit dem Gasstrom aus dem Prozess entfernt wird, ohne wirksam zu reagieren. Dies ist bei der Verwendung von Konzentrat in geringerem Ausmaß der Fall und zeigt sich letztlich in der höheren Entfernungsrate bei gleichem Schwefelgehalt in der Mischung. Der Vergleich der Arsenverflüchtigung für „OkTedi“, „Kadjaran“ und „RWO“ bei 600 °C und 900 °C belegt, dass durch die Temperaturerhöhung nahezu eine Verdoppelung erreicht wird. Die Versuche mit „Chelopech“-Konzentrat zeigen, dass durch die Verwendung hochschwefelhaltiger Konzentrate eine beinahe vollständige Arsenentfernung (99 %) stattfindet.

5.3.6 Schlussfolgerung aus den Grundlagenversuchen

Für eine ausreichende Arsenentfernung sind zwei Faktoren maßgeblich. Zum einen ist dies der Sulfidschwefelgehalt der zu verarbeitenden Mischung und zum anderen stellt die Temperatur eine wesentliche Einflussgröße dar. Die chemische Form des zugegebenen Schwefels ist ebenfalls in Betracht zu ziehen. Bei Verwendung von elementarem Schwefel steigt die Gefahr, dass dieser mit dem Abgas ausgetragen wird ohne für die Reaktion zur Verfügung zu stehen. Der Umsetzungsgrad kann durch den Einsatz von Konzentrat erhöht werden.

5.4 Versuche im Wirbelschichtverfahren

Die Versuche im Festbett haben gezeigt, dass die thermische Behandlung zur Entarsenierung von Flugstaub durch Zugabe eines Schwefelträgers möglich ist, wobei eine entscheidende Rolle der Bindungsform des Schwefels zukommt. Nur der in elementarer Form bzw. bei der Verwendung von Konzentraten als Sulfid gebundene Schwefel trägt zur Reaktion bei und führt zur Verflüchtigung von Arsen als As_2S_3 .

Im Hinblick auf die technische Umsetzung der im Festbett erlangten Erkenntnisse ist im nächsten Schritt die Eignung des Materials für den Einsatz in einem Wirbelschichtverfahren zu überprüfen. Aufgrund der fehlenden Versuchsanlage bei Aurubis erfolgte die Durchführung dieser Versuche in Zusammenarbeit mit der Outotec GmbH in Frankfurt/Main.

5.4.1 Versuchsmaterialien

Mit dem Flugstaub aus dem Ausschleusungsversuch und einer Konzentratmischung von „RWO“ wird die Eignung des Materials für den Einsatz in einem Wirbelschichtverfahren überprüft. Die Untersuchungen sind in drei Versuchsreihen unterteilt, um das weitere Vorgehen nach Vorliegen der ersten Ergebnisse gegebenenfalls anzupassen. In Tabelle 20 sind die Analysen der verwendeten Versuchsmaterialien dargestellt.

Tabelle 20: Zusammensetzung des Flugstaubes, des Konzentrates sowie der daraus hergestellten Mischungen A und B

Bezeichnung	As in wt%	Cu in wt%	Fe in wt%	Pb in wt%	S _{ges.} in wt%	SO ₄ in wt%	S _{Sulfid} in wt%	S _{SO4} in wt%	Zn in wt%	TOC in wt%	Feuchte in %	d ₅₀ in µm	d ₉₀ in µm
Flugstaub	2,0	25,8	18,0	0,4	12,8	32,1	2,1	10,7	1,5	n.b.	-	10	
Konzentrat	0,1	26,9	30,2	0,2	33,8	n.b.	33,8	0,0	0,6	0,1	-	25	
Mischung_A	1,1	26,4	24,1	0,3	23,3	16,1	18,0	5,4	1,1		11,3	330	
Mischung_B	1,1	26,4	24,1	0,3	23,3	16,1	18,0	5,4	1,1		13,1	612	749
FS-Granalien	1,6	21,7	14,5	0,2	10,8	29,5	1,0	9,8	1,2		6,7	382	775
Konzentrat-Granalien	0,1	24,2	30,7	0,3	26,4	n.b.	26,4	0,0	0,7		11,3	386	630

Unter Zugabe von 0,5 % Bentonit und Wasser erfolgte die Pelletierung der Proben, wodurch sie sich im Feuchtegehalt unterscheiden. Dieser wurde durch Trocknung bei 105 °C, bis zur Gewichtskonstanz, bestimmt. Eine solche Vorbehandlung geschieht sowohl für die beiden Mischungen A und B als auch für die Granalien aus den beiden Ausgangsstoffen.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung für die untersuchten Versuchsmaterialien zeigt nahezu eine Verdoppelung der Halbwerts Korngröße d_{50} der Mischung B im Vergleich zu A.

5.4.2 Versuchsdurchführung

Als Untersuchungsreaktor stand eine stationäre Wirbelschicht zur Verfügung. Aufgrund des geringen Abgasvolumens konnten in diesem Maßstab keine Untersuchungen zur Abgasreinigung unternommen werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 31 dargestellt.

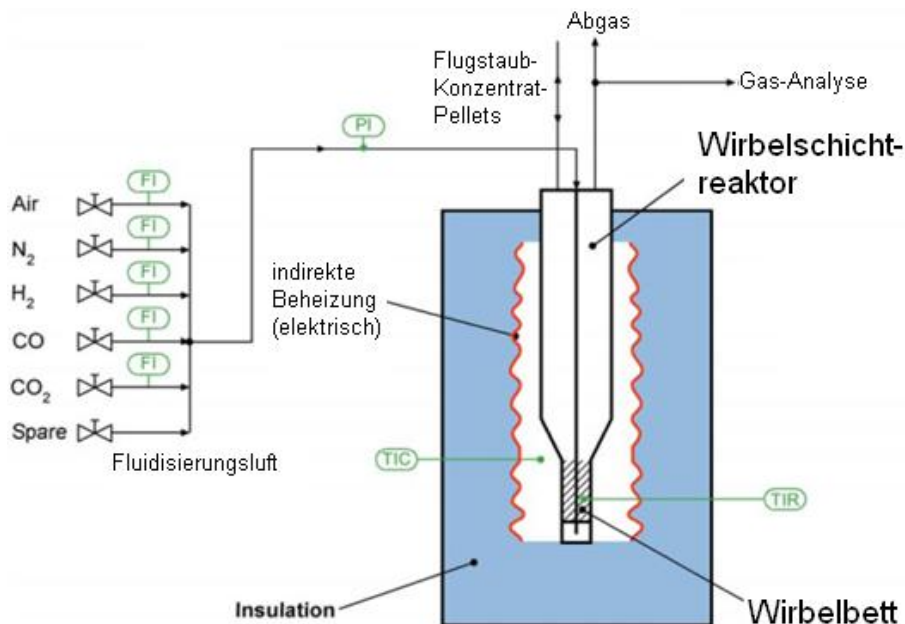


Abbildung 31: schematischer Versuchsaufbau der Wirbelschichtanlage ($d_i = 50 \text{ mm}$) [111]

Die diskontinuierlich betriebene Anlage besteht aus einem temperaturbeständigen Stahlrohr mit einem Innendurchmesser von 50 mm. Die Wärmezufuhr geschieht über einen elektrisch beheizten Widerstandsofen. Zwei Thermoelemente messen dabei die Innenraumtemperatur des Ofens und die Temperatur im Reaktor. Über eine mit einem Stahlrohr verbundene Sinterplatte wird die zur Fluidisierung notwendige Gasmenge zugeführt. Zur Einstellung des erforderlichen Gasstromes sind an den Entnahmestellen der einzelnen Gaszuleitungen Rotameter montiert. Das abgesaugte Abgas gelangt in einen Filter, in dem der Mitris abgetrennt wird. Ein Teil des Abgases, ca. 0,1 Nm³/h, wird direkt aus dem Reaktor abgesaugt, über eine Waschflasche in

einen Filter geleitet und mit Hilfe eines Gasanalysators kontinuierlich auf SO_2 , CO und O_2 analysiert. Für die Versuche mit den Granalien wurde die Fraktion $< 1 \text{ mm}$ abgesiebt. Die Zugabe des Materials erfolgte über die Abgasöffnung und bei einigen Experimenten diente Material aus dem Vorversuch oder Sand als Stützbett.

Nach Untersuchungsende wurde der Reaktor von außen mit Pressluft gekühlt. Während dieser Abkühlphase wurde die eingebrachte N_2 -Menge auf $0,6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ reduziert. Anschließend erfolgten die Wägung des Rückstandes sowie die Analyse im Hauptlabor der Aurubis AG.

5.4.3 Versuchsprogramm

Das Untersuchungsprogramm gliedert sich in drei Testreihen. Die erste verfolgt die Ermittlung der Haupteinflussparameter Temperatur, Verweilzeit und Fluidisierungsvolumen in inerter, das heißt mit Stickstoff gespülter, Atmosphäre. Nach Vorliegen der Ergebnisse ist in einer zweiten Versuchsreihe das Materialverhalten bei 870 °C genauer zu untersuchen. Neben der Änderung der Fluidisierung ist die Auswirkung der Atmosphäre auf die Verflüchtigung von Arsen ein weiterer Punkt. Abschließend sollen mögliche Unterschiede in der Aufgabeform des Materials bestimmt werden. Dazu erfolgt in der dritten Versuchsreihe die Granulation des Materials in getrennter Form und nicht als Vormischung aus Flugstaub und Konzentrat. In Tabelle 21 ist das Versuchsprogramm zusammengefasst.

Tabelle 21: Darstellung des Versuchsprogrammes

	Versuch-Nr.	Temperatur in °C	Verweilzeit in min	m _{Einwaage} in g	Fluidisierung in l/h	Atmosphäre	Aufgabeform	Zuschlagstoff	Bemerkung
Versuchsreihe 1	V1	900	-	100,0	600	inert	Mischung A	-	keine Fluidisierung, Versuch abgebrochen
	V2	800	30	50,0	800	inert	Mischung A	-	
	V3	900	30	50,0	800	inert	Mischung A	-	Anbackungen
	V4	900	15	50,0	800	inert	Mischung A	-	Anbackungen
	V5	700	30	50,0	800	inert	Mischung A	-	
	V6	700	60	50,0	800	inert	Mischung A	-	
	V7	800	30	50,0	600	inert	Mischung A ohne Mikrogranulation	-	ohne Mikrogranulation, Material trocken, Kanalbildung Zugabe über Stahlrohr Anbackungen
	V8	900	30	50,0	1200	inert	Mischung A	-	
Versuchsreihe 2	V9	870	30	50,0	1200	inert	Mischung B	-	
	V10	870	15	50,0	1200	inert	Mischung B	-	
	V11	870	15	50,0	1500	inert	Mischung B	-	
	V12	400→900	60	50,0	1200	inert	Mischung B	-	
	V13	870	30	70,0	1200	inert	Mischung B	Vorlage aus V12 (20 g)	Kanalbildung, Versuch abgebrochen
	V14	870	0	20,0	1500	inert	Mischung B	Vorlage aus V13 (20 g)	Kanalbildung, Versuch abgebrochen
	V15	900	15	50,0	1500	inert	Mischung B	-	
	V16	870	15	50,0	1000	reduzierend	Mischung B	-	200 lCO/h (17% CO)
	V17	870	15	50,0	1160	oxidierend	Mischung B	-	40 lLuft/h (0.7% O ₂)
	V18	870	15	80,0	1200	inert	Mischung B	Sand (30,0 g)	
	V19	870	30	80,0	1200	inert	Mischung B	Sand (30,0 g)	kontinuierliche Zugabe
V20	870	15	80,0	1160	oxidierend	Mischung B	Sand (30,0 g)	40 lLuft/h (0.7% O ₂)	
Versuchsreihe 3	V21	870	30	55,0	1200	inert	FS-Granalien & Konzentrat- Granalien	-	keine Fluidisierung, Versuch abgebrochen
	V22	870	30	70,0	1200	inert	FS-Granalien & Konzentrat- Granalien	Sand (20,0 g)	keine Fluidisierung, Versuch abgebrochen
	V23	870	30	70,0	1200	inert	FS-Granalien & Konzentrat- Granalien	Sand (20,0 g)	keine Fluidisierung, Versuch abgebrochen

Im Vorversuch V1 erfolgte die Aufgabe von 100 g der Granalien aus Mischung A bei einem Fluidisierungsvolumen von 600 l/h. Unter diesen Bedingungen kann das Material nicht fluidisiert werden, weshalb für die weiteren Versuche der Materialeintrag auf 50 g bei 800 l/h festgelegt wurde. Zur Überprüfung der Notwendigkeit der Granulation wurde V7 mit nicht granuliertem Material der Mischung A durchgeführt. Bei 900 °C sind an der der Materialaufgabeseite abgewandten Ofeninnenwand Materialanbackungen festzustellen (V3, V4). Auch die Änderung der Zugabe, möglichst senkrecht über ein Stahlrohr, sowie die Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit in V8 brachte keine Abhilfe.

Für die zweite Versuchsreihe wurde die maximale Temperatur deshalb auf 870 °C festgelegt. Weiterhin ist eine möglichst kontinuierliche Chargierung angestrebt. Bei den weiteren Versuchen konnte damit das Problem der Anhaftungen vermieden werden. In V12 erfolgte die

Materialzugabe bereits nach Erreichen einer Ofeninnentemperatur von 400 °C, danach dauert es ca. 15 min bis der Einsatzstoff die Zieltemperatur von 900 °C erreicht hat. Die nächsten beiden Versuche dienten der Zugabesimulation in einen kontinuierlichen betriebenen Prozess. Dazu wurden die Granalien sehr langsam, 50 g über 16 min, eingetragen. Ausgehend von der Starttemperatur sank die Temperatur um ca. 100 °C und stieg auch nicht wieder an. In beiden Versuchen brach das Wirbelbett nach vollständiger Chargierung zusammen und Kanalbildung setzte ein. Auch die Erhöhung der Fluidisierung von 1200 l/h in V13 auf 1500 l/h in V14 konnte dies nicht verhindern. Durch die lange Verweilzeit wird der Feinanteil des Materials ausgetragen, sodass sich kein Stützbett im Reaktor einstellt. Zur Überprüfung erfolgte die Aufgabe des Materials innerhalb von ca. 3 min bei 1500 l/h.

Die nächsten Experimente beschäftigen sich zum einen mit der Auswirkung der Prozessatmosphäre auf die Arsenverflüchtigung und zum anderen mit der Optimierung des Wirbelbettes. Durch Einstellung eines CO-Gehaltes in der Ofenatmosphäre von 17 % wurde V16 unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt. Zur partiellen Oxidation ist in V17 der Sauerstoffgehalt des Prozessgases mit 0,7 % fixiert. Das entstehende Wirbelbett brach während des Versuches fast zusammen, konnte jedoch durch eine leichte Reaktorbewegung wieder hergestellt werden. Deshalb wurde bei den nächsten drei Versuchen mit 30 g Sand als Vorlagematerial gearbeitet. Das Stützbett führt zu idealen Fluidisierungseigenschaften des Materials in V18. Für V19 erfolgte die Materialaufgabe wiederum sehr langsam, den Versuchen V13 und V14 angepasst. Auch hier ist eine deutliche Verbesserung der Stabilität des Wirbelbettes festzustellen. Damit ist noch die Kombination aus optimiertem Fluidisierungsverhalten und partieller Oxidation zu untersuchen. In V20 traten keinerlei Probleme auf.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen beziehen sich jeweils auf das Materialverhalten der Mischung von Flugstaub und Konzentrat. Da V7 bereits gezeigt hat, dass die Granulation des Materials eine Notwendigkeit darstellt, ist weiters zu klären, ob, eine Vormischung aus den beiden Ausgangsstoffen zu granulieren ist oder ob die Agglomeration getrennt voneinander stattfinden kann. Dazu erfolgt in der dritten Versuchsreihe die Aufgabe einer Mischung aus Flugstaub- und Konzentratgranalien. In V21 erfolgte die Zugabe der ungetrockneten Granalien, wobei das Material nicht fluidisiert werden konnte, weshalb in V22 die getrockneten Materialien zum Einsatz kamen. Um die Fluidisierereigenschaften zu verbessern, wurde auch Quarz als Hilfsbett verwendet. Trotz allen Maßnahmen stellte sich kein Wirbelbett ein und auch die Versuchswiederholung in V23 führte zum gleichen Ergebnis.

Die Begründung dafür ist, dass es bei der vorhandenen Prozesstemperatur zu ersten Aufschmelzungen kommt, die Konzentratgranalien daher sehr weich und klebrig sind. Dies führt

zur Agglomeration von Granalien im Prozess und schließlich zum Zusammenbruch des Wirbelbettes. Die Versuche aus den beiden vorangegangenen Testreihen belegen, dass bei gemeinsamer Granulation von Konzentrat Flugstaub dieser Effekt geringer ausfällt. Die Vorlage von Sand als Stützbett führt zur Ausbildung eines stabilen Wirbelbettes.

5.4.4 Auswertung der Ergebnisse

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse steht die Verflüchtigung von Arsen im Vordergrund. Daneben ist, besonders im Hinblick auf den Reaktionsablauf und Abgasbehandlung, das Verhalten von Schwefel zu untersuchen. Deshalb erfolgte die Auswertung der Versuche neben Arsen auch hinsichtlich des sulfidisch und sulfatisch gebundenen Schwefels. Der Entfernungsgrad berechnet sich nach

$$\Delta AS_{Me} = \frac{m_{Einwaage} \cdot \left(1 - \frac{\%Feuchte}{100\%}\right) \cdot c_{Me-Granalien} - m_{Rückstand} \cdot c_{Me-Rückstand}}{m_{Einwaage} \cdot \left(1 - \frac{\%Feuchte}{100\%}\right) \cdot c_{Me-Granalien}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5.11}$$

Die Ergebnisse aus den Versuchen sind nachstehend in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Übersicht der Entfernungsgrade von Arsen und anderen Elementen sowie der nach den Versuchen ermittelten Quantile d_{50} und d_{80} für die Korngrößenverteilung

	Versuch-Nr.	ΔAs in %	ΔS in %	ΔS -Sulfid in %	ΔS -Sulfat in %	d_{50} in μm	d_{80} in μm
Versuchsreihe 1	V1	Vorversuch - die Granalien konnten nicht fluidisiert werden					
	V2	71	63	59	78	160	335
	V3	86	65	62	78	-	-
	V4	83	65	69	50	-	-
	V5	72	63	62	65	105	214
	V6	69	71	74	62	135	274
	V7	69	65	65	66	-	-
	V8	88	68	66	75	112	284
Versuchsreihe 2	V9	86	68	72	55	430	651
	V10	81	66	70	51	283	582
	V11	87	70	76	53	488	648
	V12	77	68	70	62	406	594
	V13	80	60	67	37	492	656
	V14	59	12	12	12	503	688
	V15	84	65	71	44	407	627
	V16	84	59	60	55	401	630
	V17	81	57	58	52	403	645
	V18	83	74	84	41	523	708
Versuchsreihe 3	V19	86	75	86	40	508	702
	V20	79	66	71	48	567	757
	V21						
	V22	Abbruch wg. Kanalbildung (Fluidisierung des Materials trotz Hilfsbett nicht möglich)					
	V23						

Die Experimente in denen sich kein stabiles Wirbelbett ausbildete sowie der Versuch ohne Granulierung des Materials sind aus der weiteren Betrachtung ausgenommen. Wie bereits ausgeführt, unterscheiden sich die Granalien der beiden Mischungen A und B deutlich im Hinblick auf ihre Halbwerts Korngröße. Daher ist die Frage zu klären, inwieweit die Korngröße

einen Einfluss auf die Möglichkeit zur Entfernung von Arsen hat. Dazu ist weiters zu untersuchen, ob eine Abhängigkeit der Sulfid- sowie der Sulfatspaltung mit einer Änderung der Korngröße einhergeht. In Tabelle 23 sind die Korngrößen für Konzentrat, Flugstaub sowie der Granalien für die beiden Versuchsreihen angegeben. Die Auswertung ist auf die Untersuchungsergebnisse bei inerter Atmosphäre begrenzt.

Tabelle 23: Korngrößenverteilung in den Ausgangsmaterialien Konzentrat und Flugstaub sowie für die beiden Versuchsreihen 1 und 2

Bezeichnung	Konzentrat	Flugstaub	Versuchsreihe 1		Versuchsreihe 2	
			Vor	Nach*	Vor	Nach*
d ₂₀ in µm	-	-	196	< 100	442	< 142
d ₅₀ in µm	25	10	330	128	612	435
d ₈₀ in µm	72	78	> 500	277	749	645

* ... Mittelwert der untersuchten Versuchsreihe unter inerter Atmosphäre

In der ersten Versuchsreihe reduzierte sich die Korngröße über alle drei Korngrößenbereiche hinweg gleichmäßig um 50-60 %. Auch für die zweite Testreihe ist eine Verkleinerung der Körner festzustellen, wobei jedoch eine deutliche Abhängigkeit der Kornklasse zu erkennen ist. Während d₂₀ durchschnittlich um 75% reduziert wird, verringert sich d₅₀ nur um 24 %. Für d₈₀ wurde eine Abnahme von 12 % ermittelt.

In Abbildung 32 ist die Auswirkung der Korngröße auf den Entfernungsgrad von Arsen dargestellt.

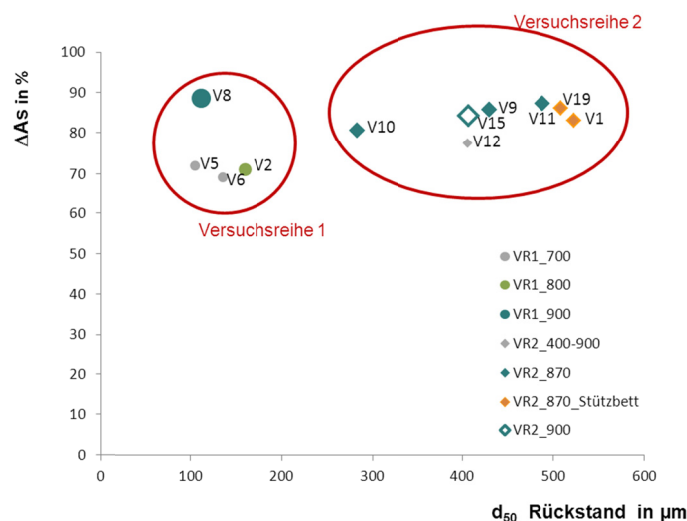


Abbildung 32: Entfernungsgrad von Arsen in Abhängigkeit der Korngröße des Rückstandes

Der Vergleich von beiden Versuchsreihen zeigt, dass die Korngröße der Granalien keinen Einfluss auf die erreichbare Verflüchtigung von Arsen hat. Vielmehr scheint dieser entscheidend von der Temperatur abhängig zu sein. In Abbildung 33 sind deshalb die Ergebnisse für beide Testreihen in inerter Atmosphäre dargestellt. Die Größe der Punkte bezeichnet die unterschiedliche Verweilzeit, während die Farbkennzeichnung die verschiedenen Volumenströme beschreibt.

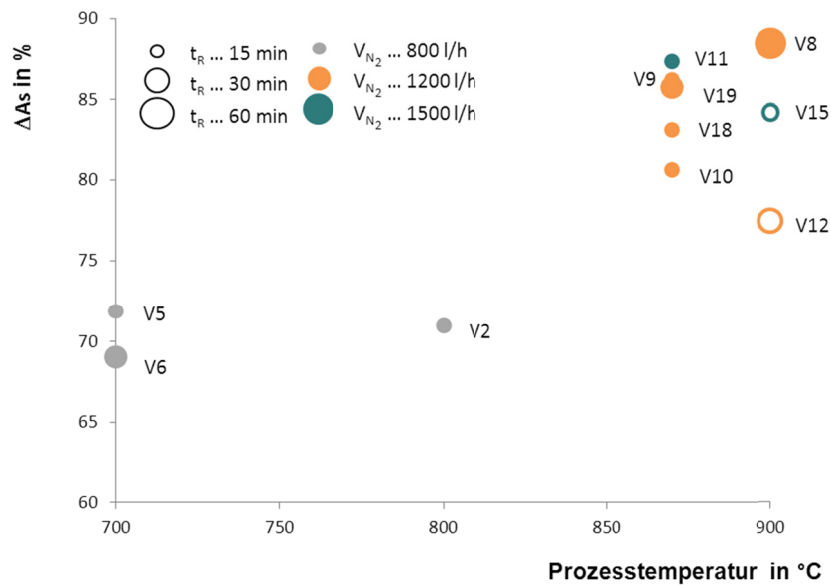


Abbildung 33: Abhängigkeit der Prozesstemperatur auf die Verflüchtigung von Arsen

Bei 700 °C verflüchtigen ca. 70 % des Arsens. Eine Temperaturerhöhung auf 800°C bewirkt keine Steigerung des Arsenentfernungsgrades. Für die weitere Verflüchtigung von As ist es notwendig, den Prozess bei 900 °C zu betreiben. Diese Temperatur führte bei der ersten Versuchsreihe zu Anbackungen an der Reaktorwand, wodurch die Fluidisierung des Materials erschwert wird. Wie in der STA festgestellt, liegt der Schmelzpunkt der Mischung in inerter Atmosphäre bei ca. 940 °C. Durch Beheizung des Reaktors von außen ist die Temperatur der Reaktorwand höher als die Wirbelbetttemperatur, wodurch es an der Reaktorwand zu lokalen Anschmelzungen des Materials kommt, die zu den beobachteten Materialanhaftungen führen. Für die zweite Untersuchungsreihe wurde daher bei einer Temperatur von 870°C gearbeitet. Die Ergebnisse aus der zweiten Testreihe bestätigten die Erkenntnisse aus den ersten Versuchen. Für eine ausreichende Arsen-Entfernung (> 80 %) sind mehr als 800 °C nötig. Die Verweilzeit der Mischung im Reaktor spielt dabei eine untergeordnete Rolle, während die Erhöhung der Stickstoffmenge einen positiven Einfluss auf die Arsenverflüchtigung hat. Durch Steigerung des

Volumenstroms von 800 IN₂/h auf 1200 IN₂/h bzw. 1500 IN₂/h N₂ steigt der As-Entfernungsgrad um etwa. 2-3 %.

Wie bereits erwähnt, ist neben dem Arsen das Verhalten von Schwefel für das Verfahren von besonderem Interesse. Einerseits dient der mit dem Konzentrat zur Verfügung gestellte Sulfidschwefel als Reduktionsmittel für das Arsen und andererseits ist die SO₂-Konzentration im Abgas möglichst gering zu halten. In Abbildung 34 ist zunächst die Abhängigkeit der Sulfatspaltung in Bezug auf die Korngröße dargestellt.

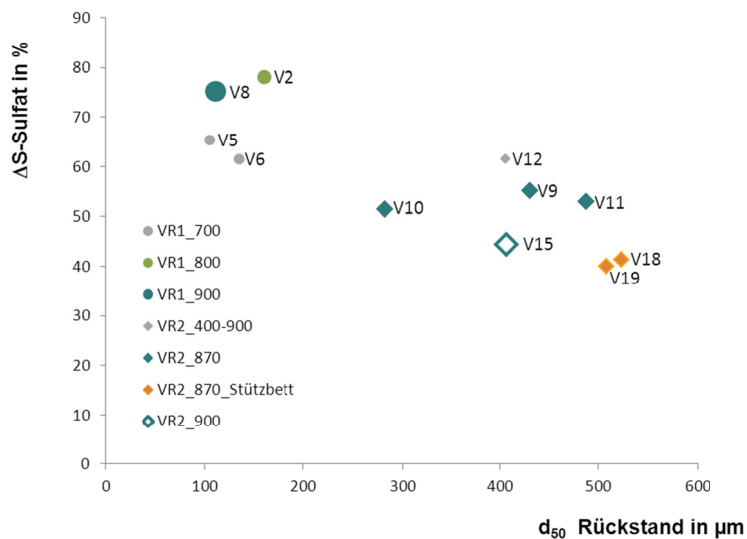


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen Sulfatspaltung und Korngröße der Granalien

Mit zunehmendem Korndurchmesser sinkt der Grad der Sulfatspaltung. In der ersten Versuchsreihe lag die Sulfatspaltung ca. 20-40 % höher als in der zweiten Untersuchungsreihe. Für die ersten Experimente ist ein Einfluss der Prozesstemperatur festzustellen. Bei 700 °C beträgt die durchschnittliche Sulfatspaltung 63 % und durch die Erhöhung der Prozesstemperatur auf 800 °C wird eine Zunahme um 15 % ermittelt.

Die Spaltung der Sulfate kann bei den vorhandenen Prozessbedingungen nicht verhindert werden. Da die Korngröße im betrachteten Bereich bis 600 µm keinen Einfluss auf die Arsenentfernung hat, sind große Granalien aus folgenden Gründen zu bevorzugen

- Durch die geringere Sulfatspaltung kann die SO₂-Konzentration im Abgas niedrig gehalten werden.
- Die Sulfatspaltung ist ein endothermer Prozess und sollte, um Energiekosten zu sparen, so gering als möglich sein.

Die Umsetzung des Sulfidschwefels ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Zum einen dient er als Reduktionsmittel bei der Arsenverflüchtigung und zum anderen führt der bei der Sulfatspaltung gebildete Sauerstoff zur Oxidation der im Konzentrat enthaltenen Metallsulfide. Abbildung 35 zeigt die Abhängigkeit der Sulfidspaltung von der Korngröße der verwendeten Granalien.

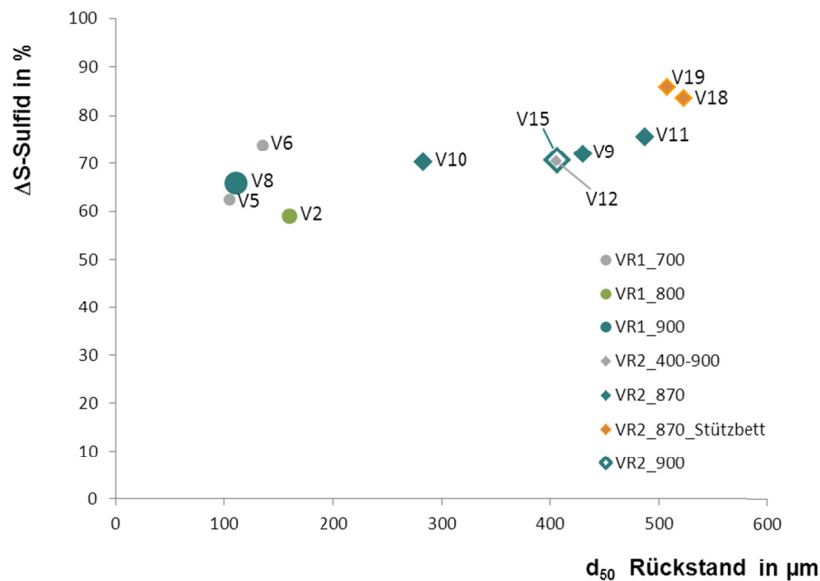


Abbildung 35: Einfluss der Korngröße auf die Umsetzung des sulfidisch gebundenen Schwefels

Die Sulfidspaltung ist von der Korngröße nahezu unbeeinflusst. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur Arsenverflüchtigung. Dabei spielt die Größe der verwendeten Granalien ebenfalls eine untergeordnete Rolle.

Im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens ist der Einfluss der Prozessatmosphäre auf den Entfernungsgrad von Arsen ein weiterer zu untersuchender Einflussfaktor. Daher wurde in den Versuchen V17 und V20 dem Prozessgas 0,7 % Sauerstoff beigemischt und bei V16 ein CO-Gehalt von 17 % eingestellt. Die Auswirkung auf die Verflüchtigung von Arsen bzw. die Umsetzung des Sulfidschwefels ist in Abbildung 36 dargestellt.

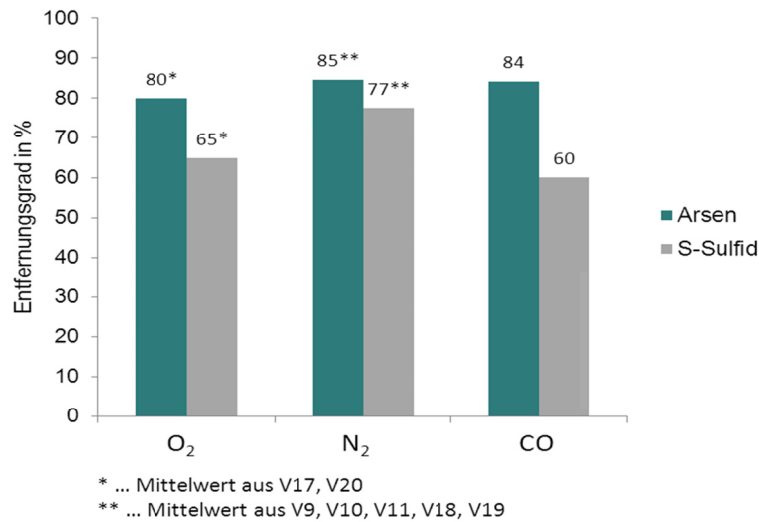


Abbildung 36: Einfluss der Entfernungsgrade von Arsen und Sulfidschwefel in Abhängigkeit von der Prozessatmosphäre bei der Temperatur von T = 870 °C

Unter inerten Bedingungen ist es bei 870 °C möglich, 85 % des Arsens zu entfernen. Die Einstellung einer reduzierenden Atmosphäre durch die Zugabe von Kohlenmonoxid zum Prozessgas hat keine Auswirkung auf das Verhalten von Arsen. Die Umsetzung des Sulfidschwefels ist um 22 % geringer. Die Anwesenheit von Sauerstoff im Prozess hat entscheidenden Einfluss auf die Arsenentfernung. Bereits ein O₂-Wert von 0,7 % im Prozessgas bedingt eine um 5 % geringere Verflüchtigung von Arsen.

6. Verfahrenskonzept für arsenhaltige Materialien

Für die Umsetzung im industriellen Maßstab kommen grundsätzlich mehrere Technologien in Frage. Neben dem Etagenröstofen sind sowohl die Verarbeitung im Drehrohrofen als auch im Wirbelschichtverfahren möglich. Als Entscheidungsgrundlage für die Erstellung eines Anlagenkonzeptes sind in Abbildung 37 die drei Verfahren hinsichtlich betriebswirtschaftlicher, umwelt- und prozessrelevanter Parameter charakterisiert. Für die Gesamtbeurteilung erfolgt die Gewichtung der einzelnen Faktoren nach folgenden Kriterien. Dem Bereich Umwelt und Nachhaltigkeit ist die größte Bedeutung beizumessen und deshalb ist dieser mit 40 % berücksichtigt. 25 % entfallen auf die zu erwartenden Betriebskosten (OPEX). Die Investitionskosten (CAPEX) sowie die Prozessmerkmale sind zu jeweils 15 % in die Betrachtung einbezogen während das erforderliche Know-How nur 5 % Einfluss auf die Gesamtentscheidung hat.

	Drehrohrofen		Wirbelschicht		Etagenröstofen	
		Rang		Rang		Rang
CAPEX	+ einfaches Anlagendesign - vergleichbar große Anlage bei gleichem Durchsatz	1	+ kompakte Anlageneinheit + in bestehende Anlagen implemetierbar - Scale-Up schwierig, Pilotanlage erforderlich	2	- aufwendige Anlagentechnik	3
OPEX	+ hohe Durchsätze möglich - Instandhaltung - rotierendes System - hoher spezif. Energiebedarf	2	+ Raum-Zeit Ausbeute + spezif. Energiebedarf - bessere Wärmebilanz + kontinuierlicher Prozess - nur gut ausgebildetes Personal wg. Schwieriger Bedienung - Verschleiß durch Erosion	1	- Instandhaltung - rotierendes System - Durchsatz i.d.R. geringer	3
Umwelt Nachhaltigkeit	- fugitive Emissionen - hohe Wärmeverluste - höheres Abgasvolumen	3	+ geringe Emissionen + geschlossenes System + geringes Abgasvolumen - Kreislaufführung von Feinkorn - große Bettvolumen für hohe Umsätze	1	+ selektive Abgasführung möglich - höheres Abgasvolumen	2
Prozess	+ Einsatzstoffe flexibel (feinkörnig/stückig) + Änderung des Prozessstromes innerhalb einer Einheit möglich - Krustenbildung - Temperaturführung unspezifisch - lange Verweilzeit	3	+ guter Wärme- und Stoffübergang + homogenes Temperaturfeld + kurze Verweilzeiten - geringere Selektivität als Etagenofen - Einstellung Verweilzeit schwierig bei unterschiedlichen Korngrößen - enges Kornspektrum	1	+ unterschiedl. Reaktionszonen + Einstellung Partialdruck - Temperaturgradienten schwierig zu kontrollieren	2
Know How	+ industrielle Umsetzung + Anwendung in unterschiedlichen Industrien (z.B. Zement)	1	+ industrielle Umsetzung + vielfältige Anwendung in der Berg- und Hüttenindustrie - schwierige Bedienung	2	+ industrielle Umsetzung - veraltete Technologie - keine Neuanlagen in Bau	3

2

1

3

Abbildung 37: SWOT-Analyse zum Vergleich der vorhandenen Technologien zur Kalzinierung

Nach dem Vergleich der drei Technologien ist das Wirbelschichtverfahren am besten geeignet. Insbesondere in den beiden, als wichtigsten erachteten Kategorien, Umwelt/Nachhaltigkeit und den zu erwartenden Betriebskosten liegen die Stärken eines solchen Prozesses. Da es sich um ein geschlossenes System handelt, ist zum einen die Prozessführung unter inerten Bedingungen sehr gut möglich und zum anderen liegt ein de facto emissionsfreier Prozess vor. Aufgrund des geringen Abgasvolumens und des geringen Platzbedarfes durch die kompakte Bauweise einer solchen Anlage, wird die Implementierung in einen bestehenden Verfahrensablauf vereinfacht. Die, im Vergleich, hohe Raum-Zeit-Ausbeute sowie der geringere spezifische Energiebedarf und insbesondere die Instandhaltungskosten führen zu geringeren Betriebskosten.

Der Etagenrösten ist seit dem späten 19. Jahrhundert bekannt. Trotzdem hat sich die Technologie nie auf breiter industrieller Basis durchgesetzt. Das geringe Vertrauen der Industrie in dieses Verfahren ist darauf begründet, dass keine Anlage ohne Probleme über einen längeren Zeitraum betrieben werden konnte [113]. Drehrohröfen finden breite industrielle Anwendung zum Beispiel in der Zementindustrie, beim Rösten von Pyrit oder im Wälzverfahren zur Reduktion von Zn-haltigen Flugstäuben aus der Stahlindustrie. Aufgrund der angeführten Nachteile der geringeren Raum-Zeit-Ausbeute aber auch der verstärkten Emissionen bei diesem Verfahren wurde diese Technologie in den vergangenen Jahren mehr und mehr durch das Wirbelschichtprozess verdrängt.

Neben der Wahl des geeigneten Aggregates zur Arsenentfernung aus dem Flugstaub kommt der anschließenden Abgasführung eine entscheidende Rolle zu. Die Entwicklung des Abgaskonzeptes basiert auf folgenden Randbedingungen und gilt für die Anforderungen der Aurubis AG am Standort Hamburg. Eine allgemeine Übertragung ist daher nicht möglich, wenngleich die Anforderungen in vergleichbaren Hütten ähnlich liegen.

- Für die Implementierung in die bestehende Kontaktanlage ist es notwendig, dass der Volumenstrom so gering wie möglich gehalten und gleichzeitig eine hohe SO_2 -Anreicherung erreicht wird.
- Um das Arsen in seiner stabilen, wasserunlöslichen Form als As-Sulfid zu gewinnen, sind inerte Bedingungen notwendig. Deshalb ist eine Nachverbrennung des Abgases zu vermeiden.
- Die Prozessabwässer enthalten gelöstes Arsenik und müssen vor der Abgabe in die zentrale Abwasserbehandlung über einen zusätzlichen Prozessschritt von Arsen gereinigt werden.

Das daraus resultierende Prozess-Flow-Sheet ist in Abbildung 38 dargestellt.

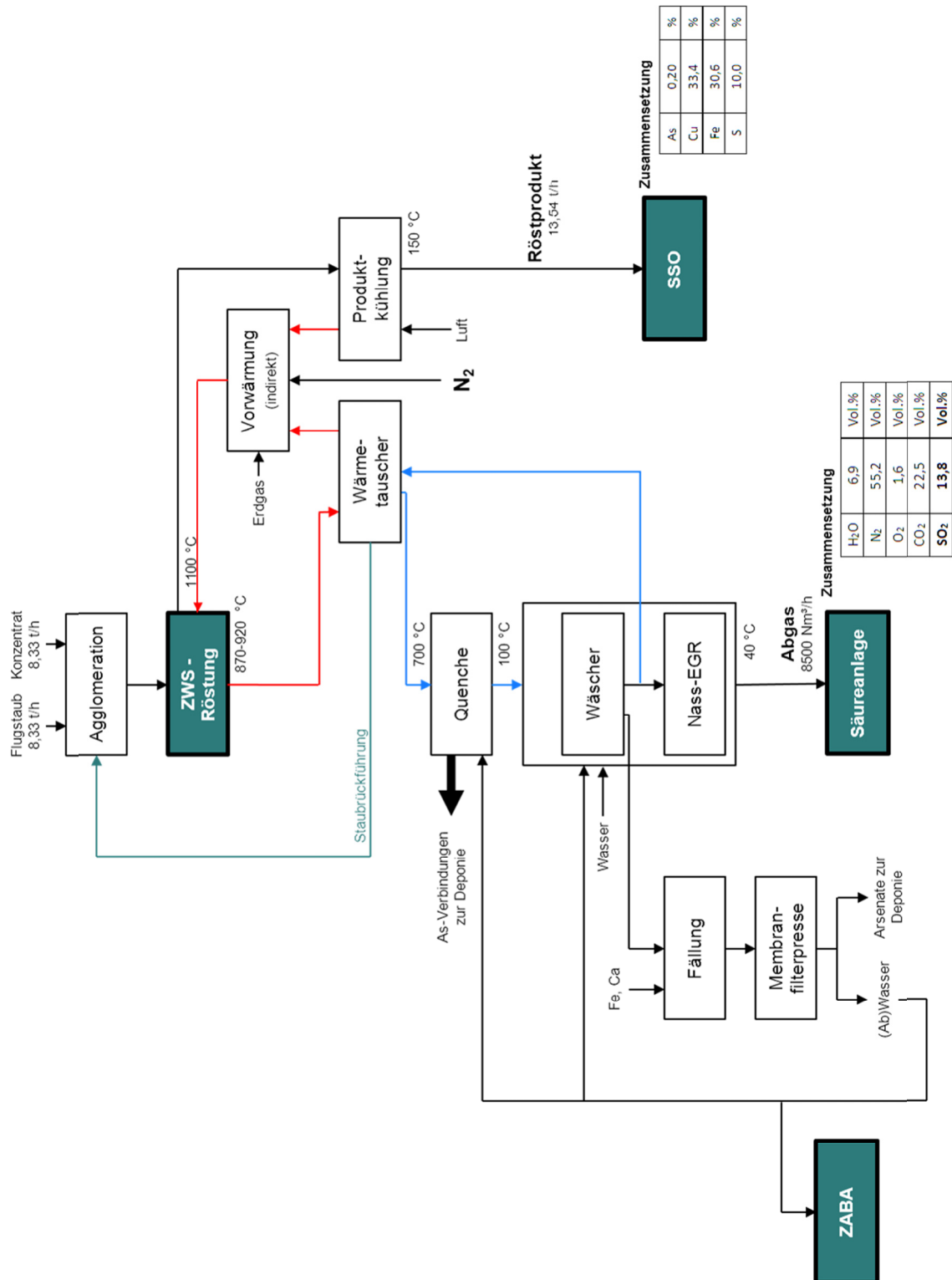


Abbildung 38: Prozess-Flow-Sheet zur Entarsenierung von Flugstäuben aus dem SSO inklusive der anschließenden Abgasbehandlung

Die Vorversuche haben gezeigt, dass eine Vorbehandlung des Materials notwendig ist. Flugstaub und Konzentrat werden im Mengenverhältnis 1:1 gemischt und durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls eines Bindemittels pelletiert. Die Auswahl des geeigneten Konzentrates erfolgt bereits vorab in Abhängigkeit des verfügbaren Sulfidschwefel-Gehaltes. Die erzeugten abriebfesten Granalien im Kornbereich $< 1 \text{ mm}$ sind für den Einsatz im Wirbelschichtofen geeignet.

Dieser ist als zirkulierende Wirbelschicht (ZWS) ausgeführt, das heißt, dass der im Zyklon abgeschiedene Feststoff in die Bodenzone der Wirbelschicht zurückgeführt wird. Wie die Versuche gezeigt haben, ist es notwendig, den Prozess nahe an der Erweichungstemperatur des Materials zu betreiben. Der Vorteil der ZWS liegt in der homogenen Temperaturverteilung von ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Für stationäre Anlagen liegt dieser Temperaturunterschied häufig um ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch die Einstellung der umlaufenden Menge erfolgt die Einstellung der Verweilzeit des Materials im Ofen und damit die Kontrolle der Produktqualität.

Das abgezogene Röstprodukt wird im Gegenstrom zur Verbrennungsluft über den Produktkühler geführt und dabei durch indirekte Wärmeübertragung auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. In der Vorwärmung erfolgt die indirekte Aufheizung des Prozessgases mittels Erdgas-Luft-Gemisch. Dies ist notwendig, weil Sauerstoff, wie in den Versuchen gezeigt, zu einer sofortigen Verschlechterung der Arsenentfernung führt. Im Wirbelschichtofen findet anschließend die Spaltung der Arsenverbindungen sowie der vorhandenen Sulfate bei $870\text{-}920 \text{ }^\circ\text{C}$ nach dem beschriebenen Reaktionsverlauf statt. Das im Kreislauf geführte Abgas wird vor dem Eintritt in der Vorwärmung über einen Wärmetauscher geleitet. Die Austrittstemperatur ist mit $700 \text{ }^\circ\text{C}$ festgelegt damit die Abscheidung von As-Sulfiden weitgehend vermieden wird. Weiterhin muss in diesem Verfahrensschritt die Entstaubung des Abgases stattfinden, weil der Staubübertrag in die anschließenden Prozessschritt zu Kupferverlusten führen würde. Der anfallende Staub muss über die Agglomeration wieder in den Prozess zurückgeführt werden und ist daher mengenmäßig so gering wie möglich zu halten.

Das Abgas wird in der Quenche durch die Eindüsung von Wasser schlagartig von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Dadurch werden die Arsenverbindungen aus dem Abgas abgeschieden und können der Deponierung zugeführt werden. Bevor das Abgas in die Säureanlage gelangt, ist eine Feingasreinigung notwendig. Diese besteht aus einem Wäscher in der noch enthaltenes Arsen sich in der Waschsäure sammelt. Durch die Fällung mit Kalzium oder Eisen kann das Arsenat ausgefällt werden. Nach der Entwässerung in einer Filterpresse erfolgt die Deponierung des Materials.

Zwischen Gaskühlung und Nass-EGR erfolgt die Teilung des Abgasstromes. Der kleinere Strom mit ca. $8.500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und ca. $14 \text{ Vol}\%$ SO_2 wird der Säureanlage zugeführt. Der größere

Volumenstrom (ca. 55.000 Nm³/h) wird als Kreislaufstrom zurückgeführt und zunächst in dem oben erwähnten Wärmetauscher auf mehrere Hundert Grad vorgewärmt sowie danach dem zur Vorwärmung genutzten Rekuperator beigemischt. Als Brennstoff kann Schweröl, Diesel, Erdgas oder auch Kohle verwendet werden. Der Betrieb der Brennkammer erfolgt mit sauerstoffangereicherter (40 Vol%), vorerwärmter Verbrennungsluft betrieben, und es kommt zu einer direkten Einleitung des vorerwärmten Kreislaufgases. Diese wird leicht unterstöchiometrisch betrieben, damit kein freier Sauerstoff in den Röster gelangt. Der vereinigte Gasstrom aus Verbrennungsluft und Kreislaufgas hat am Eintritt in den Röster eine Temperatur von 1100 °C. Durch die hohe Turbulenz im Wirbelschichtofen stellt sich sehr rasch die Gleichgewichts-Temperatur von 850 °C ein, wodurch es möglich ist, den Prozess auch bei eventuell auftretenden partiellen Aufschmelzungen des Ofeninhalts zu beherrschen. Die Sauerstoffanreicherung auf 40 Vol% wurde beispielhaft gewählt. Der Abgasstrom kann weiter reduziert werden, wenn eine höhere Sauerstoffanreicherung möglich ist.

Das vorgestellte Konzept basiert auf den vorgenannten Rahmenbedingungen und Überlegungen, die sich als Konsequenz aus den Versuchen ergeben haben. Die Zahlen zu diesem Konzept wurden in einer bei Outotec in Auftrag gegebenen Simulation mit dem Programm ASPEN ermittelt.

7. Wirtschaftlichkeit des Verfahrenskonzeptes

Neben der technischen Machbarkeit spielen für die Umsetzung des neuen Verfahrenskonzeptes wirtschaftliche Überlegungen eine entscheidende Rolle. In diesem Stadium der Untersuchungen, der vorgeschlagenen Technologie basiert auf Untersuchungen im Labormaßstab und die Abgasbehandlung auf theoretischen Überlegungen, kann keine exakte Berechnung erfolgen. Allerdings muss überprüft werden, ob unter den vorgegebenen Randbedingungen das wirtschaftliche Potenzial des Verfahrens ausreichend ist um die vorgeschlagene Option weiterzuverfolgen.

7.1 Randbedingungen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für die Ermittlung des wirtschaftlichen Potenzials der untersuchten Verfahrenskombination gelten die folgenden Randbedingungen

- Die jährlich zu verarbeitende Konzentratmenge am SSO bleibt durch den neuen Prozess unbeeinflusst und beträgt 1.200.000 t/a.
- Der Wirbelschichtprozess wird mit einer 50:50-Mischung aus Flugstaub und Konzentrat betrieben. Dadurch schafft der neue Prozess die zusätzliche Verarbeitungskapazität für 72.000 t/a Konzentrat.
- Der Massenverlust im Wirbelschichtverfahren beträgt 25 % aus den Versuchen. Am Schwebeschmelzofen müssen daher 108.000 t/a Kühlmaterial verarbeitet werden. Der Arsengehalt im Röstrückstand beträgt maximal 0,20 % Arsen.
- Durch die Implementierung des Wirbelschichtverfahrens kann der As-Gehalt in der SSO-Konzentratmischung von 0,11 % auf 0,28 % angehoben werden. Für die Verarbeitung dieses Materials werden zusätzlich 2 €/t_{Konzentrat} als As-Strafe erlöst.
- Die anfallende Flugstaubmenge beträgt 72.000 t/a und entspricht einem Flugstaubanfall von 6 % je verarbeiteter Tonne Konzentrat.
- Für die Bestimmung der Verarbeitungserlöse ist der Schmelzlohn (TC/RC) mit 50 €/t angesetzt.
- Eine Beschränkung der Arsenkonzentration für das Wirbelschichtverfahren aus technischer Sicht ist nicht gegeben. Die Versuche haben gezeigt, dass bei Konzentraten bis zu 4,90 % Arsen eine Arsenentfernung > 90 % erreicht werden kann. Für die Abschätzung der As-Strafen wurde mit einem Zusatzerlös von 10 €/t für einen As-Gehalt von 0,70 % kalkuliert.

- Mit dem Anstieg des Arsens in den Einsatzmaterialien, ohne zusätzliche Behandlung des Flugstaubes nach dem untersuchten Verfahrenskonzept, ist die Marktfähigkeit des Verkaufsproduktes Eisen-Silikat-Gestein nicht mehr gegeben. Die bei dem angegebenen Konzentratdurchsatz anfallende Schlackenmenge von 700.000 t/a muss zu einem Preis von 25 €/t deponiert werden.
- Die Investitionssumme für den Bau der Anlage wurde mit 38.000.000 € kalkuliert.
- Die Abschreibung der Anlage erfolgt linear für die Nutzungsdauer von 15 Jahren.
- Für die Berechnung des Zinsdienstes wurde ein konstanter Zinssatz von 8 % p.a. über die gesamte Laufzeit angenommen.
- Die Verarbeitungskosten sind bezogen auf die Verarbeitung pro Tonne Flugstaub ausgelegt. Diese beinhalten die Kosten für Instandhaltung der Anlage, Personalkosten, Deponiekosten für das Arsenprodukt, Abwasserbehandlung, Prozesswasser, Energiekosten für die Vorwärmung des Prozessgases, Kosten für Stickstoff sowie Druckluft und Kosten für elektrische Energie.

7.2 Erlöse

Entsprechend den definierten Randbedingungen ergeben sich in Abhängigkeit der Anlagengröße die im Rahmen der Betrachtung zu berücksichtigenden Erlöse. Das Ergebnis ist in Abbildung 39 dargestellt.

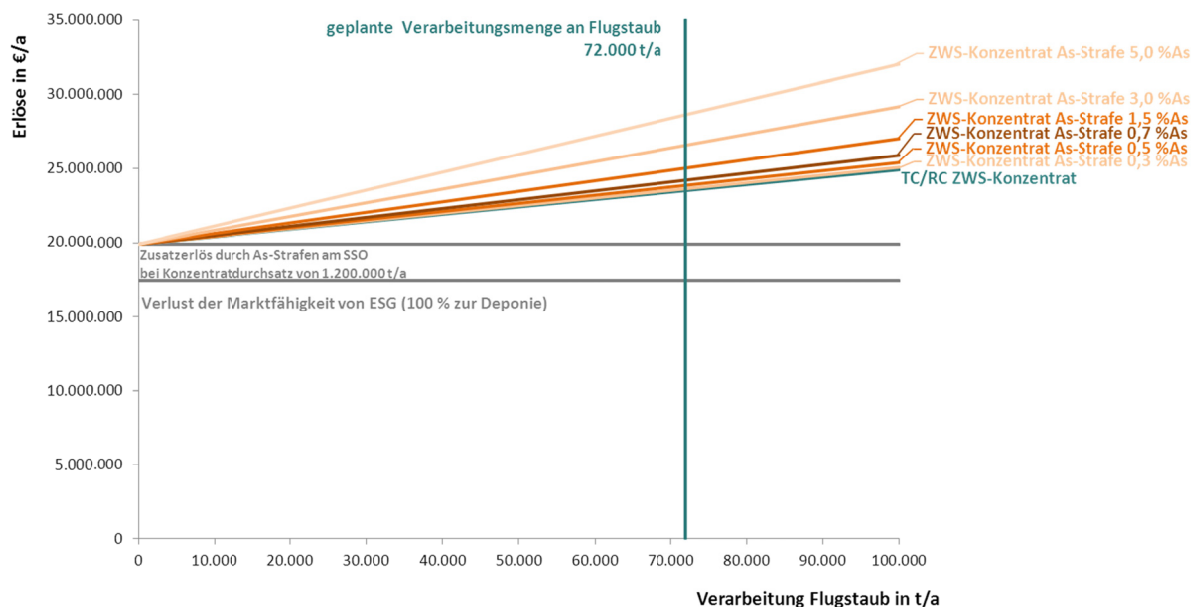


Abbildung 39: Erlöse des geplanten Verfahrens in Abhängigkeit der Anlagengröße

Die größte Gefahr beim Einsatz von As-haltigen Konzentraten stellt der Verlust der Marktfähigkeit des Eisen-Silikat-Gesteins dar. Bei den getroffenen Annahmen entspricht dies einem Volumen von 17,5 Mio. €/a. Die Verarbeitung höherer As-Gehalte in der Konzentratmischung am SSO trägt jährlich 2,4 Mio. € bei. Diese Erlöse sind unabhängig von der Anlagengröße des neuen Verfahrens zu sehen. Bezogen auf die gewählte Anlagengröße von 72.000 t_{Flugstaub}/a können zusätzlich 3,6 Mio. €/a an TC/RC generiert werden. Abhängig von der As-Konzentration des in der Wirbelschicht verarbeiteten Konzentrats ist ein Zusatzerlös an As-Strafen von 144.000 €/a für 0,3 % As bis 5,1 Mio. €/a für 5,0% As möglich.

7.3 Kosten

Die Betrachtung der anfallenden Kosten untergliedert sich in zwei Bereiche. Zum einen sind die investitionsabhängige Abschreibung sowie der dafür fällige Zinsdienst berücksichtigt und zum anderen fallen die größenabhängigen Verarbeitungskosten an. An diesem frühen Zeitpunkt ist die Unterscheidung in fixe und variable Kosten nicht sinnvoll, weil der Detaillierungsgrad des Verfahrenskonzeptes nicht ausreicht. Abbildung 40 zeigt das Ergebnis für unterschiedliche Verarbeitungskosten im Bereich von 125 €/ t_{Flugstaub} bis 250 €/ t_{Flugstaub}.

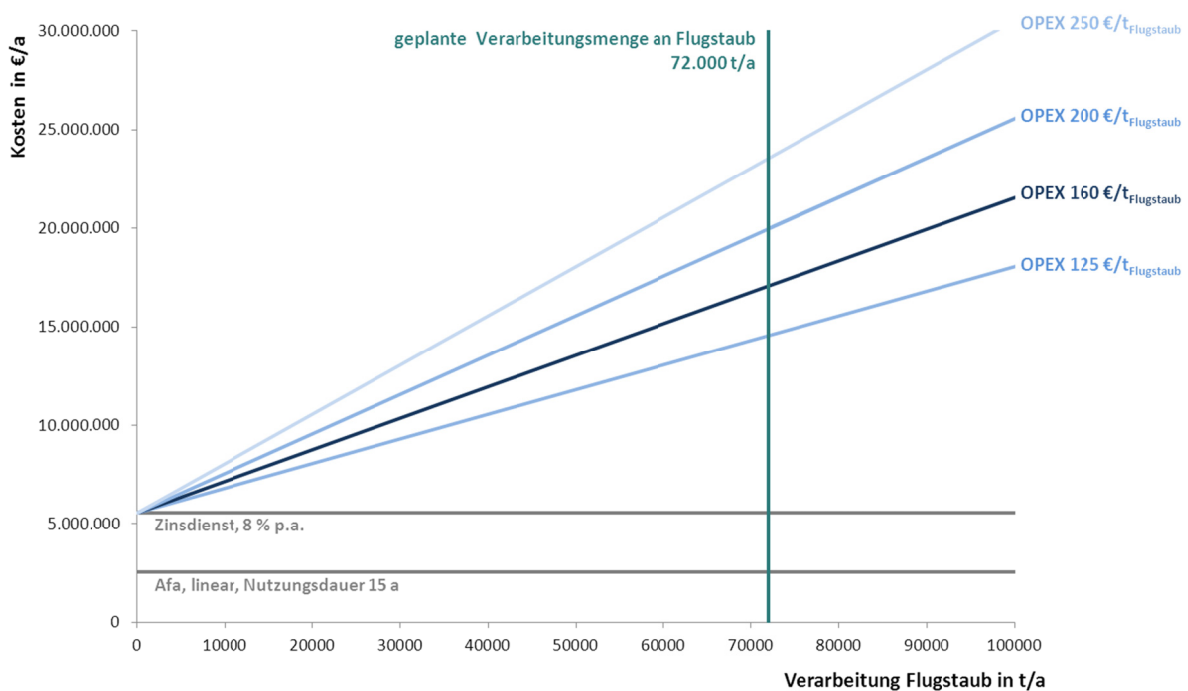


Abbildung 40: Kosten des geplanten Verfahrens in Abhängigkeit der Anlagengröße und der zu erwartenden Verarbeitungskosten je eingesetzter Tonne Flugstaub

Für die angenommene Investitionssumme von 38 Mio. € betragen die jährlichen Abschreibungskosten 2,5 Mio. €. Darauf ist der Zinsdienst von 3,0 Mio. € zu bedienen. Für die geplante Anlagengröße von 72.000 t_{Flugstaub}/a müssen zwischen 9,0 Mio. €, bei Verarbeitungskosten von 125 €/t_{Flugstaub}, bzw. 18,0 Mio. €, bei Verarbeitungskosten von 250 €/t, aufgewendet werden. Eine erste überschlägige Berechnung der Verarbeitungskosten nach den aus dem Aspen-Modell erhaltenen Verbrauchszahlen des geplanten Verfahrens ergibt ca. 160 €/t_{Flugstaub}.

7.4 Fazit der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Unter der Prämisse, dass der Absatzmarkt für Eisen-Silikat-Gestein bei einem weiteren Anstieg der As-Gehalte im Einsatzmaterial wegfällt, erfolgte die Betrachtung des wirtschaftlichen Potenzials des untersuchten Verfahrenskonzeptes zur Entarsenierung des Flugstaubes aus dem Schwebeschmelzofen der Aurubis AG. Für die gewählte Anlagengröße von 72.000 t_{Flugstaub}/a ist der Prozess wirtschaftlich darstellbar.

8. Zusammenfassende Ergebnisdarstellung

Die Auswertung der Arsenbilanz für den in Hamburg betriebenen Kupferprimärprozess lieferte die Erkenntnis, dass mehr als die Hälfte des As-Eintrages in den ersten Verfahrensschritt, den Schwebeschmelzofen, mit dem Flugstaub im Kreislauf geführt werden. Der Mechanismus der Flugstaubbildung im Hinblick auf das Verhalten von Arsen ist in Abbildung 41 wiedergegeben.

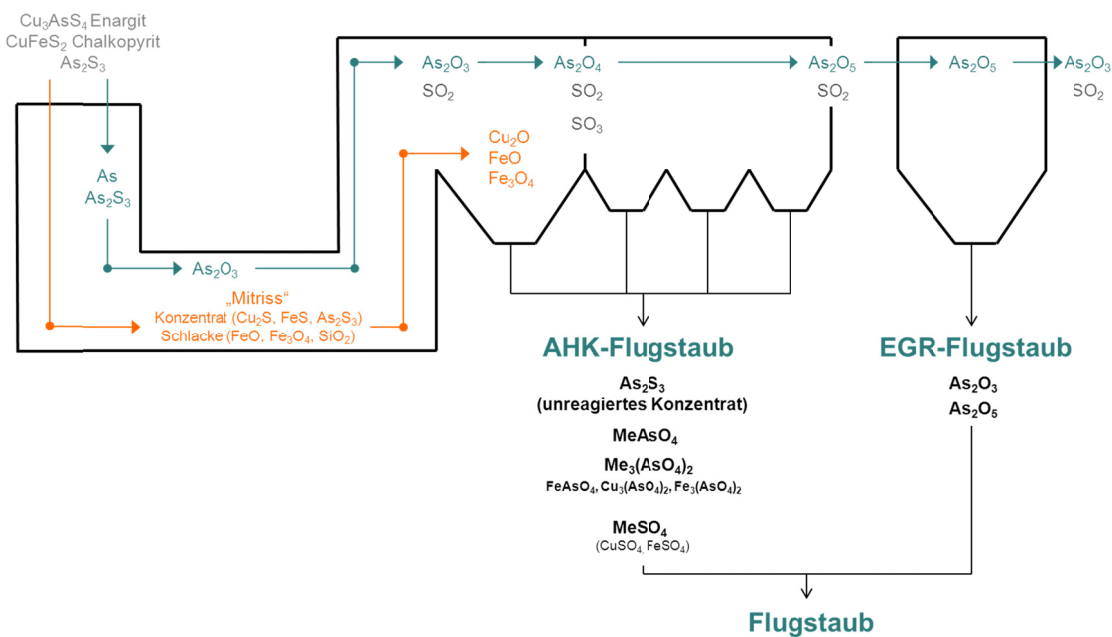


Abbildung 41: Mechanismus der Flugstaubbildung im Schwebeschmelzprozess im Hinblick auf Arsen

Im Konzentrat liegt das Arsen als sulfidische Verbindung vor. Mit dem Eintrag in den Reaktionsschacht des SSO verflüchtigt Arsen in Form von Arsenik (As_2O_3), das unter den vorhandenen Prozessbedingungen die thermodynamisch stabilste Form darstellt. Mit dem Abgas erfolgt zusammen mit SO_2 und sogenannten Mitriss der Austrag aus dem Schwebeschmelzprozess. Im Wesentlichen besteht diese mechanische Komponente des Flugstaubes aus nicht-reagierten Konzentratpartikel und Schlacke. Am Übergang des Schwebeschmelzofens in den Abhitzekessel erfolgt die Zugabe von kaltem zurückgeführtem Abgas und führt zur Oxidation der sulfidischen Konzentrat-Bestandteile Cu_2S und FeS . Mit weiter absinkender Temperatur erweitert sich der Stabilitätsbereich von SO_3 . Die oxidierten Kupfer- und Eisenverbindungen reagieren im Abhitzekessel unter der Bildung von Metallarsenaten und -sulfaten. Am Austritt aus dem Abhitzekessel beträgt die Abgastemperatur etwa $500\text{ }^\circ\text{C}$. Das im Abgas enthaltene Arsen liegt an dieser Stelle in seiner drei- bzw.

fünfwertigen Oxidverbindung vor. In der nachfolgenden elektrischen Gasreinigung werden diese weitgehend entfernt. Die Verweilzeit und der Temperaturgradient sind für eine vollständige Abscheidung nicht ausreichend, sodass ein Teil des Arsens mit dem Abgas entweicht und in der Feingasreinigung mit der Wasch- und Kühlturmsäure vor dem Eintritt in die Kontaktanlage aus dem Abgas entfernt wird.

Anhand der thermodynamischen Berechnungen sowie den Ergebnissen der Materialcharakterisierung erfolgte der Nachweis, dass Arsen im Flugstaub zum überwiegenden Teil als nicht-flüchtiges Kupfer- bzw. Eisenarsenat vorliegt. Um eine ausreichende Arsenentfernung zu erreichen ist daher die Zugabe eines Reduktionsmittels notwendig, wobei durch einen Schwefelträger die Entfernung von Arsen aus dem Flugstaub erfolgt.

Dabei ist das Ziel eines neuen Verfahrens, den Flugstaubanteil so groß als möglich zu halten damit die zu verarbeitende Gesamtmenge möglichst gering bleibt. Zunächst wurde in einem ersten Schritt die Frage der Auswirkung auf den industriellen Prozess geklärt. Dies passierte durch Ausschleusung von 416 t Flugstaub am SSO für den Versuchszeitraum von drei Tagen, bei gleichzeitiger Erhöhung des As-Vorlaufes über das eingetragene Kupferkonzentrat auf max. 0,32 % in der Konzentratmischung. Bezogen auf die im betrachteten Zeitraum verarbeitete Konzentratmenge lag der Flugstaubanfall bei 5 % je eingesetzter Tonne Konzentrat. Durch Anhebung der As-Konzentration in der Ofenmischung blieb der Arseneintrag in den Schwebeschmelzofen konstant.

Mit Hilfe dieses Versuches konnte gezeigt werden, dass bei Ausschleusung des Flugstaubes bzw. durch die separate Aufarbeitung, Konzentratmischungen mit As-Gehalten mit bis zu 0,25-0,30 % bei Einhaltung des derzeitigen Grenzwertes von 0,10 % in der Schlacke verarbeitet werden können. Das System reagiert dabei sehr rasch auf Änderungen im Konzentratvorlauf und der Grenzwert von 0,10 % in der E-Ofenschlacke wurde bis auf eine Überschreitung eingehalten. Der Vergleich der Arsenbilanzen für den Normalbetrieb mit dem Versuchsbetrieb ergab konstante Mengenverhältnisse zwischen Stein-, Schlacken- und Gasphase am Austrag des SSO. Allerdings war mit steigendem As-Vorlauf in der SSO-Ofenmischung eine Zunahme der As-Konzentration im Flugstaub zu beobachten. Dies äußerte sich auch durch den erhöhten As-Eintrag in die Wasch- und Kühlanlage.

Im nächsten Schritt erfolgte die Untersuchung zur Entfernung des Arsens aus dem Flugstaub. Durch Grundlagenversuche wurden unter Einsatz verschiedener schwefelhaltiger Materialien die Haupteinflussparameter in Abhängigkeit der Arsenverflüchtigung bestimmt. Für eine ausreichende Arsenentfernung konnten maßgebliche Faktoren ermittelt werden - zum einen den Sulfidschwefelgehalt der zu verarbeitenden Mischung und zum anderen die Prozesstemperatur. Die chemische Form des zugegebenen Schwefels ist ebenfalls zu berücksichtigen. Bei

Verwendung von elementarem Schwefel steigt die Gefahr, dass dieser mit dem Abgas ausgetragen wird ohne für die Reaktion zur Verfügung zu stehen. Der Umsetzungsgrad konnte durch den Einsatz von Konzentrat erhöht werden.

Der dritte und letzte Teil der Untersuchungen beschäftigte sich mit der Übertragung der ermittelten Verfahrensparameter auf ein verfahrenstechnisch geeignetes Aggregat. Dazu wurde die Eignung des Materials für den Einsatz in einem Wirbelschichtverfahren überprüft und gezeigt werden, dass unter gewissen Bedingungen, wie zum Beispiel die Agglomeration des Materials zur Sicherstellung der Fluidisierbarkeit des Materials, die Eignung dieser Technologie für den untersuchten Prozess besteht.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Verfahrenskonzept inklusive Abgasbehandlung entwickelt. Abbildung 42 zeigt den Prozess inklusive der entscheidenden chemischen Vorgänge für die Entfernung von Arsen.

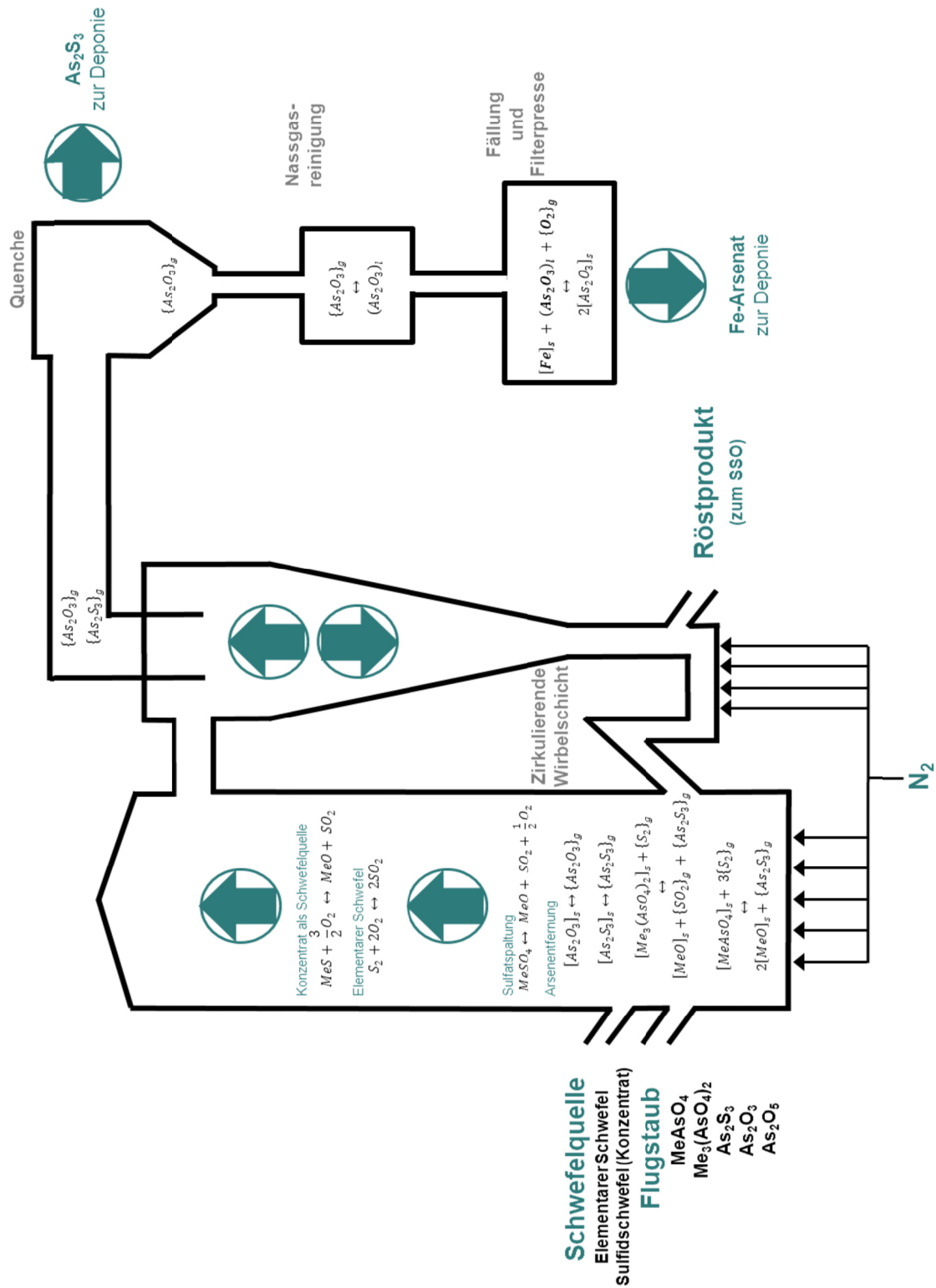


Abbildung 42: Chemische Reaktionen bei der Verarbeitung von Flugstaub unter Zugabe einer Schwefelquelle nach dem untersuchten Verfahren in einer zirkulierenden Wirbelschicht

Bei der STA wurde ab einer Temperatur von 939 °C das Aufschmelzen einer 50:50-Mischung aus Flugstaub und Konzentrat beobachtet. Die Prozesstemperatur wurde daher mit 870-920 °C festgelegt. In den Festbettversuchen konnte dargestellt werden, dass für eine Arsenentfernung > 90 % der Sulfidschwefelgehalt in der Mischung > 20 % betragen muss. Dies ist für die Auswahl des geeigneten Konzentrates entscheidend. Weithin haben die Wirbelschichtversuche im Labormaßstab gezeigt, dass zur Ausbildung eines Wirbelbettes die Agglomeration des Materials notwendig ist.

Nach dem Eintrag des vermischten, pelletierten Materials erfolgt die Spaltung der Arsenate durch den eingesetzten Sulfidschwefel. Diese zersetzen sich unter Bildung des Metalloxides, Arsentrisulfid und SO₂. Bei der vorherrschenden Prozesstemperatur verflüchtigen das Arsensulfid sowie die ebenfalls im Flugstaub enthaltenen oxidischen Verbindungen von Arsen. Parallel zur Arsenentfernung verläuft der Prozess der Sulfatspaltung. Dadurch wird neben SO₂ auch Sauerstoff freigesetzt. Dieser führt in weiterer Folge zum Verbrauch des Sulfidschwefels bzw. elementaren Schwefels, welcher dadurch nicht für die Arsenentfernung zur Verfügung steht.

Im anschließenden Heißzyklon erfolgt die Rückführung des festen Materials und das verflüchtigte Arsen verlässt den Prozess mit dem Abgas. Es ist wichtig, keine Nachverbrennung durchzuführen, damit das Arsen durch schlagartige Abkühlung in einer Quenche als stabiles, wasserunlösliches Arsensulfid ausgetragen und anschließend einer Deponierung zugeführt werden kann. Bevor die Umsetzung des SO₂-haltigen Abgases in der Kontaktanlage zu Schwefelsäure erfolgt, wird in der Nassgasreinigung das restliche Arsen entfernt. Durch Fällung mit Eisen erfolgt die Arsenentfernung aus dem Waschwasser als Eisenarsenat.

Eine erste grobe Betrachtung des wirtschaftlichen Potenzials zeigte, dass unter den getroffenen Annahmen die Wirtschaftlichkeit für eine derartige Anlage mit einer Kapazität von 72.000 t_{Flugstaub}/a gegeben ist. Entscheidender Faktor dabei ist der Absatzmarkt für das Eisen-Silikat-Gestein. Mit dieser Arbeit ist damit der Grundstein für das Verfahren gelegt. Zur detaillierten Ausarbeitung des Anlagenlayouts und der daraus abgeleiteten Verbrauchszahlen sowie der Wirtschaftlichkeitsrechnung ist die Überprüfung im Technikumsmaßstab inklusive der Überprüfung der Abgasbehandlung notwendig.

9. Zusammenfassung

Der erwartete Anstieg des maximalen Arsengehaltes in den verfügbaren Konzentraten zwingt die Aurubis AG dazu, künftig Konzentratmischungen mit einem maximalen Arsengehalt von 0,20-0,30 % zu verarbeiten. Dies entspricht einer Verdoppelung bis Verdreifachung des aktuell festgelegten Grenzwertes. Arsen stellt deshalb ein unerwünschtes Begleitelement dar, weil es die Qualität der Produkte Kathodenkupfer und vor allem Eisensilikatgestein direkt beeinflusst. Im Verlauf des Erzeugungsverfahrens erfolgt die Verteilung auf mehrere Teilströme und erschwert damit die gezielte Entfernung. Das aktuelle Prozessdesign der Aurubis AG in der Kupferhütte Hamburg erlaubt es nicht diese Kupfer-Konzentratmischungen mit erhöhten Arsengehalten ohne Qualitätseinbußen zu verarbeiten, sodass mit dem Anstieg des Arsenvorlaufes im Konzentrat geeignete Maßnahmen zur Entfernung von Arsen aus dem Primärprozess getroffen werden müssen.

Basierend auf der Erkenntnis, dass mehr als die Hälfte des in den Hüttenprozess eingetragenen Arsens durch die notwendige Kreislaufführung des Flugstaubes bedingt ist, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren zur Entarsenierung dieses im Schwebeschmelzprozess anfallenden Materials entwickelt. Dazu wurde zunächst in einem ersten Schritt die Überprüfung der Auswirkung auf den industriellen Prozess getestet. Für die Dauer von drei Tagen erfolgte die Ausschleusung von 416 t Flugstaub am SSO bei gleichzeitiger Erhöhung des As-Vorlaufes über das eingetragene Kupferkonzentrat auf max. 0,32 % in der Konzentratmischung. Mit Hilfe dieses Versuches konnte gezeigt werden, dass bei Ausschleusung des Flugstaubes bzw. durch die separate Aufarbeitung, Konzentratmischungen mit den geforderten As-Gehalten bei Einhaltung des derzeitigen Grenzwertes von 0,10 % in der Schlacke verarbeitet werden können.

Die eingehende Charakterisierung der in diesem Material vorhandenen Arsenverbindungen ergab, dass etwa drei Viertel als Arsenate (73 %) gebunden vorliegen und das restliche Arsen sich zu ungefähr gleichen Teilen auf As-Oxide (12 %) und As-Sulfide (15 %). Durch Zugabe eines Schwefelträgers können die Arsenate in inerter Atmosphäre verflüchtigt werden. Entscheidend für die Verflüchtigung ist die Verfügbarkeit von Sulfidschwefel. Durch die Verwendung von Konzentrat steigt der Umsetzungsgrad im Vergleich zum Einsatz von elementarem Schwefel. Die Eignung des Materialgemisches zum Einsatz in einem Wirbelschichtverfahren wurde überprüft und nachgewiesen, dass unter gewissen Bedingungen, wie zum Beispiel die Agglomeration des Materials zur Sicherstellung der Fluidisierbarkeit des Materials, die Eignung dieser Technologie für den untersuchten Prozess besteht.

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht von den Einsatzstoffen sowie den Produkten des Schwebeschmelzofens inklusive der typischen Tagesmengen.....	8
Tabelle 2:	Übersicht zur durchgeführten Patentrecherche	17
Tabelle 3:	Übersicht der Arsenverbindungen mit Schwefel und Sauerstoff hinsichtlich deren chemischen Struktur, Farbe sowie thermischem Verhalten	30
Tabelle 4:	Gegenüberstellung der Löslichkeit von Arsenoxiden und -sulfiden, Arseniten sowie Arsenaten in unterschiedlichen Medien.....	31
Tabelle 5:	Arsenverteilung Kupferstein/Kupfer – Schlacke – Flugstaub in Abhängigkeit des Verfahrens.....	32
Tabelle 6:	Übersicht zur Elementaranalyse der Flugstaubes an verschiedenen Stellen des Abgasweges (vgl. Kennzeichnung der Probenahmestellen in Abbildung 4).....	37
Tabelle 7:	Ergebnis der STA für eine Flugstaubprobe aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung mit Gasdurchflussmenge $V = 50 \text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 73,57 \text{ mg}$..	43
Tabelle 8:	Ergebnis der STA für eine typische Konzentratprobe mit Gasdurchflussmenge $V = 50 \text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 88,90 \text{ mg}$	44
Tabelle 9:	Ergebnis der STA eines Flugstaub-Konzentratgemischs mit Mischungsverhältnis 50:50, Gasdurchflussmenge $V = 50 \text{ l/min N}_2$, Aufheizrate $\Delta T = 10 \text{ K/min}$ und einer Einwaage von $m_{\text{EIN}} = 83,58 \text{ mg}$..	45
Tabelle 10:	Verteilung der Arsenverbindungen in der Mischprobe aus dem Versuch zur Flugstaubausschleusung	48
Tabelle 11:	Übersicht der für die Erstellung der Massenbilanz relevanten Probenahmestellen sowie deren Bezeichnung	53
Tabelle 12:	Massenbilanz für den Versuch zur Ausschleusung des gesamten Flugstaubes aus dem SSO Prozess.....	55
Tabelle 13:	Elementbilanz für den Versuch zur Flugstaubausschleusung	56
Tabelle 14:	Vergleich der Verteilungszahlen für die beiden untersuchten Betriebszustände bei Aurubis mit Literaturwerten.....	61

Tabelle 15: Durchschnittlicher Tageseintrag in den SSO der Elemente As, Bi, Pb und Cd im Normalbetrieb sowie bei FS-Ausschleusung	61
Tabelle 16: Temperaturabhängigkeit der Enthalpie ΔH und der freien Enthalpie ΔG für die Spaltung von Kupfer- bzw. Eisenarsenaten bei der Reaktion mit Schwefel [86]	63
Tabelle 17: Analysen der untersuchten Mischungen inklusive Angabe des Mischungsverhältnisses.....	65
Tabelle 18: Versuchsprogramm der ersten Versuchsreihe mit elementarem Schwefel als Reduktionsmittel.....	68
Tabelle 19: Versuchsprogramm der zweiten Versuchsreihe mit der Verwendung verschiedener Konzentrate als Reduktionsmittel	69
Tabelle 20: Zusammensetzung des Flugstaubes, des Konzentrates sowie der daraus hergestellten Mischungen A und B.....	78
Tabelle 21: Darstellung des Versuchsprogrammes	81
Tabelle 22: Übersicht der Entfernungsgrade von Arsen und anderen Elementen sowie der nach den Versuchen ermittelten Quantile d_{50} und d_{80} für die Korngrößenverteilung	84
Tabelle 23: Korngrößenverteilung in den Ausgangsmaterialien Konzentrat und Flugstaub sowie für die beiden Versuchsreihen 1 und 2	85
Tabelle 24: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben am Strahlungsteil des AHK.....	122
Tabelle 25: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben am Konvektionsteil des AHK.....	123
Tabelle 26: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben in der V-EGR.....	124
Tabelle 27: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben in der SSO-EGR	125
Tabelle 28: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben der SSO-Ofenmischung	126
Tabelle 29: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben der E-Ofenschlacke	127
Tabelle 30: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben des SSO-Kupferstein	128
Tabelle 31: Analyseergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben des EO-Kupferstein	129

11. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Entwicklung des weltweiten Kupferbedarfes von 1970–2025 [1,2,3,4,5,6,7]	1
Abbildung 2:	Gegenüberstellung der generellen Möglichkeit zum Umgang mit Arsen aus dem Konzentratvorlauf bei der Aurubis AG	5
Abbildung 3:	Verteilung von Arsen im Primarkupferprozess der Aurubis AG	9
Abbildung 4:	Abgasführung im Kupferprozess der Aurubis AG in der Kupferhütte in Hamburg	11
Abbildung 5:	Verteilung der gefundenen Patente nach Ländern.....	16
Abbildung 6:	Dampfdruckkurven der reinen Elemente und oxidischen sowie sulfidischen Verbindungen von Arsen [84]	23
Abbildung 7:	Thermodynamische Zustandsdiagramme des Systems As-S-O bei den im Prozess relevanten Temperaturen und Partialdrücken	24
Abbildung 8:	Kennzeichnung des anzustrebenden Arbeitsbereiches für die Prozessentwicklung zur Entarsenierung des Flugstaubes im Temperaturbereich von 700-900 °C	25
Abbildung 9:	Freie Bildungsenthalpie der Sulfate in Abhängigkeit der Temperatur	27
Abbildung 10:	Stabilität der Verbindungen im System As-Fe-O bei den in der Abgasbehandlung relevanten Temperaturen	28
Abbildung 11:	Stabilität der Verbindungen im System As-Cu-O bei den in der Abgasbehandlung relevanten Temperaturen	29
Abbildung 12:	Massenverteilung des Flugstaubes in den einzelnen Kornklassen in Abhängigkeit von der Probenahmestelle	39
Abbildung 13:	Verteilung von Kupfer und Arsen in den Flugstaubproben aus dem Abhitzeessel, der EGR und des Versuchsbetriebes zur Flugstaubausschleusung	40
Abbildung 14:	Verteilung der Anteile an sulfidisch bzw. sulfatisch gebundenem Schwefel der Mischprobe nach erfolgter Trockensiebung	41
Abbildung 15:	Verfahrensablauf zur Bestimmung der vorhandenen Arsenverbindungen im Flugstaub	46
Abbildung 16:	schematische Darstellung der Flugstaubausschleusung am Schwebeschmelzofen für den Versuchszeitraum von drei Tagen	51

Abbildung 17: Übersicht der für die Erstellung der Massenbilanz am Schwebeschmelzofen relevanten Stoffströme	52
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der As-Konzentration im Flugstaub (AHK Strahlungsteil, AHK-Konvektionsteil, SSO-EGR und V-EGR) sowie in der SSO-Ofenmischung und EO-Schlacke	57
Abbildung 19: Abhängigkeit der As-Konzentration im Flugstaub in Abhitzeessel und EGR zum As-Gehalt in der SSO-Ofenmischung.....	58
Abbildung 20: Vergleich der As-Konzentration in den jeweiligen Probenahmestellen bei Flugstaubrückführung bzw. -ausschleusung	59
Abbildung 21: Gegenüberstellung der Elementbilanz für den Schwebeschmelzofen im Normalbetrieb mit der Rückführung von Flugstaub und für den Versuchsbetrieb zur Flugstaubausschleusung.....	60
Abbildung 22: Schematischer Versuchsaufbau für die Festbettuntersuchung	66
Abbildung 23: Arsenentfernung von reinem Flugstaub in Abhängigkeit der Temperatur bei inerter Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$ und $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	71
Abbildung 24: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 10 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	72
Abbildung 25: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 20 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	72
Abbildung 26: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 30 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	73
Abbildung 27: Arsenentfernung von reinem Flugstaub unter Zugabe von 40 % elementarem Schwefel in Abhängigkeit der Temperatur, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	74
Abbildung 28: Arsenentfernung in Abhängigkeit des verwendeten Konzentrates und des Anteils in der untersuchten Mischung, $T = 900 \text{ °C}$, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	75
Abbildung 29: Vergleich der Arsenentfernung in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes bei Verwendung von 50 % Konzentratanteil oder elementarem Schwefel, $T = 550\text{-}650 \text{ °C}$, inerte Atmosphäre, $V_{N_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	76

Abbildung 30: Vergleich der Arsenentfernung in Abhängigkeit des Schwefelgehaltes bei Verwendung von 50 % Konzentratanteil oder elementarem Schwefel, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, inerte Atmosphäre, $V_{\text{N}_2} = 150 \text{ l/h}$, $m_{\text{Einwaage}} = 50 \text{ g}$	77
Abbildung 31: Schematischer Versuchsaufbau der Wirbelschichtanlage ($d_i = 50 \text{ mm}$) [111].....	79
Abbildung 32: Entfernungsgrad von Arsen in Abhängigkeit der Korngröße des Rückstandes.....	85
Abbildung 33: Abhängigkeit der Prozesstemperatur auf die Verflüchtigung von Arsen	86
Abbildung 34: Zusammenhang zwischen Sulfatspaltung und Korngröße der Granalien ..	87
Abbildung 35: Einfluss der Korngröße auf die Umsetzung des sulfidisch gebundenen Schwefels	88
Abbildung 36: Einfluss der Entfernungsgrade von Arsen und Sulfidschwefel in Abhängigkeit von der Prozessatmosphäre bei der Temperatur von $T = 870 \text{ }^\circ\text{C}$	89
Abbildung 37: SWOT-Analyse zum Vergleich der vorhandenen Technologien zur Kalzinierung.....	90
Abbildung 38: Prozess-Flow-Sheet zur Entarsenierung von Flugstäuben aus dem SSO inklusive der anschließenden Abgasbehandlung	92
Abbildung 39: Erlöse des geplanten Verfahrens in Abhängigkeit der Anlagengröße	96
Abbildung 40: Kosten des geplanten Verfahrens in Abhängigkeit der Anlagengröße und der zu erwartenden Verarbeitungskosten je eingesetzter Tonne Flugstaub.....	97
Abbildung 41: Mechanismus der Flugstaubbildung im Schwebeschmelzprozess im Hinblick auf Arsen	99
Abbildung 42: Chemische Reaktionen bei der Verarbeitung von Flugstaub unter Zugabe einer Schwefelquelle nach dem untersuchten Verfahren in einer zirkulierenden Wirbelschicht	102
Abbildung 43: Ergebnisse der STA von Konzentrat, $N_2 = 50 \text{ ml/min}$, Aufheizrate 10 K/h , Menge $88,9 \text{ mg}$	119
Abbildung 44: Ergebnisse der STA von Flugstaub, $N_2 = 50 \text{ ml/min}$, Aufheizrate 10 K/h , Menge $73,6 \text{ mg}$	119
Abbildung 45: Ergebnisse der STA der Flugstaub-Konzentrat-Mischung, $N_2 = 50 \text{ ml/min}$, Aufheizrate 10 K/h , Menge $83,6 \text{ mg}$, Mischungsverhältnis $50:50$	120

Abbildung 46: Ergebnisse der TG Analyse für Konzentrat, Flugstaub und einer 50/50 Mischung aus diesen beiden Einsatzstoffen 120

Abbildung 47: Ergebnisse der DSC-Analyse für Konzentrat, Flugstaub und einer 50/50 Mischung aus diesen beiden Einsatzstoffen 121

12. Literaturverzeichnis

- [1] Brook Hunt , "Metals Market Service - A long term outlook,"Q3, 2007.
- [2] Brook Hunt, "Metals Market Service - A long term outlook,"Q3, 2010.
- [3] Brook Hunt, "Metals Market Service - A long term outlook,"Q4, 2011.
- [4] CRU, "Copper Monitor,"December 2007.
- [5] CRU, "Copper Monitor,"September 2008.
- [6] International Copper Study Group.[Online]. www.icsg.org
- [7] USGS Minerals Information.(2012,)Copper Statistical Compendium.[Online]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/stat/tbl1.txt>
- [8] Acuna C. M., "Arsenic Distribution in Smelting via Teniente Converter,"*Proceedings of Copper 2007*, p. 273ff, 2007.
- [9] Acuna C. M., Sherrington M., "Smelting of High Arsenic Concentrates via Teniente Converter,"in *International Symposium on Sulfide Smelting*, 2006, pp. 387-396.
- [10] Piret N. L., "The Removal and Safe Disposal of Arsenic in Copper Processing,"*JOM*, p. 16f, Sep.1999.
- [11] Vartiainen A., Kytö M., "Olivine slags: the ultimate solution to low copper slags?,"*Scandinavian Journal of Metallurgy*, no. Issue 5, pp. 298-306, 2002.
- [12] Yazawa A., Takeda Y., Nakazawa S., "Ferrous calcium silicate slag to be used for copper smelting and converting,"*Copper 1999*, vol. Vol. IV, pp. 588-599, 1999.
- [13] Watanabe W., Nakagawara S., "The behaviour of impurities at Kosaka Smelter,"in *TMS 2003*, vol. Metallurgical and Materials Processing Principles and Technologies , San Diego, Kalifornien, 2003.
- [14] Ichimura R., "Arsenic immobilization of Teniente furnace dust,"*Copper 2007*, vol. Vol. 6, pp. 275-288, 2007.
- [15] Quankun W., Demopoulos G. P., "A Novel Hydrometallurgical Process for the immobilization of Arsenic,"*Proceedings of 3rd International Conference of Hydrometallurgy*, pp. 543-553, 1998.
- [16] Kondo Y., "Recovery and fixation of arsenic from metallurgical intermediates,"*4th Joint-Meeting MMIJ-AIME*, pp. 45-49, 1980.

- [17] Tateiwa H., Kamiki C., Pefia C., Diaz B., "Metals recovery and decontamination of Teniente furnace dust," *Copper 2003*, vol. Vol. 2, pp. 153-163, 2003.
- [18] Yongweng Z., "Method for separating copper, arsenic and zinc from copper-smelting high-arsenic flue dust sulphuric acid leach liquor," Chinese Patent CN 1789445 (A), Jun.21, 2006.
- [19] Raborar S., Campos M., "Process for removing impurities from flue dusts," USAPatent US 5032175 (A), Jul.16, 1991.
- [20] Rappas A., Waterman B., "Process for the treatment of smelter flue dust," USAPatent US 4891067 (A), Jan.02, 1990.
- [21] Madsen B., Dolezal H., "Recovery of arsenic from flue dust," USAPatent US 4401632 (A), Aug.30, 1983.
- [22] Reynolds J., Coltrinario E., "Process for recovering arsenic compounds by sodium hydroxide leaching," USAPatent US 4244927 (A), Jan.13, 1981.
- [23] Reynolds J., Coltrinario E., "Process for recovering metal values from materials containing arsenic," USAPatent US 4244734 (A), Jan.13, 1981.
- [24] Reynolds R., Coltrinario E., "Chloride leach process for recovering metal values in the presence of arsenic," USAPatent US 4244735 (A), Jan.13, 1981.
- [25] Prater J., Wells B., "Recovery of copper from arsenic-containing metallurgical waste materials," USAPatent CA 1116869 (A1), Jan.26, 1982.
- [26] Lagno F., et al., "Fixation of Arsenic and Antimony from Copper Smelter Flue Dust and Electrefinery Bleed-Off as Crystalline Scorodite," *Hydrocopper 2009*, pp. 290-299, 2009.
- [27] Aurubis AG.[Online]. www.aurubis.com
- [28] Kojo I. V., Jokilaakso A., Hanniala P., "Flash Smelting and Converting Furnaces: A 50 Year Retrospect," *JOM*, pp. 57-61, Feb.2000.
- [29] Kapusta J., "World Nonferrous Smelter Survey, Part I: Copper," *Journal of Metals*, no. July 2004, pp. S21-27, 2004.
- [30] ICSG.(2010)The World Copper Factbook 2010.ppt.-Präsentation.
- [31] Degterov S. A., Pelton A. D., "A Thermodynamic Database for Copper Smelting and Converting," *Metallurgical and Materials Transactions B*, pp. 661-669, 1999.
- [32] Chen C., Jahanshani S., "Thermodynamics of Arseniv on FeOx-CaO-SiO2-Slags," *Metallurgical and Materials Transactions B*, pp. 1166-1174, 2010.

- [33] Rohghani G., et al., "Phase Equilibrium and Minor Element Distribution between Slag and Copper Matte and High Partial Pressure of SO₂," *Proceedings of MOLTEN 1997*, 1997.
- [34] Bundesministerium der Justiz, "Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodschV)," 1999.
- [35] Bundesministerium der Justiz, "Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV)," 2010.
- [36] Wasserversorgung", Unterausschuss "Geringfügigkeitsschwellen" des ständigen LAWA-Ausschusses "Grundwasser und, "Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen für das Grundwasser," 2004.
- [37] Valenzuela A., Balladares E., Cordero D., Sanchez M., "Arsenic Management in the Metallurgical Industry: The Chilean Experience," *Advanced Processing of Metals and Minerals*, pp. 407-422, 2006.
- [38] Ramachandran V., et al., "Primary Copper Production - A Survey of Operating World Copper Smelters," *Copper 03*, vol. Book 1, no. S. 3 - 106, 2003.
- [39] Miettinen E., "Thermal Conductivity and Characteristics of Copper Flash Smelting Flue Dust Accretions," University of Technology ISBN 978-951-22-9561-6, 2008.
- [40] Larouche P.: *Minor elements in Copper Smelting and Electrorefining*, National Library of Canada, 2001
- [41] Outotec, "Flugstaubprojekt," interner Bericht, 2011.
- [42] Davenport W. G., Schlesinger M. E., King M. J., Sole K. C.: *Extractive Metallurgy of Copper*, 5th, Elsevier Ltd., 2011
- [43] Oudenne P. D., "Stage Selective Roasting, an efficient way for the treatment of Arsenical and Antimonial bearing Concentrates and other complex Metallurgical By-Products," in *International Symposium on Sulfides Smelting*, 2006, p. 519ff.
- [44] Oudenne P. D., "The selective roasting, an efficient way for the treatment of complex concentrates, by products and residues," in *EMC 2005*, 2005, p. 683ff.
- [45] Smith E. H., Foster J. W., Minet P., Gauwe P., "Selective Roasting to de-arsenify enargite/pyrite concentrate from St. Joe's El Indio mine - from pilot plant to commercial operation," in *Complex Sulfides - Processing of Ores, Concentrates and By-Products*, San Diego, Kalifornien, 1985, pp. 421-440.
- [46] Luganov V. A., et al., "Treatment of copper-arsenic bearing raw materials," in *Copper 1995*, 1995, p. 409ff.

- [47] Imris I., et al., "Removal of arsenic, antimony and mercury from copper concentrates by roasting process,"in *Copper 2003*, vol. Volume IV, 2003, p. 125ff.
- [48] Chakraborti N., Lynch D. C., "Thermodynamics of Roasting Arsenopyrite,"*Metallurgical Transactions B*, pp. 239-251, 1983.
- [49] Chakraborti N., Lynch D. C., "Thermodynamic Analysis of the As-S-O Vapor System,"*Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. Vol. 24, no. No. 1, pp. 39-45, 1985.
- [50] Harris R., et al., "Minor Element Tolerance and Control in Copper Smelting,"in *Copper 2007*, vol. Vol. III, Toronto, Canada, 2007, p. 287ff.
- [51] Jiang C. Y., et al., "Minor elements elimination from copper concentrates by vacuum roasting,"in *Copper 2003*, 2003, p. 109ff.
- [52] Parra R., et al., "Minor element control by Flue Dust treatment in Copper Smelting,"in *REWAS 2008*, 2008, pp. 1027-1038.
- [53] Acuna C. M., et al., "Roasting of High Arsenic Concentrate Flue Dust Mixtures,"in *Proceedings of EMC 2005*, 2005, p. 695ff.
- [54] Sano H., et al., "Separation and Recovery of Valuable Metals from Copper Smelting Dust with High Arsenic Content,"in .
- [55] Montenegro V., et al., "Recirculation of high arsenic content copper smelting dust to smelting and converting process,"*Minerals Engineering*, 2010.
- [56] Shibayama A., et al., "Treatment of smelting residue for arsenic removal and recovery of copper using pyro-hydrometallurgical process,"*Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 1016-1023, 2010.
- [57] SciFinder.[Online]. www.scifinder.cas.org
- [58] Free Patents.[Online]. www.freepatentsonline.com
- [59] Klickow H., "Patentrecherche zum Rösten von Flugstaub,"Patentanwalt Hansmann - Klickow - Hansmann, 2009.
- [60] Wen S., Zhou X., "Method for producing iron ore concentrate with arsenic,"ChinesePatent CN 101245409, Aug.20, 2008.
- [61] Bartlett R., "Recovery of non-ferrous metals from smelter flue dusts and sludges,"USAPatent US 5234669, Aug.10, 1993.
- [62] Wu W., Wie L., et al., "Comprehensive utilization method for high-arsenic pyrite,"ChinesePatent CN 101260458, Sep.10, 2008.

- [63] Beckmann A., "Sulphidisation of sulfide ores for hydrometallurgical extraction of copper and other metals," Deutschland Patent WO 01/44524, Dec.14, 2000.
- [64] Ding J., "Method for removing As and S from Au ores with high efficiency," Chinese Patent CN 101403041, Apr.08, 2009.
- [65] Hongli W., "Method for extraction of arsenic trioxide from roasting dust of arsenium-containing gold ore concentrate powder," Chinese Patent CN 101412538, Apr.22, 2009.
- [66] Sinev L. A., Derevtsov V. I., "Method for processing of arsenopyrite sulfide gold ore to transfer arsenic into ecol. safe form," Russland Patent RU 2350667, Mar.27, 2009.
- [67] Tranquilla J., "Method and Apparatus for microwave-induced pyrolysis of pyrite ores and concentrates for arsenic removal," USA Patent WO 2008036817, Mar.27, 2008.
- [68] Zhuanli F., Gongkai S., "Removal of arsenic from copper-zinc-cobalt raw material by sulfidation-reduction calcination," Chinese Patent CN 1377979, Nov.06, 2002.
- [69] Zhuanli F., Gongkai S., "Furnace for removing S and As from gold sulphide ore by pyrogenic process," Chinese Patent CN 1189540, Aug.05, 1998.
- [70] Zhuanli F., Gongkai S., "Process and apparatus for multi-section calcination of ultrafine impregnated gold ore with removal of sulphur and arsenic at controlled temperature," Chinese Patent CN 1360063, Jul.24, 2002.
- [71] Dongming Y., "Removal of arsenic and sulphur from gold ores by calcination," Chinese Patent CN 1363696, Aug.14, 2002.
- [72] Medkov M., et al., "Roasting of arsenic containing copper-bismuth sulfide ores with arsenic removal for leaching of bismuth," Russland Patent SU 1508588, Apr.20, 1996.
- [73] Kopylov N., al. e., "Removal of arsenic by roasting," Russland Patent SU 1497250, Jul.30, 1989.
- [74] Hood J., et al., "Removing arsenic from speisses," Patent GB 2188943, Jan.25, 1989.
- [75] Okajima Y., et al., "Removing of impurities fom copper sulfide concentrate," Japanese Patent JP 62017140, Jan.26, 1987.
- [76] Derham L. J., "Improvements in the extraction of zinc," Patent GB 971729 (A), Oct.07, 1964.
- [77] DORR I., "Method for removing arsenic from arsenopyrite ores," Patent GB 888297 (A), Jan.31, 1962.

- [78] Metallurg de Hoboken Soc, "Improvements in and relating to separation and recovery of metals,"Patent GB 453273 (A), Sep.04, 1936.
- [79] Berzelius Metallhuetten Ges., "Process for recovering metals, such as tin, lead, antimony and bismuth or alloys thereof from substances which contain same and in which may contain more volatile metals such as arsenic, cadmium and zinc,"Patent GB 380493 (A), Sep.12, 1932.
- [80] Malmstroem R., "Refining arsenic, antimony and bismuth containing sulphide concentrates,"FinnlandPatent FI 8303940, Oct.27, 1983.
- [81] Isabaev S. M., et al., "Removal of arsenic from copper-arsenic slurries,"Patent SU 908881, Feb.28, 1982.
- [82] Nagamori M., "The Behaviour of Sulfur in Industrial Slags,"*Journal of Metals*, pp. 65-71, 1994.
- [83] Bendiek B., "Raffination ausgewählter Kupferschrotte im HTM-REaktor,"1998.
- [84] Hack K., et al.(2010)FactSage 6.2.
- [85] Jalkanen H., Roine A., Koski-Lammi E., "Über die Thermodynamik der Entfernung von Verunreinigungen aus Kupferstein,"*Neue Hütte*, vol. Heft 12, pp. 446-449, 1982.
- [86] Roine, A.; et al.,;(2007)HSC 6.12.
- [87] Miettinen E., Ahokainen T., Eklund K., "Management of Copper Flash Smelting Off-Gas Line Gas Flow and Oxygen Potential,"in *Copper 2010*, Hamburg, 2010, pp. 1003-1012.
- [88] Pawlek F.: *Metallhüttenkunde*, Walter de Gruyter & Co., 1983
- [89] Holleman A. F., Wiberg N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 102. Auflage, 2007
- [90] Grund S. C., Hanusch K., Wolf H. U., "Arsenic and Arsenic Compounds,"*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. Volume 9, p. 21ff, 2003.
- [91] Habashi F.: *Handbook of Extractive Metallurgy*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997
- [92] Pietsch E. H., et al., "Arsen,"*Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, vol. 8. Auflage, 1952.
- [93] Piret N. L., "Arsenic management in copper smelting,"*Copper/Cobre 1999*, vol. 321 - 329, 1999.

- [94] Itagaki K., Yazawa A., "Thermodynamic Evaluation of Distribution Behaviour of Arsenic, Antimony and Bismuth in Copper Smelting," *Advances in Sulfide Smelting*, pp. 119-141, 1983.
- [95] Piret N. L., "Arsenic management in copper smelting," in *Proceedings of Copper 1999*, vol. Vol. II, 1999, pp. 321-339.
- [96] Riveros G., Utigard T. A., "Disposal of arsenic in copper discharge slags," *Journal of Hazardous Materials*, 2000.
- [97] Moyano A., Caballero C., et al., "High-Arsenic bearing Concentrates processed in the Teniente Converter at Codelco Norte Smelter," in *Copper 2007*, Toronto, Canada, 2007, pp. 301-313.
- [98] Alvear G. R., Hunt S. P., Zhang B., "Copper ISASMELT - Dealing with Impurities," in *International Symposium on Sulfide Smelting*, 2006, pp. 673-685.
- [99] Piret N. L., Melin A., "An engineering approach to the arsenic problem in the extraction of non-ferrous metals," *Productivity and Technology in the Metallurgical Industry*, pp. 735-814, 1989.
- [100] Morales A., et al., "Characterization of Flue Dusts from Copper Smelter Furnace, Copper recovery and Arsenic stabilization," *Copper 2007*, vol. Volume IV (Book 2), 2007.
- [101] Kylo A. K., Richards G. G., Verhelst D., "Analysis of Copper Smelter Dusts," *Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes*, 1996.
- [102] Eatough D. J., Hill M. W., Mangelson N. F., Ryder J., Hansen L. D., "The Chemical Composition of Smelter Flue Dust," *Atmospheric Environment*, no. 489-506, 1979.
- [103] Lastra-Quintero R., Rowlands N., Rao S. R., Finch J. A., "Characterization and Separation of a Copper Smelter Dust Residue," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. No. 2, no. 85-90, 1987.
- [104] Kim J. Y., Lajoie S., "Characterization of copper smelter dusts and its effect on metal recovery," *Waste Processing and Recycling*, no. 221ff, 1995.
- [105] Evans J. P., et al., "Smelter Off-gas cleaning - Impact of gas cooling techniques on smelter dust segregation," in *Smelter Process Gas Handling Treatment*, San Diego, California, 1991, p. 135ff.

- [106] Markova T., Boyanov B., Pironkov S., Shopov N., "Investigation of Dusts from Waste-Heat-Boiler and Electrostatic Precipitators after Flash Smelting Furnace for Copper Concentrates," *Journal of Mining and Metallurgy*, vol. 36 (3-4)B, no. 195-208, 2000.
- [107] Whyte J. R., Geiger G. H., Seshan K., "The Nature and Source of Copper Smelter Particulate Emissions," *Metallurgical Transactions B*, vol. 15B, p. 617ff, 1984.
- [108] Samuelsson C.: *Controlled Dust Separation, Theoretical and experimental study of the possibilities of controlled dust separation in copper producing processes*, 14021544th, Lulea University of Technology, Lulea, Schweden, 1999
- [109] Kurosawa T., al. e., "On the several problems of Dust in the Copper Smelting," *Transactions of national research institute for metals*, vol. 15, no. 3, p. 130ff, 1973.
- [110] Balladares E. V., et al., "An approach for scaling arsenic removal from smelter gases using iron oxide," in *Arsenic Metallurgy*, 2005, p. 185ff.
- [111] Landsberg A., "Behaviour of Arsenic in a Static Bed During Roasting of Copper Smelter Feed," Bureau of Mines, 1980.
- [112] Outotec, "Arsenabtrennung - interner Bericht," 2011.
- [113] Hutmacher P., Konsbruk J., Kraemer E., Lonardi E., "Multiple hearth furnace," Patent US6802710, Dec.10, 2004.
- [114] Shuming W., Xinglong Z., "Method for producing iron ore concentrate with high arsenic," Chinese Patent CN101245409, 2008.
- [115] Bendiek B., "Raffination ausgewählter Kupferschrotte im HTM-Reaktor," 1998.
- [116] Kaur R., Nexhip C., et al., "Minor Element Department at the Kennecott Utah Copper Smelter," in *Copper 2010*, Hamburg, 2010, pp. 2415-2432.
- [117] Kittel W., "Pyrometallurgische Entfernung von Verunreinigungen aus primären und sekundären Kupferrohstoffen bis zur Gewinnung von Konverterkupfer".
- [118] Nakazawa S., Yazawa Y., Jorgensen F., "Simulation of the Removal of Arsenic during the Roasting of Copper Concentrate," *Metallurgical and Materials Transactions B*, pp. 393-401, Jun.1999.
- [119] Weisenberg I. J., Bakshi P. S., Vervaert A. E., "Arsenic Distribution and Control in Copper Smelters," *Journal of Metals*, pp. 38-44, 1979.

13. Anhang I: Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse

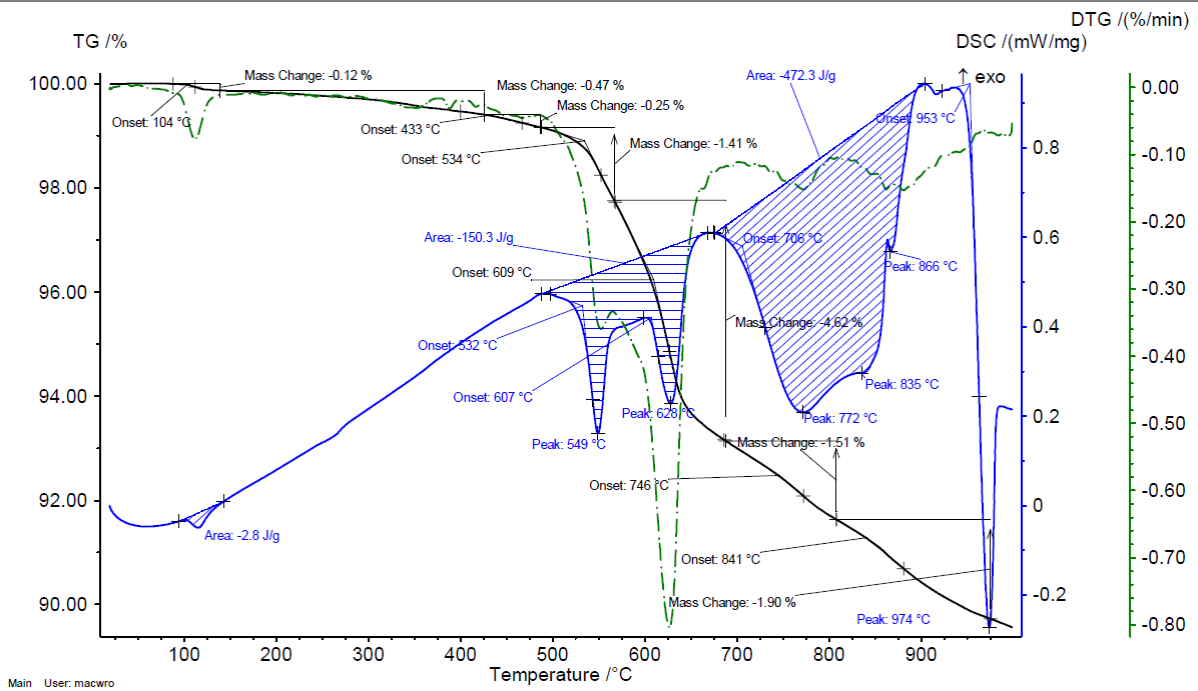


Abbildung 43: Ergebnisse der STA von Konzentrat, N₂ = 50 ml/min, Aufheizrate 10 K/h, Menge 88,9 mg

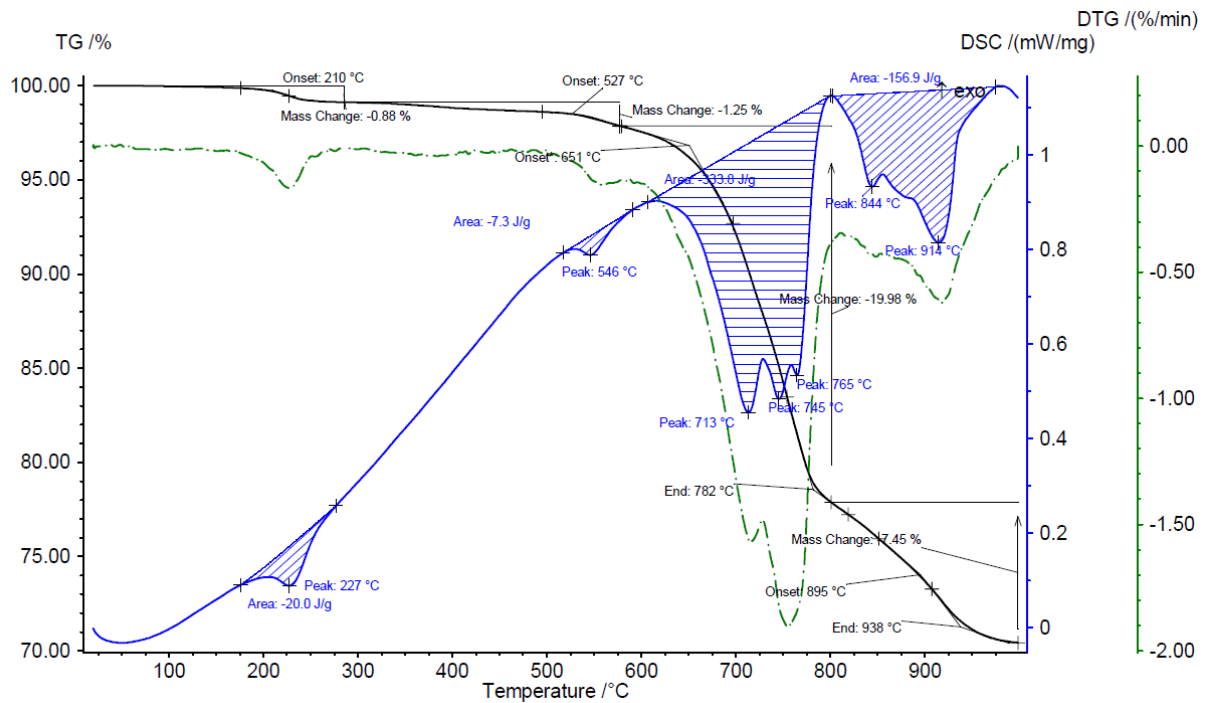


Abbildung 44: Ergebnisse der STA von Flugstaub, N₂ = 50 ml/min, Aufheizrate 10 K/h, Menge 73,6 mg

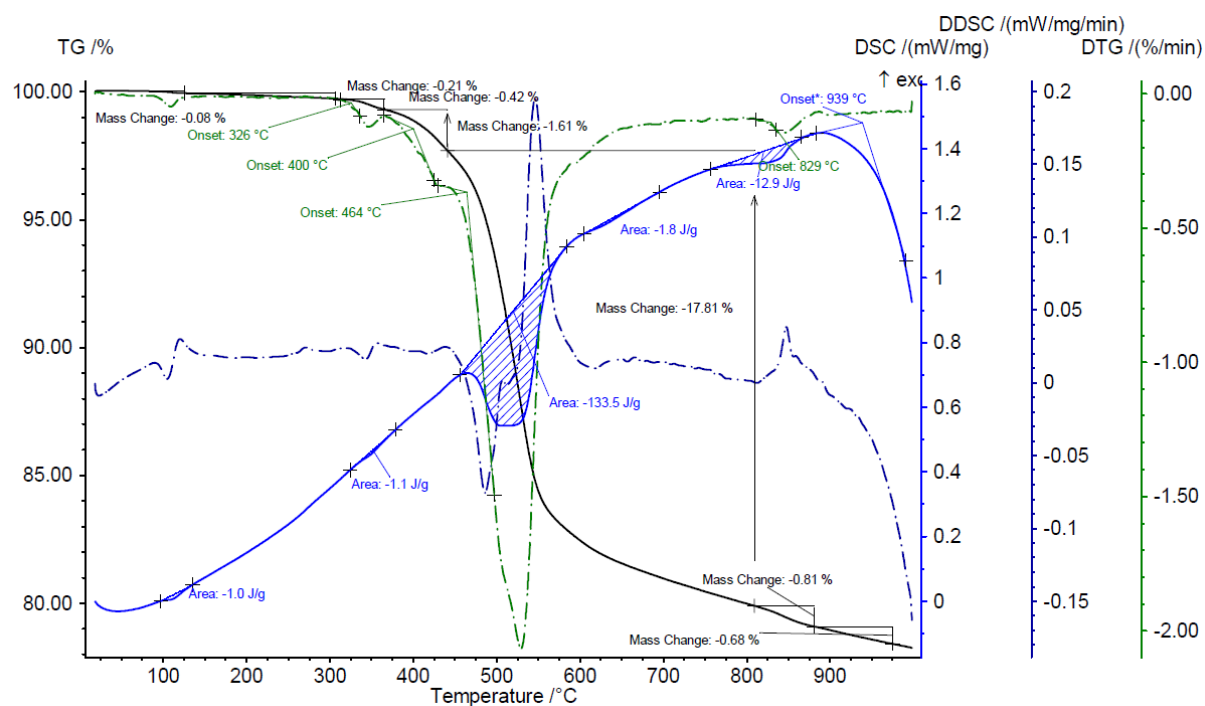


Abbildung 45: Ergebnisse der STA der Flugstaub-Konzentrat-Mischung, $N_2 = 50 \text{ ml/min}$, Aufheizrate 10 K/h , Menge $83,6 \text{ mg}$, Mischungsverhältnis $50:50$

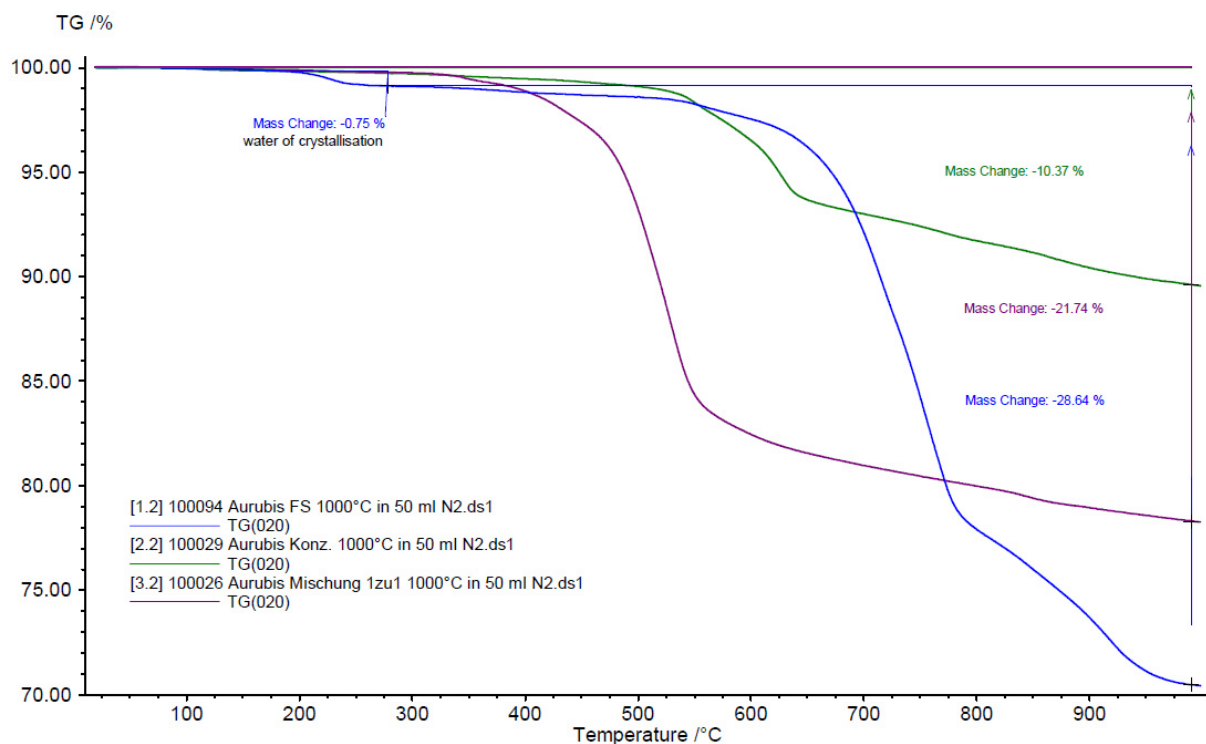


Abbildung 46: Ergebnisse der TG Analyse für Konzentrat, Flugstaub und einer 50/50 Mischung aus diesen beiden Einsatzstoffen

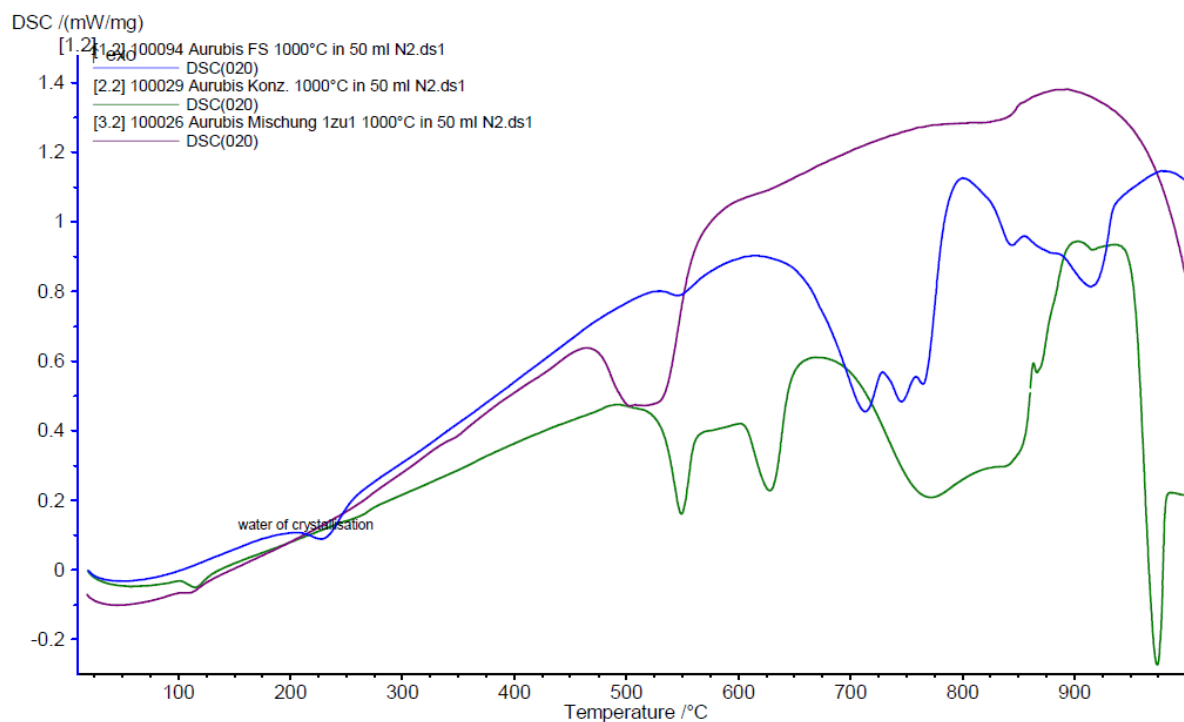


Abbildung 47: Ergebnisse der DSC-Analyse für Konzentrat, Flugstaub und einer 50/50 Mischung aus diesen beiden Einsatzstoffen

14. Anhang II: Analysenergebnisse Flugstaubausschleusung

Tabelle 24: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben am Strahlungsteil des AHK

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi wt%	Cd wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	SiO2 wt%	Zn wt%	Co g/t	Ni g/t	Re g/t	EMges. g/t
1	8.12.09 10:00	1,2	0,12	0,16	26,0	20,7	0,53	0,9	3,2	1,8	110	180	30	80
2	8.12.09 11:00	1,0	0,10	0,13	24,6	18,5	0,44	0,8	2,9	1,7	100	200	5	72
3	8.12.09 13:00	1,0	0,05	0,05	27,1	24,1	0,34	0,6	3,2	1,7	120	250	11	95
4	8.12.09 15:00	1,1	0,05	0,04	26,4	24,1	0,38	0,6	3,2	1,8	110	270	9	85
5	8.12.09 17:00	1,4	0,07	0,04	24,5	19,7	0,52	0,6	3,1	1,8	90	300	10	65
6	8.12.09 19:00	1,0	0,06	0,03	27,2	24,7	0,34	0,6	3,5	2,0	110	320	10	70
7	8.12.09 21:00	1,7	0,05	0,04	26,3	20,6	0,36	0,3	3,9	1,4	90	350	5	110
8	8.12.09 23:00	2,0	0,06	0,04	24,7	19,2	0,39	0,3	3,9	1,5	90	340	7	65
9	9.12.09 1:00	2,1	0,06	0,05	23,2	17,0	0,41	0,3	4,1	1,6	72	310	< 5	70
10	9.12.09 3:00	2,0	0,06	0,04	24,5	18,5	0,30	0,3	4,4	1,5	80	280	7	50
11	9.12.09 5:00	2,3	0,06	0,04	24,2	18,1	0,37	0,3	4,0	1,7	80	270	9	70
12	9.12.09 7:00	2,1	0,06	0,04	25,0	18,5	0,40	0,4	3,9	2,0	70	270	12	75
13	9.12.09 9:00	1,6	0,06	0,05	24,1	19,8	0,27	0,3	4,1	1,5	80	310	< 5	75
14	9.12.09 11:00	1,7	0,05	0,05	24,4	17,9	0,31	0,3	4,1	1,5	70	340	11	75
15	9.12.09 13:00	1,7	0,06	0,05	23,5	17,5	0,25	0,4	4,2	1,9	70	310	< 5	70
16	9.12.09 15:00	2,0	0,08	0,05	24,8	16,6	0,31	0,5	4,6	2,1	70	350	< 5	75
17	9.12.09 17:00	2,0	0,06	0,05	24,0	17,8	0,31	0,4	4,1	1,8	80	360	6	55
18	9.12.09 19:00	1,4	0,07	0,06	22,7	15,8	0,56	0,4	2,8	1,7	80	380	5	65
19	9.12.09 21:00	1,1	0,05	0,04	25,3	19,5	0,60	0,3	2,6	1,5	95	460	13	65
20	9.12.09 23:00	1,9	0,07	0,05	24,0	17,6	0,38	0,4	4,2	1,6	70	410	6	55
21	10.12.09 1:00	1,8	0,05	0,04	24,6	19,4	0,25	0,3	4,1	1,8	76	430	7	55
22	10.12.09 3:00	1,6	0,06	0,05	22,7	16,7	0,24	0,2	3,0	1,7	70	410	< 5	60
23	10.12.09 5:00	1,8	0,07	0,04	24,0	19,1	0,26	0,4	4,0	1,7	73	390	< 5	45
24	10.12.09 7:00							fehlt						
25	10.12.09 9:00							fehlt						
26	10.12.09 11:00	1,4	0,09	0,05	23,0	19,1	0,44	0,3	3,2	1,4	80	400	< 5	65
27	10.12.09 13:00	1,2	0,06	0,04	24,6	18,6	0,39	0,3	2,6	1,6	86	430	< 5	65
28	10.12.09 15:00	1,4	0,05	0,04	24,9	18,5	0,47	0,2	2,8	1,6	92	490	9	65
29	10.12.09 17:00	1,1	0,06	0,04	24,9	18,3	0,45	0,3	2,5	1,6	90	500	< 5	60
30	10.12.09 19:00	1,9	0,05	0,04	23,5	18,0	0,37	0,2	2,8	1,5	84	590	5	70
31	10.12.09 21:00	1,7	0,06	0,05	23,5	17,0	0,25	0,2	3,2	1,7	77	640	< 5	55
32	10.12.09 23:00	1,9	0,07	0,05	23,4	17,3	0,22	0,2	3,2	1,7	66	560	< 5	70
33	11.12.09 1:00	1,5	0,01	0,04	28,8	24,0	0,22	0,3	3,4	1,7	92	590	5	70
34	11.12.09 3:00	2,2	0,05	0,04	56,8	21,3	0,22	0,3	3,0	1,6	78	500	8	70
35	11.12.09 5:00	2,5	0,08	0,05	24,4	17,7	0,38	0,3	3,2	1,9	64	270	5	60
36	11.12.09 7:00	1,9	0,07	0,05	24,4	18,6	0,45	0,4	3,0	1,6	74	240	12	70

Tabelle 25: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben am Konvektionsteil des AHK

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi wt%	Cd wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	SiO2 wt%	Zn wt%	Co g/t	Ni g/t	Re g/t	EMges. g/t
1	8.12.09 10:00	1,1	0,14	0,21	25,9	18,6	0,56	1	3,2	1,9	100	160	27	90
2	8.12.09 11:00	1,1	0,18	0,21	25,5	17,5	0,57	1,0	3,1	1,9	100	190	6	105
3	8.12.09 13:00	1,1	0,09	0,08	26,2	18,0	0,49	0,7	3,7	2,1	90	230	8	100
4	8.12.09 15:00	1,3	0,09	0,08	25,2	18,4	0,54	0,8	3,5	2,1	90	260	5	100
5	8.12.09 17:00	1,5	0,10	0,07	25,3	17,5	0,67	0,8	3,4	2,0	90	330	< 5	85
6	8.12.09 19:00	1,2	0,10	0,06	25,5	17,5	0,55	0,6	3,9	2,3	90	340	< 5	120
7	8.12.09 21:00	1,9	0,08	0,06	25,9	17,5	0,44	0,4	4,5	1,6	80	370	< 5	140
8	8.12.09 23:00	1,9	0,10	0,08	25,7	16,8	0,50	0,6	3,6	1,7	80	330	< 5	80
9	9.12.09 1:00	2,2	0,08	0,06	25,7	17,4	0,43	0,5	4,0	1,9	70	300	< 5	90
10	9.12.09 3:00	2,1	0,07	0,06	25,8	17,1	0,37	0,4	4,1	1,8	70	310	< 5	80
11	9.12.09 5:00	2,2	0,07	0,06	25,4	17,0	0,45	0,5	4,0	2,0	70	300	< 5	105
12	9.12.09 7:00	1,9	0,09	0,06	24,7	16,2	0,44	0,5	4,1	2,2	70	290	< 5	85
13	9.12.09 9:00	1,9	0,09	0,08	24,8	17,1	0,36	0,4	4,3	1,6	70	310	< 5	100
14	9.12.09 11:00	1,8	0,10	0,06	26,2	17,3	0,34	0,5	4,3	1,8	70	360	6	90
15	9.12.09 13:00	1,8	0,09	0,06	24,8	16,3	0,32	0,5	4,7	2,3	70	330	< 5	90
16	9.12.09 15:00	1,6	0,05	0,04	26,9	22,8	0,25	0,4	4,5	1,7	90	340	< 5	80
17	9.12.09 17:00	1,9	0,08	0,06	24	15,3	0,35	0,4	4,3	1,9	65	360	< 5	85
18	9.12.09 19:00	1,4	0,06	0,05	25,5	16,8	0,48	0,6	3,6	2,0	80	400	6	70
19	9.12.09 21:00	1,1	0,07	0,04	26,4	17,4	0,59	0,5	3,4	1,6	90	490	< 5	80
20	9.12.09 23:00	1,6	0,07	0,05	25,3	17,5	0,40	0,5	4,1	1,8	80	460	6	85
21	10.12.09 1:00	1,8	0,08	0,06	24,1	16,2	0,33	0,3	4,6	1,9	70	450	< 5	80
22	10.12.09 3:00	1,8	0,08	0,05	24,9	17,2	0,26	0,4	4,5	2,0	70	430	< 5	100
23	10.12.09 5:00	1,8	0,08	0,06	23,8	16,8	0,29	0,3	4,6	1,8	80	440	< 5	80
24	10.12.09 7:00													
25	10.12.09 9:00													
26	10.12.09 11:00	1,7	0,08	0,05	23,1	18,5	0,38	0,5	4,3	1,4	80	440	< 5	85
27	10.12.09 13:00	1,4	0,07	0,04	25	17,3	0,39	0,3	4,0	1,7	80	480	< 5	85
28	10.12.09 15:00	1,5	0,06	0,04	26,2	18,2	0,43	0,5	3,8	1,7	90	490	< 5	75
29	10.12.09 17:00	1,3	0,06	0,04	26,2	18,1	0,44	0,4	3,7	1,8	90	530	< 5	85
30	10.12.09 19:00	2	0,07	0,05	24,8	17,8	0,39	0,4	4,0	1,7	80	650	< 5	85
31	10.12.09 21:00	1,9	0,08	0,06	24,9	16,5	0,28	0,3	4,6	1,9	80	650	< 5	85
32	10.12.09 23:00	1,9	0,08	0,06	24,7	16,6	0,23	0,4	4,6	1,8	70	610	< 5	85
33	11.12.09 1:00	1,6	0,09	0,06	26,9	16,6	0,28	0,3	5,5	2,1	74	720	20	85
34	11.12.09 3:00	2,3	0,06	0,05	25,5	17,1	0,23	0,4	4,8	1,9	70	510	10	80
35	11.12.09 5:00	2,1	0,07	0,06	24,2	14,9	0,32	0,3	4,7	2,0	59	330	< 5	80
36	11.12.09 7:00	1,8	0,06	0,05	24,3	16,8	0,37	0,4	4,1	1,7	69	270	7	85

Tabelle 26: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben in der V-EGR

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi wt%	Cd wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	SiO ₂ wt%	Zn wt%	Co g/t	Ni g/t	Re g/t	EMges. g/t
1	8.12.09 10:00	2,4	0,37	0,30	26,1	15,4	0,83	1,3	3,2	2,2	80	160	11	150
2	8.12.09 11:00	2,2	0,26	0,22	26,3	15,2	0,70	1,0	3,4	1,8	80	200	< 5	135
3	8.12.09 13:00	2,4	0,20	0,09	27,1	14,7	0,66	0,9	3,6	2,8	70	270	5	125
4	8.12.09 15:00	2,8	0,19	0,09	26,4	14,2	0,83	1,0	3,5	2,3	70	350	< 5	115
5	8.12.09 17:00	2,7	0,23	0,10	27,3	13,2	1,00	1,1	3,2	2,5	70	390	< 5	125
6	8.12.09 19:00	2,6	0,16	0,07	27,0	13,3	0,76	0,7	3,3	2,4	70	400	< 5	140
7	8.12.09 21:00	3,7	0,17	0,08	28,7	14,2	0,52	0,7	4,6	2,0	70	480	< 5	110
8	8.12.09 23:00	3,2	0,15	0,08	26,9	13,9	0,58	0,6	4,1	1,8	60	400	< 5	110
9	9.12.09 1:00	4,2	0,17	0,08	27,9	13,4	0,51	0,6	4,3	2,4	60	400	< 5	120
10	9.12.09 3:00	4,0	0,16	0,08	27,4	12,7	0,47	0,6	4,3	2,2	60	370	< 5	110
11	9.12.09 5:00	3,8	0,15	0,08	27,0	13,0	0,66	0,6	4,0	2,5	60	340	< 5	120
12	9.12.09 7:00	4,0	0,16	0,08	26,3	12,4	0,67	0,7	3,9	2,4	60	330	< 5	105
13	9.12.09 9:00	3,9	0,15	0,08	27,5	12,4	0,37	0,5	4,3	1,7	50	370	< 5	120
14	9.12.09 11:00	3,6	0,16	0,08	27,7	13,4	0,42	0,6	4,4	2,2	60	450	< 5	110
15	9.12.09 13:00	3,1	0,15	0,07	26,0	13,2	0,39	0,6	3,8	2,3	50	390	< 5	105
16	9.12.09 15:00	3,5	0,15	0,09	25,8	13,1	0,43	0,6	4,8	2,3	60	430	< 5	110
17	9.12.09 17:00	3,1	0,17	0,08	24,7	12,8	0,48	0,6	4,4	2,4	70	490	< 5	70
18	9.12.09 19:00	2,3	0,16	0,08	25,2	14,2	0,78	0,7	4,0	2,3	80	540	7	75
19	9.12.09 21:00	1,7	0,13	0,06	25,8	14,2	0,86	0,5	3,7	1,7	80	610	< 5	85
20	9.12.09 23:00	2,8	0,15	0,07	26,6	14,9	0,53	0,6	4,4	2,2	70	600	5	80
21	10.12.09 1:00	3,5	0,16	0,08	25,8	13,7	0,43	0,5	4,7	2,1	63	570	< 5	90
22	10.12.09 3:00	3,2	0,14	0,20	25,6	13,9	0,65	0,4	4,5	2,0	62	530	< 5	85
23	10.12.09 5:00	3,3	0,19	0,10	24,0	12,8	0,51	0,4	3,6	1,8	59	510	< 5	90
24	10.12.09 7:00						fehlt	fehlt						
25	10.12.09 9:00						fehlt	fehlt						
26	10.12.09 11:00	2,5	0,12	0,08	23,6	13,5	0,48	0,3	4,4	1,4	70	490	< 5	75
27	10.12.09 13:00	2,6	0,13	0,06	25,6	13,4	0,66	0,4	4,1	1,8	70	560	< 5	85
28	10.12.09 15:00	3,0	0,17	0,08	26,6	13,7	0,86	0,5	3,1	1,8	73	640	< 5	70
29	10.12.09 17:00	2,5	0,11	0,05	26,0	14,0	0,62	0,5	3,7	1,7	80	680	< 5	80
30	10.12.09 19:00	3,0	0,14	0,07	25,5	13,7	0,53	0,4	4,4	1,9	70	750	< 5	70
31	10.12.09 21:00	3,2	0,18	0,10	25,4	13,0	0,52	0,3	3,7	2,0	68	810	< 5	95
32	10.12.09 23:00	3,5	0,15	0,07	25,8	13,7	0,31	0,4	4,8	1,9	60	740	< 5	80
33	11.12.09 1:00	3,4	0,19	0,08	27,2	13,5	0,41	0,5	4,8	2,5	67	840	< 5	85
34	11.12.09 3:00	3,5	0,16	0,08	25,3	13,9	0,33	0,5	5,5	2,3	64	690	< 5	90
35	11.12.09 5:00	3,6	0,15	0,08	26,4	13,2	0,43	0,6	4,7	2,8	52	310	< 5	100
36	11.12.09 7:00	2,7	0,16	0,07	25,7	15,3	0,53	0,7	4,7	2,2	70	270	9	70

Tabelle 27: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben in der SSO-EGR

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi wt%	Cd wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	SiO2 wt%	Zn wt%	Co g/t	Ni g/t	Re g/t	EMges. g/t
1	8.12.09 10:00	2,7	0,56	0,36	23,9	12,2	1,10	1,4	2,9	2,1	70	180	5	215
2	8.12.09 11:00	2,8	0,45	0,29	24,2	12,5	1,00	1,2	2,7	2,0	70	200	6	215
3	8.12.09 13:00	2,8	0,37	0,22	24,6	12,5	0,94	1,1	3,0	2,3	70	220	10	205
4	8.12.09 15:00	2,8	0,32	0,18	24,6	12,0	0,95	1,0	3,0	2,3	70	280	7	200
5	8.12.09 17:00	2,6	0,34	0,20	24,9	11,4	0,95	1,1	2,9	2,2	60	290	7	195
6	8.12.09 19:00	2,7	0,32	0,16	24,8	11,2	0,98	0,9	2,9	2,2	60	330	5	195
7	8.12.09 21:00	3,0	0,28	0,14	25,7	11,5	0,82	0,8	3,1	2,2	70	380	6	200
8	8.12.09 23:00	3,1	0,30	0,17	25,6	11,1	0,74	0,8	3,2	2,0	60	370	< 5	160
9	9.12.09 1:00	3,5	0,26	0,14	25,8	10,7	0,74	0,8	3,3	2,1	60	380	< 5	155
10	9.12.09 3:00	3,6	0,27	0,15	25,2	10,7	0,78	0,7	3,8	2,1	60	350	< 5	160
11	9.12.09 5:00	3,8	0,23	0,13	25,6	10,4	0,72	0,6	3,4	2,2	60	340	< 5	150
12	9.12.09 7:00	3,7	0,28	0,13	25,1	10,0	0,78	0,8	3,4	2,2	50	310	< 5	180
13	9.12.09 9:00	3,5	0,30	0,16	25,0	10,4	0,65	0,7	3,3	2,1	60	310	< 5	180
14	9.12.09 11:00	3,3	0,31	0,18	25,2	10,7	0,65	0,8	3,3	2,1	60	320	< 5	180
15	9.12.09 13:00	3,7	0,24	0,11	24,8	10,5	0,56	0,5	3,6	2,1	50	370	< 5	160
16	9.12.09 15:00	3,7	0,22	0,10	25,0	10,7	0,53	0,6	3,8	2,1	50	400	< 5	165
17	9.12.09 17:00	3,6	0,22	0,09	25,2	10,8	0,52	0,5	4,0	2,2	60	410	< 5	75
18	9.12.09 19:00	3,3	0,21	0,08	25,4	11,2	0,66	0,6	3,5	2,2	60	470	< 5	95
19	9.12.09 21:00	3,0	0,18	0,07	26,7	12,4	0,76	0,6	3,1	2,0	68	520	< 5	170
20	9.12.09 23:00	3,1	0,26	0,11	26,0	11,5	0,95	0,5	2,5	1,9	64	550	< 5	120
21	10.12.09 1:00	3,4	0,26	0,11	25,2	11,2	0,80	0,5	2,7	1,9	61	540	< 5	90
22	10.12.09 3:00	3,7	0,22	0,08	26,1	11,6	0,58	0,5	3,8	2,0	58	540	< 5	100
23	10.12.09 5:00	3,6	0,29	0,12	23,8	10,6	0,76	0,4	3,0	1,8	57	530	< 5	90
24	10.12.09 7:00							fehlt						
25	10.12.09 9:00							fehlt						
26	10.12.09 11:00	3,3	0,24	0,12	24,8	11,5	0,59	0,5	3,5	1,7	60	440	< 5	95
27	10.12.09 13:00	3,2	0,26	0,14	25,2	11,5	0,59	0,6	3,4	1,8	60	470	< 5	105
28	10.12.09 15:00	3,3	0,22	0,10	26,5	11,8	0,71	0,6	3,3	1,8	60	530	< 5	100
29	10.12.09 17:00	3,4	0,21	0,10	26,5	11,8	0,81	0,6	3,3	1,8	70	580	< 5	100
30	10.12.09 19:00	3,5	0,21	0,09	25,2	11,1	0,79	0,5	3,5	1,8	65	690	< 5	170
31	10.12.09 21:00	4,0	0,24	0,10	26,6	11,3	0,80	0,5	2,6	1,9	63	770	< 5	85
32	10.12.09 23:00	4,2	0,26	0,11	26,3	11,0	0,70	0,5	2,8	1,9	59	720	< 5	90
33	11.12.09 1:00	3,7	0,28	0,13	25,7	10,5	0,64	0,4	2,9	1,8	58	680	< 5	85
34	11.12.09 3:00	3,9	0,24	0,11	27,4	11,1	0,56	0,5	2,8	1,9	57	670	< 5	90
35	11.12.09 5:00	3,6	0,24	0,11	27,8	10,4	0,58	0,5	2,7	2,2	50	480	< 5	95
36	11.12.09 7:00	3,2	0,21	0,09	25,9	10,8	0,52	0,5	3,9	2,2	52	390	< 5	200

Tabelle 28: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben der SSO-Ofenmischung

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi wt%	Cd wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	SiO2 wt%	Zn wt%	Co wt%	Ni g/t	Re g/t	EMges. g/t
1	8.12.09 10:00	0,19	0,011	0,01	25,3	21,8	0,21	0,1	0,07	14,5	0,59	29	< 5	g/
2	8.12.09 11:00	0,18	0,011	0,011	25,9	22,6	0,23	0,06	0,07	12,3	0,59	30	< 5	105
3	8.12.09 13:00	0,19	0,013	0,011	25,1	21,9	0,21	0,1	0,11	14,8	0,59	30	< 5	121
4	8.12.09 15:00	0,19	0,011	0,011	26	22,4	0,25	0,1	0,08	13	0,58	30	< 5	112
5	8.12.09 17:00	0,19	0,011	0,011	25,8	22,1	0,24	0,09	0,07	13,5	0,59	31	< 5	107
6	8.12.09 19:00	0,2	0,012	0,011	25,5	22,1	0,23	0,1	0,08	14,1	0,59	29	< 5	106
7	8.12.09 21:00	0,23	0,011	0,011	25,3	21,5	0,19	0,09	0,06	14,7	0,55	32	< 5	102
8	8.12.09 23:00	0,25	0,009	0,01	24,7	20,4	0,15	0,12	0,06	16,8	0,51	31	< 5	94
9	9.12.09 1:00	0,26	0,009	0,009	25,6	21,6	0,17	0,1	0,05	14,6	0,51	33	< 5	96
10	9.12.09 3:00	0,26	0,01	0,01	25,6	21,5	0,17	0,08	0,05	14	0,52	32	< 5	94
11	9.12.09 5:00	0,26	0,009	0,009	24,7	21,1	0,16	0,1	0,05	15,6	0,49	31	< 5	85
12	9.12.09 7:00	0,27	0,01	0,01	25,3	20,7	0,16	0,12	0,05	15,6	0,5	34	< 5	96
13	9.12.09 9:00	0,28	0,011	0,01	25,9	20,8	0,16	0,12	0,06	14,9	0,52	33	< 5	93
14	9.12.09 11:00	0,25	0,01	0,01	26,2	22	0,16	0,1	0,06	13,3	0,49	32	< 5	92
15	9.12.09 13:00	0,27	0,01	0,01	25,1	21	0,15	0,11	0,05	15,6	0,52	33	< 5	89
16	9.12.09 15:00	0,25	0,01	0,011	26,2	22	0,21	0,1	0,06	13,3	0,49	31	< 5	92
17	9.12.09 17:00	0,22	0,010	0,010	23,9	23,1	0,20	0,05	0,06	15,6	0,45	31	< 5	93
18	9.12.09 19:00	0,16	0,009	0,011	23,3	23,3	0,26	0,05	0,06	16,6	0,38	27	< 5	93
19	9.12.09 21:00	0,15	0,009	0,012	23,3	23,7	0,28	0,05	0,06	16,3	0,39	25	< 5	102
20	9.12.09 23:00	0,24	0,011	0,010	23,7	22,6	0,16	0,07	0,05	16,2	0,46	31	< 5	122
21	10.12.09 1:00	0,25	0,010	0,010	23,0	22,6	0,14	0,05	0,05	17,0	0,49	34	< 5	98
22	10.12.09 3:00	0,24	0,010	0,009	22,4	22,1	0,13	0,04	0,05	17,7	0,46	31	< 5	91
23	10.12.09 5:00	0,24	0,010	0,010	21,8	24,3	0,15	0,04	0,06	17,6	0,55	31	< 5	87
24	10.12.09 7:00	0,24	0,010	0,010	22,6	22,5	0,14	0,06	0,05	17,6	0,47	32	< 5	92
25	10.12.09 9:00	0,22	0,009	0,010	22,2	22,2	0,14	0,07	0,05	18,3	0,44	31	< 5	91
26	10.12.09 11:00	0,22	0,011	0,011	23,6	23,5	0,21	0,06	0,06	15,3	0,45	29	< 5	93
27	10.12.09 13:00	0,20	0,010	0,011	22,5	22,7	0,21	0,05	0,06	17,4	0,43	28	< 5	102
28	10.12.09 15:00	0,20	0,009	0,012	23,5	22,9	0,22	0,07	0,06	16,3	0,42	28	< 5	89
29	10.12.09 17:00	0,25	0,010	0,011	23,6	22,3	0,15	0,07	0,05	16,2	0,46	31	< 5	91
30	10.12.09 19:00	0,27	0,011	0,012	23,4	22,4	0,12	0,10	0,05	16,8	0,48	34	< 5	140
31	10.12.09 21:00	0,28	0,011	0,012	23,5	22,6	0,11	0,08	0,07	16,6	0,53	32	< 5	89
32	10.12.09 23:00	0,29	0,012	0,011	22,9	22,7	0,10	0,07	0,05	16,5	0,49	34	< 5	119
33	11.12.09 1:00	0,28	0,012	0,010	23,3	23,4	0,10	0,07	0,06	15,5	0,50	34	< 5	98
34	11.12.09 3:00	0,27	0,009	0,008	22,5	22,6	0,09	0,02	0,04	16,3	0,49	34	< 5	119
35	11.12.09 5:00	0,25	0,010	0,009	22,5	23,1	0,11	0,02	0,05	16,1	0,50	34	< 5	119
36	11.12.09 7:00							fehlt					< 5	123

Tabelle 29: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben der E-Ofenschlacke

Charge No.	Probenahmedatum	As wt%	Bi g/t	Cd g/t	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	Co wt%	Ni wt%	Zn wt%	SiO2 wt%	Al2O3 wt%	CaO wt%	MgO wt%	Magnetit g/t
1	8.12.09 9:30	0,06	< 5	6	0,70	40,6	0,37	0,20	0,03	< 0,01	1,0	33,5	4,2	3,1	0,5	1,2
2	8.12.09 10:40	0,07	< 5	7	0,68	41,3	0,39	0,20	0,03	< 0,01	1,1	32,8	4,1	2,8	0,4	1,7
3	8.12.09 12:30	0,05	< 5	5	0,61	39,7	0,39	0,20	0,03	< 0,01	1,0	32,2	3,8	2,6	0,3	1,2
4	8.12.09 14:50	0,04	< 5	2	0,61	41,8	0,35	0,14	0,02	< 0,01	1,0	33,2	4,3	2,7	0,4	1,2
5	8.12.09 17:30	0,04	< 5	2	0,60	41,8	0,31	0,19	0,02	< 0,01	1,0	33,3	4,2	2,6	0,3	1,2
6	8.12.09 18:30	0,05	< 5	2	0,66	41,0	0,30	0,16	0,03	< 0,01	1,0	33,6	4,3	2,9	0,3	1,3
7	8.12.09 19:30	0,07	5	2	0,72	42,0	0,25	0,20	0,03	0,01	1,1	33,2	4,1	2,6	0,2	1,5
8	8.12.09 21:35	0,07	30	2	0,68	39,6	0,27	0,13	0,02	< 0,01	1,0	35,9	4,3	2,4	0,1	1,4
9	8.12.09 22:20	0,09	10	2	1,07	38,2	0,28	0,11	0,02	< 0,01	0,9	36,6	4,7	2,7	0,2	1,7
10	8.12.09 23:35	0,09	< 5	2	0,89	38,3	0,26	0,14	0,02	0,01	0,9	36,9	4,7	2,8	0,2	1,9
11	9.12.09 2:30	0,08	< 5	2	0,84	39,4	0,22	0,18	0,03	0,02	1,0	36,3	4,4	2,6	< 0,1	1,4
12	9.12.09 3:40	0,08	< 5	2	0,69	39,2	0,22	0,16	0,02	0,02	0,9	36,1	4,5	2,6	0,4	1,4
13	9.12.09 5:30	0,10	< 5	2	0,62	39,2	0,23	0,13	0,02	< 0,01	0,8	36,1	4,8	2,7	< 0,1	1,2
14	9.12.09 6:30	0,08	< 5	2	0,77	42,3	0,19	0,16	0,03	0,02	0,9	32,7	4,3	2,4	< 0,1	1,9
15	9.12.09 8:15	0,08	10	2	0,75	42,2	0,19	0,16	0,03	0,02	0,9	32,7	4,3	2,4	< 0,1	1,2
16	9.12.09 10:15	0,08	< 5	2	0,68	41,1	0,20	0,11	0,02	< 0,01	0,8	33,0	4,6	2,7	< 0,1	1,7
17	9.12.09 12:00	0,08	10	2	0,69	39,6	0,22	0,09	0,02	< 0,01	0,8	34,4	5,1	3,3	0,2	1,2
18	9.12.09 12:45	0,10	< 5	2	0,74	38,8	0,20	0,10	0,02	< 0,01	0,8	34,9	5,0	3,6	0,2	1,4
19	9.12.09 14:40	0,10	< 5	2	0,67	39,7	0,18	0,11	0,02	0,01	0,9	34,3	5,1	3,6	0,2	1,4
20	9.12.09 16:45	0,10	< 5	2	0,64	38,6	0,19	0,12	0,02	0,01	0,8	34,8	5,2	3,9	0,3	1,4
21	9.12.09 18:05	0,08	< 5	2	0,65	40,1	0,19	0,09	0,02	< 0,01	0,8	33,3	5,1	3,7	0,2	2,4
22	9.12.09 18:05	0,07	< 5	2	1,01	41,7	0,18	0,09	0,02	< 0,01	0,8	32,6	4,5	3,2	< 0,1	1,4
23	9.12.09 20:00	0,07	< 5	2	0,87	41,4	0,20	0,09	0,02	< 0,01	0,8	32,9	4,6	3,2	0,1	1,4
24	9.12.09 21:00	0,07	< 5	1	0,71	39,7	0,30	0,07	0,01	< 0,01	0,7	32,9	4,8	3,5	0,3	1,4
25	9.12.09 22:10	0,06	< 5	1	0,75	39,5	0,33	0,11	0,02	0,02	0,7	34,2	5,2	3,9	0,3	1,9
26	10.12.09 1:20	0,08	< 5	-	0,73	40,3	0,22	0,14	0,02	0,02	0,8	33,1	4,9	3,8	0,2	1,8
27	10.12.09 2:15	0,08	< 5	-	0,72	40,1	0,22	0,12	0,02	0,02	0,8	33,3	5,0	3,8	0,2	1,9
28	10.12.09 3:30	0,08	< 5	-	0,75	40,5	0,20	0,10	0,02	0,01	0,8	33,0	5,1	3,7	0,2	1,7
29	10.12.09 6:50	0,08	< 5	1	0,70	40,4	0,17	0,10	0,02	0,01	0,8	33,1	4,8	3,3	0,1	1,0
30	10.12.09 7:45	0,09	< 5	1	0,76	40,3	0,18	0,11	0,02	0,01	0,8	33,2	4,9	3,5	0,1	1,2
31	10.12.09 11:30	0,09	< 5	2	0,80	40,4	0,17	0,13	0,02	0,01	0,8	32,8	4,7	3,9	0,1	1,2
32	10.12.09 13:00	0,09	< 5	2	0,70	40,5	0,17	0,14	0,02	0,01	0,8	32,6	4,7	4,1	0,2	1,2
33	10.12.09 16:05	0,10	< 5	2	0,74	41,0	0,19	0,15	0,03	0,02	0,8	32,4	4,6	3,7	0,1	1,4
34	10.12.09 18:15	0,08	< 5	2	0,71	41,4	0,24	0,15	0,03	0,02	0,8	32,8	4,6	3,1	< 0,1	1,4
35	10.12.09 20:45	0,09	< 5	2	0,74	40,5	0,23	0,16	0,02	0,02	0,8	32,7	4,8	3,2	0,1	1,2
36	10.12.09 22:45	0,10	< 5	2	0,66	39,3	0,21	0,13	0,02	0,02	0,8	33,7	4,9	3,3	0,2	1,2
37	11.12.09 0:25	0,10	< 5	2	0,65	40,9	0,19	0,15	0,03	0,02	0,9	33,2	4,9	3,3	0,2	1,2
38	11.12.09 2:00	0,10	< 5	2	0,71	41,9	0,17	0,13	0,02	0,02	0,9	33,2	5,1	3,4	0,2	1,2
39	11.12.09 2:45	0,11	< 5	2	0,75	41,1	0,16	0,15	0,02	0,03	0,9	33,3	4,9	3,2	0,1	1,4
40	11.12.09 5:20	0,10	< 5	2	0,71	40,2	0,16	0,15	0,02	0,03	0,8	34,0	5,0	3,2	0,2	1,4
41	11.12.09 7:35	0,10	15	2	0,68	39,2	0,16	0,14	0,02	0,02	0,8	35,1	5,1	3,2	0,2	1,2

Tabelle 30: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben des SSO-Kupferstein

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Bi g/t	Cd g/t	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	Co wt%	Ni wt%	Zn wt%
1	8.12.09 12:10	0,07	0,016	0,006	61,1	13,9	0,01	0,38	0,03	0,06	0,3
2	8.12.09 14:25	0,08	0,016	0,004	59,9	15,1	0,01	0,34	0,03	0,06	0,4
3	8.12.09 16:30	0,07	0,011	0,003	60,1	15,6	0,01	0,41	0,03	0,11	0,4
4	8.12.09 18:50	0,08	0,014	0,002	56,1	18,3	0,02	0,34	0,02	0,08	0,4
5	8.12.09 21:10	0,08	0,016	< 0,001	60,7	14,8	0,01	0,34	0,02	0,11	0,4
6	8.12.09 22:40	0,07	0,013	0,004	53,7	20,2	0,02	0,12	0,02	0,05	0,4
7	9.12.09 2:30	0,07	0,009	0,002	57,7	17,1	0,01	0,20	0,02	0,11	0,4
8	9.12.09 4:30	0,09	0,009	0,002	56,5	18,6	0,02	0,15	0,01	0,06	0,3
9	9.12.09 11:35	0,10	0,010	< 0,001	55,6	18,4	0,02	0,19	0,03	0,06	0,4
10	9.12.09 13:50	0,08	0,008	0,001	59,8	15,1	0,01	0,22	0,02	0,11	0,3
11	9.12.09 17:15	0,09	0,010	< 0,001	57,7	16,1	0,01	0,21	0,02	0,09	0,3
12	9.12.09 19:40	0,08	0,008	< 0,001	59,5	15,1	< 0,01	0,20	0,03	0,09	0,3
13	9.12.09 22:15	0,09	0,013	< 0,001	59,6	15,3	< 0,01	0,18	0,03	0,10	0,3
14	10.12.09 0:45	0,10	0,011	0,001	60,6	14,5	< 0,01	0,24	0,03	0,11	0,3
15	10.12.09 2:55	0,08	0,009	< 0,001	60,1	15,1	0,01	0,30	0,02	0,11	0,3
16	10.12.09 5:25	0,10	0,009	< 0,001	62,1	13,2	< 0,01	0,28	0,02	0,10	0,3
17	10.12.09 7:40	0,10	0,010	< 0,001	60,5	15,1	< 0,01	0,17	0,02	0,08	0,3
18	10.12.09 10:10	0,09	0,010	< 0,001	64,0	12,8	< 0,01	0,20	0,02	0,11	0,2
19	10.12.09 12:40	0,09	0,010	< 0,001	63,3	12,5	< 0,01	0,23	0,02	0,11	0,3
20	10.12.09 15:30	0,08	0,009	< 0,001	64,4	11,3	< 0,01	0,24	0,02	0,13	0,2
21	10.12.09 17:10	0,08	0,010	0,001	61,8	13,5	< 0,01	0,23	0,02	0,12	0,3
22	10.12.09 19:45	0,12	0,011	< 0,001	64,3	12,0	< 0,01	0,28	0,03	0,16	0,2
23	10.12.09 21:37	0,11	0,015	0,002	61,1	13,5	< 0,01	0,18	0,01	0,11	0,3
24	11.12.09 0:00	0,11	0,013	< 0,001	64,6	11,7	< 0,01	0,29	0,02	0,17	0,2
25	11.12.09 2:30	0,12	0,012	< 0,001	60,6	14,8	< 0,01	0,18	0,02	0,12	0,3
26	11.12.09 4:55	0,11	0,011	0,001	60,5	13,2	< 0,01	0,25	0,01	0,15	0,3
27	11.12.09 7:00	0,08	0,006	0,002	54,1	18,9	0,02	0,11	0,01	0,03	0,4

Tabelle 31: Analysenergebnisse der im Versuch zur Flugstaubausschleusung entnommenen Proben des EO-Kupferstein

Charge No.	Probennahmedatum	As wt%	Cu wt%	Fe wt%	Mo wt%	Pb wt%	Co wt%	Ni wt%	Zn wt%
1	06.12.09 03:35	0,42	66,7	13,9	< 0,01	0,6	0,03	0,21	0,3
2	06.12.09 12:00	0,71	68,7	15,1	< 0,01	0,69	0,03	0,29	0,3
3	06.12.09 21:15	1,08	67	15,6	< 0,01	0,77	0,03	0,36	0,3
4	07.12.09 16:35	0,92	68,7	18,3	< 0,01	0,82	0,04	0,33	0,3
5	08.12.09 01:45	0,75	65,2	14,8	< 0,01	2,17	0,03	0,4	0,3
6	08.12.09 11:45	0,62	66,8	20,2	< 0,01	0,61	0,03	0,32	0,3
7	08.12.09 16:20	1,01	66,9	17,1	< 0,01	0,57	0,04	0,29	0,3
8	09.12.09 01:45	0,56	65,3	18,6	< 0,01	0,48	0,03	0,25	0,3
9	09.12.09 09:50	0,57	65,2	18,4	< 0,01	0,51	0,03	0,25	0,3
10	09.12.09 19:40	0,38	63,1	15,1	< 0,01	0,31	0,04	0,18	0,3
11	10.12.09 00:25	0,18	62,4	16,1	< 0,01	0,3	0,04	0,16	0,3
12	10.12.09 10:40	0,42	63,3	15,1	< 0,01	0,34	0,03	0,18	0,3
13	10.12.09 19:15	0,97	63,9	15,3	< 0,01	0,34	0,05	0,26	0,3
14	11.12.09 00:05	0,69	67,5	14,5	< 0,01	0,83	0,06	0,56	0,4
15	11.12.09 09:00	1,13	65	15,1	< 0,01	0,32	0,05	0,3	0,3
16	11.12.09 19:40	1,09	66,1	13,2	< 0,01	0,34	0,05	0,29	0,2
17	12.12.09 05:00	1,01	66,1	15,1	< 0,01	0,32	0,04	0,21	0,3
18	12.12.09 12:15	1,16	67,6	12,8	< 0,01	0,46	0,04	0,19	0,3
19	12.12.09 22:30	1,33	67	12,5	< 0,01	0,5	0,04	0,22	0,3