



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemische Technologie

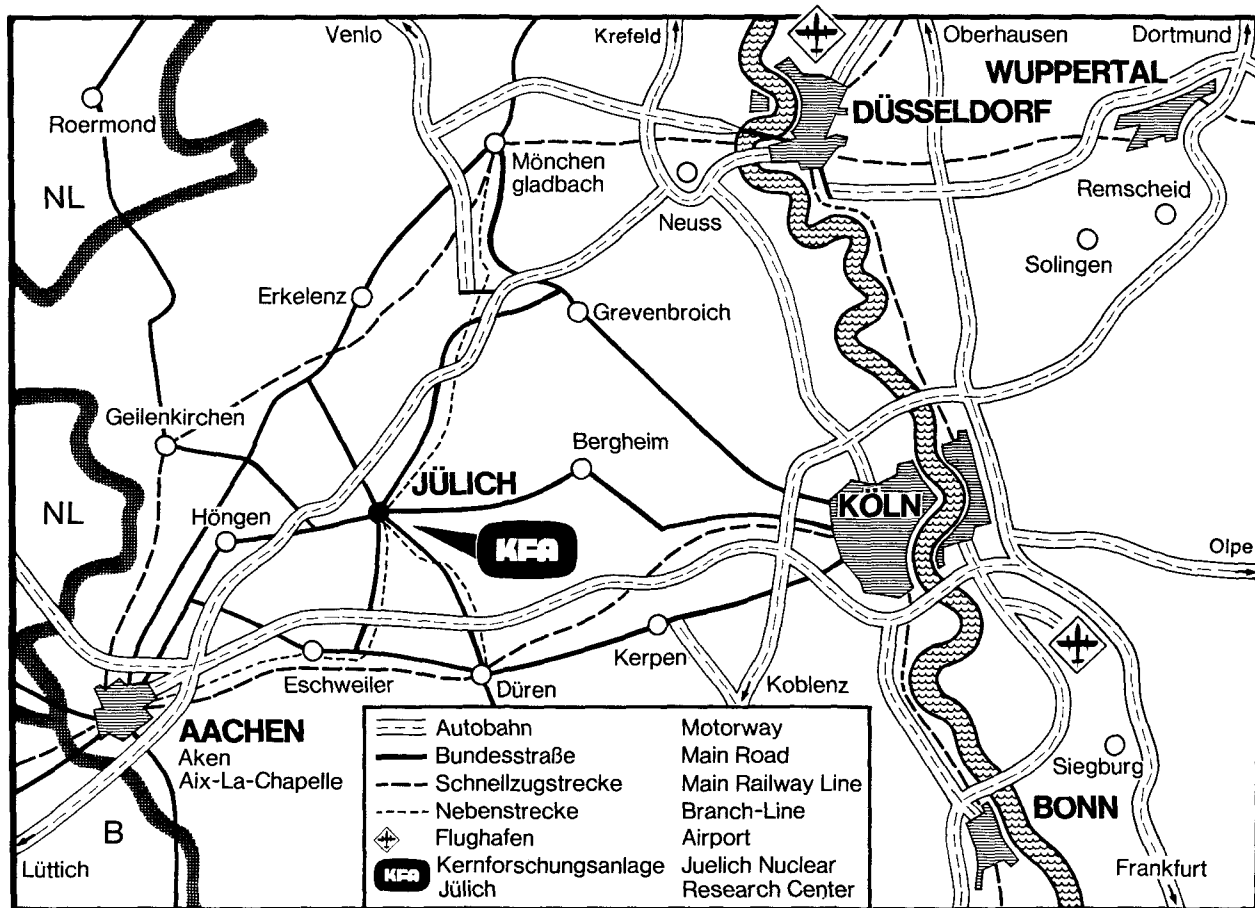
**Beitrag zur Verwertung
von Hydrothermallaugenschlämmen
aus dem Meer**

von

P. Proplesch

**Jül - 1341
September 1976**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1341

Institut für Chemische Technologie Jül – 1341

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

**Beitrag zur Verwertung
von Hydrothermallaugenschlämmen
aus dem Meer**

von

P. Proplesch

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

KURZFASSUNG

Im Roten Meer wurde mit den Erzschlämmen im Atlantis-II-Tief eine Rohstofflagerstätte großer Ausdehnung entdeckt. Nach amerikanischen Schätzungen belaufen sich die Wertmetallgehalte an Kupfer auf 1 Mio to und an Zink auf 3 Mio to.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Röst-Lauge-Verfahren vorgestellt zur wirtschaftlichen Gewinnung der NE-Metalle aus diesen Hydrothermallaugenschlämmen. Eine anschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung gibt eine Übersicht über die anstehenden Kosten einer Großanlage zur Verwertung der Schlämme.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S.

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Thermallaugenschlamm als Kupfer- und Zinkträger: Lagerstätte, Entstehung, Stoffeigenschaften	2
3. Probleme der Verarbeitung	6
4. Stand der Technik und Zielsetzung	7
5. Entwicklung von Verarbeitungsverfahren	9
5.1 Theoretische Grundlagen	9
5.1.1 Nasse Chlorierung	9
5.1.2 Direktlaugung mit Schwefelsäure, Luft	9
5.1.3 Laugung mit Ammoniak, Luft	10
5.1.4 Rösten, Laugen	11
5.2 Experimentelle Untersuchungen	16
5.2.1 Unflotierter Schlamm	17
5.2.1.1 Nasse Chlorierung	17
5.2.1.2 Direktlaugung mit Schwefelsäure, Luft	21
5.2.1.3 Laugung mit Ammoniak, Luft	25
5.2.1.4 Rösten, Laugen	26
5.2.1.4.1 Oxidierende Röstung	29
5.2.1.4.2 Sulfatisierende Röstung	41

	<u>Seite</u>
5.2.2 Flotations-Konzentrat	44
5.2.2.1 Rösten, Laugen	45
5.2.2.1.1 Oxidierende Röstung	45
5.2.2.1.2 Sulfatisierende Röstung	47
6. Auswertung	48
6.1 Vergleich der einzelnen Verfahren	48
6.2 Verfahrensdurchführung für unflotierten Schlamm	50
7. Anlage-Komponenten	55
7.1 Fördern	56
7.2 Fest-Flüssig-Trennung	58
7.2.1 Filter	58
7.2.2 Zentrifugen	59
7.3 Trocknung	60
7.4 Rösten	62
7.5 Laugen	66
7.6 Extraktion	67
8. Übertragung in den industriellen Maßstab	72
8.1 Probleme der Maßstab-Vergrößerung	72
8.2 Wirtschaftlichkeit	73
9. Zusammenfassung	81
10. Literaturverzeichnis	83

1. Einleitung

Die Bundesrepublik Deutschland wird in immer stärkerem Maße von Rohstoffimporten abhängig. So ist z. B. der Anteil des im Lande gewonnenen Kupfers aus Erzen mit ca. 2 % verschwindend gering. Bei weltweit wachsendem Rohstoffverbrauch und erhöhter Wahrscheinlichkeit zu Versorgungsunsicherheiten sollte eine verstärkte Forschungs- und Entwicklungsaktivität angestrebt werden, um bei künftigen Rohstoffmangellagen deren negative Auswirkungen zu vermeiden oder zu vermindern.

Zur Zeit ist der Kupferverbrauch der Länder der dritten Welt außerordentlich gering. Doch mit zunehmender technischer und wirtschaftlicher Entwicklung ist mit einem kräftigen Anstieg zu rechnen. Die Folgen wären Verknappung, die sich gerade für die Bundesrepublik Deutschland gravierend auswirken kann.

Zu den vorrangigen Aufgaben gehört es daher, daß für eine zukünftige Rohstoffsicherstellung die nötigen Technologien bereitgestellt werden. Wenn man davon ausgeht, daß der großtechnische Einsatz von neuen Technologien Jahre bis Jahrzehnte braucht bis zur technischen Reife, ist es nötig, heute schon die Ansätze für Technologien zu schaffen, die erst in späteren Jahren zum Einsatz kommen.

Im Bereich der Kupferversorgung geht der Trend zu immer ausgedehnteren Lagerstätten mit immer geringeren Gehalten an Kupfer. Waren vor ein paar Jahren noch 0,5 % Kupfer im Erz als untere Grenze der Wirtschaftlichkeit angesehen worden, so werden heute und besonders in den USA Lagerstätten mit Kupfergehalten bei 0,3 % als abbauwürdig betrachtet. Eine solche Entwicklung ist erst möglich geworden durch hydrometallurgische Verfahren zur Verwertung der Wertmetalle in diesen sog. armen Erzen.

Bei der Suche nach neuen Lagerstätten stieß man im marinen Bereich u. a. auf Manganknollen und hydrothermale Erzschlämme; beide Erzarten Träger von Cu, Ni, Zn, Fe.

2. Thermallaugenschlamm als Kupfer- und Zinkträger:
Lagerstätte, Entstehung, Stoffeigenschaften

Lagerstätte, Entstehung

In den 60er Jahren wurden im Zentralgraben des Roten Meeres in 2.000 Meter Wassertiefe ausgedehnte, heiße Thermallaugensedimente entdeckt, die aufgrund vulkanischer Vorgänge im Zusammenhang mit der Grabenbildung im Zentrum der Kontinentaldrift Arabien - Afrika entstehen [1]. Im Sommer 1971 hat die Firma PREUSSAG, Hannover, eine Explorationsfahrt mit dem deutschen Rohstoff-Forschungsschiff VALDIVIA im Roten Meer unternommen und dabei aus dem Atlantis-II-Tief etwa 30 t Erzschlamm gefördert. Diese Firma, die sich über einen sudanesischen Partner eine ausschließliche Konzession zur Aufsuchung und Ausbeutung sicherte [5], hat dem Institut für Chemische Technologie der KFA Jülich einige Proben für Versuchszwecke zur Verfügung gestellt. Nach einer Untersuchung von BAECKER [2] zeigen die Funde im Roten Meer, daß Lösung und Transport der Metalle durch Hydrothermen und die Mischung dieser Hydrothermen mit anderen Wässern die Hauptvorgänge bei dieser Art von Erzbildung sind. Wegen der Kontinentalverschiebung kommt es von Zeit zu Zeit zum Vulkanismus. Aus dem dabei ausfließenden basaltischen Magma strömt Lava, Asche, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff in die darüberliegende Wasserschicht. Diese erhitzt sich stark und nimmt dabei viele Elemente auf, die bei Kontakt dieses Thermalwassers mit dem übrigen Meer wieder als Erzschlämme ausfallen. Im offenen Meer entstehen daraus nur Fällungen eisenreicher Silikate und verschiedener Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide. Erst wenn durch eine morphologische Falle und nach Möglichkeit durch Zufuhr von Schwefelwasserstoff ein reduzierendes Milieu geschaffen wird, kann sich eine echte Lagerstätte bilden [3]. Ein solches Modell wurde mit dem Atlantis-II-Tief im Roten Meer detailliert untersucht [2]. Das ganze System ist ringsherum, morphologisch zur Seite und durch einen Dichtesprung nach oben, vom normalen Meerwasser getrennt. Kupfer und Zink scheiden sich in der Nähe der Quelle als Sulfide ab, Eisen zum Teil auch, der Rest

Eisen als Hydroxid in röntgenamorpher Form, oder er bildet zusammen mit Kieselsäure eisenreiche Silikate.

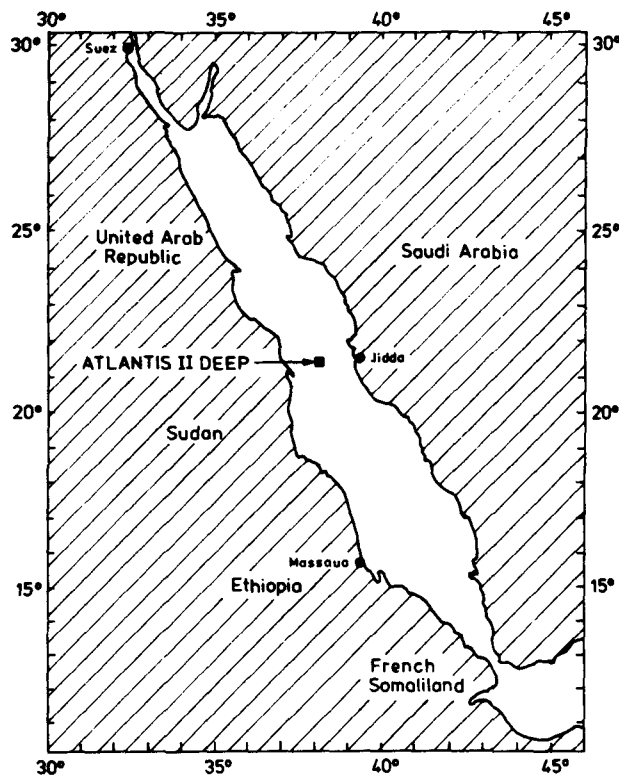


Abb. 1: Lage des Atlantis-II-Tiefs im Roten Meer

Die Lagerstätte im Atlantis-II-Tief hat eine Ausdehnung von etwa 60 km^2 bei einer Mächtigkeit von 10 - 25 m mit Wertgehalten an Kupfer von $1 \times 10^6 \text{ t}$ und an Zink von $3 \times 10^6 \text{ t}$ [2,7].

Austritte von Erzlösungen ins Meer führen noch nicht ohne weiteres zur Bildung einer Lagerstätte. Haupterfordernisse sind nach BAECKER eine niedrige exogene Sedimentationsrate und eine Fallenstruktur, in der sich die Erzlösung über längere Zeit (einige tausend Jahre) halten kann. Danach sollte man in den Ozeanen an den Stellen nach solchen Lagerstätten

suchen, die durch ihre morphologische Struktur einer Falle wie der im Atlantis-II-Tief gleichen, und in denen sich Solen bilden. So sind ähnliche Vorkommen wie das im Atlantis-II-Tief auch im Golf von Aden entdeckt worden [5], so daß die Vermutung naheliegt, daß sich in anderen Bereichen der Weltmeere ähnliche Lagerstätten gebildet haben.

Stoffeigenschaften

Ein Erz läßt sich in seinen Stoffeigenschaften kennzeichnen durch seinen Wertmetallgehalt bezogen auf das Rohfördergut, im Falle der marinen Erzschlämme durch den Wertmetallgehalt der trockenen (105°C) und salzfreien Substanz. Weitere Kenn-
daten liegen in der stofflichen Bindung seiner Komponenten, die ihre technisch wirtschaftliche Extraktion ermöglicht. Von besonderer Bedeutung ist die Frage, ob sich ein Erz mit geringen Wertstoffgehalten auf physikalischem oder chemischem Wege aufkonzentrieren läßt durch Abtrennung seiner wertlosen Begleitstoffe, z. B. durch Flotation und ob man womöglich eine selektive Trennung seiner verschiedenen Erzbestandteile durchführen kann. Für den hydrometallurgischen Aufschluß ist eine große spezifische Oberfläche wichtig zur Erzielung kurzer Verweilzeiten. Zusätzlich wird ein solcher Aufschluß von den chemisch-mineralogischen Bindungen der Wertmetalle stark beeinflusst, und mögliche Schadstoffbeimengungen wie etwa hohe Karbonatanteile erschweren z. B. eine saure Laugung.

Für die Thermallaugenschlämme sind die Stoffeigenschaften in Tab. 1 dargestellt [4]. Es handelt sich hierbei um Werte von Schlämmen, wie sie im Südwestbecken des Atlantis-II-Tiefs, der mutmaßlichen Quelle der Entstehung dieser Schlämme, gefördert wurden.

Mit welcher Feinkörnigkeit die Wertmetall-Verbindungen im Schlamm vorliegen, wird aus Tab. 2 deutlich.

Physikalische Eigenschaften				Chemische Eigenschaften				Mineralogische Eigenschaften	
	von	bis	Mittelwert		von	bis	Mittelwert		
1. Spezifisches Gewicht Rohfördergut [p/cm^3]	1,22	1,27	1,25	1. Chemische Analyse des salzfreien getrockneten Feststoffs [Gew.-%]				1. Anteile Wertmineraleien [% bezogen auf trocken, salzfrei]	
2. Spezifisches Gewicht trocken, salzfrei [p/cm^3]	2,79	3,27	3,10	Zink	4,9	6,1	5,6	Sphalerit, ZnS	8,3
3. Anteil Salz am Rohfördergut [%]	24,6	25,6	25,1	Kupfer	0,7	1,2	0,9	Kupferkies, FeCuS_2	2,3
4. Anteil Erzsclamm am Rohfördergut [%]	6,6	9,1	8,2	Blei	0,1	0,1	0,1	2. Anteile Gangartmineraleien [dto.]	
5. Porenwassergehalt [%]	90,0	93,4	92,1	Cadmium	0,02	0,02	0,02	Anhydrit, Gips	- 3
6. Korngrößenverteilung [%]				Kobalt	0,02	0,03	0,03	Hämatit, Limonit	- 15
+ 20 μm			7,5	Molybdän	0,01	0,03	0,02	Carbonate	- 8
+ 2 μm			35,8	Silber	0,01	0,01	0,01	Eisensulfide	- 7
- 2 μm			65,3	Eisen	28,1	31,6	31,0	Eisensilicate	- 50
				Mangan	0,3	0,5	0,4	andere Tonmineraleien	- 6
				Calcium	1,8	3,4	2,4		
				Magnesium	0,6	1,5	1,3		
				Aluminium	1,2	1,3	1,2		
				Silicium	9,1	10,5	10,0		
				CO_2	3,3	4,8	3,8		
				Schwefel (ges.)	6,1	6,9	6,5		
				Sulfidschwefel	4,9	5,9	5,9		
				2. pH-Wert	5,8	6,1	6		

Tab. 1: Stoffeigenschaften von Erzsclämmen (Atlantis-II-Tief, Südwestbecken); nach [4]

Korngröße (a) Kornklasse (b) μm	Gew.-%	Cu-Gehalt %	Ausbr.	Zn-Gehalt	Ausbr.	Fe-Gehalt	Ausbr.
a) Siebung							
+ 21	14,7	1,71	21,23	1,39	3,74	18,87	9,68
21 - 11	5,86	1,15	5,69	1,05	1,13	18,76	3,83
5,5 - 11	2,93	0,82	2,03	0,94	0,50	20,88	2,13
- 5,5	76,51	1,1	71,05	6,76	94,63	31,62	84,36
Aufgabe errechnet		1,18	100,00	5,46	100,00	28,67	100,00
b) Zentrifugierung							
+ 2,5	27	1,38	31	1,96	9		
- 2,5	73	1,14	69	7,26	91		
Aufgabe errechnet	100	1,2	100	5,84	100		

Tab. 2: Siebmetallanalysen von Originalsclamm MY 5; nach [6]

Tab. 3 zeigt eine Analyse des wasserlöslichen Feststoffanteils [7]. Der überwiegende Anteil besteht aus NaCl.

Element	Gew.-%
Na	35,4
K	0,8
Ca	1,8
Mg	0,05
Cl	<u>59,3</u>
Summe:	97,35

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung des wasserlöslichen Thermalschlamm-Anteils; nach [7]

3. Probleme der Verarbeitung

Wegen der extremen Feinkörnigkeit (70 % Cu < 2,5 µm und 90 % Zn < 2,5 µm) und der geringen Wertmetallgehalte macht es große Schwierigkeiten, den Schlamm durch geeignete Flotation zu einem solchen Erzkonzentrat anzureichern, wie es bei armen Landerzen mit resultierenden Cu-Konzentrationen von 30 % erreichbar ist. Die fast gesättigte Salzsole (25 % Salz im geförderten Schlamm) läßt den Schlamm stark flocken, und bei einer evtl. Trocknung behindert eine dicke, geschlossene Salzkruete ein durchgehendes Abtrocknen. Durch den Chlorid-Gehalt ist eine Zink-Elektrolyse wirtschaftlich (evtl. Amalgam-Elektrolyse) nicht möglich. Der noch hohe Natriumgehalt auch des teilweise gewaschenen Schlamms und mit ihm der Kalziumoxid- bzw. Kalziumkarbonat-Anteil - bewirken einen hohen Chemikalienverbrauch bei schwefelsaurer Laugung. Durch den sehr geringen Sulfid-Schwefel-Anteil von 5 % weist der trockene Schlamm nur einen sehr geringen Heizwert und nur wenig Sulfatisierungsmöglichkeit bei einer evtl. Röstung auf. Der hohe Anteil

an Eisen, über 30 % in der Trockensubstanz, bewirkt einen hohen Säureverbrauch bei einer sauren Laugung ohne Vorbehandlung. Die Karbonat-Facies, die teilweise als Decke über dem Schlamm liegt, erschwert eine Förderung und belastet nach BAECKER [2] metallurgische Aufarbeitungsverfahren mit sehr hohen Kosten.

4. Stand der Technik und Zielsetzung

Zur Verwertung der Thermalschlämme sind bereits einige Vorschläge gemacht worden, die kurz beschrieben werden sollen.

4.1 Nasse Chlorierung (PREUSSAG AG, Hannover) [8]

Die geförderten Schlämme werden einer Laugung mit gasförmigem Chlor und mit Metallchloriden unterzogen. Der große Verbrauch an Chlor und die hohe Löslichkeit des Eisens lassen das Verfahren jedoch zu unwirtschaftlich erscheinen.

4.2 Zuschlag zur chlorierenden Röstung von Pyritabbränden (Duisburger Kupferhütte, Duisburg) [9]

Der gefilterte und getrocknete Schlamm wird als Chlorid-Träger den Pyritabbränden zugeschlagen zur Erreichung eines NaCl-Gehaltes von 5 - 15 % für die chlorierende Röstung. Die anschließende Laugung erfolgt mit 2 %iger Salzsäure. Dabei treten jedoch die Schwierigkeiten der Trocknung von wirtschaftlich interessanten großen Mengen des Schlammes in hochprozentiger Salzsole auf, wodurch sich Verkrustungen ergeben, die die Trocknung sehr erschweren. Auch sind die hohen Transportkosten zum Zusammenführen von Pyritabbränden und Thermalschlämmen zu berücksichtigen.

4.3 Chlorierende Röstung (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AG, Köln) [10]

Die Schlämme werden nach Zentrifugieren und Trocknen einer chlorierenden, oxidierenden und/oder einer sulfatisierenden Röstung unterworfen und danach mit einer aus H_2O , HCl , H_2SO_4 , SO_2 bestehenden Turmsäure gelaugt, so daß Buntmetalle und Eisen gemeinsam gelöst und erst nach der Laugung getrennt werden. Störend wirkt bei diesem Verfahren, daß das relativ wertlose Eisen mit den wertvolleren Buntmetallen zusammen gelaugt wird, was einen erheblich größeren Mehrverbrauch an Chemikalien verlangt als eine selektive Laugung.

4.4 Chlorierende Verflüchtigung (Metallgesellschaft, Frankfurt/M.) [11]

Der Schlamm wird einer chlorierenden Verflüchtigung bei $1000 - 1150^{\circ}C$ unterzogen. Da schon die geringste Feuchtigkeit im Aufgabegut den Metall-Ausbringungsgrad vermindert, muß der Schlamm äußerst trocken sein. Bei der vorgesehenen Waschung mit Meerwasser dürfte das anhängende $MgCl_2$ die Trocknung sehr erschweren. Auch erscheint der Energiebedarf zur Aufrechterhaltung des angegebenen Temperatur-Intervalls unverhältnismäßig groß im Vergleich zum Wert der Inhaltsstoffe.

4.5 Zielsetzung

Alle oben beschriebenen Verfahren können aus den angegebenen Gründen nicht befriedigen. Es ist darum ein Verfahren anzustreben, das die Buntmetalle Cu und Zn aus dem Schlamm gewinnt und nicht mit den oben beschriebenen Nachteilen behaftet ist. Es sollte möglichst energiesparend sein, keine teuren Chemikalien verwenden müssen und mit bekannten Technologien einsetzbar sein, so daß man auf bewährte Prinzipien zurückgreifen kann. Es sollte die Werkstoffprobleme, insbesondere Korrosion, auf ein Mindestmaß reduzieren und darum möglichst nicht im Chlorid-System arbeiten. Auch sollte es umweltfreundlich sein, d. h. die Schadstoffemissionen müssen sich

in einem erträglichen Rahmen halten. Die Wirtschaftlichkeit darf dabei dennoch bei gutem Metallausbringen nicht beeinträchtigt werden.

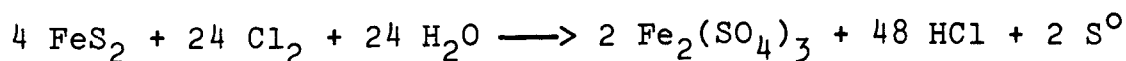
Weiterhin soll eine anschließende Untersuchung Auskunft über Art und Umfang der einzusetzenden Komponenten geben. Die Probleme der industriellen Maßstabsvergrößerung sind darzulegen, und die Wirtschaftlichkeit des vorgeschlagenen Verfahrens soll einer belastbaren Bewertung unterzogen werden.

5. Entwicklung von Verarbeitungsverfahren

5.1 Theoretische Grundlagen [12,13,14]

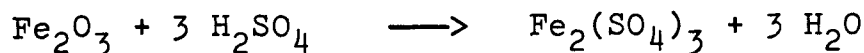
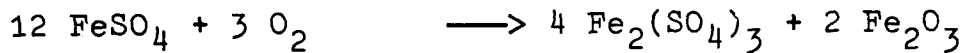
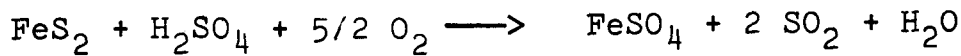
5.1.1 Nasse Chlorierung

Bei Einleiten von gasförmigem Chlor in eine wäßrige Suspension von sulfidischen Erzen können folgende Reaktionen stattfinden.

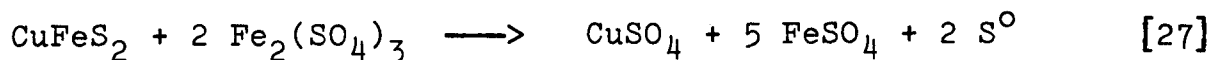


5.1.2 Direktlaugung mit H_2SO_4 , Luft

Bei einer drucklosen Laugung des Originalschlammes mit H_2SO_4 und Luftsauerstoff können die Reaktionen nach folgenden Gleichungen ablaufen:



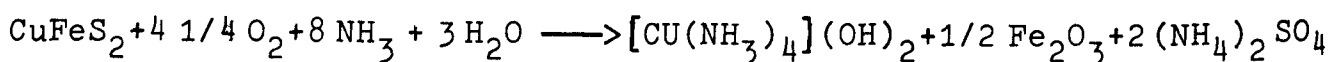
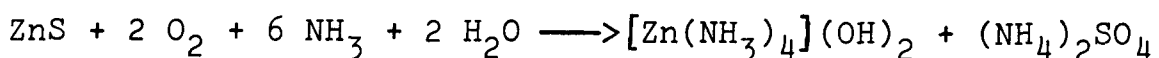
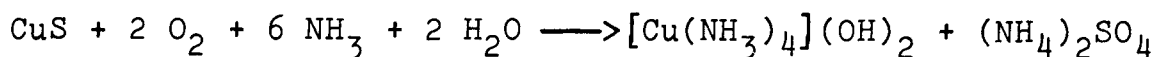
Eisen-III-Sulfat mit H_2SO_4 dient als Laugungsmittel für Kupfersulfide; z. B.:



5.1.3 Laugung mit Ammoniak, Luft

Bei einer drucklosen Laugung des Thermalschlammes mit Ammoniak und Luftsauerstoff hat man den Vorteil, daß sich Cu, Zn, Ag als Amminkomplexe in Lösung bringen lassen, und daß unter anderem Fe und Al ungelöst im Schlamm verbleiben. Die gelösten Kationen Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ lassen sich an feste Ionenaustauscher adsorbieren, wodurch man Metallwerte und Schlamm gut getrennt hätte, da man die Ionenaustauscher-Kügelchen nur abzusieben braucht, wohingegen eine Filtration einen sehr viel aufwendigeren Schritt darstellt.

Die vermuteten Umsetzungen für Cu, Zn, Ag, Fe laufen nach folgendem Schema ab:

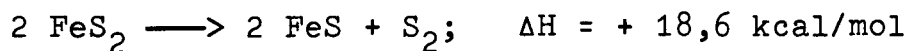


5.1.4 Rösten, Laugen

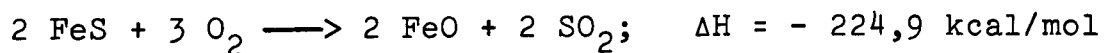
Oxidierende, sulfatisierende Röstung

Zum Verständnis der Röstvorgänge im getrockneten Thermallaugenschlamm mit seiner komplexen Matrix werden zunächst die Vorgänge an einfachen Modellen untersucht.

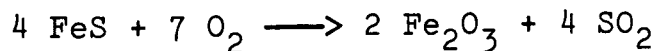
Beim Abrösten von Pyrit (FeS_2) zerfällt dieser bei $200 - 300^\circ\text{C}$ nach



FeS oder möglicherweise gebildeter Magnetkies $\text{FeS}_{1,08}$ wird bei $250 - 370^\circ\text{C}$ abgeröstet nach



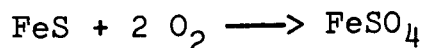
Bei weiterer Temperatur-Erhöhung wird FeO über Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 oxidiert, und man erhält folgende Gesamtreaktion:



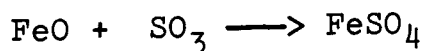
Das gebildete Fe_2O_3 hat eine stark katalytische Wirkung auf die Bildung von SO_3 :



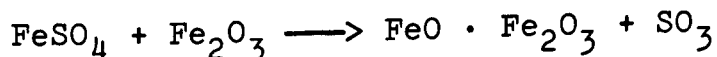
Eine Sulfatisierung verläuft nach



bei Vorhandensein von SO_3 :



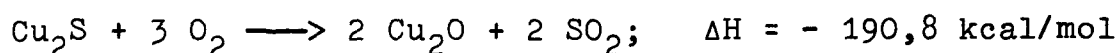
Das gebildete FeSO_4 wird ab 550°C zersetzt nach



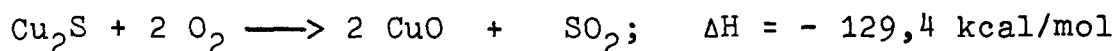
Das entstandene SO_3 kann wieder beschleunigend auf weitere Sulfide wirken, z. B.



Kupferglanz (Cu_2S) wird an der Luft bereits bei 230°C oxidiert:



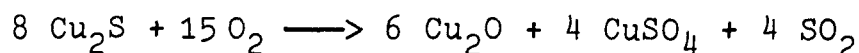
weitere Oxidation liefert $2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4 \text{CuO}$



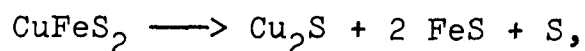
Die Sulfatisierung erfolgt dann nach



Denkbar ist auch eine direkte Sulfatisierung des Cu_2S , wie sie bei ULLMANN [14] erwähnt wird. Dabei soll Cu_2S oberhalb 500°C ins Sulfat übergehen:



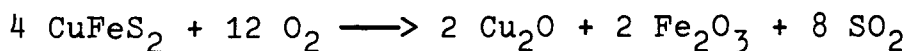
Beim Kupferkies (CuFeS_2) wird angenommen, daß er unter Abgabe von Schwefel zerfällt:



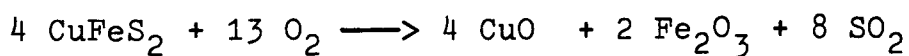
so daß die weitere Oxidation verläuft, wie bei Cu_2S und FeS beschrieben.

In einem solchen Gemisch soll die Röstung besonders stark über die Sulfate gehen.

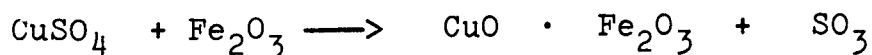
Bei einer Röstung von Kupferkies mit trockener Luft beginnt die Kupfersulfatisierung bereits bei 350°C mit einem Maximum bei 550°C. Da immer etwas CuO vorhanden ist, erhält man ab etwa 650°C durch unmittelbare Vereinigung von CuO und CuSO₄ das basische Sulfat CuO · CuSO₄, das bei 700°C in CuO und SO₂ zerfällt. Bei relativ hohen Temperaturen, wie sie zur "Totröstung" angewendet werden, geht aller Schwefel in SO₂ über:



bzw.



Ebenso wie FeSO₄ mit Fe₂O₃ nach FeO · Fe₂O₃ zersetzt werden kann, können auch andere Sulfate mit Fe₂O₃ zersetzt werden, wodurch man Ferrite und SO₃ erhält, z. B.:



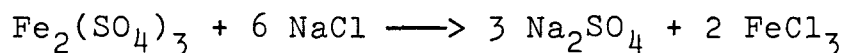
Dieses Kupferferrit soll sich ab 600°C bilden, in starkem Maße bei 750°C. Will man das geröstete Erz hydrometallurgisch weiterverarbeiten, sollte eine Ferritbildung möglichst vermieden werden, da Ferrite in verdünnter Schwefelsäure schwerlöslich sind.

Chlorierende Röstung

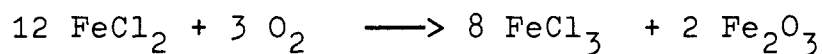
Die chlorierende Röstung wird angewendet zur Röstung und Laugung von Pyritabbränden, die etwa 1 - 5 % Sulfid- und Sulfat-Schwefel und geringe Mengen von Bunt- und Edelmetallen enthalten. Als Chloridträger wird hierzu im allgemeinen das billige Steinsalz genommen, und man gewinnt bei der späteren Laugung noch Glaubersalz Na₂SO₄ als Nebenprodukt. Bei der chlorierenden Röstung sind die auftretenden Reaktionen so vielgestaltig, daß sie kaum mit Sicherheit angegeben werden können. Durch die Anteile an unzersetzten Sulfiden und Sulfaten treten die Reaktionen ein, wie sie auch bei der oxidierenden und sulfatisierenden Röstung stattfinden. Zusätzlich treten

die Reaktionen auf, wie sie durch den Zuschlag an NaCl verursacht werden.

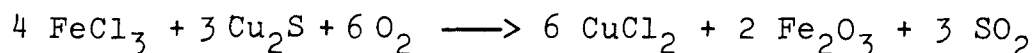
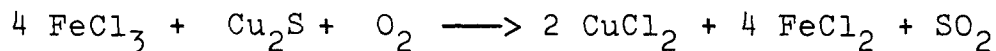
Die Eisensulfate reagieren bereits bei geringen Temperaturen von 285 - 290°C mit dem Natriumchlorid:



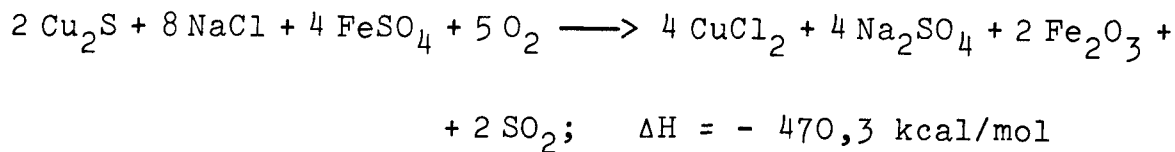
Das Eisenchlorid FeCl_2 reagiert bei 350°C mit O_2 nach:



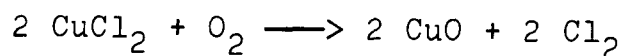
Fe(III)-Chlorid wirkt als Chloridüberträger, z. B. nach:



Aus den oben beschriebenen Vorgängen läßt sich folgende Summenreaktion ableiten:



Oberhalb 300°C setzt eine zunächst schwache Oxidation nach:

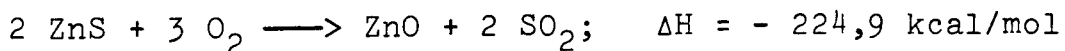


ein.

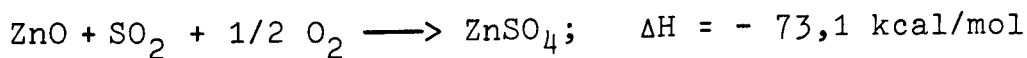
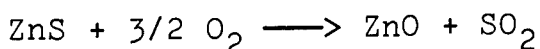
Bei 340°C beginnt CuCl_2 in CuCl und Cl_2 zu dissoziieren; aber bei reichlichem NaCl -Angebot wird diese Reaktion verlangsamt oder bis etwa 550°C ganz unterdrückt.

Das Kupfer liegt also bei einer chlorierenden Röstung nicht allein als wasserlösliches CuCl_2 vor, sondern im fertigen Röstgut findet sich ein Gemisch von CuCl_2 , CuCl , CuO und $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{CuO}$, wobei die Menge des letzteren mit höherer Temperatur deutlich zunimmt. Vom CuSO_4 sind nur geringe Mengen vorhanden. Das Eisen liegt nach der chlorierenden Röstung fast ausschließlich als Fe_2O_3 vor.

Bei der Zink-Röstung ohne NaCl -Zusatz wird Zinkblende ZnS in Röstblende überführt:

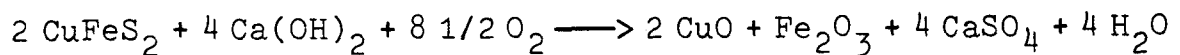


Die Röstung von gefälltem ZnS beginnt bei 345°C und die von Zinkblende bei 350°C. Das Maximum der Röstung in reiner O_2 -Atmosphäre beträgt 96,8 % bei 600°C. Dabei findet nach F. KLEIN [13] eine direkte Vereinigung von ZnS und O_2 zu ZnSO_4 nicht statt; die Sulfatisierung geht nur über das Oxid:

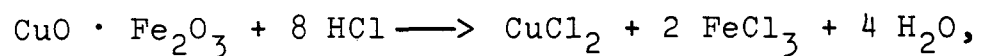


Bei Anwesenheit von Fe_2O_3 bildet sich oberhalb 650°C Zinkferrit $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; bei 890°C sind bereits 75 % zu Ferrit umgesetzt; im SO_2 -Strom sogar bereits bei 450°C. Die Gegenwart von CaO oder MgO sowie die Reduktion des Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 vermindert die Menge des entstehenden $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, da unter Einwirkung von z. B. CaO Zinkferrit zersetzt wird in ZnO und Fe_2O_3 . Nach einem Phasendiagramm bei ULLMANN [15] soll bei 327°C ZnSO_4 die stabile Phase sein bei einer Röstgaszusammensetzung von 4 Vol.-% O_2 und 4 - 10 Vol.-% SO_2 . Eine Abröstung von Zinksulfiden mit Beimengungen von Kupfersulfiden mit Zuschlägen von NaCl ergibt bei 550 - 580°C wasserlösliche Chloride

und Sulfate von Cu, Zn, Na. Zink wird daraus als ZnO gewonnen. Nach einem Vorschlag von F. P. HAVER und M. M. WONG [16] wird Kupferkies-Konzentrat unter Zuhilfenahme von Kalziumhydroxid abgeröstet:



Die Röstung wird bei 400 - 500°C durchgeführt. An der Oberfläche des Röstgutes herrscht durch die hohe Reaktionswärme eine Temperatur um 1000°C, so daß anschließend über die Hälfte des Kupfers als Kupferferrit vorliegt. Laugung mit 20 %iger HCl ergibt:



so daß über 99 % des Cu, aber auch 87 % des Eisens gelöst werden.

5.2 Experimentelle Untersuchungen

Auch wenn bei den theoretischen Überlegungen zur Behandlung der Schlämme einzelne Verfahren negative Seiten aufweisen, so kann letztlich doch erst das Experiment genauere Rückschlüsse geben über die tatsächlichen Möglichkeiten der verschiedenen Verfahrensweisen.

Analysen

Die Analysen wurden mit Hilfe der Atom-Absorptions-Spektroskopie (Perkin Elmer 403) durchgeführt. Um das Metallausbringen zu bestimmen, wurden die Lösungen vom Laugen und zur Kontrolle die Lösungen vom anschließenden Teilaufschluß des Restschlammes mit kochender, konzentrierter H_2SO_4 auf Gehalte an Cu, Zn, Fe, Na analysiert. Matrixeffekte bei der Bestimmung von Cu nach dem Teilaufschluß mit konzentrierter H_2SO_4 konnten mit einem Faktor = 1,10, der mit Eichproben ermittelt wurde, ausgeglichen werden. Die Genauigkeit der Analysen liegt bei $\pm 2,5 \%$.

5.2.1 Unflotierter Schlamm

Eine Analyse des untersuchten Schlamms MY 5 gibt Tab. 4 wieder.

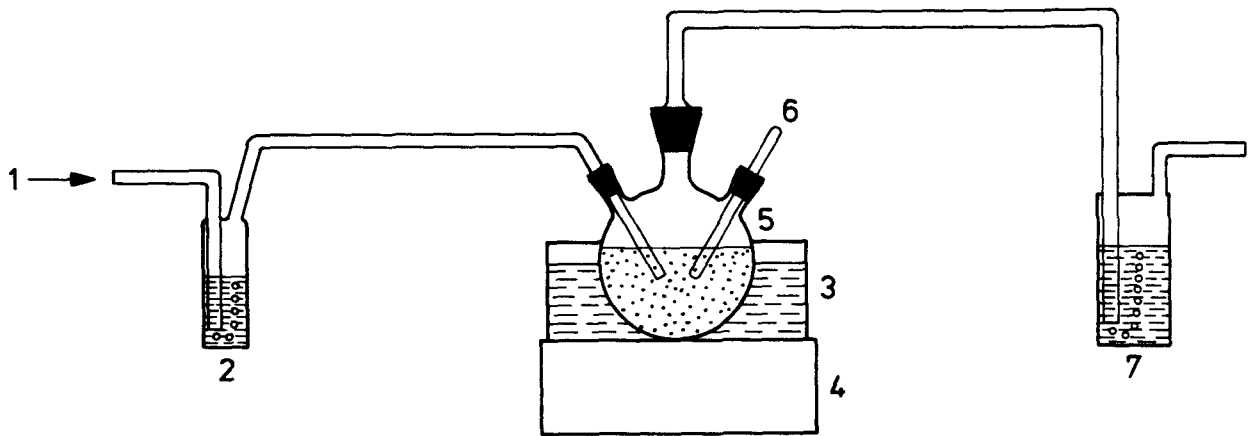
Gehalte in Gew.-%			
Zink	5,62	Mangan	0,55
Kupfer	1,14	Calcium	2,42-3,50
Blei	0,13	Magnesium	0,84
Cadmium	0,019	Aluminium	1,34
Nickel	0,0040	Silizium	9,06
Cobalt	0,031	Kohlenstoff,	
Molybdän	0,018	gesamt als CO ₂	4,8
Silber	0,0090	Schwefel gesamt	6,11
Eisen	31,00	Sulfidschwefel	5,00

Tab. 4: Analyse des getrockneten, salzfreien Feststoffes vom Thermallaugenschlamm MY 5, wie von PREUSSAG geliefert

Nach eigenen Untersuchungen beträgt das Litergewicht 1250 g und das Gewicht des salzfreien Feststoffanteils 119,5 g = 9,52 % vom Litergewicht.

5.2.1.1 Nasse Chlorierung

Die nasse Chlorierung bietet die Möglichkeit, die Metallsulfide des Schlamms in nassem Zustand, wie er gefördert wurde, nach entsprechender Verdünnung, um die hohe Zähigkeit herabzusetzen, zu oxidieren. Um für die Analytik definierte Ausgangsmengen zu haben, wurde der Schlamm durch mehrmaliges Verdünnen mit Wasser auf einen Kochsalzgehalt von 0,1 - 0,2 %, bezogen auf den Feststoff, gebracht. Der gefilterte Schlamm wurde bei 110°C getrocknet, mit einer Kugelmühle gemahlen und im Exikkator aufbewahrt. Eine Skizze des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 2. Für die Chlorlaugerei wurden 5 g MY 5 mit 150 ml dest. Wasser versetzt.



- 1 Chlorgas
- 2 Silikonöl
- 3 Wasserbad
- 4 Heizrührer
- 5 Reaktionsgefäß
- 6 Thermometer
- 7 Waschflasche, 10 cm WS Überdruck

Abb. 2: Nasse Chlorierung

Zu Anfang eines jeden Chlorierungsversuchs wurde 15 sek lang Chlor in reichlichem Überschuß eingeleitet, um den Partialdruck des Chlors P_{Cl_2} im Gefäß möglichst schnell auf 1 atm zu bringen.

Als Parameter wurden die Temperatur der Trübe und die Chlorierungsdauer variiert. Chlor wurde unter stetem Rühren so in das Gefäß geleitet, daß darin ein Überdruck von 10 cm WS bestand.

Laugungsergebnisse

Man kann davon ausgehen (und spätere Untersuchungen haben dies auch bestätigt), daß bei der Chlorlaugerei das Zink sich wie das Kupfer verhält und mit vergleichbarem Wirkungsgrad gelöst wird. In Abb. 3 und 4 sind Kupfer und Eisen-Austrag, bezogen auf trockene Ausgangssubstanz, aufgetragen. Abb. 3 zeigt das

Metallausbringen bei Chlorierungstemperaturen zwischen 25 und 90°C. Ein deutliches Maximum des Kupfer-Austrages (und auch des Eisen-Austrages) ist bei 50°C zu erkennen. Es wird maximal alles Kupfer und 36 % Eisen gelöst. Die Chlorierungsdauer ist durchgehend 7 min.

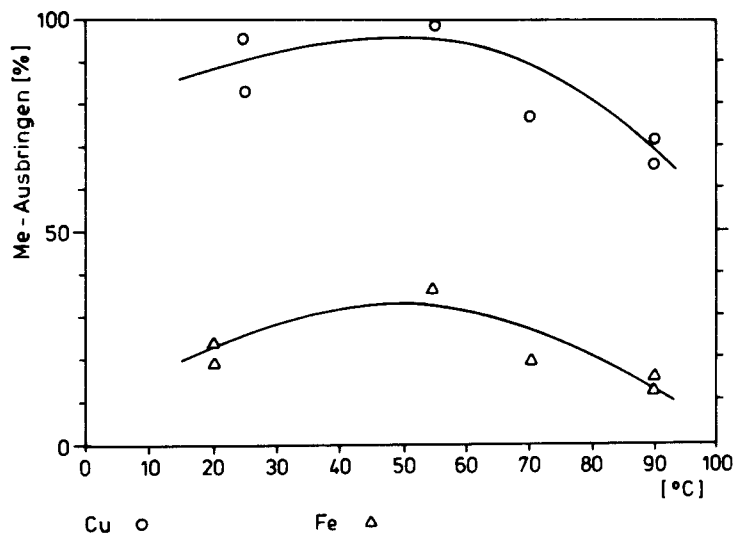


Abb. 3: Chlorierung bei verschiedenen Temperaturen

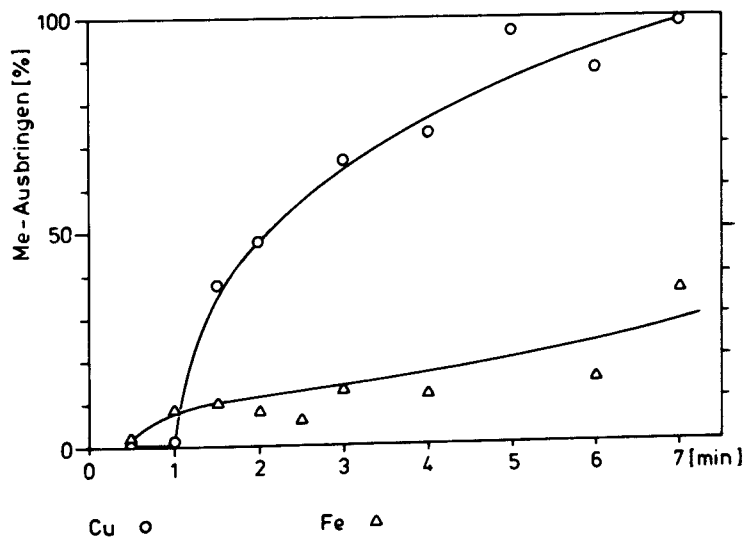
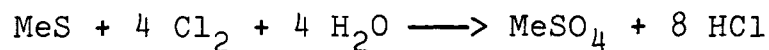


Abb. 4: Chlorierung bei verschiedenen Laugungszeiten

In Abb. 4 ist das Metallausbringen bei 50°C und einer Chlorierungsdauer zwischen 30 sec und 7 min aufgetragen. Der Kupfer-Austrag steigt 90 sec nach Chlorierungsbeginn proportional zur Chlorierungsdauer an, bis nach 7 min alles Kupfer aufgelöst ist. Eisen, mit 30-facher Menge gegenüber Kupfer im Feststoff vertreten, wird bis zu 35 % ausgebracht.

Von den beiden Möglichkeiten der chlorierenden Laugung



kann die erste Möglichkeit aller Wahrscheinlichkeit nach ausgeschlossen werden, da kein Elementar-Schwefel S^0 auf der Oberfläche der Suspension zu beobachten war. Die feinen Teilchen hätten sonst als Agglomerate mit den Gasbläschen wie bei einer Flotation nach oben steigen müssen.

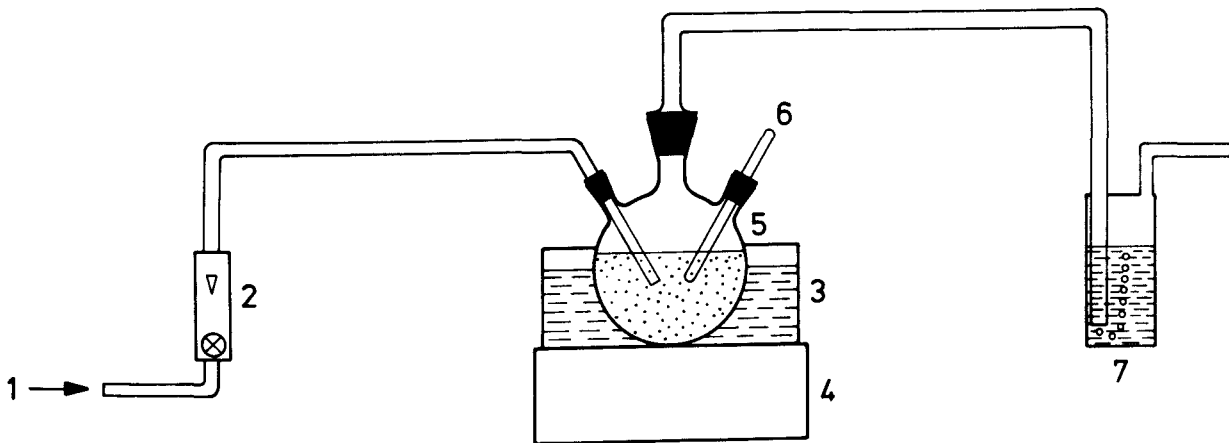
Geht man davon aus, daß die letztere Gleichung zutrifft, daß also pro 1 Mol Metall 4 Mol Cl_2 verbraucht werden, läßt sich jetzt der Chlorverbrauch zur nassen Chlorierung berechnen.

Im günstigsten Fall würden von 1 m³ Schlamm mit dem salzfreien Feststoffgehalt von 119,5 kg 1,4 kg Kupfer, 6,7 kg Zink, aber auch 13 kg Eisen gelöst werden. Das entspricht einer Menge Chlor von 134 kg. Nach WINNACKER-KÜCHLER [17] sind zur Erzeugung von 1 kg Cl_2 3,31 kWh erforderlich. Um den Kupfer- und Zinkgehalt von 1 m³ Schlamm chlorierend zu laugen, sind demnach 444 kWh nötig. Bedenkt man, daß davon fast drei Viertel zur Auflösung des relativ wertlosen Eisens verbraucht wird, so kommt der Frage einer selektiven Laugung von Kupfer und Zink gegenüber Eisen eine ganz besondere Bedeutung zu. Es ist deshalb nach anderen Möglichkeiten gesucht worden, Kupfer und Zink möglichst selektiv aus dem Schlamm zu gewinnen.

5.2.1.2 Direktlaugung mit Schwefelsäure, Luft

Solange noch nicht aller Sulfid-Schwefel vom Luftsauerstoff oxidiert ist und deshalb noch Sulfid-Ionen im Laugegut sind, wird bereits gelöstes Kupfer wieder als CuS ausgefällt. Durch das Experiment bleibt nachzuprüfen, mit welchem H_2SO_4 -Angebot und bei welcher Laugungsdauer alles Kupfer und damit auch alles Zink in Lösung geht.

Das Schema des Versuchsaufbaus zeigt Abb. 5. Für die schwefelsaure Laugung wurden jeweils 42 ml Schlamm (entspr. 5 g salzfreiem, trockenem Material) mit 100 ml verdünnter Schwefelsäure unterschiedlicher Konzentrationen versetzt und über ein Glasrohr Luft mit 30 l/h mit einem Gegendruck von 10 cm WS eingeleitet. Die Suspensionen wurden erhitzt auf Temperaturen von 70 - 90°C und über eine Zeitdauer von 1 h - 6 h im Glaskolben gerührt.



- 1 Druckluft
- 2 Rotameter
- 3 Wasserbad
- 4 Heizrührer
- 5 Reaktionsgefäß
- 6 Thermometer
- 7 Waschflasche, 10 cm WS Überdruck

Abb. 5: H_2SO_4 -Luft-Laugung

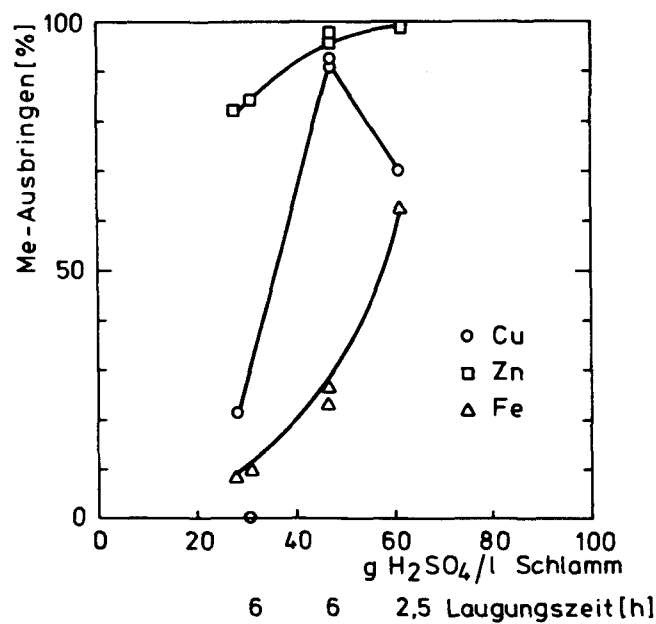


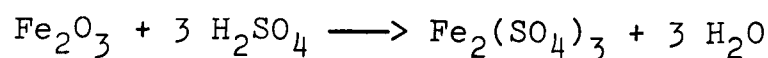
Abb. 6: Laugungsergebnisse nach schwefelsaurer Laugung

Die Laugungsergebnisse sind in Abb. 6 aufgetragen. Es zeigte sich, daß das Metallausbringen unabhängig von der Temperatur im Bereich 70 - 90°C war, daß aber die Laugungsdauer und das H₂SO₄-Angebot eine bedeutende Rolle spielen.

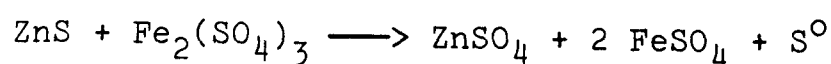
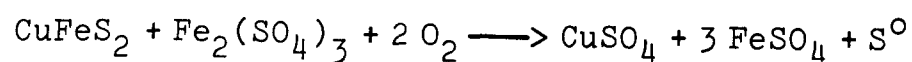
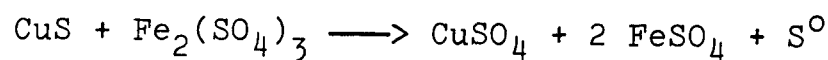
Der Reaktionsmechanismus stellt sich nach den Versuchsergebnissen wie folgt dar:

Im Sulfatsystem:

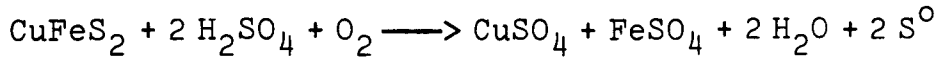
Im Schlamm vorhandenes Eisenoxid wird mit Schwefelsäure zum Eisen-III-Sulfat umgesetzt:



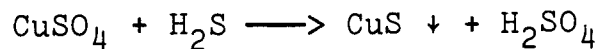
Eisen-III-Sulfat dient als Laugungsmittel für CuS bzw. CuFeS₂ und möglicherweise auch für ZnS:



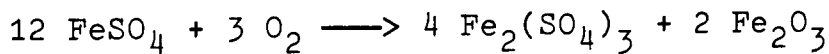
Denkbar wäre auch eine direkte Umsetzung von CuFeS_2 und ZnS mit H_2SO_4 und O_2 aufgrund der sehr feinen Verteilung der Cu-Fe-Zn-Sulfide:



Gelöstes Cu reagiert mit Sulfid-Schwefel nach:



Eisen-II-Sulfat wird mit Luftsauerstoff zum Eisen-III-Sulfat oxidiert:

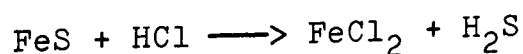
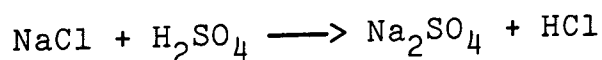


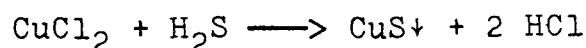
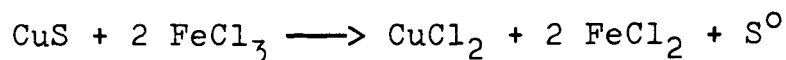
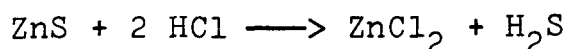
und löst weiteres Cu, Zn und Fe.

Erst wenn alles Zn gelöst ist und sich keine Sulfid-Ionen mehr in der Lösung befinden, steigt der Cu-Austrag sprunghaft an. Zu diesem Zeitpunkt (in den Versuchen nach ca. 6 h) sind bereits 23 - 27 % Eisen gelöst und liegen durch die Oxidation mit Luftsauerstoff zum größten Teil in der 3-wertigen Form vor.

Im Chlorid-System:

Bei gar nicht oder nur teilweise gewaschenem Schlamm zur Reduzierung des hohen NaCl-Gehaltes treten folgende Reaktionen ein:





Das Eisen-III-Chlorid übernimmt hier die gleichen Funktionen wie Eisen-III-Sulfat im Sulfat-System.

In den Resultaten (Metallausbringen, Laugungsdauer, H_2SO_4 -Einsatz) ist kein Unterschied zwischen einer Laugung von gewaschenem (Sulfat-System) und ungewaschenem (Chlorid-Sulfat-System) Schlamm zu beobachten.

Der H_2SO_4 -Verbrauch ist allerdings wegen des relativ hohen Eisenaustrages recht hoch (20 % Überschuß gegenüber Cu, Zn, Fe bzw. 300 % Überschuß gegenüber Cu-Zn-Austrag).

Durch Verdünnen mit Meerwasser im Verhältnis 9 Teile Meerwasser : 1 Teil Thermal-Schlamm und Eindicken der Suspension kommt man auf ca. 60 g Feststoff/l. Eine Laugung mit H_2SO_4 ergibt dann folgende maximalen Metall-Konzentrationen:

Cu	540	mg/l
Zn	2900	mg/l
Fe	4460	mg/l

Der Verbrauch an H_2SO_4 ist hierbei $46,7 \text{ kg/m}^3$ gefördertem Thermal-Schlamm. Durch Solvent-Extraktion ließe sich der Cu-Gehalt nach dem Strippen der Cu-beladenen organischen Phase mit H_2SO_4 auf den 25-fachen Gehalt bringen. Ein Cu-Gehalt von 13,5 g/l ist jedoch für eine wirtschaftliche Elektrolyse, die mit Gehalten an Cu von 25 - 30 g/l arbeitet, zu gering. Auch stört bei der weiteren Verarbeitung der Zn-Fe-NaCl-Lösung auf Zn der hohe Fe-Gehalt bei der späteren Ausfällung des Fe z. B. als Jarosit, da anzunehmen ist, daß hierbei relativ viel Zn mitgerissen wird.

Dieser hohe Verbrauch an Schwefelsäure und die relativ niedrigen Metall-Gehalte in der anschließenden Lösung machen die

direkte saure Laugung des unbehandelten Schlamms noch zu unwirtschaftlich. Eine Besserung bietet ein Flotationskonzentrat mit geringeren Gehalten an Eisen, doch kämen dann die nicht unerheblichen Kosten der Flotation hinzu.

5.2.1.3 Laugung mit Ammoniak, Luft

Bei den Laugungsversuchen mit Ammoniak-Lösung (13 molar) und Luftsauerstoff mußte Ammoniak in hohem Überschuß zugegeben werden, um Kupfer und Zink in nennenswertem Umfang zu lösen.

Zehnfacher Ammoniak-Überschuß gegenüber dem Kupfer- und Zink-Anteil brachte ein Kupfer-Ausbringen von 40 % und Zink-Ausbringen von 28 %. Erst bei 50-fachem Überschuß erhielt man Kupfer und Zink zu je 90 % gelöst, wobei über 2 Tage mit Luft als Oxidationsmittel unter Atmosphärendruck gelaugt wurde.

Möglicherweise ließe sich der Ammoniaküberschuß bei Bedingungen unter hohen Temperaturen (bis 200°C) und entsprechend hohen Drücken bei hohem Kupfer- und Zink-Ausbringen stark senken.

Bei Anlagerung der Buntmetallkomplexe an Ionenaustauscher (Lewatit TP 207, BAYER; Dowex 50 WX8, SERVA) und dem anschließenden Eluieren mit Schwefelsäure erhält man alles Ammoniak vom Ionenaustauscher als Ammonsulfat in der Cu-Zn-Lösung. Eine Verwertung der anfallenden großen Mengen Ammonsulfat als Düngemittel bei technischer Verwendung eines solchen Verfahrens schrittes erscheint sehr fraglich, zumal es auch noch frei von Kupfer und Zink sein müßte.

Man muß also davon ausgehen, daß die Menge Ammoniak, die bei der Laugung und beim Eluieren vom Ionenaustauscher als Ammoniumsulfat anfällt, nicht verwertbar ist. Der Verbrauch an Ammoniak beläuft sich:

für Schwefel:	2 Mol NH ₃ /1 Mol S
" Kupfer :	4 Mol NH ₃ /1 Mol Cu
" Zink :	4 Mol NH ₃ /1 Mol Zn

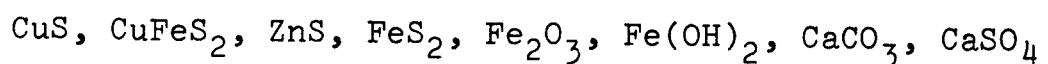
Für den Thermal-Schlamm, der pro m^3 ca. 6 kg S, 1,4 kg Cu, 6,7 kg Zn enthält, errechnet sich eine entsprechende Menge NH_3 zu 14 kg/ m^3 Schlamm.

Da Ammoniak beim Laugen in hohem Überschuß zugegeben werden muß, geht bei der Rückgewinnung des Überschusses weiteres Ammoniak verloren, so daß pro m^3 Thermallaugenschlamm mit einer Menge von ca. 16 kg Ammoniak zu rechnen ist.

5.2.1.4 Rösten, Laugen

Um den Nachteil der hohen Eisenauflösung bei Chlorierung oder direkter H_2SO_4 -Laugung zu umgehen, sollte das Eisen durch eine Vorbehandlung in eine solche Form gebracht werden, daß bei einer Kupfer-Zink-Laugung kein oder nur wenig Eisen in Lösung geht. Als Vorbehandlung bietet sich eine Röstung der-
gestalt an, daß Eisen durch Überführung in Fe_2O_3 soweit passiviert wird, daß beim anschließenden sauren Laugen Kupfer und Zink vorrangig gelöst werden. Damit ist dann die Möglichkeit gegeben, unter Einsparung von Chemikalienkosten, z. B. für Schwefelsäure, Cu und Zn mit wirtschaftlich vertretbarem Aufwand vom Thermalschlamm zu trennen. Ein nicht zu unterschätzender weiterer Vorteil dieser Röst-Laugungs-Behandlung liegt darin, daß die zur Laugung benötigte Schwefelsäure zum großen Teil aus dem Röstungs-Abgas gewonnen werden kann.

Bei der Wärmebehandlung beeinflussen sich die vorhandenen und die neu gebildeten Verbindungen der einzelnen Stoffe gegenseitig. Die vorhandenen Stoffe sind die Verbindungen, die zum Teil kristallin, zum großen Teil aber auch in röntgenamorpher Form im Schlamm vorkommen:



Zusätzlich wird die Röstung stark vom Rest-NaCl-Gehalt im Feststoff beeinflusst.

Folgende chemische Verbindungen sind denkbar und möglich
(Temperaturbereich 300 - 600°C):

Die Bildung der Verbindungen in Klammern erfolgt nur zu einem
sehr kleinen Prozentsatz.

Aus CuFeS_2 , O_2 , NaCl : CuCl_2 , CuCl , CuO , Cu_2O
 CuSO_4 , $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$
 $[\text{FeSO}_4]$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$, $[\text{FeCl}_2]$
 $[\text{FeCl}_3]$, Fe_2O_3
 Na_2SO_4

Aus ZnS , O_2 , NaCl , Fe_2O_3 : ZnCl_2 , ZnSO_4 , ZnO
 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 Na_2SO_4

Aus FeS_2 , O_2 , NaCl : $[\text{FeCl}_3]$, Fe_2O_3 , $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 Na_2SO_4

Eine Einteilung in wasserlösliche und säurelösliche Verbindungen ergibt folgendes Bild:

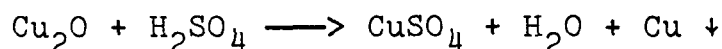
wasserlöslich: NaCl , Na_2SO_4
 CuCl_2 , CuSO_4
 ZnCl_2 , ZnSO_4
 $[\text{FeSO}_4]$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$, $[\text{FeCl}_2]$, $[\text{FeCl}_3]$

zusätzlich in
verdünnter H_2SO_4 löslich: CuO , Cu_2O
 ZnO , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$
 Fe_2O_3 (löst sich nur langsam)

zusätzlich in

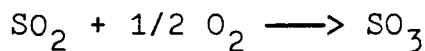
verdünnter HCl löslich : CuCl , $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Die Bildung von Cu_2O sollte möglichst vermieden werden, da bei Auflösung mit verdünnter H_2SO_4 metallisches Cu entsteht:

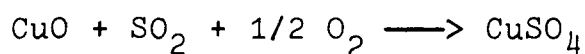


Dieses ausgefällte Kupfer geht mit dem übrigen ungelösten Feststoff verloren.

Eisenoxid, Fe_2O_3 , dient als Katalysator zur Oxidation von SO_2 :



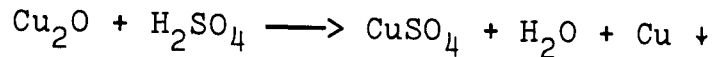
und bei der Sulfatisierung von Metalloxiden, z. B.



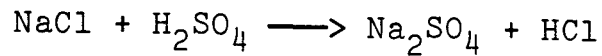
Außer den oben erwähnten Verbindungen beeinflussen noch folgende Faktoren die Röstung:

Temperatur
Röstgaszusammensetzung
Schwefelgehalt
Korngröße
Feuchtigkeit im Trockengut

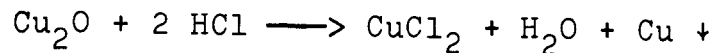
Da bei hohen Temperaturen ($500 - 600^\circ\text{C}$) die Löslichkeit von Cu und Zn in verdünnter Schwefelsäure durch beginnende Ferritbildung merklich abnimmt, wird der Sulfidschwefel bei so niedriger Temperatur oxidiert, daß Cu und Zn gerade in eine leicht-säurelösliche Form überführt werden und dabei noch keine schwerlöslichen Ferrite bilden. Hierbei ist allerdings die Bildung von Cu_2O nicht ganz auszuschließen, was mit zu dem etwas niedrigeren Cu-Ausbringen gegenüber Zn führt nach der bereits auf dieser Seite zitierten Gleichung:



bzw. nach Reaktion der H_2SO_4 mit dem NaCl :



und



Für eine Röstung bei niedriger Temperatur muß jedoch der trockene Schlamm fein aufgemahlen werden, so daß er im Mittel eine Korngröße von 20 - 80 μm aufweist.

5.2.1.4.1 Oxidierende Röstung

Auf die Röst-Laugungs-Bedingungen wird im Folgenden näher eingegangen.

Das Schema der Röst-Apparatur zeigt Abb. 7. Für die Experimente wurden jeweils 20 g getrockneter (105°C), gemahlener (20 - 80 μm) Schlamm einer Röstung unterzogen. Die Röstung erfolgte in einem Laborofen geringen Ausmaßes mit Rührwerk, der es gestattete, die Temperatur über einen Transformator auf wenige Grade genau zu halten (Abb. 8). Ein Widerstandsthermometer mit Schreiberanschluß sorgte für genaue Aufzeichnung. Der Ofen wurde bei Inertgasatmosphäre (Argon) auf die gewünschte Temperatur gefahren, dann die abgewogene Menge Schlamm dazugegeben, der nach wenigen Minuten auf Ofentemperatur kam, dann eine Luftmenge von 30 l/h bei einem Überdruck von 100 mm WS unter stetem Rühren über den Schlamm geleitet. Der Röstverlauf ließ sich aus der Temperatur-Erhöhung ablesen.

Die angezeigte Wärmetönung (20° über Ofentemperatur) ging nach 20 bis 25 Minuten zurück und nach weiteren 25 Minuten wurde der Strom und die Luftzufuhr abgeschaltet und das Röstgut nach kurzer Abkühlzeit entnommen.

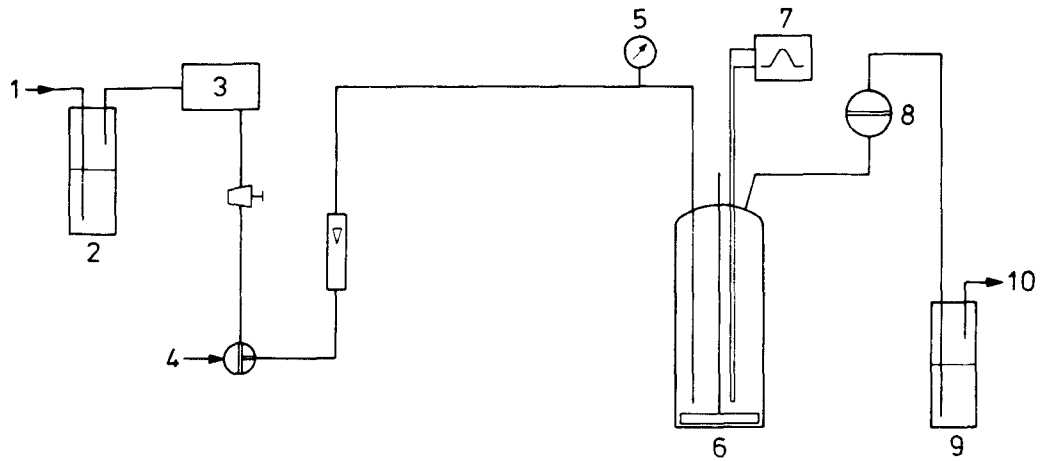


Abb. 7: Röstung unter Frischluftzufuhr

- | | |
|---------------------|---------------------------------|
| 1 Frischluft | 6 Röstofen |
| 2 H_2SO_4 konz. | 7 Temperatur-Aufzeichnung |
| 3 Luftpumpe | 8 Filter |
| 4 Argon als Spülgas | 9 Waschflasche, mit KOH gefüllt |
| 5 Druckmesser | 10 Abgas |

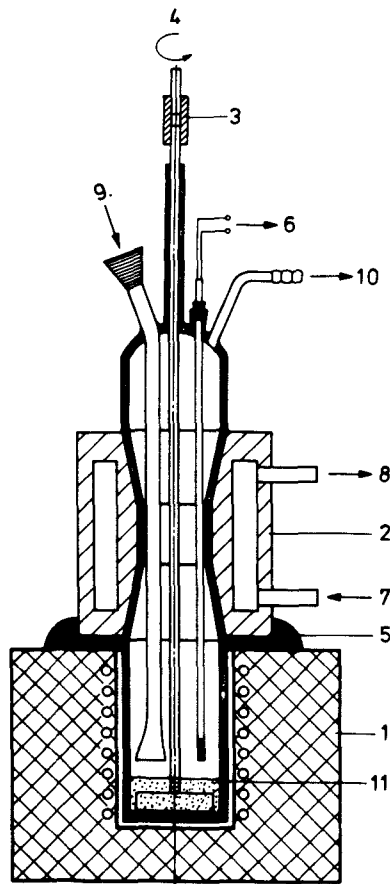


Abb. 8: Röstofen

- | |
|-------------------------------|
| 1 Laborofen mit Heizspiralen |
| 2 Kühlkopf |
| 3 Kupplung |
| 4 Motor |
| 5 Isolierung |
| 6 Temperatur-Anzeige |
| 7 Kühlwasser-Eintritt |
| 8 Kühlwasser-Austritt |
| 9 Trockengut ein, Röstgas ein |
| 10 Abgas |
| 11 Röstgut |

Die Gewichtsabnahme nach dem Rösten betrug im Mittel 5 %. Im einzelnen wurde das Metallausbringen beim anschließenden Laugen untersucht in Abhängigkeit von:

1. Temperatur
(250°C - 650°C)
2. Laugungsmittel
(H₂O; HCl, H₂SO₄ in verschiedenen Konzentrationen)
3. Oxidationsgas
(Luft, O₂, SO₂)
4. NaCl-Gehalt im Trockengut
(4 % - 41 %)
5. Zusätzlicher Schwefelgehalt im Trockengut
(5 % - 15 %)
6. Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis beim Laugen
(2 g/50 ml - 64 g/50 ml)
7. Frischluft-Kreislauf Röstung mit O₂-Zugabe

Bis auf (6.) wurden vom Röstgut jeweils 2 g mit 50 ml Wasser, 50 ml H₂SO₄ in 0,1 n - 1 n-Konzentration versetzt und 15 min bei 80 - 90°C gelaugt.

Als Laugungsmittel für die Laugung nach dem Rösten wurden Wasser, Salzsäure und Schwefelsäure gewählt. Um zu bestimmen, welche von den beiden Säuren für die Laugung besser geeignet ist, wurden jeweils 2 g Röstgut nach einer Röstung bei 350°C und 4 % NaCl-Restgehalt im Trockengut mit je 50 ml 0,1 n HCl, 1 n HCl, 0,1 n H₂SO₄, 1 n H₂SO₄ versetzt und bei 80°C 20 min gelaugt. Die Ergebnisse der HCl-Laugung zeigt Abb. 9, die der H₂SO₄-Laugung Abb. 10. Zusätzlich sind die Ergebnisse von einer Laugung mit Wasser eingetragen.

Aus den gleichen Resultaten läßt sich annehmen, daß die saure Laugung vom Anion der Säure unabhängig ist. Weiter zeigen die Laugungsergebnisse, daß bei geringem Säuregehalt im eingesetzten Laugungsmittel Cu und Zn zu 70 bzw. 85 %, Fe aber nur zu 7 % gelaugt werden, daß aber bei 10-fachem Säureeinsatz

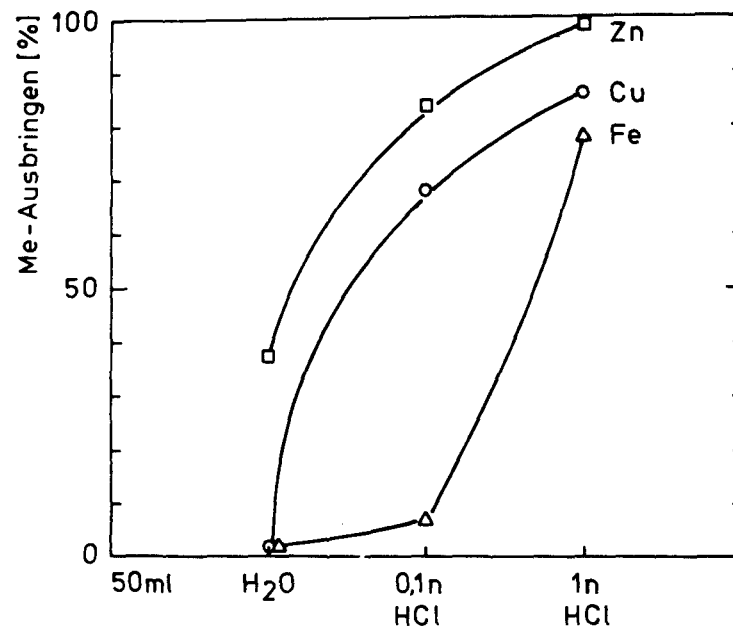


Abb. 9: Laugung mit H₂O, HCl nach Röstung bei 350°C

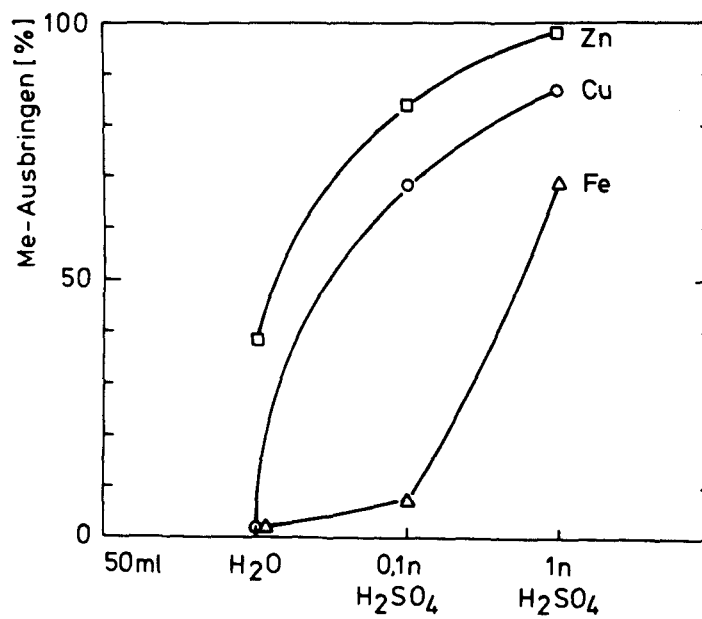


Abb. 10: Laugung mit H₂O, H₂SO₄ nach Röstung bei 350°C

die Cu- und Zn-Austräge sich nur geringfügig erhöhen lassen, das Fe aber von 7 % auf 70 % in Lösung geht. Die Wasserlöslichkeit der Cu- und Fe-Verbindungen ist mit weniger als 2 % verschwindend gering, und auch das Zn-Ausbringen beim Laugen mit Wasser ist mit 40 % nicht so hoch, daß man z. B. Cu und Zn schon beim Laugungsschritt trennen könnte. Um zu prüfen, inwieweit sich die Wasserlöslichkeit der Metall-Verbindungen in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern bei der Röstung ändert, wurden nach jedem Röstvorgang zusätzlich 2 g Röstgut mit 50 ml Wasser gelaugt.

Aus wirtschaftlichen Überlegungen wurde für die weiteren sauren Laugungen verdünnte Schwefelsäure eingesetzt, da sie billiger als Salzsäure herzustellen ist und zum Teil aus den Abgasen des Röstprozesses gewonnen werden kann.

Die Abhängigkeit des Metallausbringens von Laugetemperatur und Säurekonzentration wird in Abb. 11 und 12 dargestellt. Der Schlamm wurde bei 350°C und mit einem NaCl-Gehalt von 4 % geröstet. Es wurden jeweils Mengen von 1 g Röstgut mit 50 ml 0,1 n bzw. 0,2 n H_2SO_4 versetzt und 10 min bei verschiedenen Temperaturen gelaugt. Die günstigste Laugungstemperatur liegt demnach bei 100°C mit Löslichkeiten bei Cu und Zn von 70 bzw. 85 % und Fe von 8 % bei Laugung mit 0,1 n H_2SO_4 . Bei doppeltem Säureeinsatz wird mehr als doppelt soviel Fe gelöst, aber nur wenig mehr Cu und Zn. Die Abhängigkeit des Metallausbringens von der Laugungstemperatur ist bei Cu am größten mit 55 % bei 25°C und 70 % bei 100°C. Die Abhängigkeit bei Zn und Fe ist dagegen sehr viel geringer.

Daraufhin wurde untersucht, in welchem Maße das Metallausbringen vom NaCl-Gehalt im Trockengut abhängig ist und wie sich die Metallausbeute bei verschiedenen Rösttemperaturen ändert. Die Resultate sind in den Abb. 13 bis 15 dargestellt. Der NaCl-Gehalt wurde von 4 % über 15 % bis 41 % geändert. Einen NaCl-Gehalt von 4 % im Trockengut erhält man durch mehrmaliges Verdünnen des Thermalschlammes mit Wasser und anschließendes Dekantieren. 15 % ergeben sich aus einmaligem Verdünnen

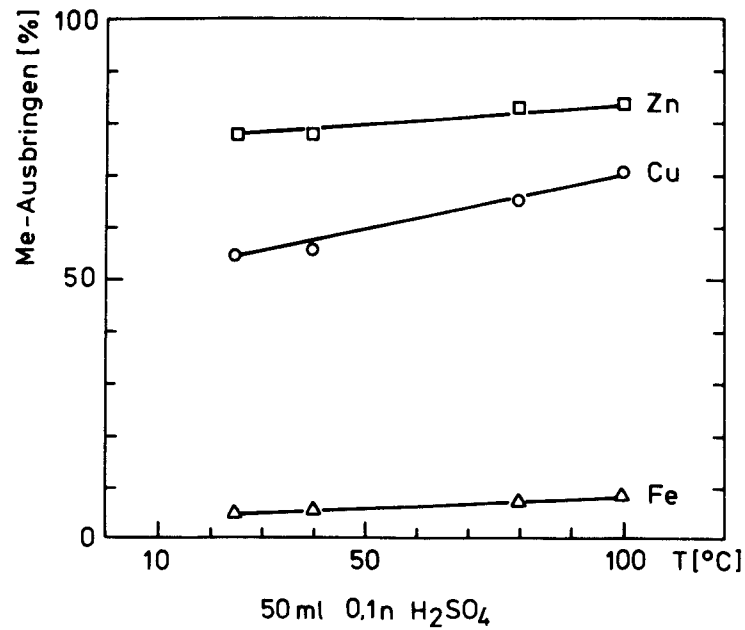


Abb. 11: Laugung mit H₂SO₄ bei verschiedenen Temperaturen nach Röstung bei 350°C

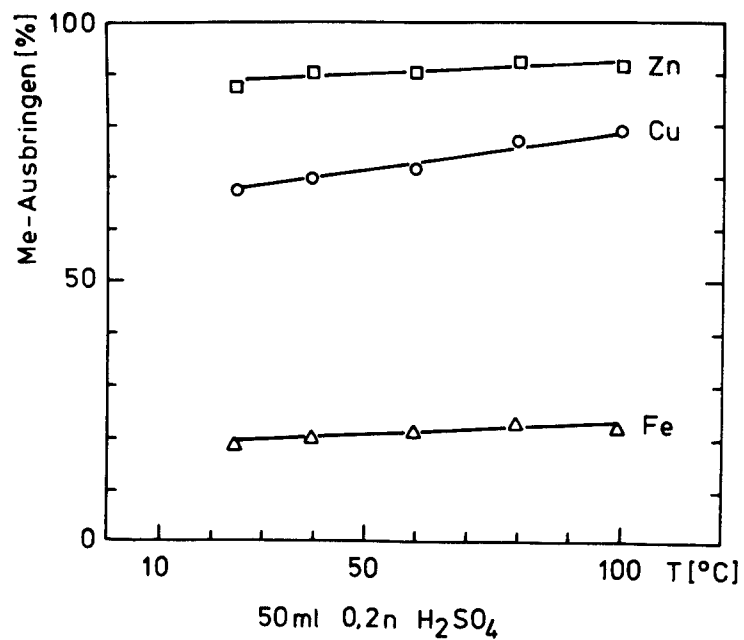
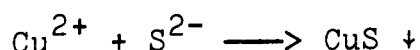


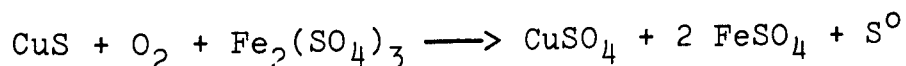
Abb. 12: Laugung mit H₂SO₄ bei verschiedenen Temperaturen nach Röstung bei 350°C

mit Meerwasser im Verhältnis 9 Teile Meerwasser : 1 Teil Thermalschlamm und Entwässern über Zentrifugen. Einen Kochsalzgehalt von 41 % erhält man aus einer Filtration des Thermalschlammes ohne Verdünnung. Der Temperaturbereich wurde von 250°C bis 500°C variiert. Es wurden jeweils 2 g Röstgut mit 50 ml H₂O, 0,1 n, 0,2 n H₂SO₄ und zusätzlich beim Röstgut mit 4 % NaCl (Abb. 13) mit 50 ml 1 n H₂SO₄ gelaugt.

Abb. 13 zeigt die Laugungsergebnisse nach der Röstung von trockenem Thermalschlamm mit einem NaCl-Gehalt von 4 %. Eine Röstung bei 250°C und anschließende Laugung bringt wohl hohe Zn-Ausbeute, doch ist anscheinend noch nicht aller Sulfid-Schwefel abgeröstet, da bei Laugung mit 0,1 n H₂SO₄ kein Cu in der Lösung vorhanden ist. Erst bei doppelter Säuremenge wird Cu zu 65 % gelaugt. Eine mögliche Erklärung bei Laugung mit 0,1 n H₂SO₄ wäre in der Reaktion



zu suchen. Und bei Laugung mit 0,2 n H₂SO₄ ist schon soviel Fe₂(SO₄)₃ gebildet, daß folgende Reaktion stattfindet:



Zu höheren Rösttemperaturen hin gehen bei Laugung mit gleicher Säuremenge merklich weniger Metalle in Lösung. Nach Röstung bei 500°C wird nur noch halb soviel Cu gelöst wie bei 300°C und von Zn nur noch ein Sechstel. Ein ähnliches Verhältnis wie beim Zn haben wir beim Fe.

Zum Vergleich sind Laugungen mit 50 ml 1 n H₂SO₄ durchgeführt worden. Bei dem hohen Säureüberschuß gegenüber dem Cu-Zn-Ausbringen geht zwar fast alles Cu und Zn in Lösung, aber auch die unerwünscht hohe Auflösung der Fe-Verbindungen ist jetzt festzustellen.

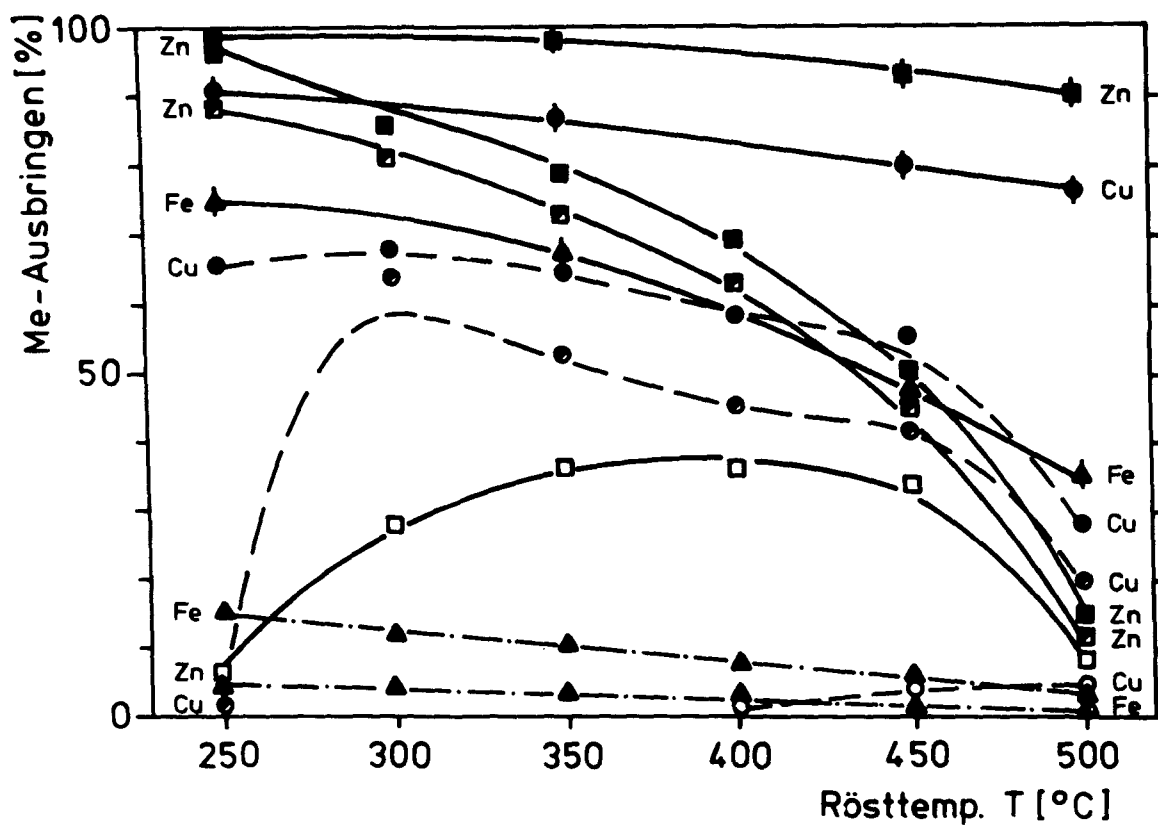
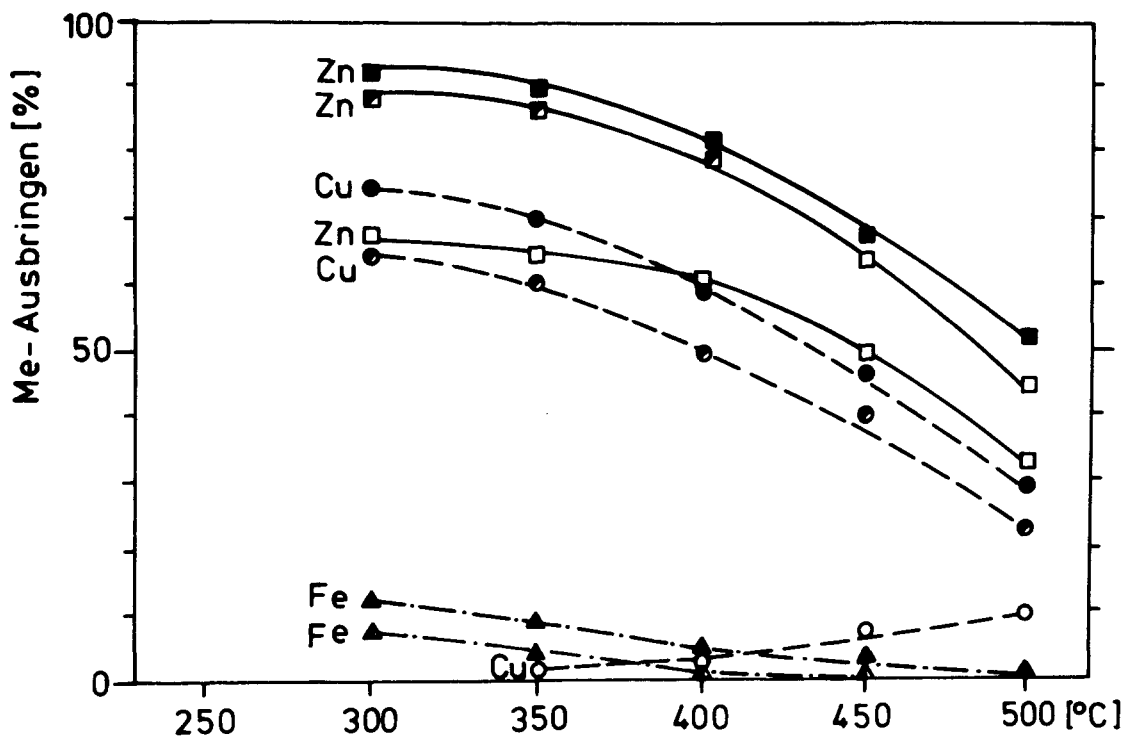


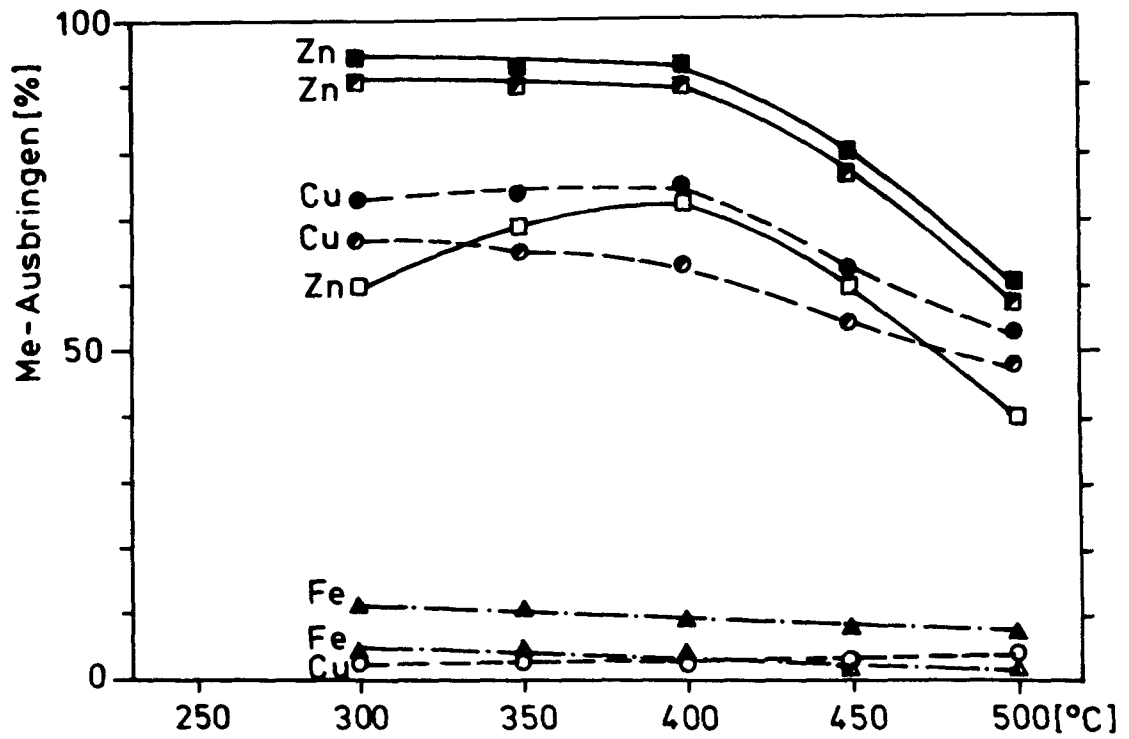
Abb. 13: Laugung mit H₂O, H₂SO₄ nach Röstung bei verschiedenen Temperaturen;
4 % NaCl
Laugung: 2 g/50 ml H₂O, 0,1 n H₂SO₄, 0,2 n H₂SO₄,
1 n H₂SO₄



Metall \ Laugungs-Mittel	H ₂ O	0,1nH ₂ SO ₄	0,2nH ₂ SO ₄
Cu	o	●	●
Zn	□	■	■
Fe	△	▲	▲

Laugung : 2g/50 ml H₂O
0,1nH₂SO₄
0,2n H₂SO₄

Abb. 14: Laugung mit H₂O, H₂SO₄ nach Röstung bei verschiedenen Temperaturen;
15 % NaCl



Metall \ Laugungs-Mittel	H ₂ O	0.1n H ₂ SO ₄	0.2n H ₂ SO ₄
Cu	○	◊	●
Zn	□	◻	■
Fe	△	▲	▲

Laugung: 2g/50ml H₂O
 0.1n H₂SO₄
 0.2n H₂SO₄

Abb. 15: Laugung mit H₂O, H₂SO₄ nach Röstung bei verschiedenen Temperaturen;
 41 % NaCl

Eine Laugung mit Wasser zeigt, daß im ganzen Rösttemperatur-Intervall von 250 - 500°C keine wasserlöslichen Eisenverbindungen vorliegen, daß Kupfer erst bei 400°C nur in ganz geringem Maße als CuSO_4 oder CuCl_2 wasserlöslich vorliegt, daß aber vom Zink bis zu 40 % mit Wasser gelöst werden können. Dieser wasserlösliche Anteil des Zinks ist aber zu gering, als daß mit einer Wasserlaugung Cu von Zn getrennt werden könnte, da beim anschließenden sauren Laugungsschritt zum Lösen des Kupfers nochmal soviel Zink in Lösung geht wie bei der Laugung mit Wasser.

Bei zunehmender NaCl-Konzentration im Trockengut (Abb. 14 und 15) steigt das Metallausbringen von Cu und Zn etwas stärker an als es dem etwas größeren Verhältnis von Säure zum Gehalt an Cu, Fe, Zn im Röstgut entspricht.

Auffällig ist bei einem NaCl-Gehalt von 15 % die verminderte Fe-Löslichkeit bei 350 - 400°C, die bei 450°C unter 2 % sinkt, aber bei einem NaCl-Gehalt von 41 % wieder die Werte erreicht, die man beim Laugen des Röstgutes mit 4 % NaCl erhält.

Die Wasserlöslichkeit von Cu-Verbindungen steigt mit zunehmendem NaCl-Gehalt nur sehr wenig an, Fe ist im ganzen Temperaturbereich bei allen drei untersuchten NaCl-Gehalten nicht wasserlöslich. Bei Zn steigt jedoch die Löslichkeit erheblich mit größeren Gehalten an NaCl und erreicht bei hohem NaCl-Gehalt fast den doppelten Wert von der Löslichkeit bei 4 % NaCl.

Bei allen Röstlaugerversuchen im Röstbereich von 300 - 500°C ist ein deutliches Abfallen der Löslichkeit von Cu und Zn ab 400°C zu höheren Temperaturen hin festzustellen, was möglicherweise durch bereits beginnende Ferritbildung bewirkt wird.

Bei den vorangegangenen Laugungen sind jeweils 2 g Röstgut mit 50 ml Wasser bzw. verdünnter Schwefelsäure versetzt worden. Um für eine spätere Auslegung von Rührbehältern deren Größe abschätzen zu können und um die maximal erreichbare Metallkonzentration in der Lösung zu bestimmen, ist festzustellen,

bei welchem Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis das Röstgut noch gerade gut gelaugt werden kann. Es wurden daher verschiedene Mengen Röstgut (4 % NaCl; 350°C) mit 50 ml Schwefelsäure von solcher Konzentration versetzt, daß sich jeweils eine gleiche Menge Schwefelsäure pro Menge Röstgut ergab. Die Ergebnisse sind in Abb. 16 wiedergegeben. Bis zu einem Feststoff-Säure-Verhältnis von 32 g Röstgut/50 ml 1,6 n H_2SO_4 konnte einwandfrei gerührt und gefiltert werden. Erst bei 64 g/50 ml 3,2 n H_2SO_4 wurde die Suspension teigig, so daß ein Feststoff-Säure-Verhältnis von 32 - 64 g pro 50 ml Säure die obere Grenze des Feststoffgehaltes beim Laugen bildet. Die Metallgehalte in der Lösung nach Laugen von 32 g mit 50 ml 1,6 n H_2SO_4 betragen dann:

Cu:	5	g/l	(69 % gelöst)
Zn:	30,5	g/l	(85 % gelöst)
Fe:	6	g/l	(3 % gelöst)

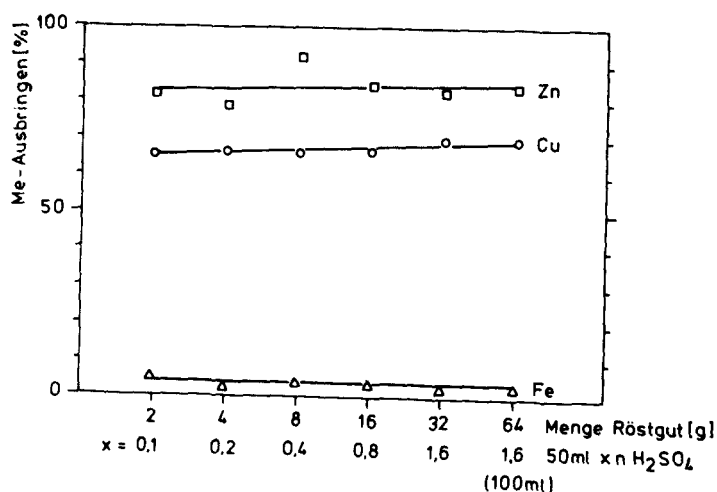


Abb. 16: Laugung verschiedener Mengen Röstgut mit H_2SO_4 bei gleichem Verhältnis Menge Röstgut/Menge H_2SO_4 ; 4 % NaCl; Rösttemperatur 350°C

5.2.1.4.2 Sulfatisierende Röstung

Wenn sich die Buntmetalle durch eine geeignete Röstung in Sulfate überführen lassen, braucht man nur mit Wasser anstatt mit Säure zu laugen. Es sind darum Versuche durchgeführt worden, Kupfer und Zink in eine wasserlösliche Form zu überführen. Der Anteil des Sulfid-Schwefels ist mit 5 % im salzfreien Trockengut jedoch so gering, daß sich Kupfer und Zink mit Luft normaler Zusammensetzung als Röstgas nur zu geringem Teil sulfatisierend rösten lassen. Kupfer ist gar nicht und Zink nur zu 40 % wasserlöslich geröstet worden. Der geringe Sulfid-Schwefel-Anteil bedingt einen zu geringen SO_2 -Partialdruck, so daß sich die Sulfate von Kupfer und Zink nicht in größerem Maße bilden können. Erst wenn der SO_2 -Partialdruck im Röstgas größer wird, können die Kupfer-Zink-Sulfate auch in größerer Menge entstehen. Zur Erhöhung des Partialdruckes von SO_2 gibt es verschiedene Möglichkeiten:

in der Gasphase:

Anreicherung des Röstgases mit O_2 ;

" " " " SO_2 ;

" " " " O_2 , SO_2 ;

in der festen Phase:

Anreicherung des Feststoffes mit Schwefel;

" " " " einem Schwefelträger,
z. B. Pyrit (FeS_2)

Bei O_2 -angereicherter Luft oder reiner O_2 -Atmosphäre wird durch den geringeren Anteil bzw. durch das Fehlen der Gaskomponente N_2 der Partialdruck p_{SO_2} erhöht. Durch Anreicherung des Röstgases mit SO_2 bzw. mit O_2 , SO_2 werden bei Temperaturen um 450°C gute Bedingungen zur Sulfatisierung von Cu und Zn erreicht. Weiter läßt sich durch Anreicherung des zu röstenden Schlamms mit Schwefel oder einem Schwefelträger wie Pyrit bei der Röstung eine stark SO_2 -haltige Atmosphäre erreichen, die die Voraussetzungen zur Sulfatisierung der Buntmetalle schafft.

Durch zusätzliche Einspeisung von O_2 und SO_2 in das Röstgas konnte bei $450^\circ C$ nachgewiesen werden, daß der gesamte Gehalt an Kupfer und Zink und auch der überwiegende Teil des Eisens sulfatisierend geröstet werden kann.

Durch eine Kreislaufröstung (Abb. 17) wurde der Anteil des SO_2 im Röstgas bereits soweit erhöht, daß das Ausbringen von Kupfer und Zink auf maximal 34 % Cu und 65 % Zn gebracht werden konnte. Fe wurde dabei nicht sulfatisiert. Das Metallausbringen ist bei einer Kreislaufröstung ohne besondere Gaszusätze jedoch noch zu gering. Ein Zusatz von Schwefel zum Trockengut läßt aber das Cu-Zn-Ausbringen bei Wasserlaugung sprunghaft ansteigen (Abb. 18).

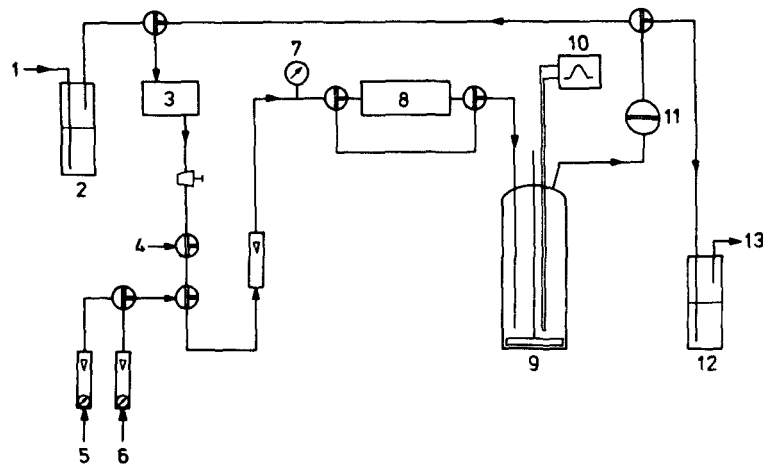
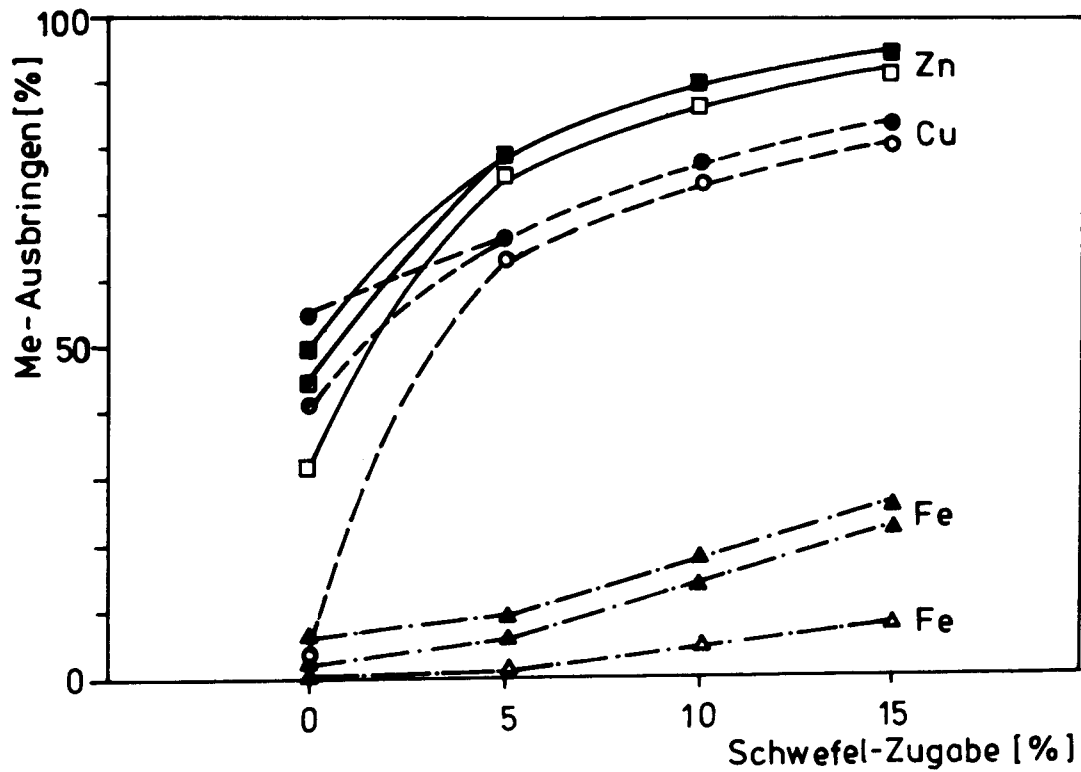


Abb. 17: Röstung mit O_2 , SO_2 -Zufuhr, Kreislaufröstung

- | | | |
|-------------------|----------------------------|------|
| 1 Frischluft | 8 Ausgleichbehälter | 10 l |
| 2 H_2SO_4 konz. | 9 Röstofen | |
| 3 Luftpumpe | 10 Temperatur-Aufzeichnung | |
| 4 Argon-Spülgas | 11 Filter | |
| 5 O_2 | 12 Waschflasche mit KOH | |
| 6 SO_2 | 13 Abgas | |
| 7 Druckmesser | | |

Durch das höhere Schwefelangebot und damit höheren SO_2 -Partialdruck des Röstgases lassen sich bei $450^\circ C$ Kupfer und Zink weit mehr sulfatisieren als mit dem ursprünglichen Sulfid-Schwefel-Gehalt. Wenn die zusätzliche Schwefelmenge nicht zu hoch ist (5 % Schwefelzusatz dürften ausreichen), wird nur sehr wenig Eisen (1,7 %) beim anschließenden Laugungsschritt



Metall \ Laugungs-Mittel	H ₂ O	0,1n H ₂ SO ₄	0,2n H ₂ SO ₄
Cu	○	◐	●
Zn	□	◑	■
Fe	△	◕	▲

Laugung: 2g/ 50ml H₂O
 0,1nH₂SO₄
 0,2nH₂SO₄

Abb. 18: Laugung mit H₂O, H₂SO₄ nach Röstung mit verschiedenen Schwefelzugaben;
 4 % NaCl; Rösttemperatur: 450°C

mit Wasser ausgebracht. Von Kupfer und Zink werden dagegen 63 bzw. 76 % wasserlöslich geröstet.

5.2.2 Flotations-Konzentrat

In ergänzenden Untersuchungen sind auch mit einem Flotations-Konzentrat aus dem Thermalschlamm MY 5 experimentelle Untersuchungen zur Röstung und Laugung durchgeführt worden. Auch dieses Material wurde uns freundlicherweise von der Firma PREUSSAG zur Verfügung gestellt. Die einzelnen Verfahrensstufen zu dessen Herstellung werden kurz dargestellt [7].

Der Schlamm wird durch Verdünnen mit Meerwasser auf einen Feststoffgehalt von 9 g/l und durch anschließende Eindickung auf einen Salzgehalt von 66 g/l und einen Feststoffgehalt von 60 g/l gebracht. Kaliumamylxanthat als Sammler bringt die Sulfidteilchen in einen hydrophoben Zustand, so daß sie nicht mehr vom umgebenden Wasser benetzt werden. Sie können so von eingebrachten Luftbläschen mitgerissen werden. Zur Aktivierung der Zink-Sulfid-Teilchen, die ohne Beleber-Zusatz lösliche Zink-Xanthate bilden würden, wird $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt, wodurch sich auf die Zink-Sulfid-Teilchen eine schützende Cu-S-Schicht setzen kann [18]. Damit keine Eisenoxide mitflotiert werden, gibt man als Drücker Na_2SiO_3 zu. Durch Zugabe eines Schäumers mit der Bezeichnung "Flotol B" werden die Luftbläschen an der Schlammoberfläche stabilisiert, da sie sonst wieder zerfallen und sich die flotierten Sulfid-Teilchen mit dem übrigen Schlamm vermischen würden.

Eine Teilanalyse des gelieferten flotierten Schlammes zeigt Tab. 5. Das Metallausbringen wird mit 80 % Zink bzw. 67 % Kupfer angegeben.

Nach Schätzungen von SUPP et al. [7] soll dieses Konzentrat zu Betriebskosten von 2,40 DM/m³ Schlamm bei einer Tagesleistung von 20.000 m³ aus dem Thermalschlamm hergestellt werden können.

	Gehalte [Gew.-%]	bei Abzug des NaCl
Zink	23,6	25,7
Kupfer	4,0	4,36
Eisen	15,9	17,3
NaCl	8,25	0
Schwefel gesamt	24,6	26,8
Sulfid-Schwefel	24,0	26,1

Tab. 5: Teilanalyse des gelieferten Flotations-Konzentrates
(flotierter MY 5-Schlamm)

5.2.2.1 Rösten, Laugen

Mit dem Flotations-Konzentrat wurden ähnliche Röst-Lauge-Versuche durchgeführt wie mit dem unflotierten Schlamm.

Das Konzentrat wurde in einer Kugelmühle gemahlen und im Exikkator aufbewahrt.

5.2.2.1.1 Oxidierende Röstung

Bei einer oxidierenden Röstung mit Luft ohne Zusätze läßt sich bei Laugung mit verdünnter Schwefelsäure 91 % Cu, 90 % Zn und nur 0,4 % Fe in Lösung bringen. Die benötigte Schwefelsäure kann (bei Durchführung im technischen Maßstab) gänzlich aus dem Abgas von der Röstung gewonnen werden. Die wichtigsten Angaben sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Me-Gehalte: Cu 4,0 % Zn 23,6 % Fe 15,9 %	2g/50ml H ₂ O			2g/50ml 0,1n H ₂ SO ₄ = 122,6kg H ₂ SO ₄ /1t			2g/50ml 0,15n H ₂ SO ₄ = 183,9kg H ₂ SO ₄ /1t			2g/50ml 0,2n H ₂ SO ₄ = 245,2kg H ₂ SO ₄ /1t		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Metall-Ausbringen [%]	10	55	0	70	80	0	91	90	0,4	92	90	1,6
Metall-Ausbringen [g Metall/100 g Konzentrat]	0,40	12,98	0	2,80	18,88	0	3,64	21,24	0,06	3,68	21,24	0,38
als sulfatgebundene H ₂ SO ₄ [g/100 g Konzentrat]	0,617	19,47	0	4,32	28,32	0	5,61	31,86	0,16	5,67	31,86	0,97
Summe H ₂ SO ₄ [g/100 g Konz.]		20,09			32,64			37,64			38,51	
Summe H ₂ SO ₄ ohne Fe-Anteil [g/100 g Konzentrat]		20,09			32,64			37,386			37,53	
eingesetzte H ₂ SO ₄ [g/100 g Konzentrat]		0			12,26			18,39			24,52	
tatsächlich gebrauchte H ₂ SO ₄ für Laugen von Cu, Fe, Zn [g/100 g Konzentrat]		0			12,55			17,54			18,42	
H ₂ SO ₄ -Überschuß auf Cu, Fe, Zn bezogen [%]		0			- 2,3*			+ 4,8			+ 33	
H ₂ SO ₄ -Überschuß auf Cu, Zn bezogen [%]		0			- 2,3*			+ 5,8			+ 40,5	

*innerhalb der Fehlergrenze der Atomabsorptions-Spektroskopie

Tab. 6: Laugung des Konzentrates nach oxidierender Röstung

Schwefelsäure-Bilanz

41 % des Sulfidschwefels gehen bei der oxidierenden Röstung ins Abgas und können auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

	pro 1 t Konzentrat	pro 22,8 kg Konzentrat $\hat{=}$ 1 m ³
Schwefelsäure-Gewinnung aus dem Abgas:	294 kg	6,86 kg
Schwefelsäure-Verbrauch zur Laugung:	<u>183,9 kg</u>	<u>4,19 kg</u>
Verbleiben:	110,1 kg	2,67 kg

5.2.2.1.2 Sulfatisierende Röstung

Zur sulfatisierenden Röstung wurden 10 g Konzentrat eingesetzt und bei 450°C 60 Minuten geröstet. Dabei wurde die Röstluft mit 30 l/h im Kreislauf umgepumpt und 6 l O₂/h eingespeist, wobei der Gasüberdruck konstant 1 m WS betrug. Die Temperatur von 450°C wurde durch Energieregulierung am Transformator konstant gehalten. Die Gewichtserhöhung betrug 20 %. Anschließende Laugung mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen brachte folgendes Metall-Ausbringen:

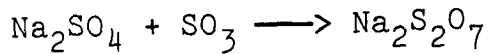
Laugungs-Temperatur	Ausbringen in %		
	Cu	Fe	Zn
20°	90	18,4	94,3
50°	91	14,3	93,2
90°	94	8,9	92,1
100°	93	9,1	94,3

Das abnehmende Fe-Ausbringen erklärt sich aus der Hydrolyse bei höheren Temperaturen.

Eine sulfatisierende Röstung mit Frischluft ohne zusätzliche O₂-Zufuhr ist nur bei geringem Metall-Ausbringen möglich.

(10 % Cu, 55 % Zn, 0 % Fe)

Bei Röstversuchen zur Sulfatisierung unter zusätzlicher SO₂-Einspeisung bei Temperaturen um 400 - 450°C ist festgestellt worden, daß das Flotationskonzentrat zusammenbackt und zum Teil zusammenschmilzt. Erst bei Verdünnen mit Seesand im Verhältnis 1 Teil Sand zu 2 Teilen Konzentrat konnte dieses Zusammenbacken vermieden werden. Bei einem Überangebot an SO₂ mit Fe₂O₃ als Katalysator wird SO₃ vermutlich mit bereits gebildetem Na₂SO₄ reagieren zu Na₂S₂O₇.



Dieses Natriumpyrosulfat kann durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von $400,9^\circ\text{C}$ bei ungenügender Verdünnung im Feststoff der Grund für das Verkleben des Röstgutes bei 450°C sein.

6. Auswertung

6.1 Vergleich der untersuchten Verfahren

Eine Übersicht über Metallausbringen und Chemikalienverbrauch der untersuchten Verfahren ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Als ein Kriterium für die Auswahl eines Verfahrens kann dann der Chemikalienverbrauch herangezogen werden, wenn er stark unterschiedliche Werte für die verschiedenen Verfahren aufweist. So scheiden allein aus diesem Grunde eine chlorierende und eine ammoniakalische Laugung des Thermalschlammes von vornherein aus. Eine schwefelsaure Laugung unter Luftzufuhr ohne Vorbehandlung des Schlammes benötigt fünfmal soviel H_2SO_4 wie eine Laugung nach oxidierender Röstung. Es wird relativ viel Eisen in Lösung gebracht (Metall-Gewichts-Verhältnis in der Lösung: $\text{Fe} : \text{Zn} = 1,54 : 1$; $\text{Fe} : \text{Cu} = 8,26 : 1$). Wie schon in Kapitel 5.2.1.2 erwähnt, stört der hohe Eisengehalt in der Lösung, da bei der Eisen-Ausfällung als Hydroxid oder Jarosit relativ viel Zink mitgerissen wird, welches bei der Jarosittfällung wieder mit verdünnter Säure ausgewaschen werden muß [20].

Wird vor dem sauren Laugen eine Vorbehandlung in Form einer Röstung gewählt, können Kupfer und Zink selektiv gegenüber Eisen aus dem Schlamm gelaugt werden.

Wie aus Tabelle 7 und 8 hervorgeht, bringt eine Flotation des Thermalschlammes nach der Laugung in der Metallausbeute keine Vorteile gegenüber der Laugung des unflotierten Schlammes, zumal auch noch nach SUPP et al. [7] die Betriebskosten von $2,40 \text{ DM/m}^3$ für die Flotation zu berücksichtigen sind. Als

	Unflotierter Schlamm												Flotations-Konzentrat								
	Cl ₂ -Laugung			H ₂ SO ₄ -Laugung			NH ₃ -Laugung			H ₂ SO ₄ -Laugung nach oxid. Rösten			Laugung nach sulf. Rösten			H ₂ SO ₄ -Laugung nach oxid. Rösten			Laugung nach sulf. Rösten		
	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe(S)	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
Metall-Ausbringen [%]	100	100	35	92	98	27	90	90	0(100)	69	85	3	63	76	1,7	91	90	0,4	94	94	9
Metall-Ausbringen [kg/m ³]	1,4	6,7	13	1,25	6,59	10,0	1,2	6,0	0(6,0)	0,94	5,7	1,1	0,86	5,1	0,63	0,83	4,8	0,01	0,86	5,1	0,32
Metall-Ausbringen unter Berücksichtigung der Flotation, auf Ur- sprungsgehalt bezogen [%]																					
																60	72	0,04	63	75	0,9
Chemikalien-Verbrauch [kg/m ³]	Cl ₂ :			H ₂ SO ₄ :			NH ₃ :			H ₂ SO ₄ :			S :			H ₂ SO ₄ :			H ₂ SO ₄ :		
	6,2	29,1	98,8				1,3	6,3	0 6,35												
Summe [kg/m ³]	134,1			46,7			13,95 (mit Verlusten: 16,0)			15,21			6,0			4,19					
Gewinn vom Abgas [kg/m ³]										5,49			H ₂ SO ₄ : 14,62			6,86			1,68		
noch bereitzustellen [kg/m ³]										9,72			-14,62			-2,67			-1,68		
Betriebskosten Flotation [DM/m ³]																2,40			2,40		

Tab. 8: Auswertung: Metallausbringen und Chemikalienverbrauch bei den untersuchten Verfahren

kostengünstig erweist sich alleine ein Verfahren, das als Kernstück eine oxidierende Röstung und anschließende saure Laugung beinhaltet. Eine genauere Kostenabschätzung bleibt einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vorbehalten.

		Cu	Zn	Fe	(S)
Metall-Gehalt im Rohfördergut	[kg/m ³]	1,36	6,72	37,0	(5,97)
Metall-Ausbringen nach Flotation	[%]	67	80	9,8	(91,5)
Metall-Gehalt nach Flotation	[kg/m ³]	0,911	5,38	3,61	(5,47)
1 m ³ Rohfördergut $\hat{=}$ 120 kg tr. salzfreier Feststoff $\hat{=}$ 22,8 kg Konzentrat					
Feststoff-Ausbringen nach Flotation = 19 %					

Tab. 7: Kenngrößen des flotierten Materials

6.2 Verfahrensdurchführung für unflotierten Thermalschlamm

Von den Ergebnissen in den Laborversuchen ausgehend, läßt sich jetzt ein technisch sinnvolles Verfahren angeben, wie der Thermallaugenschlamm auf Kupfer und Zink verarbeitet werden kann (Abb. 19).

Der geförderte Schlamm wird im Verhältnis 9 Teile Meerwasser : 1 Teil Schlamm mit Meerwasser verdünnt, mit Flockungsmitteln versetzt und nach dem Eindicken mittels Zentrifugen bzw. Dekanter teilentwässert (ca. 80 % Restfeuchte) und daraufhin in große Sammelbecken gepumpt, wo er über Monate hinweg an der Luft getrocknet wird. Von einer Flotation wird wegen der hohen spezifischen Kosten abgesehen. Der trockene Feststoff hat dann einen Salzgehalt

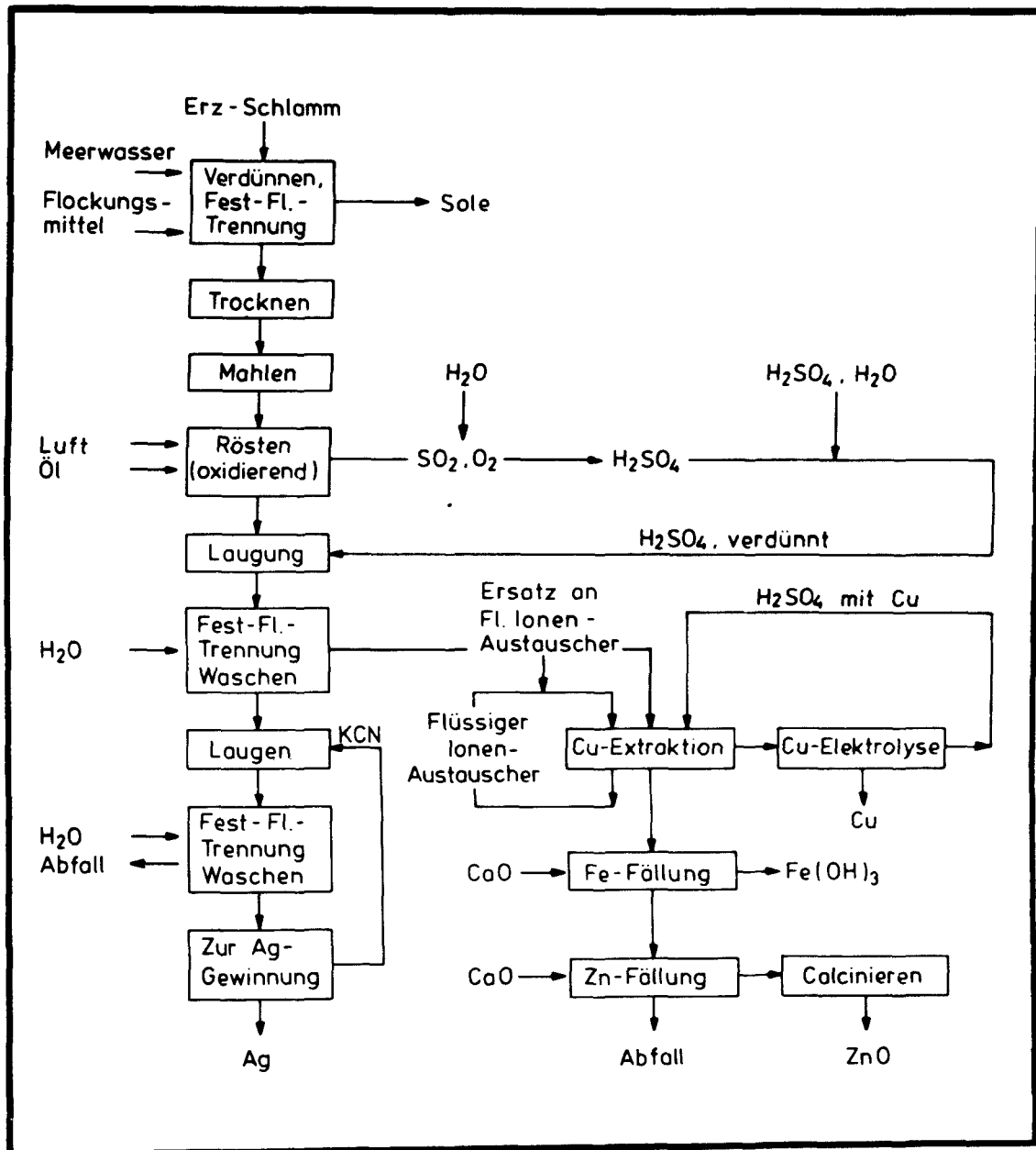


Abb. 19: Verfahrensfliessbild für die Verarbeitung von
Cu, Zn, Ag von hydrothermalen Erzschlammern;
Beispiel 1

von 15 - 20 % und gelangt nach der Mahlung zur Röstung, die mittels zirkulierender Wirbelschicht durchgeführt wird. Die Rösttemperaturen liegen zwischen 350 und 400°C.

Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Man kann oxidierend rösten bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C. Da der Sulfid-Schwefel-Gehalt des Schlammes mit 5 % zu niedrig ist, um die Verbrennung aufrechtzuerhalten, muß für eine oxidierende Röstung Wärme aus Öl oder Erdgas zugeführt werden. Bei diesen Bedingungen bilden sich die Oxide des Kupfers und Eisens und zu 40 % des Zinks, 60 % des Zinks werden hierbei wasserlöslich geröstet.

Das Abgas vom Röstprozeß kann auf H_2SO_4 verarbeitet werden und gelangt zum Laugen des Röstgutes. Nach der Trennung der metallhaltigen Lauge von den ungelösten Feststoffen wird eine Kupfer-Extraktion z. B. mit dem flüssigen Ionenaustauscher LIX 64 N durchgeführt und Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Die Zink-Eisen-haltige Lauge mit dem hohen NaCl-Gehalt kann nach bekannten Verfahren mit CaO behandelt werden, wobei erst Eisen als $Fe(OH)_3$ oder auch als Jarosit nach STEINVEIT [20] und in der zweiten Fällstufe Zink als $Zn(OH)_2$ gefällt wird. In einer anschließenden Calcinierstufe kann das Zinkhydroxid zum Zinkoxid calciniert werden. Für eine NaElektrolyse läßt sich die Zinklauge nicht verwenden, da der Chloridgehalt zu hoch ist. Wenn man zu einer geeigneteren Lauge gelangen wollte, müßte man den geförderten Schlamm mit Süßwasser und nicht mit Meerwasser waschen. Das aber würde unter den Verhältnissen am Roten Meer einen zu großen Aufwand erfordern.

Eine andere Möglichkeit bestünde in einer Extraktion des Zinks aus dieser Fe-NaCl-Lösung. Es käme dafür das Extraktionsmittel DEHPA (di-2-ethylhexyl-Phosphor-Säure) in Frage [19].

Die ungelösten Feststoffe nach der sauren Laugung und Laugenabtrennung können mit Kalium-Cyanid KCN gelaugt werden, um Silber als Silber-Kalium-Cyanid-Komplex in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung kann das Silber auf bekanntem Wege gewonnen werden. Ob allerdings sich dieser Schritt lohnt bei den geringen Silber-Gehalten bedarf noch einer näheren Prüfung. Zwar ist Silber 100 mal mehr wert als Kupfer, aber es ist auch nur mit dem 100sten Teil des Kupfergehaltes im Schlamm vertreten.

2. Die andere Röstmöglichkeit ist das sulfatisierende Rösten bei 450°C (Abb. 20), wobei dem getrockneten und gemahlenden Schlamm Schwefel zugesetzt wird. Durch die Verbrennung des zusätzlichen Schwefels entfällt größtenteils eine zusätzliche Energiequelle, und man gewinnt zusätzliche Schwefelsäure, die man verkaufen kann. Die Laugung dieses Röstgutes geschieht mit Wasser. Der übrige Weg des Verfahrens ist der aus dem 1. Beispiel.

Man kann aber auch eine Kombination der beiden Röst-Lauge-Möglichkeiten durchführen. Bei der oxidierenden Röstung kann nicht soviel Schwefelsäure erzeugt werden wie zur Laugung erforderlich ist. Bei der sulfatisierenden Röstung entsteht mehr Schwefelsäure als gebraucht wird. Durch Wahl des geeigneten Verhältnisses (2 : 1) der Anzahl von oxidierenden und sulfatisierenden Öfen läßt sich die Bilanz ausgleichen.

Je nach der wirtschaftlichen Lage des Rohstoffmarktes für Schwefel und Schwefelsäure kann das eine oder andere Verfahren oder die angegebene Kombination gewählt werden.

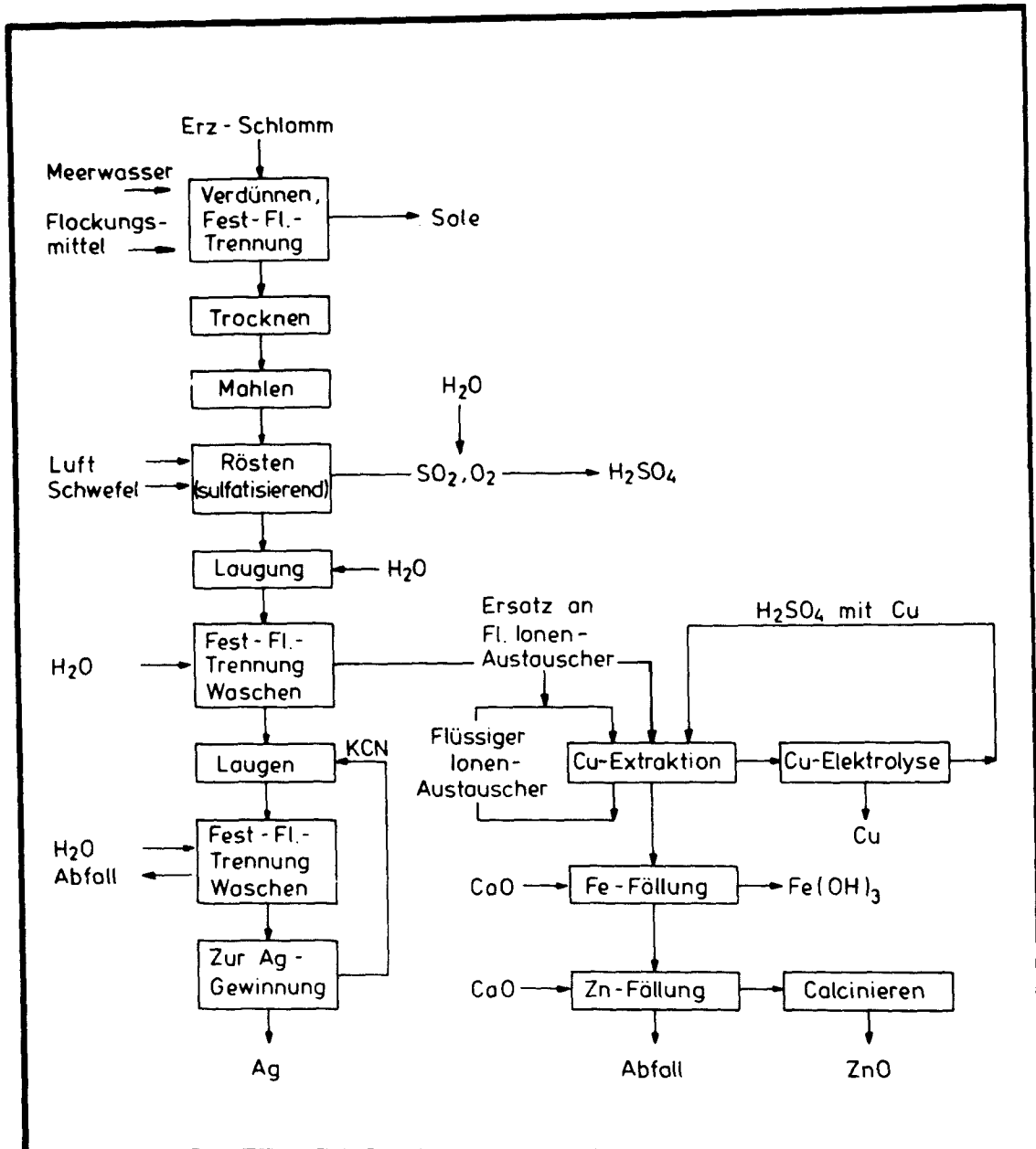


Abb. 20: Verfahrensfliessbild für die Verarbeitung von Cu, Zn, Ag von hydrothermalen Erzschlamm; Beispiel 2

7. Anlage-Komponenten

In diesem Kapitel sollen einige Überlegungen über den Stand der Technik zu den einzelnen notwendigen Verfahrensschritten angestellt und Vorschläge für eine Lösung der anstehenden Aufgaben gemacht werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nur solche Komponenten zum Einsatz kommen können, die den gewaltigen Durchsätzen gewachsen sind.

Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit muß eine Mindestkapazität an täglicher Kupfer- und Zinkproduktion vorausgesetzt werden. Das führt zu Größenordnungen von 50.000 jato Kupfer und etwa dem dreifachen Wert, d. h. 150.000 jato Zink.

Legt man diese Zahlen zugrunde, ergibt sich die Erfordernis nach Verarbeitung von etwa 100.000 m^3 Hydrothermallaugenschlamm pro Tag. Diese Menge muß mit leistungsfähigem Gerät täglich gefördert werden. An den Transport des geförderten Schlammes zum Land schließt sich eine Feststoff-Flüssigkeits-Trennung an, die möglicherweise bereits zum Teil auf dem Transportschiff durchgeführt werden kann. Je nach Ausgestaltung des Waschschrilles ist der verbleibende Feststoffanteil noch mehr oder weniger salzhaltig. Legt man einen NaCl-Gehalt von 15 % zugrunde, so ergeben sich Verarbeitungsmengen von ca. 14.000 t getrocknetem Feststoff pro Tag. Wird der Schlamm völlig NaCl-frei gewaschen, erniedrigt sich die Menge auf ca. 11.000 t pro Tag. Dies entspricht einem Durchsatz von etwa $3,5 \cdot 10^6 \text{ t/a}$. Der Schlamm muß vor dem Rösten getrocknet und gemahlen werden. Die zum Einsatz gelangenden Trocknungs- und Mahlanlagen müssen nicht nur sehr leistungsfähig, sondern darüberhinaus auch noch sehr billig arbeiten.

Die anschließende Röstung des Trockenproduktes setzt etwa 12.000 t pro Tag um. Die eigentliche Kupfer- und Zinkabtrennung aus dem Rohmaterial geschieht auf extraktivem Wege. Legt man eine 80 %ige Gesamtauslastung der Anlage zugrunde sowie eine Ausbringung von 60 % für Kupfer und 75 % für Zink, so errechnen sich Produktionszahlen von rund

16.000 jato für Kupfer und
130.000 jato für Zink.

Man liegt damit gerade an der unteren Grenze der Rentabilität. Bei allen Verfahrensschritten sind Fragen der Umweltverträglichkeit besondere Aufmerksamkeit zu widmen.

7.1 Fördern

Bei dieser Aufgabe handelt es sich wohl um den heute noch am wenigsten überschaubaren Verfahrensschritt des Gesamtprozesses. Es sind an praktischen Verfahren noch so gut wie keine vorhanden. Demzufolge ist man weitgehend auf Spekulationen angewiesen. Bei entsprechenden Anstrengungen sollte es jedoch in absehbarer Zeit und rechtzeitig möglich sein, brauchbare technische Methoden anzubieten, die außerdem zu wirtschaftlich tragbaren Kosten arbeiten. Ein zusätzlich wichtiges Problem bei der Förderung der Schlämme ist die Forderung, dabei nicht die Ökologie des Meeres zu stören. Grundsätzlich wird eine gewisse Beeinflussung des biologischen Gleichgewichtes nicht ganz vermeidbar sein; die Auswirkungen sollten jedoch ein vertretbares Ausmaß nicht überschreiten. Dies gilt vor allem für die gebietsmäßige Ausdehnung. Sofern eine geringfügige schädliche Beeinflussung auf einen streng lokalisierten Bereich beschränkt werden kann, mag dies ohne ernste Bedeutung sein; vermieden werden müssen auf alle Fälle großflächige Auswirkungen.

Zum Problem der Förderung von Thermalschlämmen aus dem Roten Meer sind nur sehr wenige Veröffentlichungen bekannt geworden. In einer zugänglichen Schrift von BOES et al. [21] werden die prinzipiellen Möglichkeiten der Förderung mit Hilfe eines Doppelrohrfördersystems erörtert. Die Abbildungen 21 und 22 zeigen ein solches Fördersystem, das entweder als Rohrpaar oder als konzentrisches Doppelrohr ausgeführt wird.

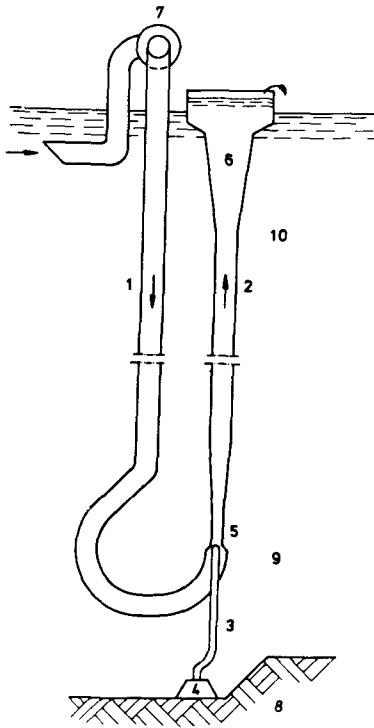


Abb. 21: Doppelrohrstrang

- 1 Fallrohr
- 2 Steigerohr
- 3 Spülrohr
- 4 Saugkopf
- 5 Injektor

nach [21]

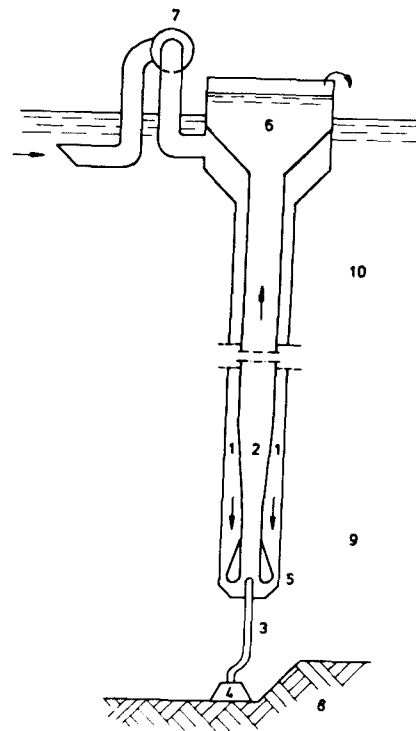


Abb. 22: Konzentrisches Doppelrohr

- 6 Sedimentscheidung
- 7 Pumpen
- 8 Sedimentschlamm
- 9 Schwere Sole
- 10 Salzwasser

nach [21]

Durch das Fallrohr wird der Schürfstelle am Meeresboden leichtes Oberflächenwasser geringen Salzgehaltes zugeführt, welches hier mit dem Fördergut beladen wird und im Steigerohr wieder zur Wasseroberfläche gelangt. Dabei macht man sich den Differenzdruck am Meeresboden zwischen der schweren Sole und dem leichteren Oberflächenwasser zunutze. Wird die Förderanlage so ausgelegt, daß der gesamte Förderdruck im Rohr die statische Druckdifferenz zwischen dem Rohrrinnern und der umgebenden Sole nicht überschreitet, so drückt sich das Sediment-Sole-Gemisch infolge des relativ höheren Außendruckes über ein Spülrohr in den Rohrstrang. Es kann daher bei dieser Anordnung

am Schürfort auf Pumpen und Druckschleusen verzichtet werden. Erfolgt die Einleitung des Sediment-Sole-Gemisches über eine Venturidüse, entsteht an der Einleitungsstelle ein relativer Unterdruck, wodurch noch eine zusätzliche Druckerhöhung im Rohr möglich ist.

In einem durchgerechneten Beispiel von BOES beträgt bei einer Tagesförderung von 5.000 t Sedimentschlamm und einem Gesamtwirkungsgrad von 43 % die Antriebsleistung für die Pumpen 562 kW.

7.2 Fest-Flüssig-Trennung

7.2.1 Filter

Wegen der Feinkörnigkeit des Schlammes (über 70 % haben eine Korngröße unter 2 μm) kommen als Filtermaterial keine feinporigen Gewebe in Frage, da sich das Gewebetuch sehr schnell zusetzt und nicht restlos freigewaschen werden kann. In Laboruntersuchungen sind Filterversuche mit einer Handfilterplatte und Nadelfilzen als Filtermedium durchgeführt worden, die keine befriedigenden Ergebnisse brachten. Nach wenigen Durchgängen waren die Nadelfilze verstopft und konnten auch nicht freigewaschen werden.

Aufgrund der Eigenschaft des Schlammes, bei der Vakuum-Filtration schnell einen Filterkuchen aufzubauen, der seinerseits als Filter wirkt, sind Filterversuche mit Drahtgeweben durchgeführt worden, deren Maschenweite im Bereich 30 - 200 μm lag. Als günstig hat sich dabei ein Drahtgewebe mit 50 - 60 μm Maschenweite herausgestellt. Für Abschätzungen können in etwa solche Filterversuche mit der Handfilterplatte herangezogen werden zur Simulation eines Vakuumtrommelfilters.

Die Filterleistung ist jedoch mit einer Kuchendicke von 1 - 2 mm bei einer Gesamtfiltrationszeit mit Ansaugen, Waschen, Antrocknen von 60 - 90 sek äußerst gering. Man würde enorm große Filterflächen in der Größenordnung von 10.000 m² brauchen, wollte man für die Tagesförderung von 100.000 m³ Schlamm eine Fest-Flüssig-Trennung auf Vakuumtrommelfiltern vornehmen. Es ist deshalb völlig klar, daß eine Fest-Flüssig-Trennung des Schlammes nicht auf Trommelfiltern durchgeführt werden kann.

7.2.2 Zentrifugen

Eigene Versuche mit einer Laborzentrifuge brachten ermutigende Ergebnisse. Als günstig für das Absetzverhalten des Schlammes hat sich das nichtionogene Flockungsmittel PRAESTOL 2830 der Firma STOCKHAUSEN, Krefeld, erwiesen. Bei einer Dosierung von 5 ml einer 0,1 %igen Lösung pro Liter eines 9 : 1 verdünnten Schlammes waren gute Absetzergebnisse zu erzielen. Von 2 Litern des verdünnten Schlammes wurden 1,8 Liter abdekantiert. Die restlichen 200 ml mit einem Feststoffgehalt von 60 g/l und einem NaCl-Gehalt von 30 g/l wurden in eine Laborzentrifuge gegeben. 60 sek Zentrifugieren bei 2.600 U/min entspr. einer Schleuder-Ziffer

$$Z = \frac{b}{g} = \bar{a} \frac{\pi^2}{g} \cdot \frac{n^2}{1.800} = 890$$

ergaben 115 ml klares Zentrat. Weitere 60 sek brachten noch weitere 12 ml klares Zentrat und 72 ml Zentrifugat mit 75 % Restfeuchte.

Ein Versuch im größeren Maßstab wurde auf einer Dekantierzentrifuge KVZ 422 bei der Firma KRAUSS MAFFEI, München, durchgeführt. Der Durchsatz betrug 5.500 l/h. Da nur eine geringe Menge Schlamm zur Verfügung stand, konnte es sich nur um einen ersten kurzen Tastversuch handeln. 35 kg Thermal-laugenschlamm wurden im Verhältnis 9 : 1 mit Wasser verdünnt. In diese Suspension wurde als Flockungsmittel PRAESTOL 2900

gegeben und ohne vorher abzudekantieren in die Dekantierzentrifuge gepumpt. Der Versuch zeigte folgende Ergebnisse:

Zulaufkonzentration	10,7 g/l
Durchsatz	5.500 l/h
Flockungsmittelzusatz	300 g/m ³
Feststoffkonzentration im Zentrat	2,3 g/l
" im Zentrifugat	23 Gew.-% (pumpfähig)

Der Flockungsmittelzusatz erscheint recht hoch; in eigenen Laborversuchen wurde ein Verbrauch von 50 g Flockungsmittel PRAESTOL 2830/m³ gefördertem Schlamm mit 120 g salzfreiem Feststoff/l bzw. 5 g/m³ Suspension mit 12 g Feststoff/l ermittelt.

Der Versuch mit der Dekantierzentrifuge zeigt, daß dieser Weg der Fest-Flüssig-Trennung gangbar ist. Der Verfahrensschritt der Fest-Flüssig-Trennung würde also folgendermaßen aussehen:

Der geförderte Schlamm wird mit Meerwasser im Verhältnis 9 : 1 verdünnt und unter Zugabe von Flockungsmitteln, z. B. PRAESTOL 2830, in der Konzentration 5 g/m³ in Eindicker geleitet. Acht Teile gehen als Sole ins Meer zurück, die restlichen zwei Teile mit 60 g/l Feststoff und 60 g/l NaCl werden mit Dekantierzentrifugen auf 200 g/l Feststoff mit 75 - 80 % Restfeuchte gebracht. Dieser pumpfähige Schlamm wird in große Becken gepumpt, wo er über Monate hinweg trocknet.

7.3 Trocknung

Nach dem Zentrifugieren fällt ein pumpfähiger Schlamm mit ca. 80 % Wassergehalt an. Bei 100.000 m³ täglich gefördertem Schlamm sind das ca. 56.000 m³/d Wasser, die zu verdampfen sind. Solche riesigen Wassermengen brauchen entsprechend große Verdampfungsflächen.

Pro 1 m³ Schlamm sind 560 l Wasser zu verdampfen.

560 kg Wasser/m³ x 540 kcal/kg = 302.400 kcal/m³

Ölmenge: 302.400 kcal/m³ / 10.000 kcal/l = 30,2 l Öl/m³ Schlamm.

Nimmt man eine mögliche Wärmerückgewinnung von 80 % an, braucht man 6 l Heizöl/m³ Schlamm alleine zum Verdampfen des anhängenden Wassers.

Schwierigkeiten treten aber auch bei der Anzahl und Größe der Trockner auf. So liegt die maximale Leistung eines großen Wirbelschichttrockners um 100 t Wasser/d, und es wären Hunderte von Trocknern nötig, um die Riesenmengen Schlamm zu trocknen.

Einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten bietet eine andere Lösung des Trocknungsproblems. Angesichts der für eine Trocknung an freier Luft recht guten klimatischen Bedingungen an den Küsten des Roten Meeres wird eine großflächige Trocknungsart vorgeschlagen. Der teilentsalzte und noch pumpfähige Schlamm wird in lange flache Becken von 50 m Breite und 1 m Höhe und 5.000 m Länge gepumpt. In ca. 3 - 5 Monaten ist dann der Schlamm soweit durchgetrocknet, daß er von Räumfahrzeugen zusammengetragen, von einem Großbagger in Waggons geladen und zur Mahlstation gefahren werden kann. Wenn 5 Monate vor Aufnahme des eigentlichen Betriebes mit der Förderung und Trocknung begonnen wird, kann jeden Tag die benötigte Menge Trockengut verarbeitet werden.

Um einen Anhaltswert für das Abtrocknen des Schlammes zu gewinnen, sind einfache Trocknungsversuche durchgeführt worden. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 45 % und einer Raumtemperatur im Labor von 25°C ist eine Wasserabnahme im Zentrifugat von durchschnittlich 1,6 mm/d festgestellt worden.

Bei direkter Sonneneinstrahlung, höherer Temperatur und Luftbewegung von 1 - 2 m/sek, wie sie am Roten Meer herrscht, kann der Wert von 1,6 mm/d um ein Vielfaches verbessert werden.

So ist bei einem Trocknungsversuch unter direkter Sonneneinstrahlung und einer Lufttemperatur von 25°C und 60 % Luftfeuchtigkeit bei einer Luftbewegung von 2 m/sek eine Wasserabnahme von 9 mm/d beobachtet worden.

Auch wenn für die Auslegung einer Trocknungsanlage umfangreichere Versuche notwendig sind, läßt sich bereits eine erste grobe Abschätzung über die Trocknung geben.

Für die Abtrocknung bei wesentlich stärkerer Sonneneinstrahlung am Roten Meer wird eine tägliche Wasserabnahme von 20 - 30 mm angenommen. Für eine 1 m dicke Schicht ergibt sich dann ein Zeitraum von 30 - 50 Tagen, in dem die Feuchtigkeit des Schlammes linear abnimmt. Das ist das Oberflächenwasser. Für die restlichen 20 - 30 % Flüssigkeit, auf den Feststoff bezogen, muß noch einmal soviel Zeit angesetzt werden. Der Schlamm dürfte also in 3 - 5 Monaten durchgetrocknet sein. Der Restwassergehalt wird dann ungefähr bei 5 - 10 % liegen.

Die Anzahl der benötigten Trocknungsbecken ergibt sich aus der Schlammmenge nach dem Zentrifugieren (ca. 80.000 m³/d) und der Trocknungszeit (3 - 5 Monate). Die Becken haben eine Größe von 50 m x 5.000 m x 1 m = 250.000 m³.

Bei einer Förderleistung von 100.000 m³/d und einem Zentrifugatanfall von ca. 80.000 m³/d werden bei dreimonatiger Trocknungszeit etwa 30 Becken und bei einem fünfmonatigen Trocknungszyklus etwa 48 Becken benötigt.

Die anschließende Mahlung stellt kein grundsätzlich technisches Problem dar. Vielmehr ist es eher ein Mengenproblem, da täglich eine Menge von etwa 12.000 t Trockengut zu mahlen ist.

7.4 Rösten

Für die Röstung der täglich anfallenden 10.000 - 12.000 t Feststoff bietet sich als wirtschaftlichster Verfahrensschritt nur die zirkulierende Wirbelschicht an. Das Prinzip ist aus Abbildung 23 zu erkennen [22]. Ein Großteil des eingeführten Feststoffes wird im Kreislauf geführt. Die zur Abröstung erforderliche Wärme wird durch direkte Verbrennung von Brennstoff in eine Wirbelschicht eingebracht. Dabei dienen Verbrennungsluft und Verbrennungsgas gleichzeitig als Wirbelmedium.

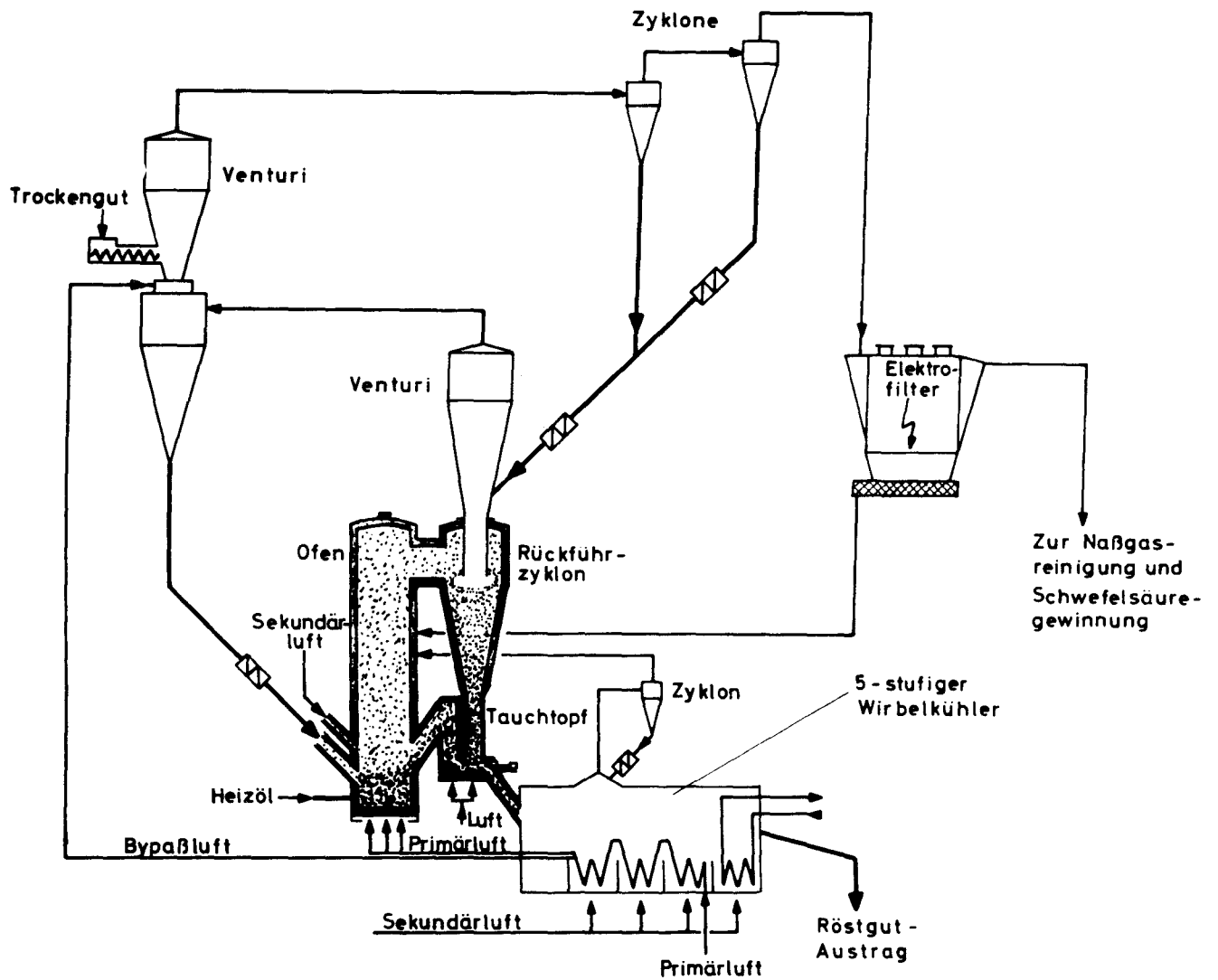


Abb. 23: Wirbelschichtanlage für eine zirkulierende Wirbelschicht; nach [22]

Die Verbrennungsluft kann so in primäre Wirbelluft und Sekundärluft aufgeteilt werden, daß im Röstofen solche Strömungsverhältnisse herrschen, daß sich ein Wirbelbett unterschiedlicher Feststoffkonzentration ausbildet. Im Unterteil besteht ein Wirbelbett hoher Feststoffkonzentration, das als Verweilzeitreservoir für die abzuröstenden Teilchen dient; ab Sekundärluftzuführung findet eine zunehmende Entmischung statt, die bis zum Feststofftransport führt.

Im Rückführzyklon wird der zirkulierende Feststoff abgeschieden und über einen Tauchverschluß in den Ofen zurückgeführt. Der im Röstsystem zirkulierenden Feststoffmenge wird am Tauchkopf ständig der Anteil entzogen, der als fertiges Röstprodukt anfällt. Die Wärme des abgerösteten Materials wird über Wärmeaustauscher zur Vorwärmung der Verbrennungs- bzw. Fluidisierungsluft ausgenutzt. Der Heizwert des Feststoffes ist jedoch mit $H_o = 129 \text{ kcal/kg}$ so gering, daß nach Berechnungen der Firma LURGI, Frankfurt, [23] bei der Oxidation noch zusätzlich mit etwa 3 kg Öl je Tonne Feststoff geheizt werden muß.

Eine Skizze der Röstanlage mit Schwefelsäuregewinnung zeigt Abbildung 24. Für die Röstung werden 3 Rösteinheiten mit zusammen ca. 10.000 t/d vorgeschlagen, bestehend aus je einem Reaktor, Zyklon und Wirbelkühler. Der Durchsatz an Röstgasen beträgt ca. $200.000 \text{ N m}^3/\text{h}$ mit 2 Vol.-% SO_2 . Die Gase werden in Heißelektrofiltern entstaubt und in einer Naßgasreinigung gekühlt und gereinigt. Eine Kühlung der Röstgase ist notwendig, um das in den Röstgasen enthaltende Wasser auszukondensieren, damit in der nachgeschalteten Schwefelsäureanlage die Säurekonzentration gehalten werden kann.

Die gereinigten Gase müssen auf 430°C erhitzt werden. Man kann dazu Öl verwenden, da CO_2 und H_2O der Kontaktmasse nicht schaden. Durch die Verbrennungsgase wird der Gasdurchsatz auf $250.000 \text{ N m}^3/\text{h}$ erhöht. Es werden darum 2 Einheiten für die Schwefelsäuregewinnung vorgeschlagen.

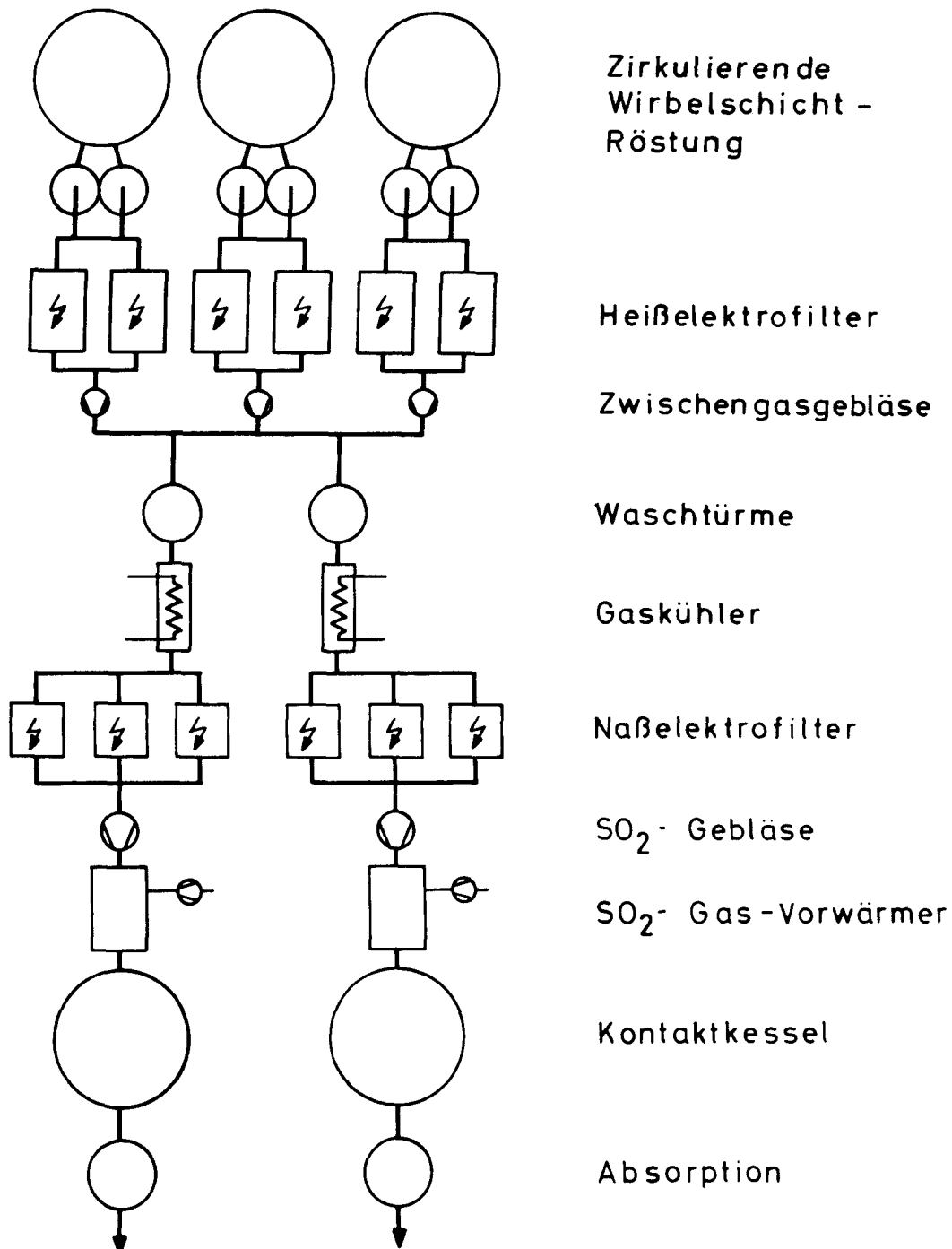


Abb. 24: Röstung in der zirkulierenden Wirbelschicht mit anschließender Schwefelsäuregewinnung; nach [23]

Nach dem dreistufigen Kontaktapparat, in dem die Reaktion von SO_2 zu SO_3 stattfindet, wird in einer Absorptionsanlage 78 %ige Schwefelsäure erzeugt. Man erhält als Produkt 460 t H_2SO_4 als Monohydrat.

Selbstverständlich gibt es gerade zum Rösten noch eine ganze Reihe offener Fragen. So müßte z. B. geklärt werden, welches die beste Körnung für die Röstung und Weiterbehandlung ist, auch im Hinblick auf die Mahlung. Dann wäre noch näher zu untersuchen, wie sich das NaCl bei Röstung und Laugung verhält. Zu prüfen ist ferner, wie hoch die maximale SO_2 -Konzentration bei optimalen Betriebsbedingungen sein kann.

7.5 Laugen

Das noch heiße Röstgut kann direkt aus dem Wirbelkühler vom Röstprozeß in die Laugerei gegeben werden. Wie im Apparatefließbild (Abb. 28) dargestellt, wird das Röstgut in einem Laugebehälter gelaugt und nach kurzer Verweilzeit von 10 - 15 Minuten in die erste Stufe der vierstufigen Absetzanlage gepumpt. Die zum Laugen nötige Säure kommt zu 40 - 50 % vom Abgas der Röstung. Die restlichen 50 - 60 % müssen noch bereitgestellt werden. Für den Hauptteil der Laugerei wird eine etwa 10 %ige Schwefelsäure benötigt, die sich zusammensetzt aus der Schwefelsäure vom Abgas, aus zusätzlicher Schwefelsäure und dem Überlauf aus der dritten Absetzstufe. Die Zugabemenge der Säure läßt sich so einrichten, daß die ablaufende Lösung aus der ersten Absetzstufe einen für die nachfolgende Extraktion günstigen pH-Wert von etwa 1,8 - 2 hat.

Durch den Einsatz von großen Absetzbecken, in denen das Absetzen im Gegenstrom erfolgt, kommt man ohne eine viel aufwendigere Art der Feststoff-Flüssigkeits-Trennung wie Filtration oder Zentrifugieren aus. Der Durchsatz durch jedes Becken ist dann 10 - 12.000 t/d Feststoff mit etwa 30.000 m^3 /d Lösung.

Über die Größe der Absetzbecken können bereits erste Angaben gemacht werden. Absetzversuche mit gelaugtem Röstgut im Labor zeigten, daß der Schlamm sich besser absetzt als vor dem Rösten. Wenn noch zusätzliche Flockungsmittel eingesetzt werden, sollte sich ein solches Absetzverhalten ergeben, daß pro Absetzstufe ein Eindicker mit etwa 65 m Durchmesser genügt.

7.6 Extraktion

Für eine wirtschaftliche Extraktion von Kupfer aus Lösungen, die Kupfer, Zink, Eisen enthalten, gibt es einige erprobte organische Lösungsmittel, wie LIX von GENERAL MILLS, USA, und KELEX von ASHLAND CHEMICALS, USA. Das Extraktionsmittel LIX 64 N (LIX = Liquid Ion Exchanger) wird bereits in großem Umfang bei der Extraktion aus dünnen Kupferlösungen mit Kupfergehalten um 2 g/l in Sambia bei der Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd., Chingola, angewendet. Bei eigenen Untersuchungen zur Extraktion mit Kupfer-Eisen-Lösungen, die zusätzlich über 100 g NaCl/l enthielten, konnte nachgewiesen werden, daß mit LIX 64 N auch in salzsaurem Medium gute Extraktionserfolge zu erzielen sind. Man kann also dieses Mittel nicht nur im Sulfat-System, wie es normalerweise angewendet wird, einsetzen, sondern darüberhinaus auch im Chloridsystem.

Bei dem Förderumfang von 100.000 m³ Schlamm pro Tag fallen nach dem Rösten und Laugen ca. 30.000 m³ Lauge mit ca. 2,5 g Cu/l an. Nach Betriebserfahrungen der Nchanga Consolidated Copper Mines [24] benötigt man mit dem Extraktionsmittel LIX 64 N drei Extraktionsstufen und zwei Rückextraktionsstufen zum Aufnehmen des Kupfers aus der wäßrigen Phase in die organische und aus der organischen wieder in die wäßrige schwefelsäurehaltige Phase, welche direkt zur Elektrolyse geführt wird (Abb. 25 - 27).

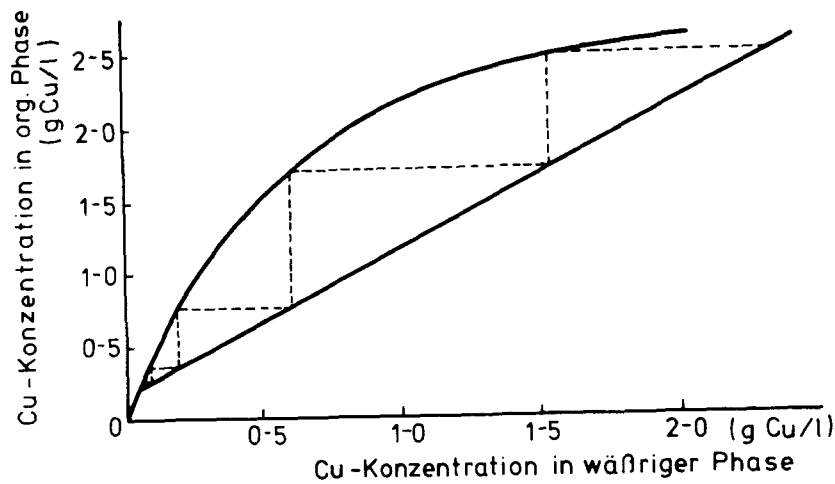


Abb. 25: McCabe-Thiele-Diagramm zur Extraktion von Kupfer
 - 5 Extraktionsstufen
 Basis: Wässrige Phase: 2,35 g Cu^{2+} /l; 1,04 g Fe^{3+} /l;
 pH 2,0
 Org. Phase: 11 % v/v LIX 64 N in Shellisol T
 nach [26]

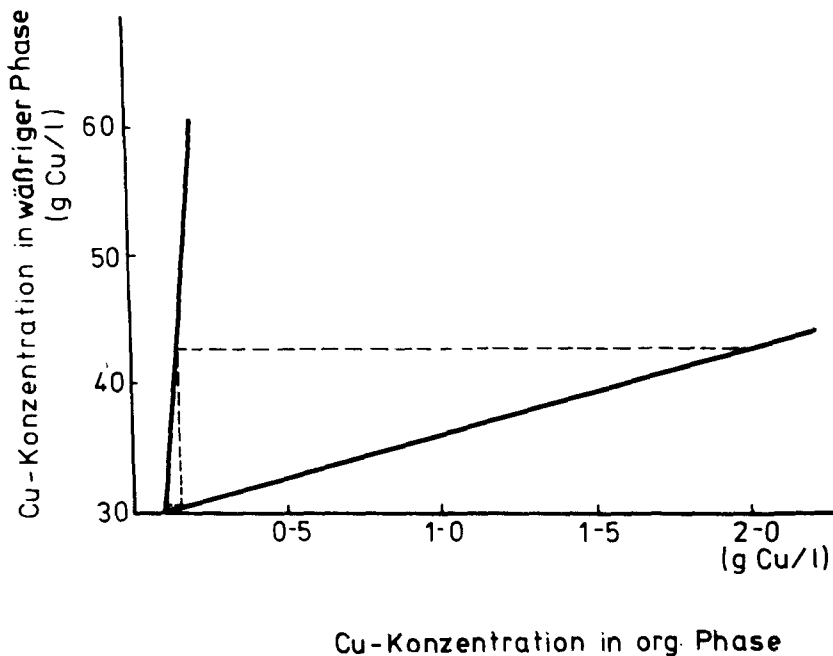


Abb. 26: McCabe-Thiele-Diagramm zur Rückextraktion von Kupfer
 - 2 Stufen
 Basis: Org. Phase: 11 % v/v LIX 64 N in Shellisol T
 mit 2,1 g Cu^{2+} /l
 Wässrige Phase: 30 g Cu^{2+} /l; 170 g H_2SO_4 /l
 nach [26]

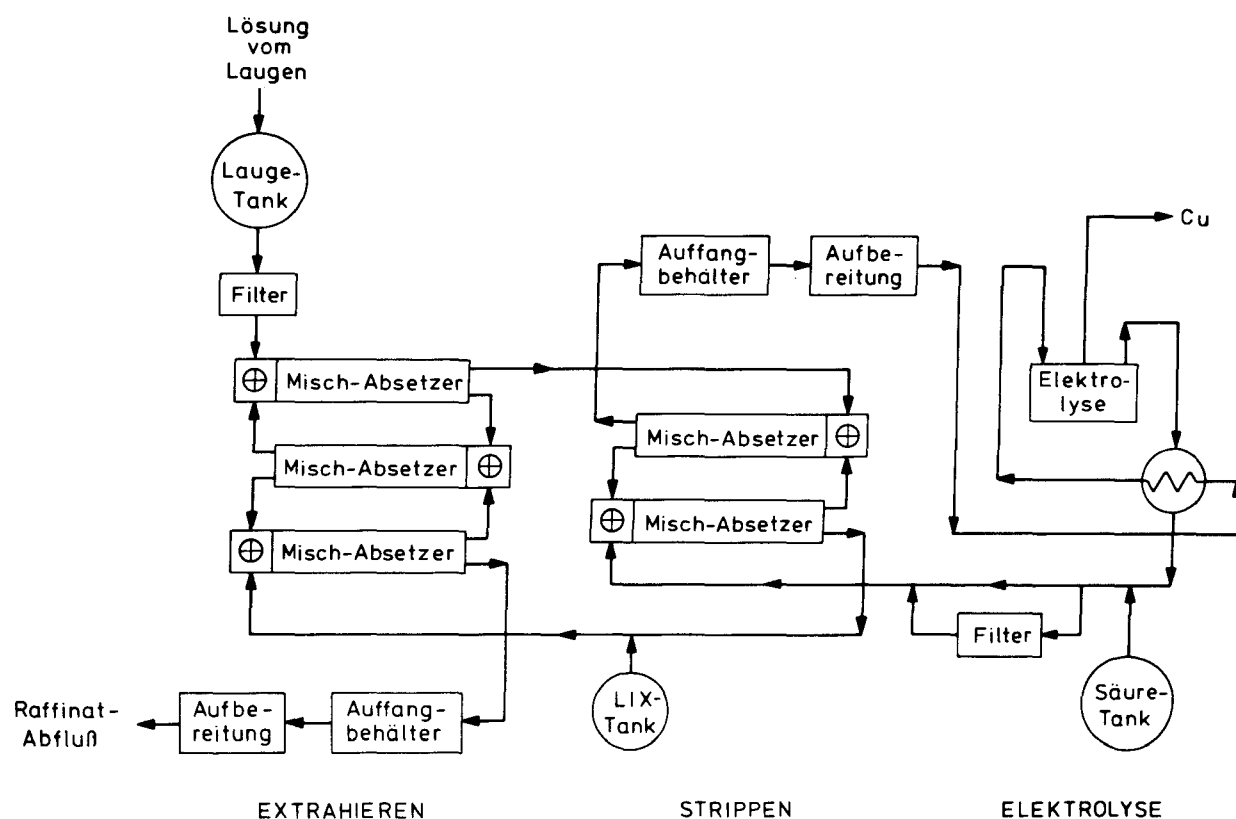


Abb. 27: Fließbild einer dreistufigen Extraktion und einer zweistufigen Rückextraktion mit anschließender Elektrolyse; nach [26]

Die Anlagengröße und damit auch die Behälterart werden bestimmt durch den geforderten Durchsatz, den Kupfergehalt, die Aufnahmefähigkeit der organischen Phase an Kupfer und das Absetzverhalten nach dem Mischvorgang.

Kennndaten:

wäßrige Phase: 30.000 m³/d Cu-Lösung mit
2,5 g/l Cu

org. Phase: $\dot{M} = 30.000 \text{ m}^3/\text{d}$ mit 10 % LIX 64 N in
Shellsol T; Aufnahmefähigkeit 2,5 g Cu/l

Mischen: 3 Minuten

Absetzen: $\dot{m} = 2 \frac{\text{US-gallons}}{\text{ft}^2 \text{ min}} = 0,0814 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{ min}}$

Die benötigte Absetzfläche errechnet sich zu

$$F = \frac{\dot{M}}{\dot{m}} = \frac{30.000 \text{ m}^3/\text{d}}{24 \text{ h/d} \cdot 60 \text{ min/h}} \cdot \frac{1}{0,08148 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ min}} = 256 \text{ m}^2$$

für Extraktion und Rückextraktion.

Für eine Mischer-Absetzer-Batterie gilt diese Fläche pro Stufe, in unserem Fall also $3 \times 256 \text{ m}^2$ für die Extraktion und $2 \times 256 \text{ m}^2$ für die Rückextraktion.

Für gepulste Kolonnen gilt dieselbe Fläche von 256 m^2 . Da durch die Pulsationen jedoch große Kräfte auf die Kolonnen wirken, ist aus Festigkeitsgründen der Durchmesser auf 1 m beschränkt. Für die Extraktion benötigte man somit

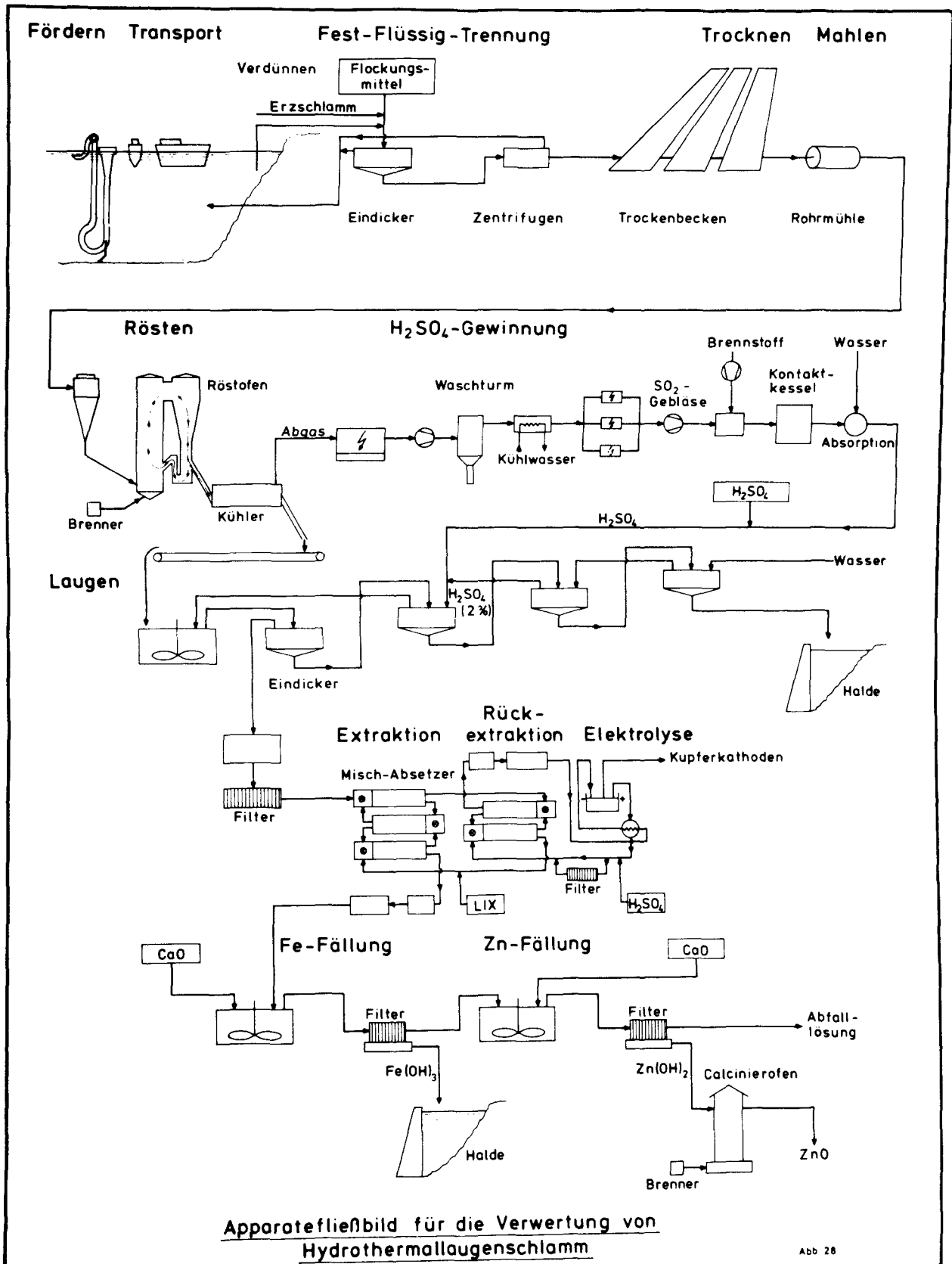
$$N = \frac{\text{Absetzfläche } F}{F_{\text{Kolonne}}} = \frac{256 \text{ m}^2}{\pi/4 \text{ m}^2} = 326 \text{ Kolonnen}$$

und für die Rückextraktion noch einmal genausoviel, so daß man für den gesamten Extraktionsprozeß $2 \times 326 = 652$ Kolonnen installieren müßte, die jeweils drei- bzw. zweistufig ausgeführt sein müßten. Da eine solch große Anzahl von Kolonnen einen enorm großen Kapital-Aufwand darstellt, bieten sich die wenigen Absetzbecken für die Mischer-Absetzer-Batterien als sehr viel bessere Lösung an.

Durch physikalische Löslichkeit der organischen in der wäßrigen Phase gibt es Verluste an Extraktionsmittel, die laufend aufgefüllt werden müssen. Diese Verluste können nach KRÜGER [25] auf maximal $0,1 \text{ l}$ Lösungs- und Extraktionsmittel/ m^3 durchgesetzter wäßriger Lösung angesetzt werden. Bei 30.000 m^3 wäßriger Lösung pro Tag bedeutet das einen täglichen Verlust von 3 m^3 Lösungsmittel + Extraktionsmittel.

Mit dem Anteil von 10 Vol.-% LIX 64 N in Shellsol T als Lösungsmittel gehen also täglich 300 l LIX 64 N verloren und müssen nachgeliefert werden. Auf die Tonne Kupfer bezogen bedeutet das einen Verlust von 3 l LIX 64 N/t Cu;

in Preisen umgerechnet: $\text{ca. } 30 \text{ DM}/3.600 \text{ DM} = 0,8 \%$ vom Kupfer-Erlös.



Apparatefließbild für die Verwertung von Hydrothermallaugenschlamm

8. Übertragung in den industriellen Maßstab

8.1 Probleme der Maßstabvergrößerung

Es wurde bereits in vorigen Kapiteln darauf hingewiesen, daß eine vollkommene NaCl-frei-Waschung wegen der überaus hohen spezifischen Kosten nicht in Frage kommt. Damit stellt sich natürlich ein höheres Korrosionsproblem als ohne Chlorid-Ionen. Jedoch sind die anstehenden Werkstofffragen von der Industrie bereits gelöst. Mit den heutigen Methoden des Korrosionsschutzes werden sich auch die Korrosionsprobleme lösen lassen.

Von den Anlagekomponenten sind das Fördern und der Transport der Schlämme nicht so sehr ein spezifisches Verarbeitungs- als vielmehr ein logistisches Problem. Für die Verarbeitung der Schlämme können zum großen Teil solche Anlagenkomponenten eingesetzt werden, wie sie sich in der Industrie bereits bewährt haben.

Die Problematik der einzelnen Verfahrensschritte ist zum größten Teil bereits im vorigen Kapitel angesprochen worden.

Durch den Chloridgehalt der Lösungen können sich bei der Kupfer- und indirekt bei der Zinkgewinnung Probleme ergeben. Durch das Waschen bzw. Laugen mit Meerwasser wird die NaCl-Konzentration in der Lösung beträchtlich erhöht.

Für die Kupferelektrolyse sind jedoch niedrige Chlorid-Konzentrationen anzustreben. Bei der Kupferelektrolyse sind 100 mg Chlor/l Lösung die maximal mögliche Chlorid-Konzentration in der Elektrolysenlauge. Durch noch so geringe Mitnahme von Chlorid-Ionen bei der Extraktion und Rückextraktion reichert sich die Elektrolyselauge im Säurekreislauf rasch an Chlorid-Ionen an. Durch einen chemischen Waschschrift [30] muß die Chlorid-Ionen-Konzentration unter das für die Kupfer-Elektrolyse gerade noch tragbare Maximum von 100 mg/l gedrückt werden.

Wegen des hohen NaCl-Gehaltes von ca. 30 g/l in der Zinklösung nach der Eisenfällung kann keine Zinkelektrolyse durchgeführt werden. Durch Fällung des Zinks als $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mittels Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhält man bei der anschließenden Calcination eine minderwertige Mischung aus ZnO und CaO mit einem Anteil an Oxychlorid. Das entweichende Abgas müßte auf kostspielige Weise auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Eine andere Möglichkeit bestünde in der Zinkfällung mit der nicht billigen NaOH, da man das anfallende Natriumsulfat auswaschen kann und damit ziemlich reines $\text{Zn}(\text{OH})_2$ für die Calcinierung erhält.

Die Zinkgewinnung aus der Lauge mit hohen Chloridgehalten wird bei der DUISBURGER KUPFERHÜTTE, Duisburg, bereits in großem Umfang praktiziert. Zur Fällung des Zinks wird dabei CaO genommen.

Welches Mittel zur Zinkfällung bei der Verarbeitung der Erzschlämme letztlich genommen wird, kann nur von genaueren Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen abhängig gemacht werden.

8.2 Wirtschaftlichkeit

Der Sprung vom Laborversuch zur Großanlage ist überaus groß, und es ist natürlich vollkommen klar, daß genauere Rückschlüsse auf technische und wirtschaftliche Durchführbarkeit erst von einer halbtechnischen bzw. Pilotanlage zu erwarten sind. Um aber dennoch eine überschlägige Vorstellung von den zu erwartenden Kosten für eine Großanlage zur Verarbeitung von 100.000 m³ Schlamm/d zu vermitteln, werden die Kosten der einzelnen Anlagekomponenten in einer Übersicht zusammengestellt. Da es sich bei diesen Komponenten im wesentlichen um bereits bewährte Verfahren handelt, erscheint es durchaus sinnvoll, erste Kostenschätzungen bereits zu einem solch frühen Zeitpunkt anzugeben.

Es wird der Versuch unternommen, eine überschlägige Kostenübersicht über die anstehenden Investitions- und Betriebskosten einer Verarbeitungsanlage zu geben, die einen Durchsatz von $100.000 \text{ m}^3/\text{d}$ hat. Die Investitionskosten pro Jahr setzen sich zusammen aus

- 10 % Kapitalkosten pro Jahr,
- 10 % Abschreibung pro Jahr,
- 3 % Reparaturkosten pro Jahr.

In die Betriebskosten sind aufgenommen:

Energieverbrauch ($1 \text{ kWh} = 0,05 \text{ DM}$) sowie der zugehörige Chemikalienverbrauch.

Anlagekosten

Fördern, Transport

Auch wenn in zugänglichen Schriften wie in der von BOES [21] noch von Spekulationen die Rede ist, ist man anscheinend in der Industrie einen Schritt weiter gelangt und kann schon die Kosten für die Förderung des Schlammes aus dem Roten Meer angeben. So sind für das Fördern Betriebskosten von $1,00 - 1,50 \text{ DM/m}^3$ gefördertem Schlamm mit $100 - 120 \text{ kg/m}^3$ salzfreiem Feststoff genannt worden [28]. Für den Transport der Schlämme von der Förderstelle zur 100 km entfernten Anlegestation wurden Betriebskosten von $1,00 \text{ DM/m}^3$ angegeben [28]. Um einen Berechnungswert für die Investitionskosten zu bekommen, werden die Investitionskosten für Fördern und Transport zu je 50 Mio DM geschätzt.

Verdünnen, Fest-Flüssig-Trennung

Nach dem Verdünnen mit Meerwasser im Verhältnis $9 : 1$ wird Flockungsmittel der Suspension beigemischt in der Konzentration 50 g/m^3 gefördertem Schlamm. Für die Jahresförderung von $29,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ Schlamm bei angenommener 80% iger Auslastung der Anlage sind demnach

$$29,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot 50 \text{ g/m}^3 = 1.460 \text{ t/a}$$

Flockungsmittel (z. B. PRAESTOL 2830) erforderlich. Bei den

Kosten von 6.000 DM/t PRAESTOL 2830 sind das jährliche Ausgaben von 8,76 Mio DM, die Fracht nicht eingerechnet. Dieses Flockungsmittel belastet den Schlamm mit Betriebskosten von 0,30 DM/m³.

Für die anschließende Fest-Flüssig-Trennung des Unterlaufes aus dem Eindicker kommen Zentrifugen in Frage. Große Dekantier-zentrifugen wie die S 5-1 der Firma KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ, Köln, haben eine Leistung von 100 t/h bzw. 100 m³ Schlamm/h mit 60 g Feststoff/l. Für die anfallenden 200.000 m³/d mit 60 g Feststoff/l sind demnach

$$n = \frac{200.000 \text{ m}^3/\text{d}}{100 \text{ m}^3/\text{h} \cdot 24 \text{ h/d}} = 83 \text{ Zentrifugen}$$

erforderlich zum Stückpreis in V4A-Ausführung von 700.000 DM [29]; für alle 83 Stück also 58,1 Mio DM mit einer installierten Leistung von je 132 kW; für alle 83 also 11.000 kW. Der Stromverbrauch ist 2,6 kWh/m³ gefördertem Schlamm entsprechend 0,13 DM/m³.

Trocknen

Das Trocknen beinhaltet die 48 Trockenbecken mit Rohrsystem für eine 5-monatige Trocknung, Gleisanlagen für den Großraumbagger und den Transport entlang der Becken zum Mahlen. Für das Trocknen kann nur ein ungefährender Schätzwert angegeben werden mit Investitionskosten von ca. 20 Mio DM und Betriebskosten von ca. 2 Mio DM/a.

Mahlen

Zum Mahlen des Feststoffes sind keine speziellen quantitativen Versuche unternommen worden. Um dennoch einen ungefähren Anhalt über Umfang und Kosten geben zu können, wurde bei der Auswahl der Mühle von einem Erfahrungswert von 7,5 kWh/t Mahlgut für die Zerkleinerungsarbeit bei Steinkohle ausgegangen.

Ausgehend von diesem Wert und der Bedingung, 10.000 t/d 100 - 200 mm auf 0,1 - 0,2 mm zu mahlen, wird eine Rohrmühle mit Sichtung vorgeschlagen (Fa. KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ, Köln).

Ausmaße: 5 m ϕ x 9 m Länge
Leistung: 3.100 kW
Durchsatz: 10.000 t/d
Preis: Rohrmühle mit Sichtung: 4.000.000 DM
Motor 1500 U/min 195.000 DM
Leistung 4000 PS, 6 KV;
50 Hz
Anlasser für Motor 30.000 DM
4.215.000 DM

$$\text{Strombedarf: } \frac{3100 \text{ kW}}{0,8} \cdot \frac{24 \text{ h/d}}{100.000 \text{ m}^3/\text{d}} = 0,93 \text{ kWh/m}^3$$

entspr. 0,05 DM/m³

Rösten

Für die gesamte Röstanlage mit Öfen und Schwefelsäuregewinnung lassen sich bereits genauere Schätzungen angeben [23]. In diesen Schätzungen sind das Rückkühlwerk für Kühlwasser enthalten, jedoch ohne Lager- und Aufbereitungs-Vorrichtungen für die Erzschlämme, ohne Säurestapelanlage, einschließlich Bauarbeiten bei normalen Baugrundverhältnissen, basierend auf heutigen deutschen Marktbedingungen für Materiallieferungen und einschließlich Montage.

Durchsatz Erzschlamm	10.000	tato
Schwefelsäureproduktion	460	tato Mh
Stromverbrauch	25	kWh/t Erz
Wasserverbrauch	0,25	m ³ /t Erz
Ölverbrauch	11 - 13	kg/t Erz
Personalbedarf je Schicht	7	
Investitionskosten	85	Mio DM

Schwefelzusatz zum Rösten

Bei dem Verhältnis von zwei oxidierenden zu einer sulfatisierenden Rösteinheit benötigt man für die eine sulfatisierende Rösteinheit eine Schwefelzugabe von 5 %. Man gewinnt dann gerade insgesamt soviel Schwefelsäure, daß damit das

gesamte Röstgut gelaugt werden kann. Es kommen dann zu den Betriebskosten der Röstung noch die Kosten für den Schwefel und den Wassermehrverbrauch für die Schwefelsäure hinzu.

Bedarf an Schwefel: $5 \text{ kg} / 3 \text{ m}^3 = 1,67 \text{ kg/m}^3$ Schlamm.

Bei einem Preis von 190 DM/t Schwefel ergeben sich Schwefelkosten von:

$0,317 \text{ DM/m}^3$ bzw. 9,24 Mio DM/a.

Für die Kosten an Energie und Wasser können $0,05 \text{ DM/m}^3$ angesetzt werden.

Laugen, Extraktion, Cu-Elektrolyse

Hierzu können Literaturdaten von KRUEGER [25] herangezogen werden. Auch REUTER beschreibt die Laugungs- und Extraktionsanlage der Chingola Division der Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd., Chingola, Sambia [24].

Die Anlage produziert 54.000 t Cu/a. Die Investitionskosten werden mit 55 Mio US \$ angegeben. Das entspricht ca. 140 Mio DM. Die Betriebskosten kommen auf 265 US \$ oder 670 DM/t Cu. In den Investitionskosten sind Laugebehälter, 4 Wascheindicker zu je 70 m ϕ , Extraktionsanlage und Elektrolyse enthalten.

Dies ist prinzipiell die gleiche Anlage, wie sie für die Laugung, Extraktion und Elektrolyse bei der Verwertung der Erzschlämme vom Roten Meer vorgeschlagen wird, so daß man sich an diesen Werten in etwa orientieren kann. Der Durchsatz an Cu-Lösung ist jedoch etwa halb so groß wie der von der Anlage in Sambia, so daß für eine überschlägige Rechnung die Investitionskosten halbiert werden können auf 70 Mio DM. Die Betriebskosten werden sich jedoch nur geringfügig ändern, und man kann als Betriebskosten den Wert 670 DM/t Cu übernehmen. Auf den m^3 geförderten Schlamm umgerechnet sind das

$$\begin{aligned} & 0,670 \text{ DM/kg Cu} \times \frac{102,5 \text{ kg Feststoff}}{1 \text{ m}^3} \times 0,9 \% \text{ Cu} \times 65 \% \\ & = 0,670 \text{ DM/kg Cu} \times \frac{0,60 \text{ kg Cu}}{1 \text{ m}^3 \text{ Schlamm}} = 0,40 \text{ DM/m}^3 \text{ Schlamm.} \end{aligned}$$

Zinkgewinnung

Zur Abschätzung der Investitionskosten für die Zinkgewinnung kann man zunächst davon ausgehen, daß der apparative Aufwand der Fällung, Waschung, Trocknung, Calcinierung und eventuellen Reduktion mit Koks im Elektroofen in etwa dem Röstschrift entspricht. Für die Zinkgewinnung sind demnach noch einmal 85 Mio DM anzusetzen, und für die Betriebskosten ist ähnlich wie beim Röstschrift mit ca. 0,45 DM/m³ gefördertem Schlamm zu rechnen.

Übersicht über Investitions- und Betriebskosten

Die Investitions- und Betriebskosten sind in einer Übersicht, Tabelle 9, wiedergegeben. Danach werden die Kosten auf 8,16 DM/m³ gefördertem Schlamm geschätzt. Bei einem Durchsatz von 100.000 m³ Thermalschlamm/d ist die jährliche Fördermenge bei angenommener jährlicher Auslastung von 80 % : $29,2 \cdot 10^6$ m³/a. Nach Tabelle 1 beträgt der mittlere Kupfergehalt im salzfreien trocknen Feststoff 0,9 % und der von Zink 5,6 %. Die mittlere salzfreie Feststoffmenge liegt bei 102,5 kg/m³. Mit 15 % NaCl im Feststoff fallen im Jahr

$M_{\text{Feststoff}} = 29,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} \cdot 0,1025 \text{ t/m}^3 \cdot 1,15 = 3,44 \cdot 10^6 \text{ t/a}$
an.

Die Menge an Kupfer bei 60 % Ausbringen beträgt

$$29,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} \cdot 0,1025 \text{ t/m}^3 \cdot 0,009 \cdot 0,60 = 16.000 \text{ t/a}$$

und die Menge an Zink bei 75 % Ausbringen

$$29,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{a} \cdot 0,1025 \text{ t/m}^3 \cdot 0,056 \cdot 0,75 = 126.000 \text{ t/a.}$$

Bei einem Kupferpreis von zur Zeit 4.000 DM/t und einem Zinkpreis von 2.000 DM/t liegt der ausbringbare Wert des Thermalschlammes für Kupfer

$$\text{bei } 16.000 \text{ t/a} \cdot 4.000 \text{ DM/t} = 64 \text{ Mio DM/a}$$

und für Zink

$$\text{bei } 126.000 \text{ t/a} \cdot 2.000 \text{ DM/t} = 252 \text{ Mio DM/a.}$$

Das gilt aber nur für den Fall, daß nicht zusätzliche Abschläge aus Qualitätsgründen in Kauf genommen werden müssen.

Der Erlös für Kupfer und Zink beträgt dann

316 Mio DM/a bzw. 10,82 DM/m³ Schlamm

bei Investitions- und Betriebskosten von 235 Mio DM/a bzw. 8,04 DM/m³ Schlamm.

Legt man einen Preis von 3,00 DM/kg für Kupfer und 1,50 DM/kg für Zink zugrunde, so werden die Aufwendungen durch die Erlöse gedeckt. In den Jahren 1973/74 wurden die zugrundegelegten Preise bereits erheblich überschritten.

Tab. 9: Kostenübersicht zur Verarbeitung von hydrothermalen Erzschlämmen

Förderung: 100.000 m³/d

Auslastung: 80 % $\hat{=}$ 292 Tage $\hat{=}$ 29,2 · 10⁶ m³/a

Investitionskosten pro Jahr: 10 % Abschreibung
10 % Kapitalkosten
3 % Reparaturen

1 kWh $\hat{=}$ 0,05 DM

	Vorgang	Inv.-Kosten Mio DM	Inv.-K/a Mio DM	Betr.-K/a Mio DM	pro m ³ Schlamm		
					Inv.-K	Betr.-K	Inv.+Betr.-K
					DM/m ³		
1	Fördern	50 *	11,5	43,8	0,394	1,50	1,899
2	Transport	50 *	11,5	29,2	0,394	1,00	1,394
3	Verdünnen, Fest-Flüssig- Trennung	58,1	13,4	3,8	0,46	0,13	0,59
4	PRAESTOL			8,76		0,30	0,30
5	Trocknen	20 *	4,6	2	0,157	0,068	0,225
6	Mahlen	4,2	0,97	1,46	0,03	0,05	0,08
7	Rösten	85	20	13,1	0,685	0,45	1,13
8	zus. Schwefel- Verbrennung			1,46		0,05	0,05
9	Schwefel			9,24		0,317	0,317
10	Laugen, Cu-Extraktion Cu-Elektrolyse	70	16,1	11,68	0,551	0,40	0,95
11	Zinkgewinnung	85 *	20	13,1	0,685	0,450	1,13
	Summe ohne 1, 2, 5, 11	217,3	50	49,6	1,73	1,70	3,43
	Summe 1 - 11	422,3	97,13	137,6	3,33	4,71	8,04

* = geschätzte Werte

9. Zusammenfassung

In den 60er Jahren wurde mit dem Atlantis-II-Tief im Roten Meer eine umfangreiche Erzschlamm-lagerstätte entdeckt. Sie wird gebildet von unverfestigten Sedimenten in 2000 m Tiefe, die von einer heißen, mehrere 100 m dicken, 25 %igen Salzsole überdeckt sind. Der Wertmetallgehalt dieser Schlämme wird auf 1 Mio t Kupfer und 3 Mio t Zink geschätzt, allerdings in sehr geringer Konzentration von 0,1 bzw. 0,5 % im Rohfördergut. Der salzfrei gewaschene, getrocknete Feststoff weist im Mittel Wertstoffgehalte von 0,9 % Kupfer und 5,6 % Zink bei 31 % Eisen, 10 % Silizium und 5,9 % Sulfid-Schwefel auf.

Von verschiedenen Stellen sind bereits Versuche unternommen worden, die Wertmetallgehalte in wirtschaftlicher Weise vom Schlamm zu trennen. Auch Flotationsversuche zur Anreicherung der sulfidischen Wertmetallgehalte sind angestrengt worden. Aber diese Versuche führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Es sind darum im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen worden, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Kupfer und Zink selektiv gegenüber Eisen auf wirtschaftliche Weise aus dem Schlamm gewonnen werden können.

Im Labormaßstab wurden verschiedene Verarbeitungsmöglichkeiten erprobt. Dabei wurde festgestellt, daß

- eine nasse Chlorierung der Schlämme wegen hohen spezifischen Chlorverbrauchs und der entsprechenden hohen Chemikalienkosten auszuschließen ist;
- eine Direktlaugung mit Schwefelsäure unter Luftzufuhr zwar nach geraumer Laugungszeit den größten Teil des Kupfers und des Zinks in Lösung bringt, daß aber auch ein wesentlicher Anteil des Eisens mitaufgelöst wird und daher der Chemikalienverbrauch sehr hoch ist;

- eine ammoniakalische Laugung zwar ein gutes Kupfer- und Zink-Ausbringen liefert, der Chemikalienverbrauch aber so hoch ist, daß die Verwendung von Ammoniak beim Laugen der Schlämme auszuschließen ist.

Es konnte demgegenüber gezeigt werden, daß nach einer Vorbehandlung durch eine oxidierende bzw. sulfatisierende Röstung eine selektive Laugung von Kupfer und Zink möglich ist.

Der Röst-Laugeschritt wird besonders eingehend behandelt. Es wurde herausgefunden, daß nach einer oxidierenden Röstung im Temperaturbereich 350 - 400°C Kupfer und Zink mit verdünnter Schwefelsäure und nach sulfatisierender Röstung unter Beimischung von zusätzlichen 5 % Schwefel im Temperaturbereich 400 - 450°C Kupfer und Zink mit Wasser selektiv gegenüber Eisen gelaugt werden können. Das Abgas von der oxidierenden und der sulfatisierenden Röstung kann auf 78 %ige Schwefelsäure verarbeitet werden. Diese Menge Schwefelsäure reicht aus für die anschließende Laugung des Röstgutes.

In einem besonderen Kapitel wird die verfahrenstechnische Seite der Verarbeitung der Schlämme für einen Durchsatz von 100.000 m³ Schlamm pro Tag untersucht unter Berücksichtigung des Röst-Lauge-Schrittes, angefangen vom Fördern über Fest-Flüssig-Trennung bis zur Extraktion des Kupfers und Gewinnung des Zinks als Zinkoxid. Die Verarbeitungsmöglichkeiten sind in Fließbildern dargestellt. Auf die Problematik einer Maßstabvergrößerung wird besonders eingegangen.

In einer anschließenden Wirtschaftlichkeitsbetrachtung können die Kosten für die wichtigsten Anlagekomponenten in einer Übersicht angegeben werden. Danach sind an Investitions- und Betriebskosten für die Verarbeitung von 100.000 m³ Schlamm pro Tag 235 Mio DM/a bzw. 8,04 DM/m³ Schlamm erforderlich.

Legt man einen Preis von 3,00 DM/kg für Kupfer und 1,50 DM/kg für Zink zugrunde, so werden die Aufwendungen durch die Erlöse gedeckt. In den Jahren 1973/74 wurden die zugrundegelegten Preise bereits erheblich überschritten.

10. Literaturverzeichnis

- [1] E. T. Degens u. A. Ross:
Hot Brines and Recent Heavy Metal Deposits in the
Red Sea.
Springer-Verlag, Berlin 1969

- [2] H. Bäcker:
Rezente hydrothermal-sedimentäre Lagerstättenbildung.
Erzmetall, 26 (1973) H.11, 544-554

- [3] H. Bäcker, M. Schoell:
Anreicherungen von Elementen zu Rohstoffen im marinen
Bereich.
Chemiker-Zeitung, 98 (1974), 6, 299-305

- [4] H. Amann:
Stoffeigenschaften mariner Rohstoffe und Folgerungen
für Aufbereitung und Metallurgie.
CZ-Chemie-Technik, 2 (1973), 6, 227-232

- [5] Metall, 25. Oktober 1971, 10, 1200

- [6] M. Clement u. a.:
Beitrag zur Aufbereitbarkeit von hydrothermalen Erz-
schlämmen.
Erzmetall 27 (1974) 7-8, 321-329

- [7] A. Supp u. a.:
Physikalische Aufbereitung von Thermalschlämmen.
Erzmetall 27 (1974) 7-8, 329-335

- [8] H.-M. Tröndle, H. Schatton:
Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung rezenter
bunt- und edelmetallhaltiger Meeresschlämme durch
Laugung unter Verwendung von Chlorgas und Metall-
chloriden.
DAS 2 145 861 vom 14. 9. 1971, Kl.: 40 a, 3/00
- [9] K. Lippert:
Verwendung mariner Hydrothermalschlämme als Chlorier-
mittel bei der chlorierenden Röstung.
DOS 2 229 778 vom 19. 6. 1972, Kl.: 40 a, 1/08
- [10] H. Bauer u. a.:
Verfahren zur Aufbereitung von Thermallaugensedi-
menten.
DOS 2 010 599 vom 6. 3. 1970, Kl.: 40 a, 3/00
DOS 2 017 173 vom 10. 4. 1970, Kl.: 40 a, 3/00
DOS 2 110 798 vom 6. 3. 1971, Kl.: 40 a, 1/02
- [11] E. Anschütz:
Verfahren zur Entfernung und Gewinnung von NE-
Metallen aus Tiefsee-Erzsclämmen.
DOS 1 964 008 vom 20. 12. 1969, Kl.: 40 a, 1/08
- [12] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie:
Kupfer, Teil A.
Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1955
- [13] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie:
Zink, Ergänzungsband.
Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1956
- [14] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie:
11. Band.
Verlag Urban und Schwarzenberg, München - Berlin, 1960

- [15] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie:
19. Band.
Verlag Urban und Schwarzenberg, München - Berlin, 1969
- [16] F. P. Haver, M. M. Wong:
Making Copper without Pollution
Mining Engineering, 52, June 1972, 52-53
- [17] Winnacker-Küchler:
Chemische Technologie, Band 1: Anorganische Technologie I.
Heuser Verlag München 1970, Seite 235
- [18] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie:
Band 2, 1972
- [19] A. W. Fletcher:
Solvent Extraction in Processes for Metal Recovery
from Scrap and Waste.
Chemistry and Industry, 5 th May 1973, 414-419
- [20] G. Steinveit:
Die Eisenfällung als Jarosit und ihre Anwendung in
der Naßmetallurgie des Zinks.
Erzmetall, Band 23, 1970, H.11, 532-539
- [21] Ch. Boes, P. Bach:
Hydraulischer Doppelrohrförderer für die Sediment-
gewinnung im Roten Meer mit Druckflotation.
Fördern und Heben 20 (1970) 15, 849-855
- [22] Informationsschrift der Firma Lurgi,
Chemie und Hüttentechnik, Frankfurt/Main, 1975

- [23] Persönliche Mitteilung der Firma Lurgi,
Chemie und Hüttentechnik, Frankfurt/Main, 1976

- [24] J. Reuter:
Das Solvent-Extraktions-Verfahren und seine
betriebliche Anwendung zur Kupfer- und Uran-
gewinnung.
Aufbereitungstechnik 16 (1976) 3, 119-127

- [25] J. Krüger:
Kupfer-Gewinnung durch Solvent-Extraktion und
anschließende Elektrolyse.
Chemie-Ing.-Technik, 45. Jahrg. 1973, 4, 154-157

- [26] G. C. I. Warwick, I. B. Scuffham, I. B. Lott:
The Economics of Solvent Extraktion Techniques
Applied to Copper Recovery.
World Mining 6, 11, October 1970, 38-43

- [27] M. Clement u. a.:
Untersuchungen an Flotationszellen.
Erzmetall 28 (1975) H.5, 242

- [28] Persönliche Mitteilung der Firma Preussag,
Hannover, 1975

- [29] Persönliche Mitteilung der Firma Klöckner-
Humboldt-Deutz,
Köln, 1976

- [30] P. Queneau:
Extractive Metallurgy of Cobalt, Copper, Nickel.
Interscience Publishers, 1961

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemische Technologie der Kernforschungsanlage Jülich.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. E. Merz, danke ich herzlich für die Stellung dieses Themas und für seine Unterstützung bei dieser Arbeit.

Herrn Prof. O. Knacke danke ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte.

Herrn Dr. E. Zimmer sage ich meinen besonderen Dank für die vielen Anregungen und Diskussionen, die meine Arbeit förderten.

Fräulein G. Banken danke ich für die Geduld bei der Reinschrift meiner Dissertation.

Allen Institutsangehörigen danke ich für ihre tätige Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.