

Hydrometallurgische Verarbeitung von sulfidischen Erzen unter Bildung von Elementarschwefel

Sülfürlü cevherlere uygulanan ve cevherlerdeki sülfürü elementer kükürt şekline dönüştürme gayesini taşıyan hidrometalurjik yöntemler

E. Sabri ANIK *

«In der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die heutigen Verfahren zur Laugung sulfidischer Erze mit gleichzeitiger Bildung von elementarem Schwefel gegeben. Dabei werden ausgehend von der Theorie Laugung-auch die wegen ihrer bisherigen Unwirtschaftlichkeit noch keine Bedeutung gewonnen haben, aber in der Zukunft durch neue Entwicklung ohne weiteres Anwendung finden können».

«Yapılan bu çalışmanın gayesi günümüzde sülfürlü cevherlere uygulanan ve sülfürlü elementer kükürt şeklinde ayrabilen Liç metodları hakkında genel bir bilgi vermektir. Liç olayının kısa bir teorik açıklanması; günümüzde uygulanmakta olan ve sülfürlü elementer kükürt halinde ayrabilen liç prosesleri; bazı araştırmacılar tarafından model olarak teklif edilen yöntemler ve ayrıca bugüne kadar ekonomik olmamaları sebebi ile uygulanamayan ancak gelecekte şartların değişmesi sonucu yeniden önem kazanabilecek metotlar bu çalışmanın kapsamı içerisinde özet olarak yer almıştır.»

***) Technische Universität Berlin, Institut für Metallhüttenkunde.**

1. Einleitung

In der letzten Hälfte des 20. Jahrhunderts mußten sich Metallurgen, aufgrund der zunehmenden Überbevölkerung, mit zwei neuen Problemen auseinandersetzen : Umweltverschmutzung und Energieknappheit.

1966 betrug die Schwefeldioxidemission der 32 pyrometallurgischen Anlagen in den USA 12,2 % der gesamten SO₂ Emission in diesem Land (1). Die Produktion der vier wichtigsten Nichteisenmetalle, die hauptsächlich für diese Umweltverschmutzung verantwortlich sind, zeigt, nach ihrem Schwefelgehalt geordnet, Tabelle I.

Tabelle I. : Schwefelgehalt der wichtigsten Nichteisenkonzentrate (2) Jahr : 1974 : (in Millionen Tonnen).

Konzentrat	Welt	USA	Kanada
Kupfer	6,0	1,5	0,9
Nickel	2,0	—	1,5
Zink	2,5	0,25	0,5
Blei	0,6	0,15	0,08

Wiederum in der zweiten Hälfte dieses Jahrhunderts wurden, wegen der problematisch werdenden Verknappung der bis jetzt als abbauwürdig geltenden Rohstoffe, in steigendem Maße Forschungen durchgeführt, die mit ihren Ergebnissen wichtige grundlegende Ideen lieferten. Das Interesse konzentrierte sich dabei auf die Verarbeitung von metallarmen sulfidischen Erzen, die in der Natur verbreitet vorkommen.

Die bisher bekannten pyrometallurgischen Verfahren zur Aufbereitung (Rösten) verlaufen meistens über mehrere kostenintensive Stufen und belasten die Umwelt insbesondere durch den Ausstoß von SO₂ und Staub. Immer strenger werdende Umweltschutzmaßnahmen und Gesetze haben die Wirtschaftlichkeit der Verwendung dieser Verfahren auf niedrigkonzentrierte Erze so weit herabgesetzt, daß die Hydrometallurgie das bevorzugte Forschungsgebiet wurde.

Die Vorteile der Naßmetallurgie gegenüber der Pyrometallurgie können wie folgt zusammengefaßt werden :

a) Selektivität. Die Gangart wird nicht angegriffen und verläßt den Prozeß unverändert. Wegen der Wirtschaftlichkeit ist dies von größter Bedeutung, weil bei den niedrigkonzentrierten Erzen die Gangart den hauptsächlichsten Bestandteil bildet.

b) Unter entsprechenden Bedingungen kann der Schwefel, der im Metallsulfid gebunden ist, in seine elementare form überführt werden. Die unproblematische Lagerung dieses Produktes trägt erstens dazu bei, daß die Umwelt vom giftigen SO_2 -Gas nicht bedroht wird, und zweitens steigt die Flexibilität bei der Wahl eines günstigen Standortes für die Anlage.

c) Hydrometallurgische Prozesse sind leichter mechanisierbar. Der Weg vom Rohstoff zum raffinierten Metall ist kürzer.

d) Die Kosten für Anlagekomponenten sind spezifisch niedriger. Dadurch können auch kleinere Produktionskapazitäten wirtschaftlich bleiben.

e) Da die Anlagekomponenten überschaubarer sind, sind die technischen Risiken beim Bau von hydrometallurgischen Anlagen, infolge des wesentlich einfacheren scale up und scale down geringer.

Der wichtigste Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Edelmetalle in den meisten Prozessen im Rückstand bleiben. Ein weiterer Nachteil liegt in der Lagerung des feinkörnigen, bisweilen schlammigen Rückstandes.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Überblick über die Forschungen und technischen Entwicklungen der letzten Jahre auf dem Gebiet : «hydrometallurgische Verarbeitung von sulfidischen Erzen unter Bildung von Elementarschwefel» zu schaffen.

2. Theoretische Grundlagen

Um eine bestmögliche Trennung zwischen Nichteisenmetallen, Eisen, Schwefel und Gangart zu erreichen müssen-wie auch bei allen anderen metallurgischen Operationen - thermodynamische und kinetische Bedingungen fest eingehalten werden. Aus Tabelle II, auf der die Zusammensetzungen der wichtigsten vier Nichteisenkonzentrate aufgezählt worden sind, kann man die Schwierigkeit der Trennung leichter erkennen.

Tabelle II.: Die Zusammensetzung der wichtigsten sulfidischen Nichteisenkonzentrate (2).

Kupfer - Konzentrat

25 - 40 % Cu	Chalkopyrit CuFeS_2
18 - 35 % Fe	Bornit Cu_3FeS_4
25 - 35 % S	Pyrit FeS_2
Minoritätskomponenten und Edelmetalle	Tetrahedrit Cu_3SbS_3 Arsenopyrit FeAsS (+ CuS , Cu_2S , Cu_{1-x}S)

Nickel - Konzentrat

6 - 8 % Ni	Pentlandit NiFeS_{1-3}
1 - 2 % Cu	Pyrrhotin $\text{F}_{0,8}\text{Ni}_{0,002}\text{S}$
40 % Fe	Chalkopyrit CuFeS_2
28 % S	Kubanit CuFe_2S_3
Minoritätskomponenten und Edelmetalle	

Zink - Konzentrat

45 - 60 % Zn	Sphalerit ZnS
0,5 - 2 % Pb	Marmatit $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{S}$
2 - 12 % Fe	Bleiglanz PbS
0 - 2 % Cu	Pyrit FeS_2
Minoritätskomponenten und Edelmetalle	Pyrrhotin Fe_{1-x}S

Blei - Konzentrat

50 - 80 % Pb	Bleiglanz PbS
0 - 15 % Zn	Sphalerit ZnS
2 - 25 % Fe	Pyrit FeS_2
0 - 2 % Cu	Pyrrhotin Fe_{1-x}S
Minoritätskomponenten und Edelmetalle	Silberminerale

Bis vor wenigen Jahren konnten die naßmetallurgischen Prozesse, aufgrund der Mängel an Kenntnissen im Gebiet Zersetzungschemie, mit den klassischen Verfahren nicht konkurrieren. Erst die Forschungen, die

im Laboratoriumsmaßstab durchgeführt wurden, haben in den letzten Jahren dazu beigetragen diese Kenntnislücke teilweise abzubauen. Heute ist man auf Pilotanlagen, in mehreren Werken sogar in die Großtechnik, übergegangen.

Die Thermodynamik der hydrometallurgischen Zersetzungsvorgänge kann größtenteils mit Hilfe von Pourbaix - (E_h - pH) Diagrammen veranschaulicht werden. Pourbaix - Diagramme sind Potential - pH Diagramme, welche die Existenzgebiete zeigen in denen sich in Gegenwart einer wässrigen Lösung das untersuchte Metall, seine verschiedenen Sulfide (auch Oxide oder Hydroxide usw.) sowie verschiedenen Ionenformen im stabilen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden. Diese Diagramme können aber keine Aussagen über die Kinetik, das heißt über die Zersetzungsgeschwindigkeit und Zersetzungsrate der instabilen Komponenten, machen (3).

Grundsätzlich sind vier verschiedene Lösungsarten vorhanden, in denen sich das sulfidische Erz zersetzen kann. Mit Hilfe des E_h - pH - Diagramms für Kupfer (Bild 1) lassen sich so die folgenden Lösungsarten unterscheiden :

1) *Oxidierende Lösungen* können je nach Oxidationspotential und gewähltem pH-Wert a) zu Elementarschwefel, oder b) zu Sulfationen führen.

2) *Stark saure Lösungen* führen zu H_2S Entwicklung und aufgelöstem Kupfer und/oder Eisen.

3) *Reduzierende Lösungen* führen zu H_2S Entwicklung oder Sulfidionenbildung, und Sulfiden mit niedriger Valenz oder Metallphase. Im Bild 1 ist ein saures Reduktionsgebiet, wo Chalkopyrit in Fe^{2+} - Ionen und Cu_2S oder festes Cu zersetzt wird zu sehen. Bei niedrigen Potential- und pH-Werten werden sogar beide Metalle Fe und Cu gebildet.

4) *Stark alkalische Lösungen* führen zu Sulfidionen und Metalloxiden (oder niedrigen Sulfiden).

Eine zusätzliche Unterteilung der oxidierenden 1) und reduzierenden Lösungen in saure und alkalische Systeme ist auch möglich.

Unter den oben aufgezählten Möglichkeiten haben die oxidierenden Laugungsprozesse bis jetzt die größte Anwendung bei den Metalllaugungsverfahren gefunden. Tabelle III zeigt die Unterteilung dieser Prozesse.

Lösungsmittel	Oxidationsmittel
Ammoniak	1. Sauerstoff
Chlorid	1. Ferriionen - Sauerstoff - Elektrolytisch
	2. Chlor
Sulfat	1. Ferriionen - Sauerstoff
	2. Schwefelsäure - Sauerstoff
	3. Salpetersäure
	4. Bakterien - Sauerstoff
Cyanid	1. Sauerstoff

Die Hauptlösungsmittel sind Ammoniak, Chloridionen, Sulfationen und seltener Cyanidionen. Die wichtigsten Oxidationsmittel sind Sauerstoff, Chlor, Salpetersäure oder anodische Reaktionen. In den meisten Fällen wird die Oxidation, entweder durch die Ferro - Ferriionen - Reaktion oder durch Bakterien unterstützt.

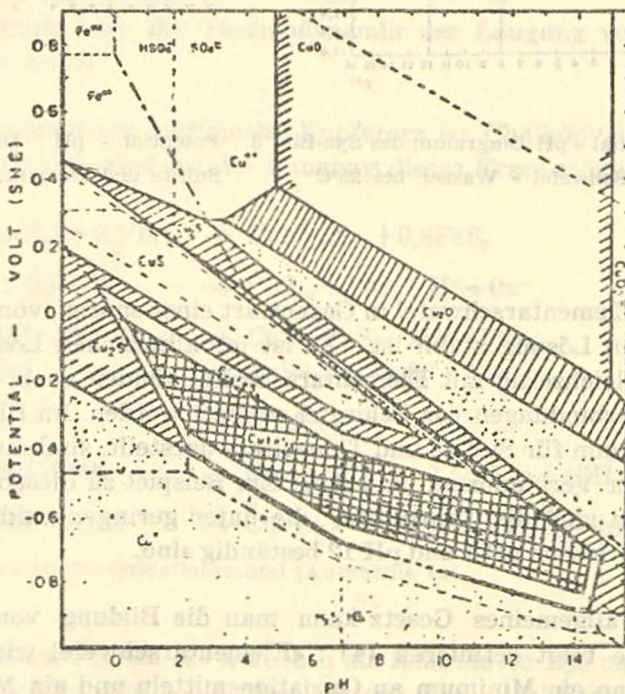


Bild 1. Potential-pH Diagramm des Systems Cu - Fe - S - H₂O bei 25°C; alle Lösungen 0,1 M; Ausnahme: Cu⁺⁺=0,01 M. Alle Reaktionen sind reversible (2).

2.1. Thermodynamik der Schwefelverbindungen

Oxidierende Laugungsprozesse, deren Oxidationsmittel Sauerstoff ist, ergeben eine Palette von Schwefelverbindungen wie Elementarschwefel, Thiosulfat, Sulfid, Sulfit oder Sulfat. Aus dem E-pH Diagramm des Systems Schwefel - Wasser, das im Bild 2 dargestellt ist, kann man fest-

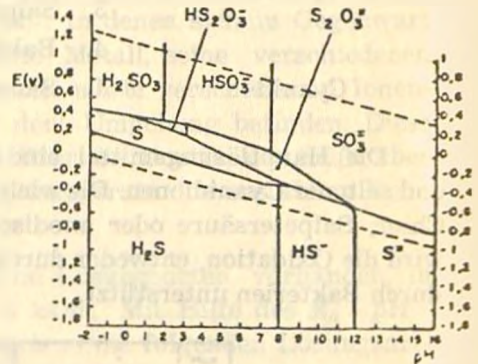
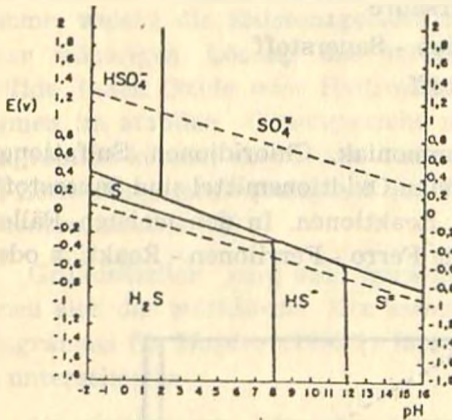
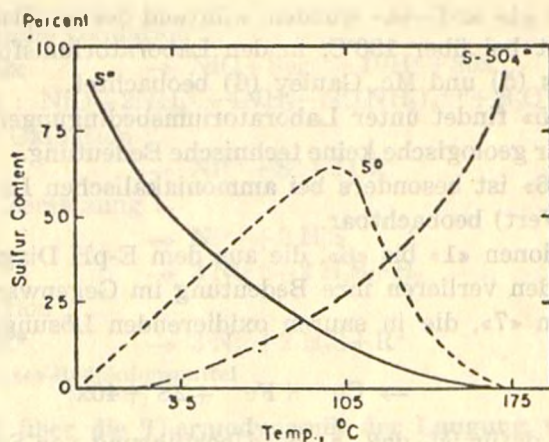


Bild 2. Potential - pH Diagramm des Systems Schwefel - Wasser bei 25°C (2).

Bild 3. Potential - pH Diagramm für Sulfit- und Thiosulfatsysteme (2).

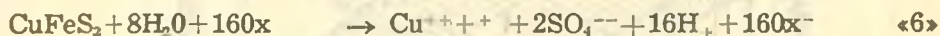
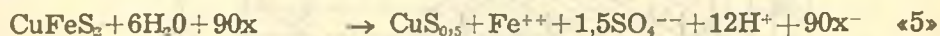
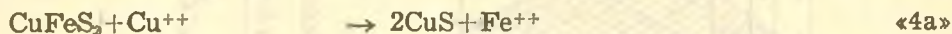
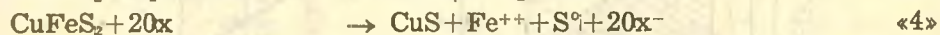
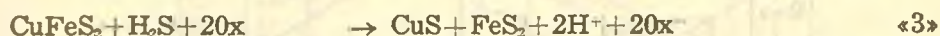
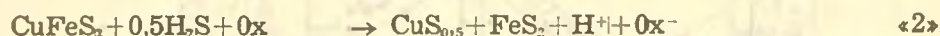
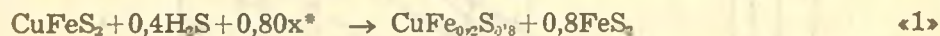
stellen, daß Elementarschwefel in Gegenwart einer sauren, von Oxidationsmitteln freien Lösung stabil ist. Er ist in alkalischen Lösungen nicht beständig. Gleichzeitig mit Elementarschwefel können auch - ungewollt - Übergangsverbindungen von Schwefel gebildet werden. Im Bild 3, das das E-pH Diagramm für Sulfit- und Thiosulfate darstellt, sind die Stabilitätsgebiete dieser Verbindungen zu sehen. Ein Beispiel zu diesen Übergangsverbindungen sind die Thiosulfite, die unter geringen oxidierenden Bedingungen zwischen pH 1 und pH 12 beständig sind.

Als ein allgemeines Gesetz kann man die Bildung von Elementarschwefel wie folgt definieren (4): «Elementarschwefel wird bevorzugt gebildet, wenn ein Minimum an Oxidationsmitteln und ein Maximum an Azidität oder Ferriionenkonzentration vorliegt und die Temperatur c.a. 100 - 120°C beträgt» (Bild 2, 3, 4).

Bild 4. Oxidation von Sulfiden bei $\text{pH} \leq 3$ (4).

2.2. Überblick über die Thermodynamik der Laugung von sulfidischen Kupfererzen

Das verbreitetste sulfidische Kupfererz ist Chalkopyrit CuFeS_2 . Folgende Reaktionen sind bei der Laugung dieses Erzes möglich (2) :



Ox^* = nicht definiertes Oxidationsmittel (Ausnahme 4a).

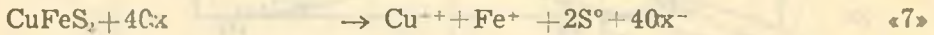
Reaktionen $\langle 1 \rangle$ bis $\langle 3 \rangle$ brauchen als Reaktanten H_2S und ergeben als Reaktionsprodukt FeS_2 . Meistens laufen diese Reaktionen auch unter H_2S - Teilnahme kaum ab, weil Bildung und Wachstum der FeS_2 - Keime unter diesen pH- und Potentialbedingungen gehemmt werden (2).

Reaktionen «4» und «4a» wurden, während der anodischen Oxidation von Chalkopyrit bei über 130°C, in den Laboratoriumsforschungen von Dr. David Jones (5) und Mc. Gauley (6) beobachtet.

Reaktion «5» findet unter Laboratoriumsbedingungen sehr langsam statt. Sie hat nur geologische keine technische Bedeutung.

Reaktion «6» ist besonders bei ammoniakalischen Laugungsprozessen (hoher pH-Wert) beobachtbar.

Alle Reaktionen «1» bis «6», die aus dem E-pH Diagramm (Bild 1) abgelesen wurden verlieren ihre Bedeutung im Gegenwart der dominierenden Reaktion «7», die in sauren oxidierenden Lösungen stattfindet (2) :



Der Grund dafür ist, daß a) die Überführung von Sulfidschwefel in Sulfatschwefel sehr schwer erfolgt b) günstige Verhältnisse zwischen Reaktanten und Produkten vorliegt.

2.3. Überblick über die Thermodynamik der Laugung von sulfidischen Nickelerzen

Aus dem E-pH Diagramm für das System Nickel - Schwefel (Bild 5) gehen für Nickelsulfide folgende Grundreaktionen hervor (2) :

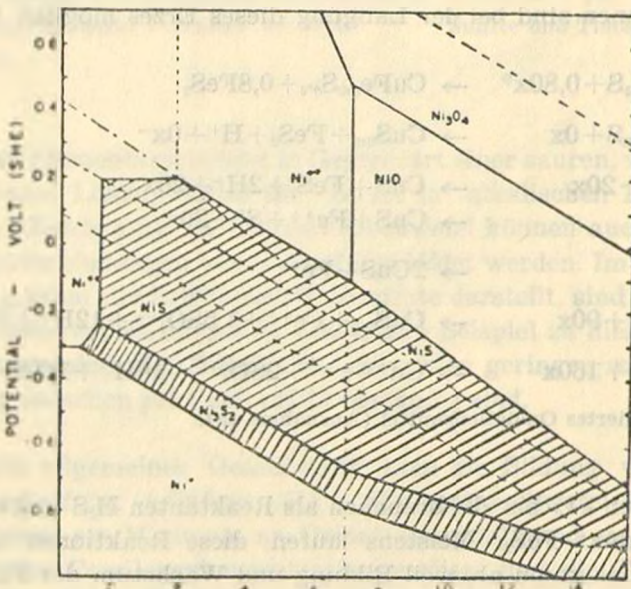
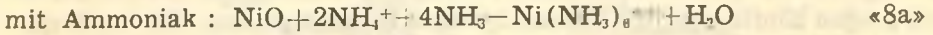
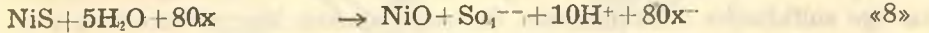
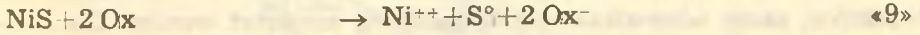


Bild 5. Potential - pH Diagramm des Systems Ni - Fe - S bei 25°C. Standardbedingungen (2).

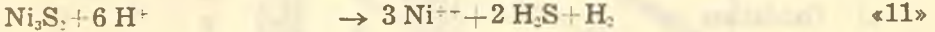
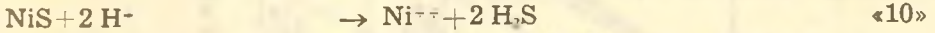
a) Alkalische Oxidation :



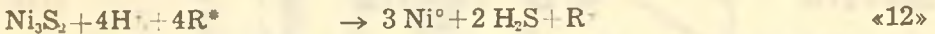
b) Saure Oxidation :



c) Saure Zersetzung :



d) Reduktion :



R* = nicht definiertes Reduktionsmittel

2.4. Überblick über die Thermodynamik der Laugung von sulfidischen Zinkerzen

Das Pourbaix - Diagramm für das System Zn-S-H₂O (Bild 6) ist, im Vergleich zu den entsprechenden Systemen bei Kupfer und Nickel, einfacher aufgebaut.

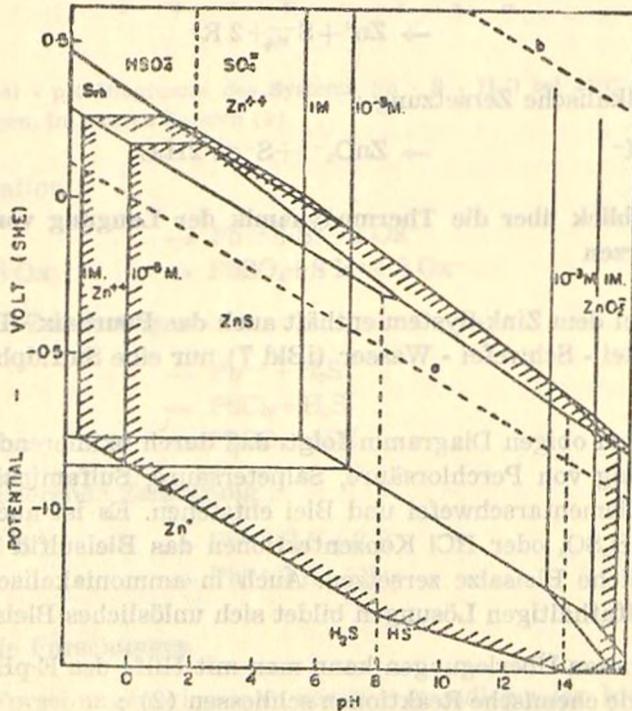
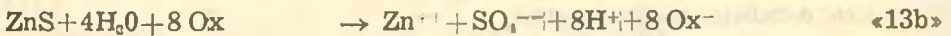
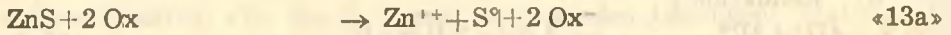


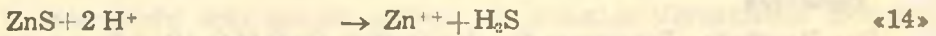
Bild 6. Potential - pH Diagramm des Systems Zn - S - H₂O bei 25°C. Standardbedingungen (2).

Sphalerit (ZnS) ist die einzige Sulfidphase in diesem System. Eisenhaltige sulfidische Zinkminerale, die sogenannten Marmatite, üben keinen großen Einfluß auf die Thermodynamik dieses Systems. Wie bei Kupfer und Nickel können auch die sulfidischen Zinkminerale durch Oxidation, Reduktion, saure oder alkalische Behandlung zersetzt werden. Die Zersetzungsreaktionen lauten wie folgt (2) :

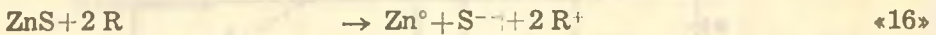
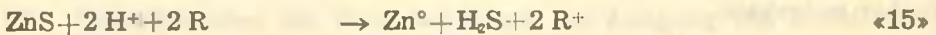
a) Oxidation :



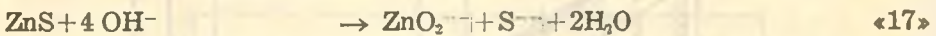
b) Saure Zersetzung :



c) Reduktion :



d) Alkalische Zersetzung :



2.5. Überblick über die Thermodynamik der Laugung von sulfidischen Bleierzen

Wie bei dem Zink-System enthält auch das Pourbaix - Diagramm des Systems Blei - Schwefel - Wasser (iBld 7) nur eine Sulfidphase, den Bleiglanz PbS.

Aus dem obigen Diagramm folgt, daß durch oxidierende Laugung in einer Lösung von Perchlorsäure, Salpetersäure, Sulfaminsäure oder Essigsäure Elementarschwefel und Blei entstehen. Es ist auch zu ersehen, daß hohe H_2SO_4 oder HCl Konzentrationen das Bleisulfid (PbS) in H_2S und unlösliche Bleisalze zersetzen. Auch in ammoniakalischen oder ammoniumsulfathaltigen Lösungen bildet sich unlösliches Bleisulfat PbSO_4 .

Aus diesen Überlegungen kann man mit Hilfe des E-pH Diagrammes auf folgende chemische Reaktionen schliessen (2) :

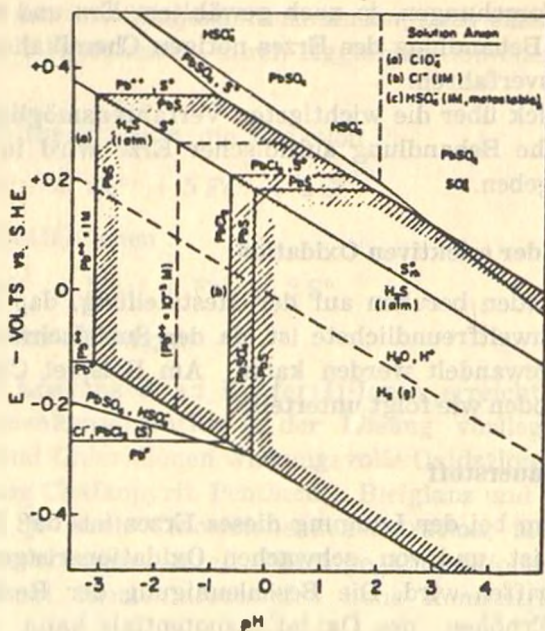
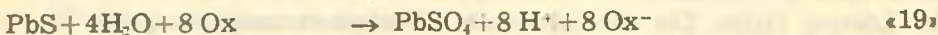
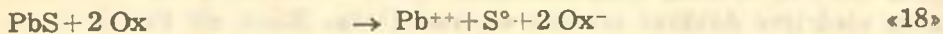
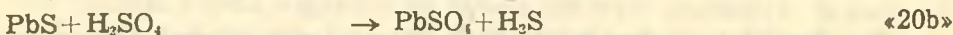
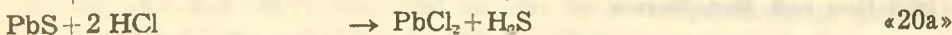
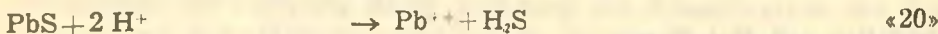


Bild 7. Potential - pH Diagramm des Systems Pb - S - H₂O bei 25°C. Standardbedingungen. Im sauren Bereich (2).

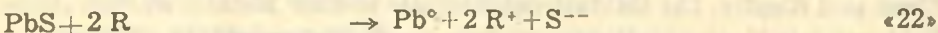
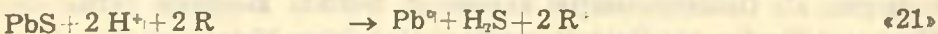
a) Oxidation :



b) Saure Zersetzung :



c) Reduzierende Zersetzung :



3. Industrielle Forschungen

Bei den Forschungen ging man von der grundlegenden Idee aus, die Laugungsmethode in jeder Hinsicht wirtschaftlich zu gestalten. Dabei

endeten diese Forschungen, je nach gewähltem Erz und billiger Verfügbarkeit der zur Behandlung des Erzes nötigen Chemikalien, bei verschiedenen Laugungsverfahren.

Ein Überblick über die wichtigsten Verfahrensmöglichkeiten für die naßmetallurgische Behandlung sulfidischer Erze wird in den folgenden Abschnitten gegeben.

3.1. Methoden der selektiven Oxidation

Diese Methoden beruhen auf der Meststellung, daß die oxidierende Laugung die umweltfreundlichste ist, da der Sulfidschwefel in Elementarschwefel umgewandelt werden kann. Am Beispiel Chalkopyrit kann man diese Methoden wie folgt unterteilen :

Oxidation mit Sauerstoff

Das Problem bei der Laugung dieses Erzes ist, daß Kupferkies sehr reaktionsträge ist und von schwachen Oxidationsreagenzien nur sehr langsam angegriffen wird. Die Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhen des Oxidationspotentials kann sehr leicht den Sulfidschwefel in Sulfat überführen.

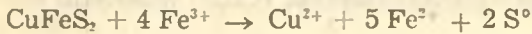
Die Laugung wird in einem Autoklaven meistens in der Gegenwart von Schwefelsäure und Luftsauerstoff durchgeführt. Wenn vor der Laugung das Erz durch Störng des Kristallgitters aktiviert wird, kann man unter niedriger Azidität arbeiten und somit das Eisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aus der Lösung fällen. Die anschließende Metallgewinnung geschieht durch eine Elektrolyse.⁷⁾

Oxidation mit Metallionen

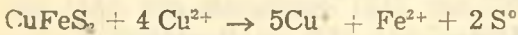
Zur Erreichung hoher Selektivität können Ionen höherer Valenz von valenzaustauschenden Matellen, die in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, als Oxidationsmittel angewandt werden. Beispiele dafür sind Eisen und Kupfer. Die Oxidationspotentiale solcher Metalle werden durch Faktoren wie Konzentrationsverhältnis der Oxidationsstufen, Gesamtkonzentration, Temperatur und pH-Wert beeinflusst⁷⁾. Eisen (III)-Ionen wirken als oxidierendes Laugungsmittel auf Chalkopyrit, Pentlandit, Bleiglanz und Pyrrhotin. Die aufgelösten Metalle gehen, je nach dem Anion des Systems, entweder als Sulfate oder als Chloride in Lösung, wobei der größte Teil des Schwefels in die elementare Form übergeht. Elementarer

Schwefel wird aus den Laugungsrückständen, nach einer Phasentrennung bei geeigneten Temperaturen, durch Agglomeration oder Flotation gewonnen.

Für Eisen(III)-Ionen lautet die Reaktion :⁷⁾



und für Kupfer(II)-Ionen :



Laugung in Chloridlösungen

Eine gute Löslichkeit an Kupfer(I)-Ionen erreicht man, wenn eine hohe Chloridionenkonzentration in der Lösung vorliegt. Unter sauren Bedingungen sind Chloridionen wirkungsvolle Oxidationsmittel für verschiedene Erze wie Chalkopyrit, Pentlandit, Bleiglanz und Pyrit. Reaktionsprodukte sind, je nach Chloridionenkonzentration, Metallechloride und entweder Schwefel oder Sulfat. Niedrige Chloridionenkonzentrationen ergeben bevorzugt Elementarschwefel, hohe Konzentrationen Sulfate.⁷⁾

Oxidation mit Metallionen in Sulfatlösung

Da Sulfatlösungen weniger korrosiv als Chloridlösungen sind und das Kathodenkupfer in jenen Lösungen ist, daß das Kupfer(I) sulfat im Gegensatz zum Kupfer(I) chlorid nicht in Lösung geht.⁷⁾

Oxidation mit Salpetersäure

Möglichkeiten zur Variation des Oxidationspotentials und damit der Selektivität der Laugung durch Änderung der Konzentration, der Temperatur und des pH-Wertes sind bei der Salpetersäurelaugung gegeben. Die Laugung kann sogar bei so hohem pH-Wert geschehen, daß ein wesentlicher Teil des Eisens nicht in Lösung geht. Es bilden sich nitrose Gase, die mit guter Ausbeute in Salpetersäure zurück verwandelt werden können.⁷⁾

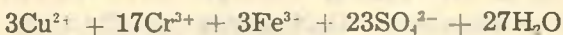
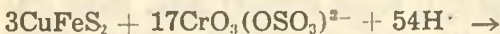
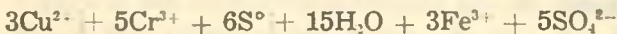
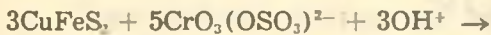
Oxidation mit Dichromationen

In Schwefelsäure gelöstes Natriumdichromat ist ein starkes Oxidationsmittel, dessen Oxidationspotential pH-abhängig ist. Deswegen können Kupfersulfide in einer Dichromatlösung sehr rasch in Kupfer(II)-Io-

nen, Elementarschwefel und Sulfationen oxidiert werden.

Zum Beispiel wurde bei einer Chalkopyritlaugung, mit dem Ziel einer 50 prozentigen Ausbeute, innerhalb von 7 Minuten bis zu 42 % des Kupfers in Lösung gebracht⁸⁾. Bei einem ähnlichen Versuch wurde wiederum 86 % des Kupfers aus einem Kupferglanzkonzentrat (Cu_2S) innerhalb von 10 Minuten aufgelöst :⁹⁾

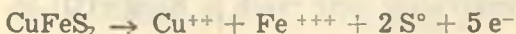
Die Grundreaktionen für Chalkopyrit sind folgende :⁹⁾



3.2. Anodische Oxidation

Sulfidische Erze zeigen nicht immer gute Löslichkeitseigenschaften. Dieses Erkenntnis spielt vor allem bei Chalkopyrit eine bemerkenswert wichtige Rolle, weil CuFeS_2 gegen die Einwirkung der bevorzugt als Laugungsmittel verwendeten Schwefelsäure sehr beständig ist und unwirtschaftlich lange Laugungszeiten für ein befriedigendes Ausbringen erfordert. Daher wurden in den letzten Jahren viele Forschungen über die Löslichkeit sulfidischer Erze unternommen. Referate von Roman und Benner⁹⁾ und Dutrizac und Mac Donald¹⁰⁾ geben einen guten Überblick über diese Arbeiten.

Eine Alternative für die Verbesserung und Vereinfachung der Laugungsverfahren bietet die Möglichkeit elektrische Energie während der Laugung zuzuführen und somit die Auflösung zu beschleunigen. In den Arbeiten von Bertram, Clement, Galitis und Illi (11) wurde das Laugeverhalten von Kupferkies als Schüttgut in anodisch polarisierten Mischbettanordnungen studiert. Dazu wurden Erzproben als Elektroden präpariert und potentiostatisch die Strom - Spannungs - Abhängigkeit studiert. Während der anodischen Auflösung des Erzes wird die Elektrodenoberfläche angegriffen und abgetragen, wobei eine Schwefelschicht auf ihr zurückbleibt. Die Reaktionsgleichung für pH : kleiner 2 und einer Überspannung zwischen 0,7 V und 2 V lautet :



Von Kammel und Oki (12) ist ebenfalls die anodische Auflösung von Zinksulfidkonzentraten in wässrigen Lösungen untersucht worden. Bei den Versuchen wurden gepreßte Zinksulfidelektroden und auch Zinkblendesuspensionen verwendet. Es konnten hohe Stromausbeuten bei der Oxidation von sulfidischem Schwefel zu elementarem Schwefel erreicht werden.

Weitere Forschungen in diesem Gebiet wurden auch von Oki und Ono (13), von Mackinnon (14), von Sawamoto (15), von Zevgolis (16) und von Ovchinnikova (17) durchgeführt. Oki und Ono verwendeten bei ihren Untersuchungen in sauren Elektrolyten ein Gemisch von Konzentrat und Graphitpulver. Mackinnon untersuchte die anodische Auflösung von CuS - und Cu_2S -Erzen in Wirbelbettanordnungen. Zevgolis beschäftigte sich mehr mit der elektrochemischen Kinetik der anodischen Auflösung.

3.3. Autogene Entschwefelung mit Wasserdampf + Sauerstoff

Eine weitere Variante zur Entfernung des sulfidischen Schwefels als Elementarschwefel wurde in den Arbeiten von Norman (18) vorgeschlagen. Danach werden bei bestimmten Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff Eisen-, Nickel- und Kupfersulfide durch sorgfältig kontrollierte Reaktionen in die entsprechenden Oxide überführt. Ausserdem wird der gesamte sulfidische Schwefel in die elementare Form oxidiert. Dieser gasförmige Schwefel kann durch Kühlung entweder fest oder flüssig wieder aufgesammelt werden. Da diese Reaktionen exotherm sind können sie in geeigneten Reaktoren autogen ablaufen.

3.4. Trocken - Chlorierung bei niedrigen Temperaturen

Die Reaktion zwischen trockenem Chlorgas und sulfidischen Erzen, wobei Elementarschwefel und Metallchloride entstehen, war Gegenstand vieler naßmetallurgischer Forschungen. In vielen Versuchsreihen wurde die Kontrollierbarkeit dieser Reaktion untersucht, um ein wirtschaftliches Verfahren zu entwickeln. In den Arbeiten von Pilgrim und Ingraham (19 - 20) wurde hauptsächlich die Thermodynamik erforscht. Dagegen untersuchten Gerlach und Pawlek (21), Ingraham und Parsons (22) und zuletzt auch Landsberg (23) die kinetischen Vorgänge während dieser Reaktion.

4. Großtechnische Anlagen, Pilotanlagen, Modellprozesse

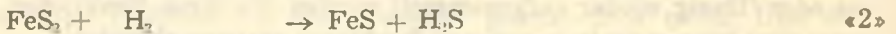
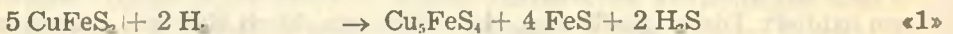
Dieser Abschnitt soll dazu dienen einen kurzen Überblick über den heutigen Stand der Technik zu geben. Die wichtigsten Prozesse, die im

folgenden Teil erwähnt werden, sind Verfahren, die entweder durch ihre Wirtschaftlichkeit schon in Konkurrenz mit den klassischen Verfahren erfolgreich angewandt werden oder sich noch in der Testperiode befinden. Darunter sind auch Prozesse, die von Metallurgen als Modell vorgeschlagen wurden aber noch nicht realisiert werden konnten.

Sherrit - Cominco Kupfer Prozess (24)

Dieser Prozess wurde von Sherrit Gordon Mines Limited und Cominco Limited entwickelt. Das erste Ziel dieses Projektes war es, einen großen Konzentrationsbereich von hauptsächlich Cu-Erzen zu bearbeiten und daneben auch die Begleitmetalle wirtschaftlich zu gewinnen. Ein weiteres Ziel, das den Entwicklungen ihre Richtung gab, war die Überführung von sulfidischem Schwefel in seine elementare Form, um die Gefährdung der Umwelt durch SO_2 -Gas zu verhindern.

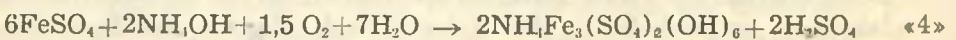
Der erste Schritt dieses Prozesses ist die *thermale Aktivierung* von Chalkopyrit und Pyrit mit Wasserstoff, um eine höhere Reaktivität bei der Laugung zu erreichen und somit das Ausbringen zu verbessern. Zu Beginn dieses Schrittes wird das Konzentrat in einem Röster partiell entschwefelt und mit Wasserstoff nach den Reaktionen



in Bornit und Pyrrhotin überführt. Danach wird durch eine saure Laugung FeS aufgelöst :

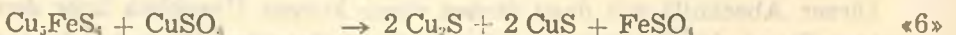
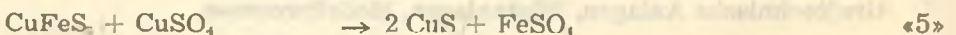


Dieses Eisensulfat wird hinterher durch eine Jarositfällung aus dem System entfernt :



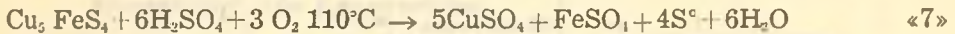
Der Rückstand der sauren Laugung ist im folgenden oxidierenden Laugungsperiode sehr reaktiv.

Der zweite wichtigste Schritt im S-C Prozess ist die *Aktivierungslaugung*, wobei im Prinzip folgende Reaktionen stattfinden :



Die Kupfersulfatlösung ist ein Kreislaufprodukt aus einer späteren Reaktion. Die einfacher aufgebauten Kupfersulfide sind nun im folgenden oxidierenden Laugungsvorgang leichter laugbar. Das Eisen wird wieder durch eine anschließende Jarositfällung aus einer relativ kupferfreien Sulfatlösung entfernt.

Den dritten Schritt in diesem Prozess bildet die *oxidierende Laugung*. Die allgemeine Reaktion, die unter erhöhtem Sauer - stoffpartialdruck stattfindet lautet :



Das Eisen bleibt in Lösung und wird in der Reinigungsperiode entfernt. Die Lösung enthält noch eine Reihe von schädlichen Verunreinigungen.

Durch eine fest, flüssig - Trennung in einem Eindicker werden die Laugungsrückstände aus der Lauge entfernt. Diese Rückstände werden einer zweistufigen Flotation unterworfen, wobei Elementarschwefel und ungelöste Sulfide von der Gangart getrennt werden. Zuletzt wird auch Elementarschwefel von den sulfidischen Rückständen getrennt, indem der Schwefel zuerst geschmolzen und dann filtriert wird. Das Schmelzen wird mit Hilfe von Frischdampf durchgeführt. Für die Trennung des Schwefels vom Filterkuchen werden organische Mittel wie Toluol oder Xylen verwendet.

Solange eine niedrige Restmenge an Kupfer in den Rückständen der oxidierenden Laugung geblieben ist, bleiben auch die Edelmetalle und Molybdän in den entschwefelten Rückständen.

Laugenreinigung erfolgt durch eine oxidierende Hydrolyse bei Temperaturen zwischen 160°C und 20°C , wodurch hauptsächlich Eisen und Selen daneben auch Te, As, Sb und Bi entfernt werden.

Das Endprodukt metallisches Kupfer erreicht man durch eine Gewinnungselektrolyse, deren Stromdichte $16 - 24 \text{ A/m}^2$ pro g/l Cu beträgt. Wegen der vorangehenden Reinigung entspricht dieses Endprodukt in seiner Qualität dem raffinierten Kupfer auch Zink und andere Metalle wie Molybdän, Nickel und Kobalt, die an verschiedenen Stellen des Prozesses anfallen, in einem getrennten Schritt gewonnen. Bild 8 zeigt das Fließbild des Prozesses.

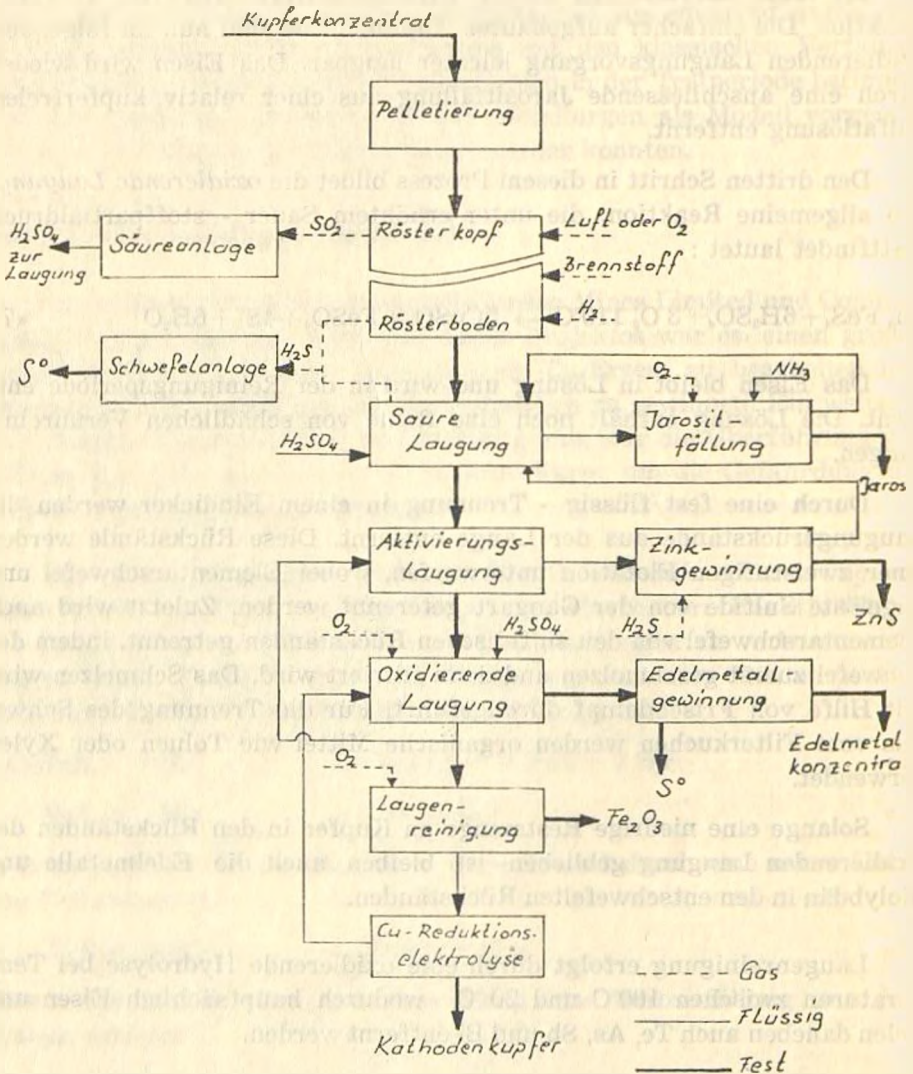


Bild 8. Sherritt - Cominco Kupfer Prozess - vereinfachtes Fließbild (24).

Der S-C Prozess ist im Pilotmaßstab in Fort Saskatchewan, Alberta, erfolgreich erprobt worden. Heute ist man dabei in einen technisch und wirtschaftlich konkurrenzfähigen Maßstab überzugehen.

UBC - Cominco Prozess (2)

Dieser Prozess wurde von Milner und Mitarbeitern (2) entwickelt. Die im Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Untersuchungen zeigten, daß dieser Prozess erfolgversprechend ist. Dennoch ist man zu einer Pilotanlage noch nicht übergegangen.

Bei diesem Verfahren werden die Kupferkonzentrate, wie auch aus Bild 9 zu ersehen ist, in einem sauren Eisen (III) chloridlösung gelaugt.

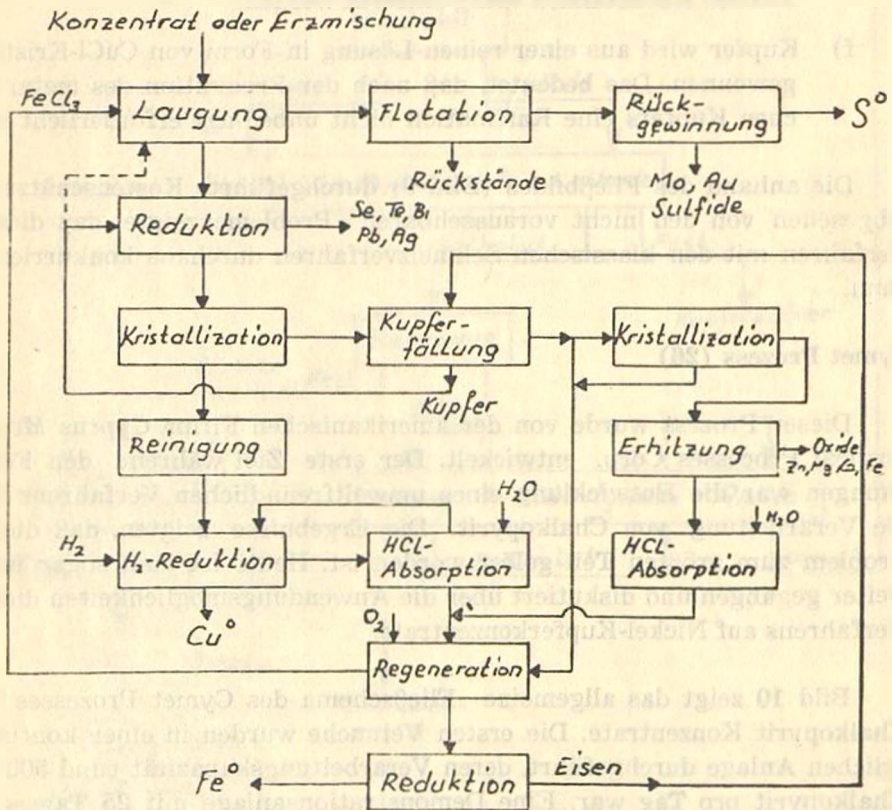


Bild 9. Fließbild vom UBC - Cominco Prozess nach Milner (25).

Dieser Prozess bietet folgende Vorteile :

- Das Kupferausbringen ist ungewöhnlich hoch (99,95 %)

- b) Pyrit und Molybdänit werden während der Laugung nicht angegriffen
- c) Der sulfidische Schwefel von Chalkopyrit kann bis zu mehr als 98 % als Elementarschwefel abgetrennt werden
- d) Der feste Rückstand Eisenoxid kann in der Eisenschwammindustrie verwendet werden
- e) Begleitmetalle und Verunreinigungen können aus der Lauge und aus den Rückständen völlig entfernt werden
- f) Kupfer wird aus einer reinen Lösung in Form von CuCl-Kristall gewonnen. Das bedeutet, daß nach der Produktion des metallischen Kupfers eine Raffination nicht unbedingt erforderlich ist.

Die anhand des Fließbildes (Bild 9) durchgeführte Kostenschätzung -abgesehen von den nicht voraussehbaren Problemen- zeigte, daß dieses Verfahren mit den klassischen Schmelzverfahren durchaus konkurrieren kann.

Cymet Prozess (26)

Dieser Prozess wurde von der amerikanischen Firma *Cyprus Metallurgical Processes Corp.* entwickelt. Der erste Ziel während den Forschungen war die Entwicklung eines umweltfreundlichen Verfahrens für die Verarbeitung von Chalkopyrit. Die Ergebnisse zeigten, daß dieses Problem zum größten Teil gelöst worden ist. Heute ist man sogar noch weiter gegangen und diskutiert über die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens auf Nickel-Kupferkonzentrate.

Bild 10 zeigt das allgemeine Fließschema des Cymet Prozesses für Chalkopyrit Konzentrate. Die ersten Versuche wurden in einer kontinuierlichen Anlage durchgeführt, deren Verarbeitungskapazität rund 500 kg Chalkopyrit pro Tag war. Eine Demonstrationsanlage mit 25 Tagedonnen Konzentratdurchsatz wird zur Zeit gebaut.

Prinzip des Verfahrens ist die anodische Oxidation des sulfidischen Schwefels zu elementarem Schwefel und die kathodische Reduktion des anodisch aufgelösten Metallions zum Metall. Die Grundreaktionen für Chalkopyrit sind (26) :

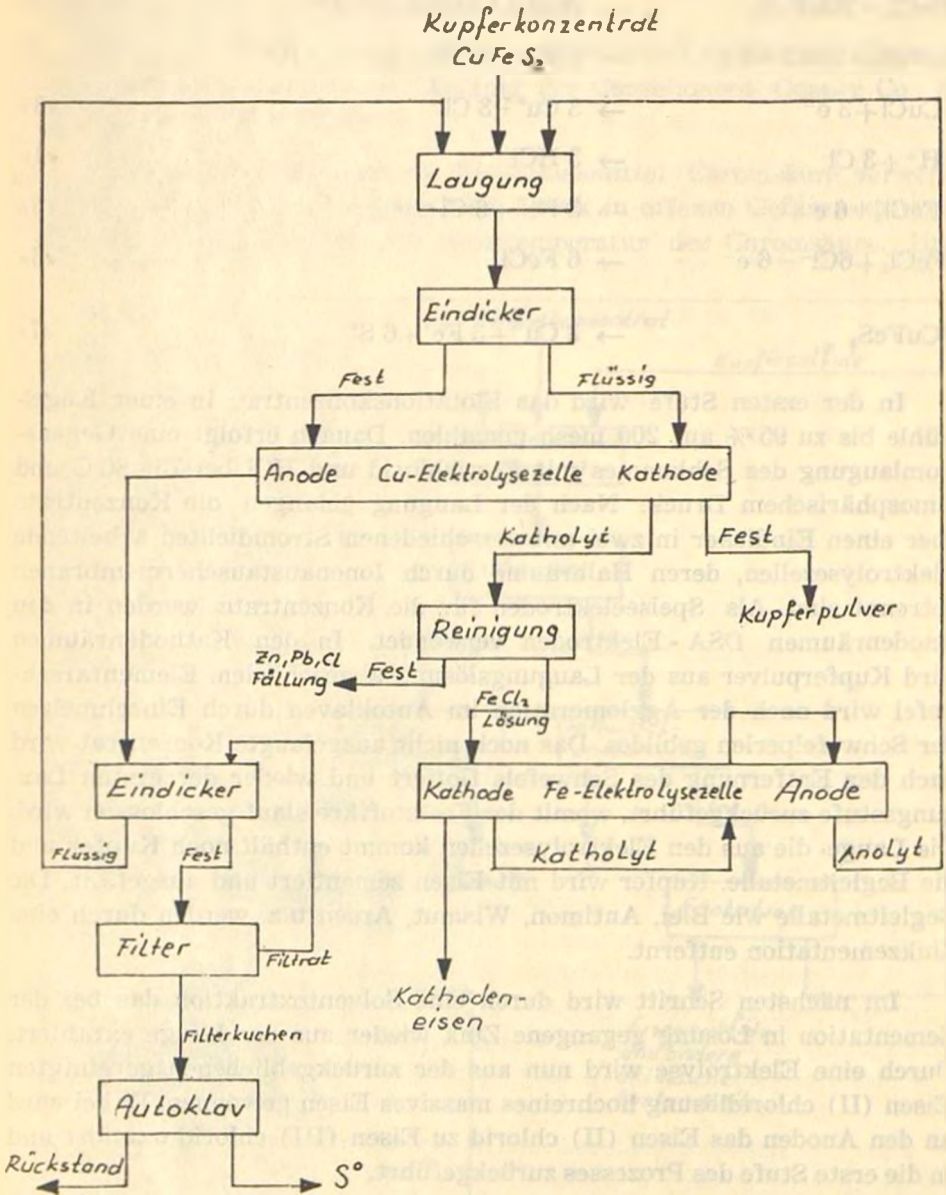
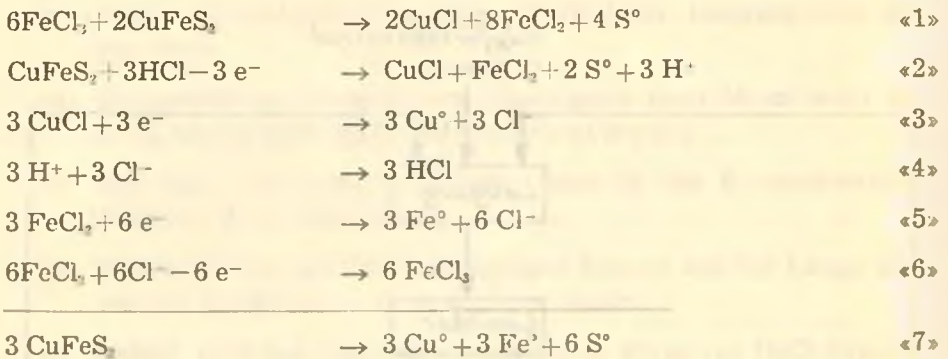


Bild 10. Fließbild des Cymet Prozesses (27).



In der ersten Stufe wird das Flotationskonzentrat in einer Kugelmühle bis zu 95 % auf 200 mesh gemahlen. Danach erfolgt eine Gegenstromlaugung des Schlammes mit Ferrichlorid und HCl bei 75 - 80°C und atmosphärischem Druck. Nach der Laugung gelangen die Konzentrate über einen Eindicker in zwei mit verschiedenen Stromdichten arbeitende Elektrolysezellen, deren Halbräume durch Ionenaustauschermembranen getrennt sind. Als Speiseelektroden für die Konzentrate werden in den Anodenräumen DSA - Elektroden verwendet. In den Kathodenräumen wird Kupferpulver aus der Laugungslösung abgeschieden. Elementarschwefel wird nach der Agglomeration im Autoklaven durch Einschmelzen der Schwefelperlen gebildet. Das noch nicht ausgelaugte Konzentrat wird nach der Entfernung des Schwefels flotiert und wieder der ersten Laugungsstufe zurückgeführt, womit der Feststoffkreislauf geschlossen wird. Die Lauge, die aus den Elektrolysezellen kommt enthält noch Kupfer und die Begleitmetalle. Kupfer wird mit Eisen zementiert und ausgefällt. Die Begleitmetalle wie Blei, Antimon, Wismut, Arsen u.a. werden durch eine Zinkzementation entfernt.

Im nächsten Schritt wird durch eine Solventextraktion das bei der Zementation in Lösung gegangene Zink wieder aus der Lauge extahiert. Durch eine Elektrolyse wird nun aus der zurückgebliebenen gereinigten Eisen (II) chloridlösung hochreines massives Eisen gewonnen. Dabei wird an den Anoden das Eisen (II) chlorid zu Eisen (III) chlorid oxidiert und in die erste Stufe des Prozesses zurückgeführt.

Das Kupferausbringen beträgt in der ersten stromlosen Laugungsstufe 50 %, wobei auch 50 % des löslichen Eisens aus den Konzentraten gelaugt wird. In der elektrolytischen Laugungsstufe erhöht sich der Anteil des insgesamt gelaugten Kupfers auf über 80 % (26).

Acid Dichromate Verfahren (8)

Dieses Verfahren wurde 1971 von Shantz und Christman (8) an der Universität von Arizona im Auftrag der Consolidated Copper Co., Inspiration, Arizona entwickelt.

Die Laugung, bei der als Oxidationsmittel Chromsäure verwendet wird, findet unter atmosphärischem Druck in offenen Gefäßen statt. Die optimale Temperatur ist die Siedetemperatur der Chromsäure. Unter

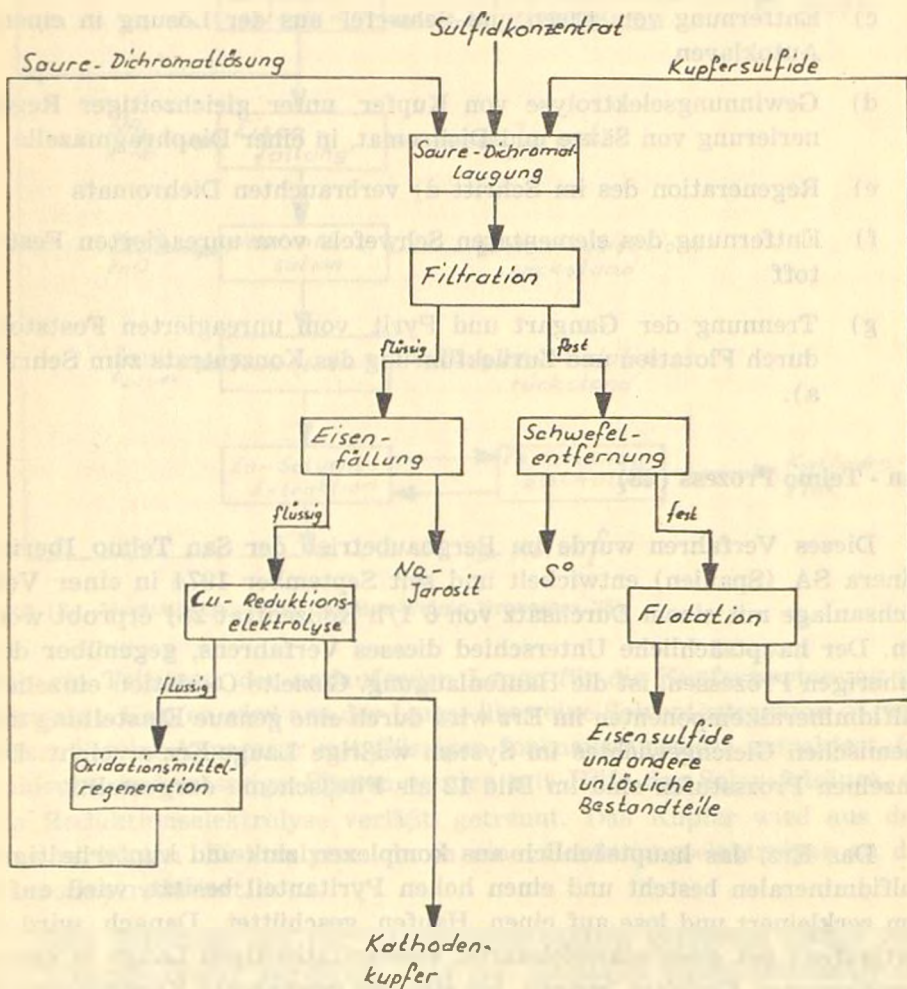


Bild 11. Fließbild des sauren Dichromatverfahrens (8).

diesen Bedingungen ist die notwendige Laugungszeit, für ein Kupferausbringen von etwa 97 %, eine Stunde.

Die Hauptschritte des Prozesses können-wie Bild 11 auch zeigt in folgenden Punkten zusammengefaßt werden :

- a) Laugung des Konzentrats mit einer Schwefelsäurelösung von Natriumdichromat
- b) Filtrierung des unreaktierten Feststoffanteils aus der Lösung
- c) Entfernung von Eisen und Schwefel aus der Lösung in einem Autoklaven
- d) Gewinnungselektrolyse von Kupfer, unter gleichzeitiger Regenerierung von Säure und Dichromat, in einer Diaphragmazelle
- e) Regeneration des im Schritt d) verbrauchten Dichromats
- f) Entfernung des elementaren Schwefels vom unreaktierten Feststoff
- g) Trennung der Gangart und Pyrit vom unreaktierten Feststoff durch Flotation und Zurückführung des Konzentrats zum Schritt a).

San - Telmo Prozess (28)

Dieses Verfahren wurde im Bergbaubetrieb der San Telmo Iberica Minera SA (Spanien) entwickelt und seit September 1974 in einer Versuchsanlage mit einem Durchsatz von 6 t/h Konzentrat (28) erprobt worden. Der hauptsächliche Unterschied dieses Verfahrens, gegenüber den bisherigen Prozessen, ist die Haufenlaugung. Gezielte Oxidation einzelner Sulfidmineralbestandteile im Erz wird durch eine genaue Einstellung des chemischen Gleichgewichtes im System wäßrige Lauge-Erz erreicht. Die einzelnen Prozessstufen sind im Bild 12 als Fließschema dargestellt.

Das Erz, das hauptsächlich aus komplexen zink- und kupferhaltigen Sulfidmineralen besteht und einen hohen Pyritanteil besitzt, wird auf 5 mm zerkleinert und lose auf einen Haufen geschüttet. Danach wird es fortlaufend mit einer schwefelsauren, eisensulfathaltigen Lauge in einem geschlossenen Kreislauf beriecht, bis sich die gewünschte Kupferkonzentration von etwa 3 g/l einstellt. Von diesem Zeitpunkt an wird kontinuier-

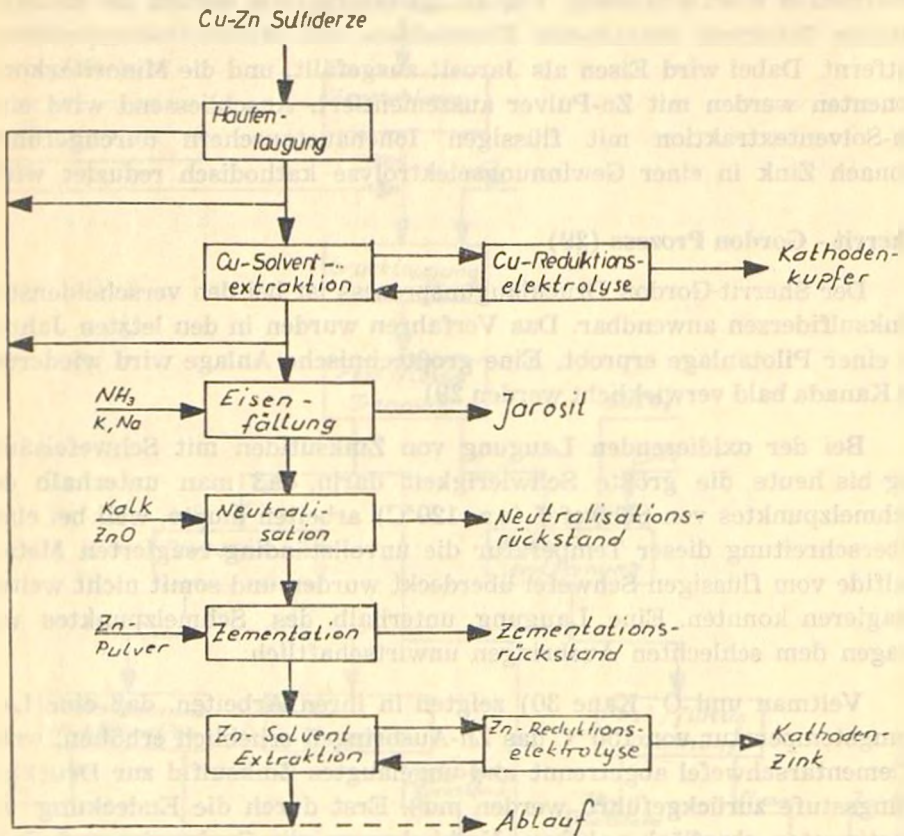


Bild 12. Verfahrensschema des San-Telmo-Prozesses 28)

lich ein Teilstrom der umlaufenden Lauge für die Kupfergewinnung abgezweigt. Kupfer wird aus der Lauge über eine Solventextraktion in einer Mixer-Settler-Apparatur mit flüssigen Ionenaustauschern extrahiert. Organische und wässrige Phasen werden mit Hilfe der Schwefelsäure, die die Reduktionselektrolyse verläßt, getrennt. Das Kupfer wird aus dem angereicherten Elektrolyten durch eine Gewinnungselektrolyse an den Kathoden reduziert.

Ein Teilstrom der zur Cu-Solventextraktion geführten Lauge wird der Zinkgewinnung zugeführt. Aus den optimalen Ionenaustauscherleistungen für sowohl Cu-als auch Zn-Solventextraktion wurden die Volumenströme der Lauge bei dieser Aufteilung berechnet und somit auf einen

bestimmten Wert eingestellt. Für die Zinkelektrolyse werden die im zinkreichen Teilstrom enthaltenen Eisensulfate und Minoritätskomponenten entfernt. Dabei wird Eisen als Jarosit ausgefällt, und die Minoritätskomponenten werden mit Zn-Pulver auszementiert. Anschliessend wird eine Zn-Solventextraktion mit flüssigen Ionenaustauschern durchgeführt, wonach Zink in einer Gewinnungselektrolyse kathodisch reduziert wird.

Sherrit - Gordon Prozess (29)

Der Sherrit-Gordon Drucklaugungsprozess ist bei den verschiedensten Zinksulfiderzen anwendbar. Das Verfahren wurden in den letzten Jahren in einer Pilotanlage erprobt. Eine großtechnische Anlage wird wiederum in Kanada bald verwirklicht werden (29)

Bei der oxidierenden Laugung von Zinksulfiden mit Schwefelsäure lag bis heute die größte Schwierigkeit darin, daß man unterhalb des Schmelzpunktes von Schwefel (c.a. 120°C) arbeiten mußte, weil bei einer Überschreitung dieser Temperatur die unvollständig reagierten Metallsulfide vom flüssigen Schwefel überdeckt wurden und somit nicht weiterreagieren konnten. Eine Laugung unterhalb des Schmelzpunktes war wegen dem schlechten Ausbringen unwirtschaftlich.

Veltman und O' Kane (30) zeigten in ihren Arbeiten, daß eine Laugungstemperatur von 150 °C das Zn-Ausbringen erheblich erhöhen, wobei Elementarschwefel abgetrennt und ungelauhtes Zinksulfid zur Drucklaugungsstufe zurückgeführt werden muß. Erst durch die Entdeckung von bestimmten oberflächenaktiven Verbindungen wie Quebracho und Calciumlignosulphonate, die auf flüssigen Schwefel hemmend wirken und die Benetzung des unvollständig reagierten Erzes durch Schwefel verhindern, konnte diese Entwicklung verwirklicht werden. Dadurch wurde auch die Voraussetzungen, Elementarschwefel aus dem System zu trennen eliminiert und in Zinkausbringen von 96-98 % Zn erreicht.

Die mineralogische Zusammensetzung des Zinksulfidkonzentrats ist (29) : 67, 2 % ZnS ; 10,3 % Fe (vermutlich als Marmatit) ; 13,8 % FeS₂, 5,1 % CuFeS₂ und 0,5 % PbS. Das Konzentrat wird vor der Laugung etwa bis zu 95 % kleiner als 44 µm zermahlen und danach in den Autoklaven zur Drucklaugung geführt. Typische Daten für diese Drucklaugung sind in Tabelle IV gegeben.

Nach einer raschen Abkühlung der aus dem Autoklaven kommenden Lauge findet eine fest/flüssig Trennung mittels Flockungsmittel statt

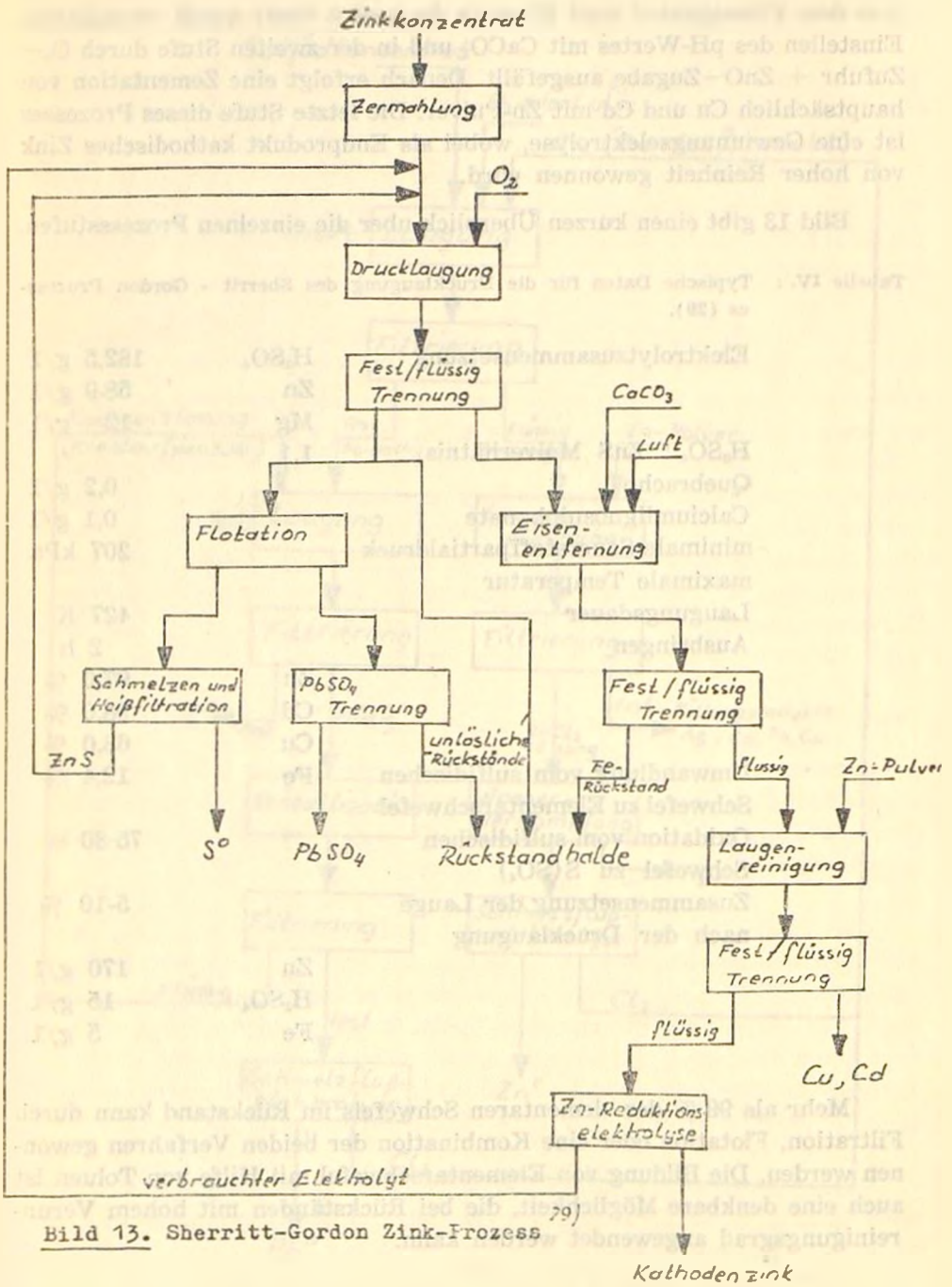


Bild 13. Sherritt-Gordon Zink-Prozess

Bild 13. Sherritt-Gordon Zink-Prozess 29)

Aus dem Flüssiganteil wird Eisen in der ersten Stufe durch vorsichtiges Einstellen des pH-Wertes mit CaCO_3 und in der zweiten Stufe durch O_2 -Zufuhr + ZnO -Zugabe ausgefällt. Danach erfolgt eine Zementation von hauptsächlich Cu und Cd mit Zn-Pulver. Die letzte Stufe dieses Prozesses ist eine Gewinnungselektrolyse, wobei als Endprodukt kathodisches Zink von hoher Reinheit gewonnen wird.

Bild 13 gibt einen kurzen Überblick über die einzelnen Prozessstufen.

Tabelle IV.: Typische Daten für die Drucklaugung des Sherrit - Gordon Prozesses (29).

Elektrolytzusammensetzung	H_2SO_4	182,5 g/l
	Zn	58,9 g/l
	Mg	12 g/l
H_2SO_4 : ZnS Molverhältnis	1,1	
Quebracho		0,2 g/l
Calciumlignosulphonate		0,1 g/l
minimale Sauerstoffpartialdruck		207 kPa
maximale Temperatur		
Laugungsdauer		427 K
Ausbringen		2 h
	Zn	97,0 %
	Cd	98,0 %
	Cu	68,0 %
	Fe	12,4 %
Umwandlung vom sulfidischen Schwefel zu Elementarschwefel		
Oxidation vom sulfidischen Schwefel zu $\text{S}(\text{SO}_4)$		75-80 %
Zusammensetzung der Lauge nach der Drucklaugung		5-10 %
	Zn	170 g/l
	H_2SO_4	15 g/l
	Fe	5 g/l

Mehr als 99 % des elementaren Schwefels im Rückstand kann durch Filtration, Flotation oder eine Kombination der beiden Verfahren gewonnen werden. Die Bildung von Elementarschwefel mit Hilfe von Toluol ist auch eine denkbare Möglichkeit, die bei Rückständen mit hohem Verunreinigungsgrad angewendet werden kann.

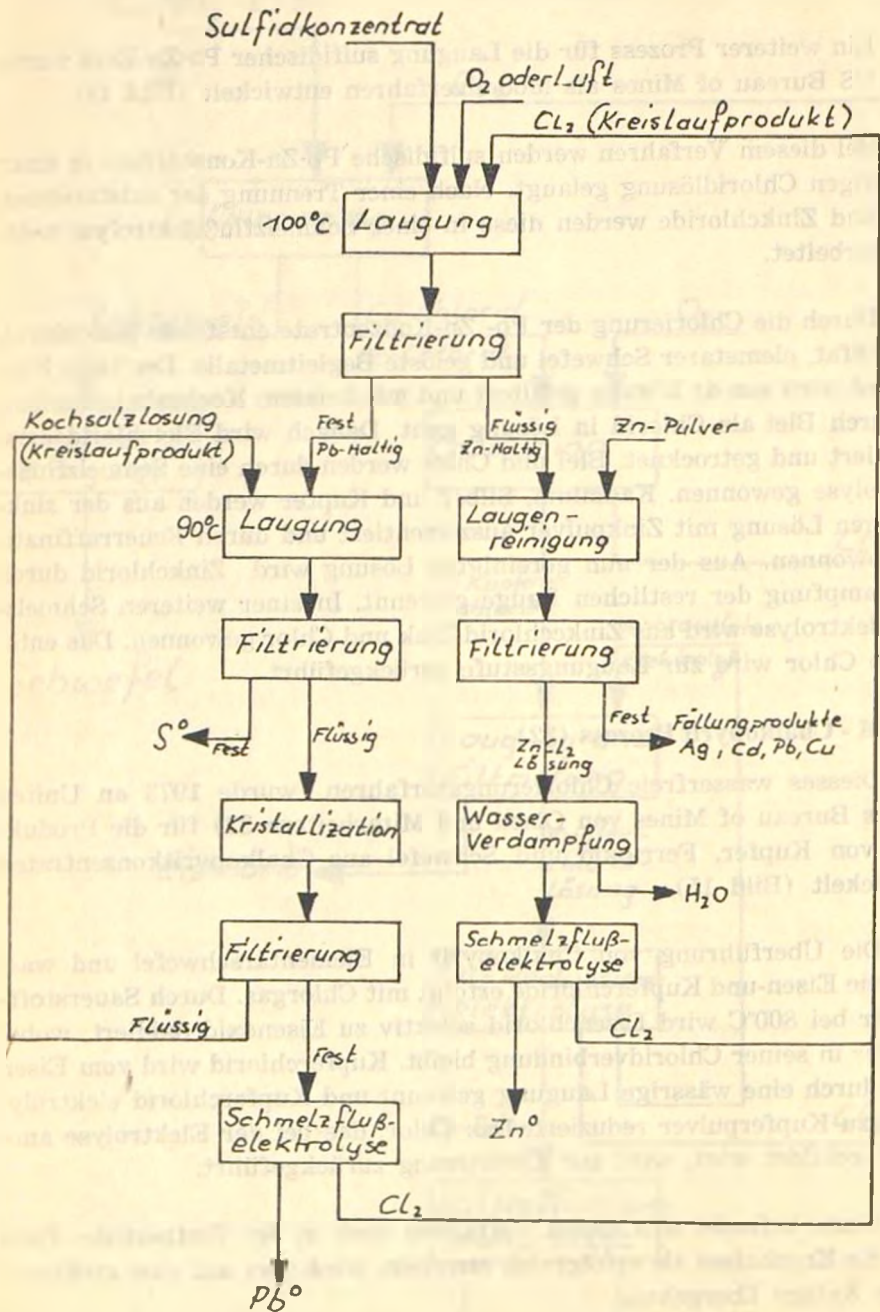


Bild 14. Fließbild des USBM-Prozesses für Pb-Zn-Sulfiderze 31)

USBM - Prozess für Pb-Zn-Erze (31)

Ein weiterer Prozess für die Laugung sulfidischer Pb-Zn-Erze wurde von US Bureau of Mines als Modellverfahren entwickelt (Bild 14).

Bei diesem Verfahren werden sulfidische Pb-Zn-Konzentrate in einer wässrigen Chloridlösung gelaugt. Nach einer Trennung der entstandenen Blei- und Zinkchloride werden diese in einer Schmelzflußelektrolyse weiterverarbeitet.

Durch die Chlorierung der Pb-Zn-Konzentrate entstehen Bleichlorid, Bleisulfat, elementarer Schwefel und gelöste Begleitmetalle. Der feste Rückstand wird aus der Lösung gefiltert und mit heissem Kochsalz behandelt, wodurch Blei als Chlorid in Lösung geht. Danach wird Bleichlorid kristallisiert und getrocknet. Blei und Chlor werden durch eine Schmelzflußelektrolyse gewonnen. Kadmium, Silber und Kupfer werden aus der zinkhaltigen Lösung mit Zinkpulver auszementiert und durch Feuerraffination gewonnen. Aus der nun gereinigten Lösung wird Zinkchlorid durch Verdampfung der restlichen Lauge getrennt. In einer weiteren Schmelzflußelektrolyse wird aus Zinkchlorid Zink und Chlor gewonnen. Das entstandene Chlor wird zur Laugungsstufe zurückgeführt.

USBM - Chalkopyrit Prozess (32)

Dieses wasserfreie Chlorierungsverfahren wurde 1973 an United States Bureau of Mines von Olsen und Mitarbeitern (32) für die Produktion von Kupfer, Ferrioxid und Schwefel aus Chalkopyritkonzentraten entwickelt (Bild 15).

Die Überführung von Chalkopyrit in Elementarschwefel und wasserfreie Eisen- und Kupferchloride erfolgt mit Chlorgas. Durch Sauerstoffzufuhr bei 800°C wird Eisenchlorid selektiv zu Eisenoxid oxidiert, wobei Kupfer in seiner Chloridverbindung bleibt. Kupferchlorid wird vom Eisenoxid durch eine wässrige Laugung getrennt und Kupferchlorid elektrolytisch zu Kupferpulver reduziert. Das Chlor, das bei der Elektrolyse anodisch gebildet wird, wird zur Chlorierung zurückgeführt.

Heute befindet sich dieses Verfahren noch in der Testperiode. Falls sich die Ergebnisse als erfolgreich erweisen, wird man auf eine großtechnische Anlage übergehen.

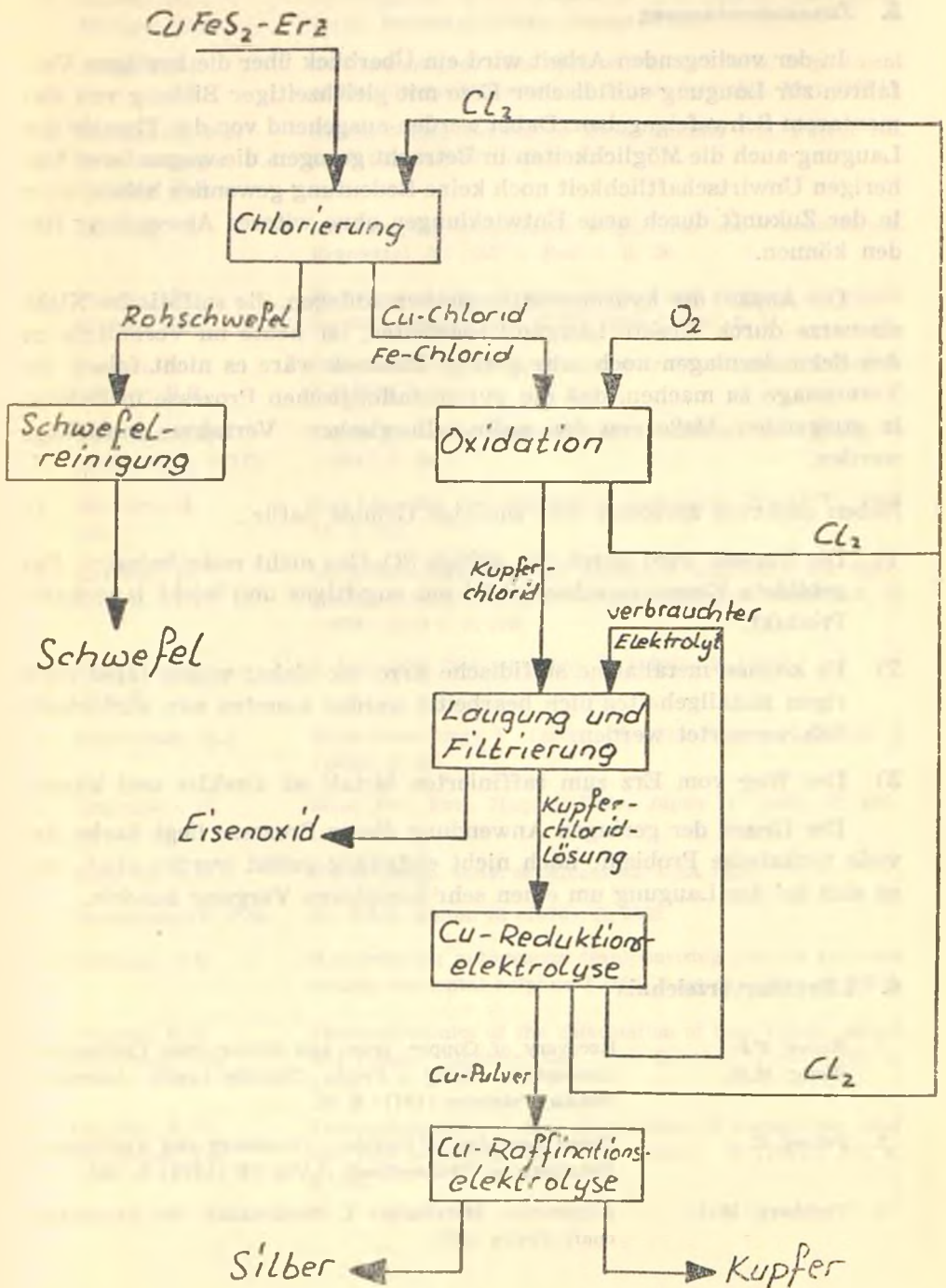


Bild 15. Fließbild des USBM-Chalkopyrit Chlorierungsprozesses 32)

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Überblick über die heutigen Verfahren zur Laugung sulfidischer Erze mit gleichzeitiger Bildung von elementarem Schwefel gegeben. Dabei werden - ausgehend von der Theorie der Laugung - auch die Möglichkeiten in Betracht gezogen, die wegen ihrer bisherigen Unwirtschaftlichkeit noch keine Bedeutung gewonnen haben, aber in der Zukunft durch neue Entwicklungen ohne weiteres Anwendung finden können.

Die Anzahl der hydrometallurgischen Anlagen, die sulfidische Nichteisenerze durch direkte Laugung bearbeiten, ist heute im Verhältnis zu den Schmelzanlagen noch sehr gering. Dennoch wäre es nicht falsch die Voraussage zu machen, daß die pyrometallurgischen Prozesse in Zukunft in steigendem Maße von den naßmetallurgischen Verfahren verdrängt werden.

Neben anderem sprechen drei wichtige Gründe dafür :

- 1) Die Umwelt wird durch das giftige SO_2 -Gas nicht mehr belastet. Der gebildete Elementarschwefel ist ein ungiftiges und leicht lagerbares Produkt.
- 2) Es können metallarme sulfidische Erze, die bisher wegen ihres niedrigen Metallgehaltes nicht bearbeitet werden konnten nun wirtschaftlich verwertet werden.
- 3) Der Weg vom Erz zum raffinierten Metall ist direkter und kürzer.

Der Grund der geringen Anwendung dieser Prozesse liegt darin, daß viele technische Probleme noch nicht endgültig gelöst worden sind, weil es sich bei der Laugung um einen sehr komplexen Vorgang handelt.

6. Literaturverzeichnis

- | | |
|------------------------------|---|
| 1. Haver, F.P.
Wong, M.M. | Recovery of Copper, Iron, and Sulfur from Chalcopyrite Concentrate using a Ferric Chloride Leach. Journal of Metals, February (1971) S. 25. |
| 2. Peters, E. | Direct Leaching of Sulfides : Chemistry and Applications. Metallurgical Transactions B Vol. 7B (1976) S. 505. |
| 3. Froberg, M.G. | Allgemeine Metallurgie I. Studienhilfe der Studentenschaft, Berlin 1977. |

4. Jansen, M.L. Milligan, D.A. Developments in sulfur disposal techniques in hydrometallurgy. *Journal of Metals*, January (1975) S. 13.
5. Jones, D.J.I. The Leaching of Chalcopyrite. Ph. D. Thesis, Department of Metallurgy, University of British Columbia, May (1974).
6. Mc Gauley, P.J. Schaufelberger, F.A. Roberts, E.S. Selective Replacement of Metal Sulfides U.S. Patent No. 2,755,172, July 17 (1956).
7. Björling, G. Die Laugung sulfidischer Kupfererze und -konzentrate. *Erzmetall*, 30 (1977), Heft 2, S. 39
8. Shantz, R. Morris, T.M. Dichromate process demonstrated for leaching of copper sulphide concentrates E/MJ, May (1974), S. 71.
9. Roman, R.J. Benner, B.R. The dissolution of copper concentrates *Miner. Sci. Engng.* 5 (1973), S. 3.
10. Dutrizac, J.E. MacDonald, R.J.C. Ferric ion as a leaching medium. *Miner. Sci. Engng.* 6 (1974), S. 59.
11. Bertram, R. u.a. Zur Laugung von Kupferkies. *Erzmetall*, 30 (1977), Heft 11, S. 491.
12. Kammel, R. Okl, T. Untersuchungen über die anodische Auflösung von Zinkblendekonzentraten in wässrigen Lösungen. *Erzmetall*, 29 (1976), Heft 5, S. 218.
13. Okl, T. Ono, S. *J. Min. Met. Inst. of Japan* 83 (1967), S. 1159.
14. Mackinnon, D.J. *Hydrometallurgy* 1 (1976), S. 241. *Hydrometallurgy* 2 (1976), S. 65.
15. Sawamoto, H. u.a. *Mem. Fac. Eng., Nagoya Univ., Japan* 14 (1962), S. 197.
16. Zevgolis, E.N. Ph. D. Thesis, Univ. of Minnesota, USA 1971.
17. Ovchinnikova, T.M. *Zh. Prikl. Khimii* 43 (1970), S. 2363.
18. Norman, T.E. Non-polluting autogenous desulphurizing process recovers metals, elemental sulphur E/MJ, August (1975), S. 92.
19. Pilgrim, R.F. Ingraham, T.R. Thermodynamics of the chlorination of iron, cobalt, nickel and copper sulphides. *Can. Met. Quart.*, 6 (1967), No. 1, S. 39.
20. Pilgrim, R.F. Ingraham, T.R. Thermodynamics of the chlorination of manganese, lead and zinc sulphides *Can. Met. Quart.*, 6 (1967), No. 4, S. 533.

21. Gerlach, J.K. Kinetics of chlorination of metal sulphides Trans. Met. Pawlek, F.E. Soc. (AIME), 239 (1967), S. 1557.
22. Ingraham, T.R. Kinetics of the chlorination of Cu_2S with Cl_2 -Gas. Can. Parsons, H.W. Met. Quart., 8 (1967), No. 4, S. 291.
23. Landsberg, A.L. Chlorination kinetics of selected metal sulphides. U.S. Adams, A. Bureau of Mines RI 8002 (1975). Schaller, J.L.
24. Swinkels, G.M. The Sherritt - ComInco Copper Process Part I: The Pro- Berezowski, R.M.G.S. cess, Part II: Pilot - Plant Operation, Part III: Com- Kawulka, P. mercial Implications. CIM Bulletin, February (1978), S. 1. Kirby, C.R. Bolton, G.L. Maschmeyer, D.E.G. Milner, E.F.G. Parekh, B.M.
25. Milner, E.F.G. Copper Hydrometallurgy. Canadian Patent No. 938793, u.a. Dec. 25, 1973 U.S. Patent No. 3.798.026, March 9, 1974.
26. Kruesl, P.R. Cymet Electrometallurgical Process. CIM Bulletin, Juni (1973), S 81.
27. Abstracts Cymet: a venture in chloride electrochemistry. E/MJ, June (1975), S. 105.
28. Maixner, M.J. Der San - Telmo - Prozess - ein hydrometallurgisches Verfahren zur Gewinnung von Kupfer und Zink aus komplexen Sulfiderzen. Erzmetall, 30 (1977), H.5, S. 204.
29. Doyle, B.N. Acid pressure leaching of zinc concentrates with elemental sulphur as a by-produkt. The Inst. of Min. and Met., May u.a. (1978), S. 1.
30. Veltman, H. Accelerated pressure leaching of zinc sulfide concentrates. O'Kane, P.T. 97. AIME Meeting, New York (1968).
31. Kirby, R.C. Extraction Processes for Low Grade Ores: Mining Engi- Barclay, J.A. neering, 27 (1975), S. 45.
32. Olsen, R.S. Chlorination Process for the Recovery of Copper from u.a. Chalcopyrite. Trans. Soc. Min. Engrs. (AIME) 254 (1973), S. 301.