

christine guesdon

Entwicklung eines Strahlungssofens

zur Untersuchung der thermochemischen Extraktion von
Nichteisen-Metallen aus Sulfiden



dissertation

Guesdon, Christine

Entwicklung eines Strahlungssofens zur Untersuchung der thermochemischen Extraktion von Nichteisen-Metallen aus Sulfiden

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Prof. Dr. Armin Reller (Universität Augsburg, D) und Prof. Dr. Alexander Wokaun (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, CH) am Paul Scherrer Institut in Villigen (CH) durchgeführt.

Finanziert wurde die Arbeit vom Bundesamt für Energie der Schweiz (BFE) und dem Paul Scherrer Institut.

1. Gutachter: Prof. Dr. Armin Reller
2. Gutachter: Prof. Dr. Alexander Wokaun

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 2005

Titelbild:

Photographien des Strahlungssofens und des Probenträgers (oben). Blick in den Strahlungssofen während des Betriebs, im Strahlungssofen reduzierte Cu_2S -Probe und im Strahlungssofen angeschmolzenes Iridiumblech (unten).

Druck:

Paul Scherrer Institut, 2005

**Entwicklung eines Strahlungsofens zur
Untersuchung der thermochemischen Extraktion
von Nichteisen-Metallen aus Sulfiden**

Inaugural – Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt der
Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg

von

Christine Guesdon

aus Berlin

Villigen PSI/Augsburg, 2004

verantwortung und opposition

verantwortlich ist
wer antworten muss

antworten muss:
auf fragen

fragen an den,
der verantwortlich ist

(auch wenn sie ihm nicht
behagen)

es braucht also welche
die fragen

Mani Matter

Inhaltsverzeichnis

<i>Kurzfassung</i>	xi
1. <i>Einleitung</i>	1
1.1 Rohstoffe und Energie in unserer Gesellschaft	1
1.2 Verfügbarkeit und Nutzung der Sonnenenergie	9
2. <i>Ziel dieser Arbeit</i>	13
<i>Teil I Entwicklung und Charakterisierung eines Strahlungsovens</i>	15
3. <i>Ausgangslage</i>	17
3.1 Ein Strahlungsoven – Was ist das?	17
3.2 Historischer Überblick – Literatur	18
3.3 Strahlungsoven in der Hochtemperatur-Forschung	20
3.4 Anforderungen an den Strahlungsoven	21
4. <i>Aufbau und Charakterisierung des Strahlungsovens</i>	25
4.1 Auslegung des Reflektors	25
4.1.1 Lichtquelle und Spiegelmaterial	25
4.1.2 Bestimmung der optimalen Anordnung mittels Ray Tracing	27
4.1.3 Gleichgewichtstemperatur des Reflektors	31
4.1.4 Formgenauigkeit und Oberflächenqualität des Reflektors	33
4.2 Der Probenträger	37
4.3 Visualisierung der Strömung	39
4.4 Gesamtansicht des Strahlungsovens	40
4.5 Justierung der Xenonlampe	42
4.6 Bestimmung der Flussdichte in der Probenebene	45
4.6.1 Kalibrierung der ICCD-Kamera	45
4.6.2 Gemessene Flussdichteverteilung in der Brennebene	49
4.6.3 Räumliche Verteilung der Flussdichte im Brennpunkt	52
4.6.4 Erreichbare Temperaturen	54
5. <i>Zusammenfassung von Teil I</i>	57
<i>Teil II Solarthermische Extraktion von Zink und Kupfer aus Sulfiden</i>	59
6. <i>Ausgangslage</i>	61
6.1 Problem der Schwefelsäure-Produktion	61

6.2	Zersetzungstemperatur einiger Sulfide	61
7.	<i>Zink</i>	63
7.1	Schwächen des konventionellen Zinkprozesses	64
7.2	Solare Produktion von Zink – Energetische Betrachtung	65
7.2.1	Produktion von Zn aus ZnS	65
7.2.2	Produktion von Zn aus ZnS mit Hilfe von H ₂ O	68
7.2.3	Autotherme Produktion von Zn im System ZnS–O ₂ –H ₂ O	69
8.	<i>Kupfer</i>	73
8.1	Schwächen des konventionellen Kupferprozesses	75
8.1.1	Energieaufwand	75
8.1.2	Emissionen	76
8.1.3	Vergleich zweier Kupferhütten	77
8.2	Zersetzung von Cu ₂ S und CuFeS ₂ im Strahlungssofen	79
8.2.1	Experimentelles	81
8.2.2	Resultate und Diskussion	82
9.	<i>Zusammenfassung von Teil II</i>	89
10.	<i>Schlussfolgerung und Ausblick</i>	93
	<i>Anhang</i>	95
A.	<i>Zink-Gewinnung</i>	97
A.1	Konventionelle Extraktion von Zink	97
A.2	Alternative Vorschläge zur Zink-Gewinnung	99
A.2.1	Vermeidung von SO ₂ -Bildung	99
A.2.2	Bildung von elementarem Schwefel	100
A.2.3	Destillation von Zink aus Zinksulfid	100
A.2.4	Autotherme Zink-Herstellung	101
A.2.5	Vermeidung der Zinkoxid-Bildung	102
A.2.6	Dissoziative Verdampfung von ZnS	103
B.	<i>Kupfer-Gewinnung</i>	107
B.1	Konventionelle Extraktion von Kupfer	107
B.2	Alternative Vorschläge zur Kupfer-Gewinnung	115
B.2.1	Bildung von elementarem Schwefel	115
B.2.2	Autogene Kupfer-Produktion	115
B.2.3	„Abgasfreie“ Kupferproduktion	116
B.2.4	Solare Produktion von Kupfer	116
C.	<i>Analysen-Ergebnisse der Zersetzungsexperimente</i>	119
D.	<i>Input-File für VeGaS-Rechnung</i>	125

<i>E. Bedienungsanleitung des Strahlungsovens</i>	<i>131</i>
<i>F. Bildsequenz während eines Experiments</i>	<i>135</i>
<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>139</i>

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein mono-ellipsoider Strahlungs-ofen mit einer 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe als Strahlungsquelle entwickelt und gebaut. Mit dem Ofen sind Untersuchungen an festen und geschmolzenen Proben bei Temperaturen bis mindestens 2500 K unter kontrollierter Atmosphäre möglich. Die Proben liegen auf einer kalten Unterlage, was eine Kontamination der Schmelze mit dem Tiegelmateri-al verhindert, da dieses nicht benetzt wird. Während der Reaktion freiwerdende kondensierbare Gase wie z.B. Schwefel werden durch eine geeignete Strömungsführung von der Glaswand des Reaktor-raums ferngehalten. Die heissen Produkte können bei Bedarf mit einem Hammer gequench-t werden und stehen dann für chemische und/oder physikalische Analysen zur Verfügung.

Die konventionellen und einige alternative Verfahren zur Zink- und Kupfergewin-nung wurden aus der Sicht eines Hüttenbetreibers evaluiert. Dabei wurde deutlich, dass besonders die mit allen herkömmlichen Prozessen verbundene Erzeugung von SO₂-Emissionen eine wesentliche Schwäche der Metall-Extraktion aus sulfidischen Erzen darstellt. Wir haben daraufhin solare Prozesse vorgeschlagen, die ohne die problematische Schwefelverbrennung zum SO₂ auskommen.

Zunächst wurde die solare Zink-Extraktion aus dem verbreiteten Zinkerz ZnS in inerter Atmosphäre mittels thermodynamischer Rechnungen untersucht. Die Ergeb-nisse bestätigen einen genügend hohen Zinkdampfdruck in der Gasphase für eine direkte Gewinnung von Zink aus ZnS. Die experimentellen Untersuchungen für eine abschliessende Beurteilung der technischen Realisierung wurden allerdings zurück-gestellt, bis eine Technik bekannt ist, die die effiziente Trennung der heissen kondensierbaren Gase Zink und Schwefel erlaubt. Für das ZnS-H₂O-O₂-System haben die Gleichgewichtsrechnungen gezeigt, dass eine autotherme Reaktionsführung zur Zink-gewinnung möglich ist. Die erwarteten Anlage- und Betriebskosten sind allerdings hoch, da grosse Mengen Wasserdampf ohne Wärmeverluste im Kreislauf geführt werden müssten. Die Umsetzung dieses autothermen Prozesses zur Zink-Gewinnung erscheint daher unter den aktuellen ökonomischen und politischen Voraussetzungen ungünstig.

Die Machbarkeit einer Kupfergewinnung direkt aus den Sulfiden konnte erfolgreich demonstriert werden. Dazu wurden Zersetzungsexperimente mit den synthetischen Kupfersulfiden Cu₂S und CuFeS₂ im Strahlungs-ofen durchgeführt. Die Ausgangs-produkte Cu₂S und CuFeS₂ mit Schwefelgehalten von 32 mol-% bzw. 50 mol-% wurden bei Temperaturen um 2500 K zu metallischem Kupfer neben kupferärme-ren Verbindungen reduziert. Da die Zersetzung der Kupfersulfide nicht vollständig

abließ und die genaue Reaktionstemperatur nicht bekannt war, wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Aussagen über die Kinetik der Zersetzung von Cu_2S und CuFeS_2 getroffen.

Nach der erfolgreichen Inbetriebnahme des StrahlungsOfens wird zur Zeit die in unserem Labor entwickelte pyrometrische Temperaturmessmethode FAMP implementiert und die Probenpositionierung automatisiert. Damit werden in Zukunft quantitative kinetische Untersuchungen möglich sein.

1. Einleitung

1.1 Rohstoffe und Energie in unserer Gesellschaft

Rohstoffe dominieren unsere Welt. Neben den Energierohstoffen sind insbesondere Metalle unverzichtbar für die industrielle Produktion im Automobil-, Maschinen- und Anlagenbau, in der Energietechnik, Bauwirtschaft sowie im Schiffs- und Eisenbahnbau. Moderne Anwendungsbereiche finden sich in der Luft- und Raumfahrt, in der Medizin- und Informations- und Kommunikationstechnik. In der Landwirtschaft kommen sie in Form von Dünger oder als Herbizide und Fungizide zum Einsatz. Als Spurenelemente sind sie wesentlich bei vielen (bio)chemischen Prozessen. Die Rohstoffpyramide in Abbildung 1.1 stellt die mengenmässig geordnete Weltbergbauproduktion im Jahr 1998 mit insgesamt 25 Milliarden Tonnen und einem Wert von 820 Milliarden Euro dar [1]. Die Baurohstoffe stellen den überwiegenden Anteil dar, gefolgt von den Energierohstoffen, den Industriemineralen und den Metallen. Auf eine Weltbevölkerung von 5.5 Milliarden Menschen bezogen ergibt das einen jährlichen Pro-Kopf-Verbrauch von 2727 kg Baurohstoffen, 680 kg Kohle, 650 kg Erdöl, 429 m³ Erdgas, 102 kg Eisen, 5 kg Aluminium und ca. 8 kg anderen Nichteisen-Metallen.

In der Metallindustrie gehören die Nichteisen-Metalle (NE-Metalle) oder auch Buntmetalle Kupfer (Cu), Zink (Zn), Blei (Pb) und Nickel (Ni) zu den 10 wichtigsten Rohstoffen. Sie werden in vielen verschiedenen Bereichen verwendet, von denen die wichtigsten in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. Die weltweiten Produktionsmengen dieser Metalle in den Jahren 1992 und 2001 sind in Abbildung 1.2 graphisch dargestellt, Kupfer ist darunter das wichtigste. Davon wurden im Jahr 2001 aus Erzen $13.6 \cdot 10^6$ t produziert und $14.6 \cdot 10^6$ t verbraucht. Die Differenz entfällt auf rezykliertes Material (Sekundärproduktion). Eine Tonne Kupfer kostet zur Zeit (Ende September 2004) an der London Metal Exchange (LME) 3140 US\$, eine Tonne Zink kostet 1079 US\$. Die Preise dieser Metalle sind in den letzten Jahren erheblich gestiegen, wie der Graphik in Abbildung 1.3 zu entnehmen ist.

Der Preis für Kupfer hat sich innerhalb von zwei Jahren nahezu verdoppelt, derjenige von Zink ist um 50% gestiegen. Der Preisanstieg ist vor allem durch Streiks in Chile und Kanada, der stark angestiegenen Nachfrage in China, der ansteigenden industriellen Produktion in den USA und abnehmenden Lagerbeständen an den Börsen bedingt [6]. Die Verteuerung der Metalle hat aber u.a. zur Folge, dass die Industrie mehr Investitionen tätigt und damit auch neue, umweltfreundlichere Prozesse zum Einsatz kommen können. Zum Beispiel ist es denkbar, dass bei anhaltend hohen Metallpreisen auch "solare Metalle" (mit Sonnenenergie hergestellte Metalle) eher zu konkurrenzfähigen Preisen produziert werden können.

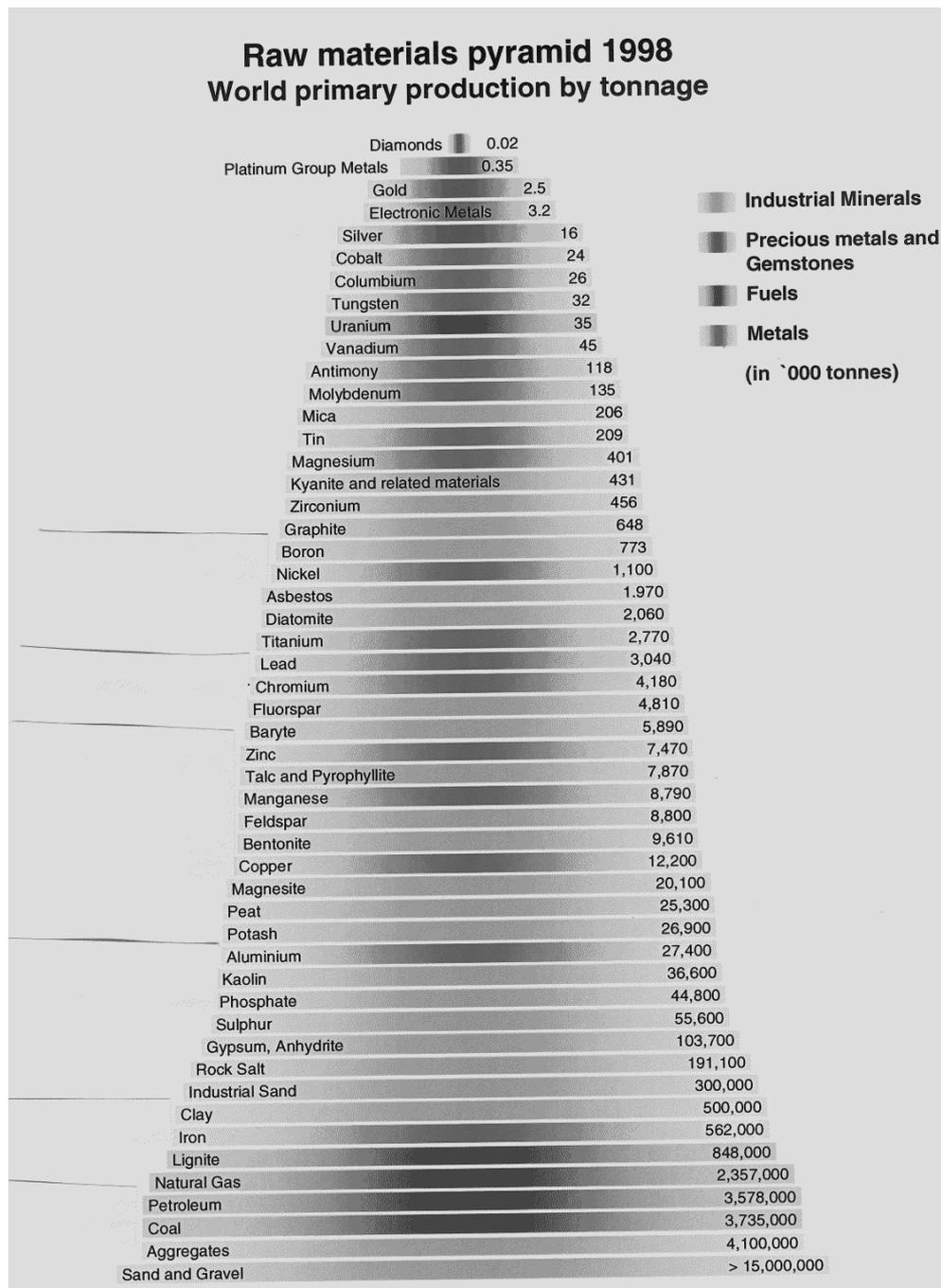
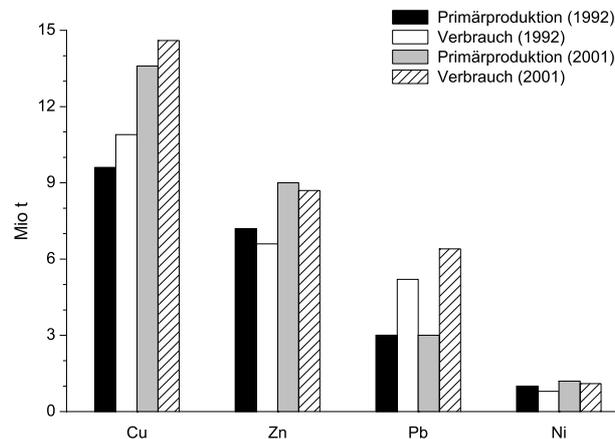


Abb. 1.1: Die Rohstoffpyramide 1998 – Weltproduktion mineralischer Rohstoffe im Jahre 1998 nach Menge (in '000 t Inhalt; Erdgas in Mio. m³). Aus [1, 2].

Tab. 1.1: Verwendungen und Einsatzbereiche einiger Buntmetalle [3].

Metall	Einsatzbereiche
Kupfer	Elektrische Leitungen, Wärmetauscher, Bausektor, Flugzeugbau, Automobilsektor, industrielle Anwendungen und Werkstätten, Möbel, Münzen, Schifffahrt, Kleider, Schmuck, Kunst, Musikinstrumente, Kochtöpfe
Zink	Galvanisierung, Legierungen, Messing, Batterien, Dächerbau, Wasserreinigung, Münzen, Korrosionsschutz
Blei	Batterien, Kabelhüllen, Bleikristall, Lötmetall, Strahlungsabschirmung, Antiklopfmittel im Benzin, Rohrleitungsbau, Munition
Nickel	Rostfreier Stahl, korrosionsbeständige Legierungen, Gasturbinen, Raketentriebwerke, Metallüberzüge, Münzen, Katalysatoren, einbruchssichere Tresore, Batterien

**Abb. 1.2:** Produktion und Verbrauch einiger wichtiger Nicht-Eisen-Metalle in den Jahren 1992 und 2001 [4].

Wie die meisten NE-Metalle besitzen auch die vier genannten eine grosse Affinität zum Schwefel (S). Sie liegen daher in der Natur vor allem mit Schwefel gebunden, das heisst als sulfidische Erze, vor. Der Begriff *Erz* steht im allgemeinen für ein Gestein, das wirtschaftlich abgebaut werden kann und als Rohmaterial für die Herstellung von

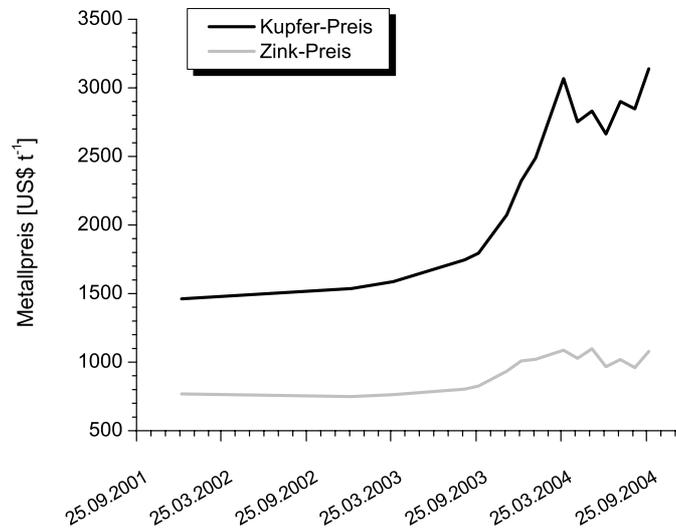


Abb. 1.3: Preisentwicklung von Kupfer und Zink der letzten Monate an der LME (London Metal Exchange) [5].

Tab. 1.2: Reserven und Reichweite einiger wichtiger Nichteisen-Metalle [3].

	1999	1997-99	Lebenserwartung [a], bei 3 Wachstumsraten der Primärproduktion			Mittlere Wachstumsrate der Produktion [% a ⁻¹]
	Reserve [t]	Mittlere Primärproduktion [t a ⁻¹]	0%	2%	5%	
Kupfer	$340 \cdot 10^6$	$12.1 \cdot 10^6$	28	22	18	3.4
Zink	$190 \cdot 10^6$	$7.75 \cdot 10^6$	25	20	16	1.9
Blei	$64 \cdot 10^6$	$3.07 \cdot 10^6$	21	17	14	-0.5
Nickel	$46 \cdot 10^6$	$1.13 \cdot 10^6$	41	30	22	1.6

Metallen dient. Der wirtschaftliche Aspekt ist insofern wichtig, als dadurch die Grenze zwischen Erz und wertlosem Gestein in Abhängigkeit vom existierenden Stand der Technik und dem Marktpreis des gewünschten Metalls festgelegt wird. Vor 100 Jahren musste z.B. ein abbauwürdiges Kupfererz mindestens 5% Kupfer enthalten.

Heute können dank der verbesserten Technologien auch Gesteine mit 0.4% Kupferanteil wirtschaftlich abgebaut und verhüttet werden, obwohl der Marktpreis für Kupfer zwischenzeitlich stark gesunken ist. Gegenüber dem Durchschnittswert in der Erdkruste entsprechen diese 0.4% immer noch einer 100-fachen Anreicherung des Kupfer-Gehaltes in der Lagerstätte. Die Reichweiten der heute bekannten Erz-Vorräte für Kupfer, Zink, Blei und Nickel sind in Tabelle 1.2 zusammengefasst. Die angegebenen Werte sind wohl zu niedrig, da technologische Fortschritte vor allem in der Erzaubereitung den Aufschluss ärmerer Lagerstätten ermöglichen werden. Die Lebensdauer der Vorräte an Primärkupfer lässt sich bei statistischer Betrachtung mit konstanter Förderung (0% Wachstum) auf etwa 28 Jahre abschätzen, bei dynamischer Betrachtung mit zunehmender Förderung auf wenigstens 18 Jahre.

Weitere wichtige Metalle, die hauptsächlich aus ihren Sulfiden gewonnen werden, sind Quecksilber (Hg) und Molybdän (Mo). Obwohl viele Sulfiderze auch Eisen (Fe), z.B. in Form von Pyrit (FeS_2) enthalten, dienen sie nur in seltenen Fällen als Eisenquelle. Sulfiderze enthalten oft auch die Halbmetalle Arsen (As), Antimon (Sb), Selen (Se) und Tellur (Te), die zum Teil als Verunreinigungen angesehen werden und somit den Wert des Erzes mindern. Im Gegensatz dazu erhöht der Gehalt an Edelmetallen wie Silber (Ag), Gold (Au) und Platin (Pt) den Wert des Erzes, obwohl sie nur in geringen Mengen vorliegen. Viele Edelmetalle werden deshalb bei der Kupferproduktion als Nebenprodukte gewonnen.

Seit Jahrtausenden hat der Mensch Metalle aus der Natur gewonnen und verarbeitet. Bis in die 1980er Jahre wurden die meisten metallurgischen Prozesse empirisch weiterentwickelt und häufig chargenweise bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts durchgeführt. Durch strenge Umweltauflagen und höhere Energiepreise musste die Produktivität und damit auch die Raum-Zeit-Ausbeute gesteigert werden. Durch die höheren Durchsätze wird das thermodynamische Gleichgewicht kaum erreicht. Deshalb werden vermehrt Untersuchungen und Modellierungen der thermodynamischen und kinetischen Zusammenhänge bei den metallurgischen Prozessen durchgeführt, deren Ziel die Ermittlung der optimalen Prozessparameter ist. Yazawa hat schon früh mit detaillierten thermodynamischen Betrachtungen von extraktiven metallurgischen Prozessen aus Sulfiden begonnen [7–9]. Unter anderem hat er verschiedene Metall-Schwefel-Sauerstoff-Phasendiagramme berechnet bzw. zusammengestellt, aus denen auch die beiden in Abbildung 1.4 gezeigten stammen. Darin sind die Stabilitätsbereiche für die jeweiligen Metall-, Oxid- und Sulfidphasen angegeben. Je unedler das Metall, desto weiter *unten links* liegen die Stabilitätsbereiche im Diagramm und desto schwieriger die Extraktion des Metalls aus dem Sulfid. Verfolgt man den Weg des Metalloxids im Diagramm von oben nach unten, so entspricht das in etwa der Extraktion des Metalls aus dem Oxid durch Reduktion. Ebenso entspricht der horizontale Weg von rechts nach links einer Reduktion des Sulfids zum Metall. Laut Yazawa ist diese aber nur denkbar durch Reduktion mit Wasserstoff, was in der Praxis nicht leicht realisierbar und teuer ist. Es sei daher einfacher, zunächst das Sulfid zu oxidieren (Reaktion 1.1) und anschliessend das Oxid zum Metall zu reduzieren (Reaktion 1.2).

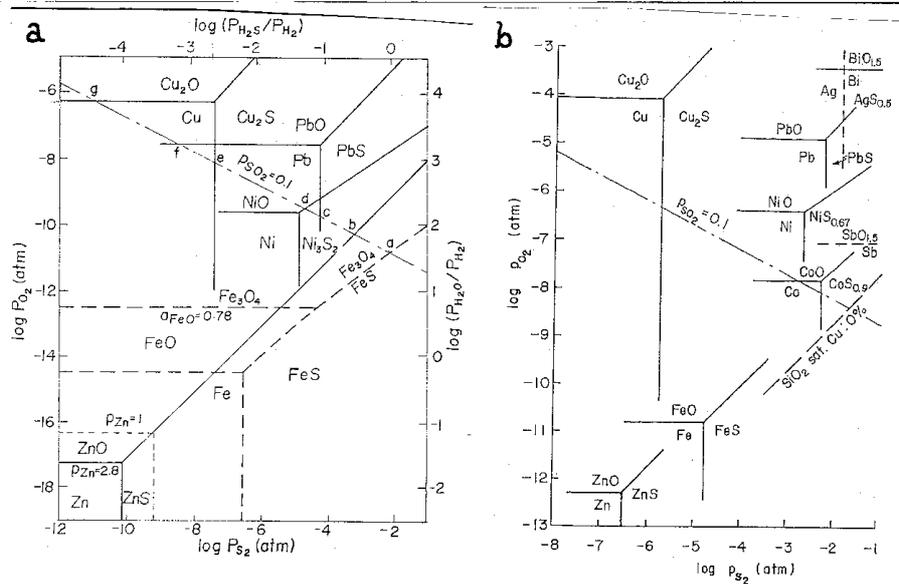
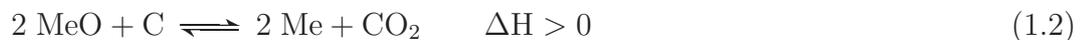


Abb. 1.4: Schwefel-Sauerstoff-Potential-Diagramm für verschiedene Metalle bei a) 1300 K aus [7] und b) 1573 K aus [8].

Die Röstreaktion 1.1 ist (stark) exotherm und es wird giftiges, gasförmiges Schwefeldioxid (SO_2) erzeugt. In der zweiten, endothermen Reaktion wird das stabile Metalloxid mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen chemisch reduziert. Dabei entsteht neben dem gewünschten Metall auch Kohlenmonoxid (CO), das meist zum Kohlendioxid (CO_2) weiteroxidiert wird.



In der industriellen extraktiven Metallurgie wird im allgemeinen dieser Röst-Reduktions-Weg gegangen, der eigentlich einem energetischen sowie chemischen Umweg entspricht. Ausserdem wird die Freisetzung unerwünschter schädlicher Emissionen (CO_2 und SO_2 im Fall sulfidischer Erze) in Kauf genommen solange dies der Wirtschaftlichkeit des Prozesses nicht schadet. Der grosse Vorteil dieses konventionellen Röst-Reduktions-Prozesses liegt vor allem darin, dass die Produktionsverfahren über viele Jahr(tausend)e hinweg entwickelt und optimiert wurden.

Es gibt auch thermodynamische Gründe, warum z.B. eine direkte Reduktion des Metallsulfids zum Metall mit Hilfe von Kohlenstoff (C) praktisch nicht möglich ist. Dem Diagramm der Freien Enthalpie für Metallsulfide aus [10] ist zu entnehmen, dass Schwefel und Kohlenstoff zwar zu – allerdings hochgiftigen – Schwefelkohlen-

stoffen (CS und CS_2) reagieren können. Diese Verbindungen sind aber wesentlich instabiler als die meisten Metallsulfide, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte $\text{MeS} + \text{C}$; dies im Gegensatz zu den Metalloxiden, die mit C reduziert werden können (Reaktion 1.2).

Die Metallindustrie beeinflusst die Umwelt demnach beträchtlich: Besonders unter dem Aspekt der Energienutzung und bei den Emissionen sind wesentliche Auswirkungen auf die Umwelt zu verzeichnen^[a]. Etwa 4 – 7% des globalen Energieverbrauchs fallen bei der Berg- und Hüttenindustrie an [3]. Dieser betrug im Jahr 2003 408 EJ ($408 \cdot 10^{18} \text{ J} = 1.1 \cdot 10^{14} \text{ kWh}$) [13]. Auf die gesamte Erdbevölkerung bezogen entspricht das 2.2 kW pro Person, allerdings mit grossen regionalen Unterschieden; in den Industrienationen liegt der Pro-Kopf-Verbrauch z.B. 3 bis 5 mal höher. Zwar haben technische Entwicklungen in der Vergangenheit (z.B. Verbesserungen der Materialeigenschaften und Verfahrensoptimierungen) einen immer sparsameren Einsatz von Rohstoffen zumindest in den Industrieländern zur Folge, trotzdem nimmt der weltweite Rohstoffverbrauch in absoluten Mengen stetig zu^[b].

Jeder Verbrauch von fossilen Energieträgern (z.B. in der Metallurgie) ist immer mit CO_2 -Emissionen verbunden. Im Jahr 2000 wurden weltweit $14.2 \cdot 10^9 \text{ t CO}_2$ emittiert [15]. Der Anteil der gesamten CO_2 -Emissionen, der aus dem Industriesektor stammt, liegt mit grossen regionalen Unterschieden z.B. zwischen 11% in Nord-Amerika und 34% in China. Im Fall der Nichteisen-Metallurgie werden ausserdem – bedingt durch die sulfidischen Vorkommen – schädliche SO_2 -Emissionen erzeugt. Messungen, z.B. in Eisbohrkernen in Grönland und den Alpen, bestätigen den mit der Industrialisierung vor rund 100-150 Jahren einsetzenden plötzlichen Anstieg der SO_2 -Emissionen (Abbildung 1.5a) und CO_2 -Emissionen (Abbildung 1.5b) in der nördlichen Hemisphäre [14]. Zwar zeigen die Abbildungen nur lokale Werte, sie können aber als repräsentativ für die Industrieländer angesehen werden. Im Unterschied zum CO_2 sind die negativen Auswirkungen des SO_2 , z.B. in Form von saurem Regen, auf die Umwelt innerhalb von Jahrzehnten sichtbar geworden, so dass Gegenmassnahmen ergriffen und Richtlinien erstellt wurden. Deren Wirkung ist ebenfalls in Abbildung 1.5a zu erkennen: seit den 1970er Jahren sinken die SO_2 -Emissionen, allerdings vor allem in den westlichen industrialisierten Ländern.

Bei den CO_2 -Emissionen präsentiert sich die Situation anders. Die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre ist seit dem Beginn der Industrialisierung vor 200 Jahren von einem vorindustriellen Wert um 280 ppm auf derzeit über 360 ppm angestiegen. Würden alle heute bekannten Kohlenstoffvorräte verbrannt, wäre ein Ansteigen der atmosphärischen CO_2 -Konzentration auf etwa den achtfachen vorindustriellen Wert (2250 ppm) zu erwarten [16]. Wie stark die mit dem verstärkten Treibhauseffekt

^[a] Um jährlich ca. 40 Milliarden Tonnen Rohstoffe bereitzustellen, werden ca. 100 Milliarden Tonnen Material in Form von Abraum und Erde bewegt [11]. Zum Vergleich: Der gesamte Geschiebetransport aller Flüsse beträgt zwischen 13 und 25 Milliarden Tonnen [12].

^[b] Die relativen Verhältnisse der Rohstoffanteile unterliegen allerdings starken Veränderungen, je nach gesellschaftlichen Bedürfnissen und Möglichkeiten [1, 11].

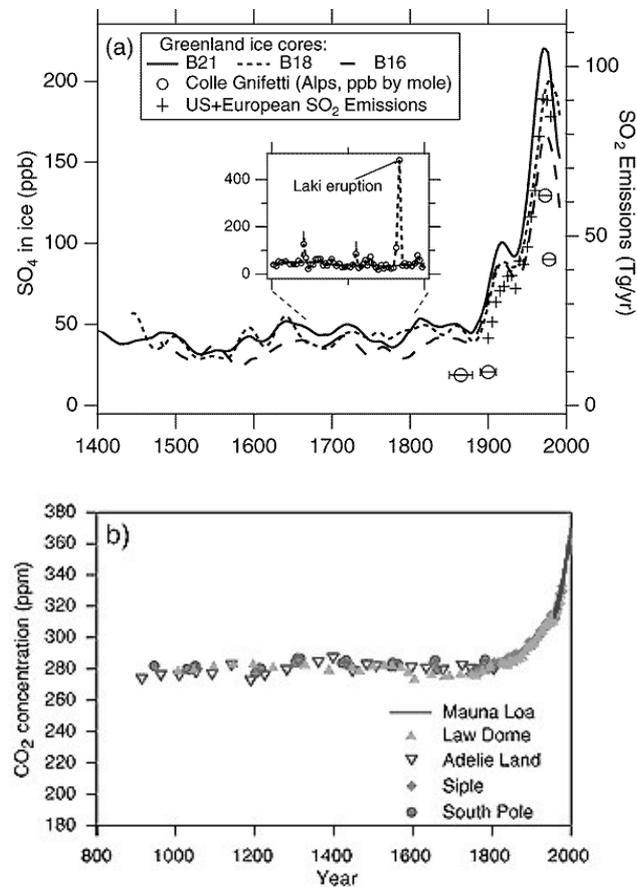


Abb. 1.5: a) Änderungen der Sulfat-Konzentrationen in Eiskernproben in Grönland und den Alpen und gesamte SO_2 -Emissionen der USA und Europas über die letzten 600 Jahre. Im Inset ist zu sehen, wie Peaks – durch vulkanische Aktivitäten hervorgerufen – aus dem Konzentrations-Verlauf entfernt wurden. b) Änderungen des CO_2 -Gehalts in der Atmosphäre (Mauna Loa) und in Eisbohrkernen (Antarktis) über die letzten 1000 Jahre. Mit freundlicher Genehmigung aus [14].

verbundene Erwärmung der Erde ausfallen wird, ist derzeit unklar. Es gibt aber wesentliche Anzeichen dafür, dass der Grossteil der bisher beobachteten Erwärmung der Erde in den letzten 50 Jahren auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen ist. Aktuelle Prognosen gehen von einer globalen Erwärmung zwischen 1.4 und 5.8 °C im Zeitraum von 1990 bis 2100 aus [17]. Es gibt zur Zeit keine Anzeichen dafür, dass der CO_2 -Gehalt in absehbarer Zeit wieder auf das vorindustrielle Niveau absinkt. Unbestritten ist, dass die im Untergrund gespeicherten fossilen Energieträger endlich sind, wobei die Annahmen über die darin enthaltenen Energiemengen, die zu wirtschaftlich vernünftigen Bedingungen abgebaut werden können, erheblich variieren [13, 18, 19]. Erdölexperten schätzen die weltweit maximalen Reserven auf etwa 2000 Milliarden Fass. Sie erwarten die Überschreitung des *peak of oil* mit entspre-

chenden Verknappungsproblemen (und damit einsetzendem verstärkten Wettbewerb der verschiedenen Anwendungen wie Transport, Chemie, Heizung, etc.) bereits in den nächsten Jahr(zehnt)en [18–21]. Demnach gibt es gute Gründe, neue Energiequellen zu erschliessen. Eine weitverbreitete, täglich neu auf die Erde scheinende und emissionsfreie Energiequelle ist die Sonne, deren Energie in der vorliegenden Arbeit für die Herstellung wichtiger Rohstoffe genutzt werden soll.

1.2 Verfügbarkeit und Nutzung der Sonnenenergie

Die Sonne strahlt jährlich eine Gesamtleistung von $1.56 \cdot 10^{18}$ kWh auf die Erde. Verglichen mit dem weltweiten jährlichen Primärenergieverbrauch von $1.1 \cdot 10^{14}$ kWh (408 EJ) strahlt die Sonne demnach ca. 14 000 mal mehr Energie auf die Erde als wir verbrauchen. Die Leistung, die mit einer mittleren solaren Einstrahlung von 2000 kWh m^{-2} auf ein Flächenquadrat mit 1050 km Seitenlänge jährlich einstrahlt und mit einem Wirkungsgrad von 5% für die gesamte Produktionskette, würde ausreichen, um den gesamten Primärenergiebedarf der Menschheit zu decken.

Trotz des immensen Potentials der Sonne wird diese bei weitem nicht flächendeckend als Energiequelle genutzt. Das liegt neben der nicht dauernden Verfügbarkeit (Tages- und Jahreszeiten-Rythmus) unter anderem auch daran, dass sie unregelmässig geographisch verteilt ist (Abbildung 1.6) und meist da anfällt, wo sie nicht in grossen Mengen gebraucht wird. Der grösste Anteil der Sonnenenergie fällt auf Gebiete in Äquatornähe, wo die jährlich eingestrahelte Energiemenge 2500 kWh m^{-2} übersteigt. In Mitteleuropa liegen die Werte wesentlich tiefer, bei ca. 1000 kWh m^{-2} pro Jahr.

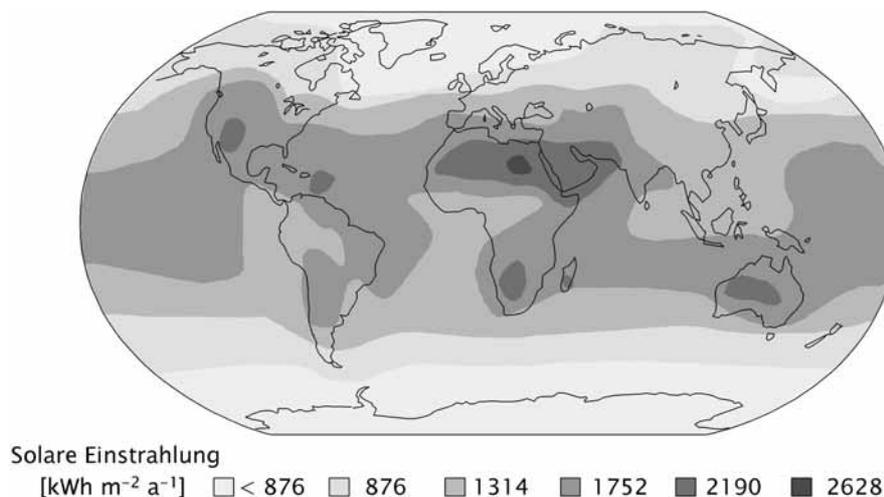


Abb. 1.6: Verteilung der jährlichen solaren Einstrahlung auf der Erdoberfläche [23].

Die Nutzung von Sonnenenergie ist nicht neu. Aus dem Altertum wird über Hohlspiegel berichtet, mit denen die Sonnenstrahlung auf feindliche Schiffe konzentriert worden sei, um sie in Brand zu setzen. Der griechische Wissenschaftler Archimedes soll um das Jahr 214 v. Chr. einen solchen Hohlspiegel entwickelt haben. Ob es diese Spiegel tatsächlich gab und ob sie funktioniert haben, ist fraglich. Dass es aber im Prinzip möglich gewesen wäre, Schiffe auf diese Weise in Brand zu setzen, bewies 1747 der Franzose de Buffon, indem er mit Hilfe von 128 Spiegeln ein mit Teer bestrichenes Tannenbrett in 49 m Entfernung in Brand setzte. Etwa hundert Jahre später kombinierte der französische Ingenieur Mouchot das Kollektor-Prinzip mit den seit altersher bekannten Brennsiegeln. Er konstruierte Solarkochtöpfe zum Heizen von Wasser oder zum Garen von Fleisch und Gemüse. Er lieferte auch erste Hinweise auf eine solare Produktion von Kupfer aus Erzen, da er auch Versuche durchgeführt hat, bei denen im Brennpunkt eines Parabolspiegels aus einer Mischung aus Malachit und Kupferkies „rote Tropfen reinen Kupfers herabfielen“ [22]. Er schuf die ersten konzentrierenden Kollektoren, die mit ihren hohen Temperaturen Wasser in Dampf umwandeln und damit Dampfmaschinen antreiben konnten, von denen die erste funktionsfähige 1866 in Betrieb ging. In Abbildung 1.7 ist die Solarmaschine zu sehen, die Mouchot anlässlich der Pariser Weltausstellung von 1878 konstruierte.

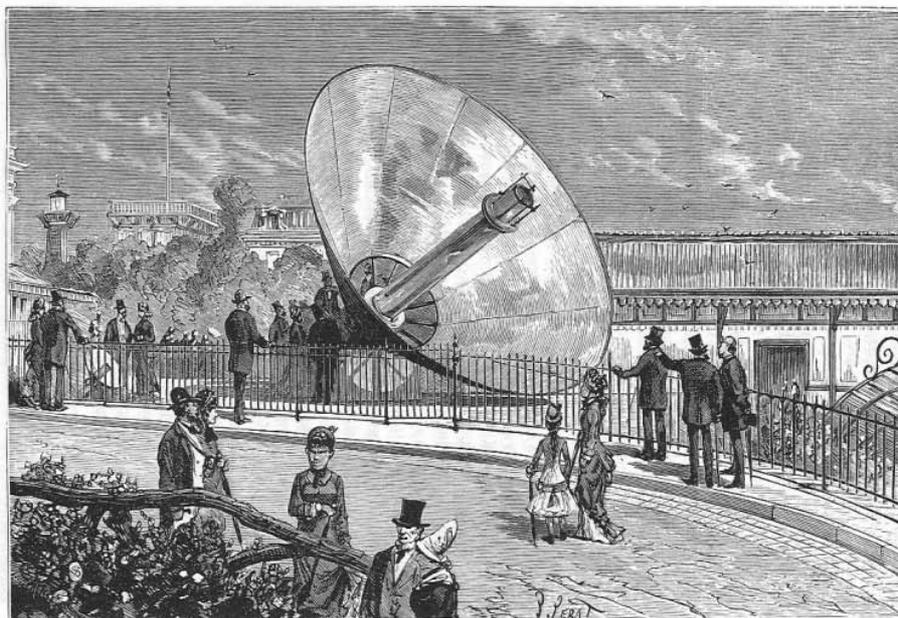


Abb. 1.7: Solarmaschine von A. Mouchot auf der Pariser Weltausstellung 1878. Der Hohlspiegel (Solarempfänger) mit einer Spiegelöffnung von 20 m^2 ist der Sonne nachführbar. Im Fokus (2 m Brennweite) befindet sich ein Heizkessel mit 100 l Fassungsvermögen, in dem innerhalb von 30 Minuten 75 l Wasser zum Sieden gebracht werden konnten und sich ein Dampfdruck von 7 Atmosphären aufbaute. Aus [22].

Es gibt viele Möglichkeiten, das Potential der Sonne als Energieträger *direkt* oder *indirekt* zu nutzen. Indirekt wird es seit Jahrtausenden in Form von Biomasse, vor allem als Holz, genutzt, aber auch Wasser- und Windkraft und sogar die fossilen Brennstoffe stellen eine Art von indirekter Sonnenenergie dar. Bei der direkten Nutzung der Sonnenenergie kann zwischen Anwendungen unterschieden werden, welche die Lichteigenschaften des Sonnenlichts nutzen (Photovoltaik, Photochemie) und denjenigen, die das absorbierte Sonnenlicht in Wärme umwandeln (Sonnenkollektoren, Solarthermische Kraftwerke zur Stromerzeugung, Solarchemie).

Für die solarthermische Stromproduktion wird das Sonnenlicht meist mit verspiegelten Parabolrinnen konzentriert, und über ein Absorbermedium bzw. einen Wärmetauscher Dampf erzeugt, welcher eine (Dampf-)Turbine zur Stromerzeugung antreibt. Es wurden auch Hybridsysteme (zum Ausgleich des Tag-Nacht-Wechsels mit gasbefeuertem Kraftwerk erweitert) erfolgreich getestet. Solarer Strom, der auf diese Weise erzeugt wurde, kostet zwischen 14 und 17 US cents/kWh, und ist durchaus konkurrenzfähig. In der Solarchemie können durch Konzentration der Solarstrahlung Temperaturen über 2000 °C erreicht werden, wodurch chemische Reaktionen unter unkonventionellen Bedingungen möglich sind. In der Solarchemie wird bei Reaktionen, welche bei Raumtemperatur endotherm und endergonisch sind, die Sonnenenergie in Form von chemischen Energieträgern mit einem höheren chemischen Potential als die Ausgangsstoffe (z.B. Wasserstoff, Zink) gespeichert und damit transportierbar gemacht. Für weitergehende Beschreibungen der verschiedenen Techniken und deren Anwendungen wird auf die Literatur verwiesen, z.B. [16, 23–26].

2. Ziel dieser Arbeit

Diese Dissertation entstand im Rahmen eines Projektes, mit welchem die Machbarkeit einer Umwelt- und ressourcenschonenden Extraktion von Nichteisen-Metallen aus Sulfiden gezeigt werden soll. Im Zentrum der Abklärungen steht die direkte Zersetzung von Metallsulfiden in ihre Elemente (siehe Gleichungen 6.2 bis 6.5) mit Hilfe von konzentriertem Sonnenlicht. Aufgrund erster Überlegungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Gewinnung von Zink und Kupfer aus ihren Sulfiden betrachtet.

Mit dieser Dissertation wurden zwei Ziele verfolgt: Erstens die Entwicklung und Charakterisierung eines Strahlungssofens, mit dem Untersuchungen an Sulfiden im Labormassstab möglich sind (Teil I). Zweitens die Evaluation von zwei Prozessen zur Extraktion von Zink und Kupfer aus Sulfiden mit Hilfe von thermochemischen Berechnungen und Zersetzungsexperimenten im Strahlungssofen (Teil II).

Teil I

*Entwicklung und Charakterisierung eines
Strahlungsovens*

3. Ausgangslage

Der Bau eines neuen Experimentalreaktors wurde notwendig, um systematische Untersuchungen an ausgewählten Sulfiden bei Temperaturen bis 2500 K im Labor vorzunehmen. Der hierfür am besten geeignete Reaktor erscheint uns ein Strahlungs- oder Spiegelofen, der aber auch mit Sulfidschmelzen und beim Vorhandensein von kondensierbaren Gasen noch einwandfrei betrieben werden kann. Strahlungs- bzw. Spiegelöfen sind zwar kommerziell erhältlich, allerdings sind sie für die Einkristallzucht mit dem Zonenschmelzverfahren ausgelegt. Deren Reaktor besteht häufig aus einem zylindrischen Quarzrohr, es wird praktisch immer mit nicht verdampfenden Substanzen gearbeitet, um eine Kondensation zu vermeiden. Bei der Zersetzung der Sulfide entsteht aber vor allem gasförmiger, kondensierbarer Schwefel, der einen Betrieb im herkömmlichen Spiegelofen stören würde. Das Quenchen der heißen Produkte ist in einem zylindrischen Reaktor erschwert und es werden normalerweise nur Temperaturen bis 2150 °C erreicht, auch sind zuverlässige Temperaturmessmethoden schwierig zu implementieren. Wir haben uns daher für die Entwicklung und den Bau eines auf unsere Fragestellungen ausgelegten Strahlungssofens entschieden.

3.1 Ein Strahlungssofen – Was ist das?

Ganz allgemein ist ein Strahlungssofen^[a] ein Ofen, in dem mittels Strahlung geheizt wird. Der einfachste Fall eines Strahlungssofens ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Der Strahlungssofen nutzt die besonderen optischen Eigenschaften eines reflektierenden Rotationsellipsoids mit den Halbachsen \mathbf{a} und \mathbf{b} und den zwei Brennpunkten \mathbf{F}_1 und \mathbf{F}_2 . Die optische Achse wird hier mit z-Achse bezeichnet, x- und y-Achse stehen senkrecht dazu. Lichtstrahlen, die in einer in \mathbf{F}_1 plazierten Punktquelle ihren Ursprung haben, werden über die ellipsoide Fläche reflektiert und schneiden sich im Fall einer optisch ideal reflektierenden Fläche im zweiten Brennpunkt \mathbf{F}_2 . Eine dort plazierte Probe wird durch diese Anordnung radiativ aufgeheizt. Es gibt viele mögliche Anordnungen von Strahlungsöfen [27]. Häufig anzutreffen ist ein Reflektor, der aus zwei Ellipsoiden mit einem gemeinsamen Brennpunkt besteht (Doppellellipsoid). Plaziert man eine Probe im gemeinsamen Brennpunkt, so kann diese durch zwei Lichtquellen in den jeweils anderen Brennpunkten aufgeheizt werden. Der Vielfalt von Anordnungen stehen je nach gewünschter Anwendung, verwendeter Spiegelart und -größe mehr oder weniger starke Abbildungsfehler gegenüber, so dass jeweils abzuklären ist, welche Art von Strahlungssofen für die geplante Anwendung am besten geeignet ist.

^[a] Auch *Spiegelofen* oder englisch *imaging furnace* bzw. *image furnace* genannt.

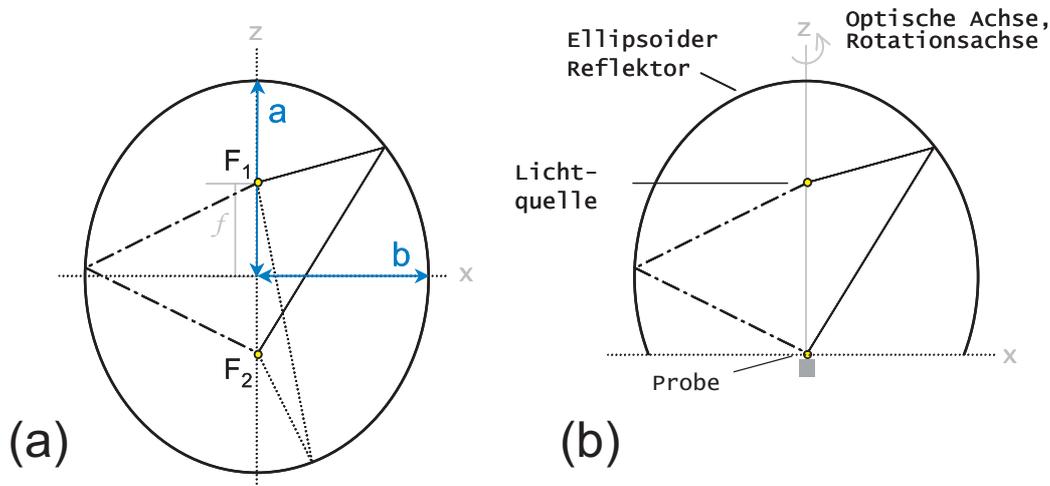


Abb. 3.1: (a) Ellipse mit den Halbachsen a und b und der Brennweite f mit 3 eingezeichneten Strahlen, die im einen Brennpunkt F_1 , erzeugt werden und sich nach Reflexion an der Ellipse im anderen Brennpunkt F_2 schneiden. (b) Prinzipskizze eines Strahlungssofens: Querschnitt eines rotationsellipsoiden Reflektors mit denselben Halbachsen a , b , einer Lichtquelle in F_1 und einer aufzuheizenden Probe in F_2 . Die Probe wird nur von oben radiativ geheizt, weshalb der Reflektor unterhalb der 2. Brennebene offen ist.

Im folgenden Kapitel wird zunächst ein Einblick in die historische Entwicklung und Verwendung von Strahlungs- und Solaröfen gegeben. Anschliessend wird deren Einsatz und einige damit verbundene praktisch auftretende Probleme und Lösungsansätze in der Hochtemperatur-Forschung angesprochen. Dies wird uns helfen, einen optimierten, an unsere Bedürfnisse angepassten Strahlungssofen zu entwickeln.

3.2 Historischer Überblick zur Entwicklung von Strahlungs- und Solaröfen

Die besonderen optischen Eigenschaften von paraboloiden und ellipsoiden Spiegeln wurden schon früh erkannt. 1923 berechnete Benford für einen an einer Seite offenen ellipsoiden Reflektor mit einer Punkt- bzw. einer endlichen Lichtquelle im Brennpunkt F_1 die Lichtstärkeverteilung im anderen (Bild)brennpunkt F_2 [28]. In dieser Zeit entstand auch die Film- und Projektor-Industrie, die sehr stark an der Entwicklung von hochintensiven Lichtquellen interessiert war und diese auch vorangetrieben hat [29]. Daraufhin wurden lichtintensive Kohlebogenlampen und andere Bogenlampen (z.B. mit Xenongas und/oder Quecksilberdampf gefüllt) entwickelt, die in Kinosälen aber auch in Scheinwerfern zum Einsatz kamen oder zur Erforschung von Hochtemperatur-Materialien auch in Strahlungsöfen eingesetzt wurden.

Insbesondere wegen der sehr hohen erreichbaren Temperaturen wurde Sonnenenergie schon immer – wenn auch nicht sehr häufig – da eingesetzt, wo sie trotz des Nachteils der periodischen Verfügbarkeit und Abhängigkeit vom Klima, konkurrenzfähig war [30]. Ab Mitte des 20. Jahrhunderts ermöglichte die Verwendung von Parabolspiegeln aus ehemaligen Suchscheinwerfern den Bau von relativ kostengünstigen Solaröfen, die dann in der Hochtemperatur-Forschung eingesetzt wurden. Durch Konzentration des eingefangenen (Sonnen)lichts war es möglich, innert kürzester Zeit Temperaturen von 2000 K und darüber zu erreichen. Ebenso schnell konnte auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Ausserdem ermöglichte das Heizen mittels Strahlung das Wegfallen eines sonst notwendigen Behälters, in dem die zu untersuchenden Materialien geheizt werden.

Die Hochtemperatur-Forschung setzte sich seitdem immer intensiver mit der Entwicklung leistungsstarker Strahlungs- und Solaröfen auseinander. Während einer der ersten Konferenzen auf diesem Gebiet, *The 1957 Solar Furnace Symposium*, wurden die damaligen Techniken und Einsatzmöglichkeiten vorgestellt. Es ging dort unter anderem um die Entwicklung neuer Hochtemperatur-Materialien [31], den Bau eines 1000kW-Solarofens in Odeillo [32], wirtschaftliche Faktoren bei der Auslegung von Solaröfen [33], den möglichen Einsatz von Solaröfen in der Nichteisen-Metallurgie-Forschung beim Kennecott Research Center [34], die Entwicklung eines leistungsstarken, kompakten, vielseitig einsetzbaren und transportablen Solarofens [35], Temperatur- und Flussdichteverteilung im Brennpunkt [36] sowie eine einfache Methode zur Herstellung eines Parabolspiegels [37]. Null und Lozier verglichen 1958 in [38] die bis dahin entwickelten Kohlebogenstrahlungsöfen mit den damals existierenden Solaröfen und kamen zu dem Schluss, dass mit Strahlungsöfen nahezu gleiche Strahlungsleistungen wie mit Solaröfen erreicht werden können. Die Qualität des Kohlelichtbogens, der in den meisten Strahlungsöfen als Lichtquelle diente, war allerdings relativ schlecht und ihre Bedienung war umständlich, was ihren Einsatz zur Untersuchung chemischer Fragestellungen erschwerte und in bestimmten Fällen gar verunmöglichte. Forschung und Entwicklung in diesem Bereich kamen deshalb zum Teil nur langsam voran. Erst durch die Entwicklung und Verbesserung der Strahlungsleistung und der einfacheren Handhabbarkeit der kompakten Hochdruck-Kurzbogenlampen wurde auch das Interesse an Strahlungsöfen wieder grösser. Ihr Einsatz in der Hochtemperatur-Forschung häufte sich. Wegen der grossen Ähnlichkeit des von Xenonlampen und der Sonne emittierten Spektrums, werden grössere Strahlungsöfen zum Teil auch Solar- oder Sonnensimulatoren genannt.

Die erste *reine* Strahlungsofen-Konferenz fand 1962 statt [39] wobei die Anwendung von abbildenden Techniken (*imaging techniques*) in der Hochtemperatur-Forschung den Schwerpunkt bildeten. Foex gibt dort eine Art Definition von Strahlungs- und Solarofen, wonach Solaröfen zwar auch Strahlungsöfen sind, die Bezeichnung *Strahlungsofen* aber für diejenigen Apparate reserviert ist, die mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens betrieben werden [40]. Neben seiner dauernden Verfügbarkeit weist ein Strahlungsofen noch weitere Vorteile gegenüber einem Solarofen auf. Durch Verwendung einer gleichmässig glühenden Lichtquelle ist es möglich, die physika-

lischen Größen wie Flussdichte, Temperatur, Druck, Atmosphäre innerhalb eines bestimmten Bereichs frei zu wählen. Die maximal erreichbare Reaktionstemperatur im Brennpunkt ist dabei im Prinzip nur durch die Farbtemperatur^[b] der Lichtquelle begrenzt. Der damalige Stand der Technik (Art der Lichtquelle, maximale Flussdichte, Verwendungszweck und Standort des jeweiligen Instruments) ist übersichtlich in [41, 42] aufgelistet. Zu diesem Zeitpunkt stellten Strahlungsöfen, die mit einer Kohlelichtbogenquelle betrieben wurden mit ca. 70% den Hauptanteil dar. Die höchsten Flussdichten im Brennpunkt wurden allerdings in Solarkonzentratoren erreicht, die ca. 25% aller Anlagen ausmachten. Es wurden mit Hilfe von kalorimetrischen und radiometrischen Messungen Flussdichten von bis zu $975 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (entsprechend 4083 W cm^{-2} bzw. einer Konzentration von ca. 40 000 Sonnen!) in einem Solarofen bestimmt, wobei ein Parabolspiegel mit einem Durchmesser von 1.52 m verwendet wurde [30, 43].

3.3 Strahlungsöfen in der Hochtemperatur-Forschung

Eine der ersten praktischen Anwendungen von Strahlungsöfen ist die Einkristallzüchtung mittels Zonenschmelzverfahren. Dort eröffnet die Verwendung intensiver Lichtquellen gekoppelt mit den kurzen Aufheiz- und Abkühlraten sowie die Möglichkeit, Produkte behälterlos und damit kontaminierungsfrei in verschiedenen Atmosphären und Drücken aufheizen zu können, eine Bandbreite von neuen Kristallzüchtungsmöglichkeiten [44–51]. Auch zur Synthese von hochschmelzenden Materialien [52] und für dynamische *in-situ*-Untersuchungen mittels Neutronenbeugung [53] und Röntgenbeugung [54–56] bei Temperaturen oberhalb 2000 K werden Strahlungsöfen eingesetzt. Das Auftreten kondensierbarer Gase während der Reaktion ist problematisch, da die Glaswand beschlagen würde, was zu einer starken Verminderung der eingestrahelten Leistung auf der Probe und einer Zerstörung der Glaswand führen könnte. Aus diesem Grund war die Einkristallzüchtung oft auf Materialien beschränkt, die in der Schmelze keine kondensierbaren Gase abgeben [46]. Auch wenn schon früh praktische Versuche unternommen wurden, die Glaswand über den Reaktionsprodukten von Kondensaten freizuhalten, wie zum Beispiel in [43] mittels einer Art Scheibenwischermechanismus, so wurde dieses Problem doch sehr lange nicht zufriedenstellend gelöst. Erst einige Jahrzehnte später wird im Solarofen vom CNRS-IMP in Odeillo ein vergleichbarer Reaktor mit Glaswand zur Herstellung von Fullerenen und Nanoröhrchen verwendet [57–60]. Dort wird die Glaswand durch eine geeignete Strömungsführung von entstehenden kondensierbaren Gasen freigehalten.

Neben dem Aufheizen auf sehr hohe Temperaturen ist für kinetische Untersuchungen oft auch sehr rasches Abkühlen der Produkte notwendig. Dazu wurden schon früh Solaröfen mit einem sogenannten Hammer ausgestattet, mit dem Abkühlraten von 2000 bis $10\,000 \text{ K s}^{-1}$ erreicht werden [52, 61–63].

^[b] Die Farbtemperatur ist die Temperatur des schwarzen Körpers, bei der dessen Strahlung den gleichen Farbeindruck hervorruft wie der betrachtete glühende Körper.

Die Temperaturmessung der Reaktanden in Solar- oder Strahlungsöfen stellt eine grosse Herausforderung dar. Früher basierten die meisten Methoden auf kalorimetrischen Messungen der Flussdichte im Brennpunkt [27, 64, 65]. Da die beleuchteten Flächen aber zum einen sehr klein sein können und zum anderen sehr grosse Energieströme zu erfassen sind, liess die Genauigkeit der kalorimetrischen Messungen oft zu wünschen übrig. Heutzutage wird die Temperatur oberhalb 2000 K meist pyrometrisch bestimmt. Dazu müssen bestimmte Annahmen bezüglich der Emissivität der heissen Proben gemacht werden, die teilweise zu grossen Ungenauigkeiten (± 100 K) führen können. Die Oberflächen-Temperaturmessmethode FAMP (Flash Assisted Multiwavelength Pyrometry), die gleichzeitig die Temperatur und die Emissivität einer mittels Strahlung beheizten Probe erfasst, wurde in unserem Labor für Hochtemperatur Solartechnik am Paul Scherrer Institut entwickelt und getestet [66–69].

3.4 Anforderungen an den Strahlungsöfen

Aufgrund der besseren Reproduzierbarkeit (im Vergleich zum Solarofen) und der zeitlichen sowie klimatischen Unabhängigkeit haben wir uns für die Entwicklung eines mono-ellipsoiden Strahlungsöfens entschieden, mit dem die solare Extraktion von Metallen aus Sulfiden im Labor untersucht werden kann. Dazu stand eine 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe (OSRAM XBO 1000W HS/OFR) zur Verfügung. Die Anforderungen an diesen Strahlungsöfen sowie die zu treffenden Massnahmen sind im folgenden erläutert.

a) Reaktionstemperatur bis 2500 K

Zur direkten thermischen Zersetzung der Sulfide in inerter Atmosphäre werden Temperaturen bis zu 2500 K benötigt (Kapitel 6.2). Um zu beurteilen, ob die im Labor zur Verfügung stehende 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe von OSRAM als Lichtquelle im Strahlungsöfen ausreichend ist, wird der Strahlungsfluss bestimmt, der zur Erreichung der geforderten Stagnationstemperatur^[c] (~ 2500 K) notwendig ist.

Die zur Durchführung von kinetischen Untersuchungen notwendigen Probenmengen liegen in der Grössenordnung von 100 bis 200 mg. Im geschmolzenen Zustand entspricht das in etwa einer Probenkugel mit 5 mm Durchmesser, die durch das Aufliegen auf einer Unterlage etwas abgeflacht ist und in erster Näherung als Halbkugel gleichen Durchmessers betrachtet wird. In Abbildung 3.2 sind die Ein- und Abstrahlung an einer Halbkugel schematisch skizziert. Unter der konservativen Annahme, dass die Einstrahlung E_{in} nur über die Halbkugeloberfläche A_0 mit Absorptivität

^[c] Die Stagnationstemperatur ist die nur von der Bestrahlungsstärke abhängige Temperatur, bei welcher der Absorber im Strahlungsfeld im Gleichgewicht ist, d.h. bei der die absorbierte Leistung der abgegebenen Leistung (meist in Form von thermischer Abstrahlung) entspricht.

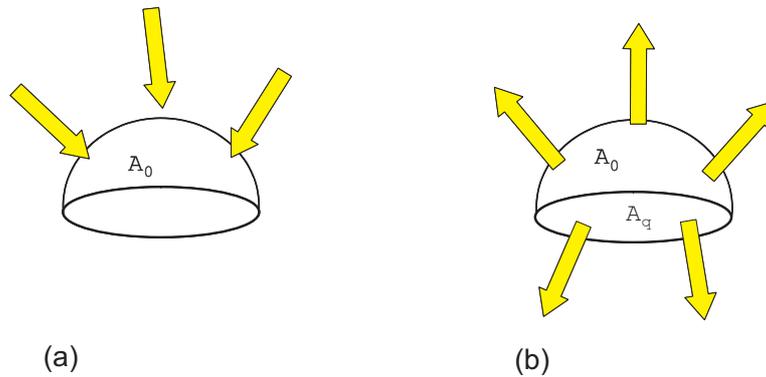


Abb. 3.2: a) Einstrahlung auf Halbkugeloberfläche A_0 . b) Abstrahlung über Halbkugel- und Querschnittsfläche $A_0 + A_q$.

α erfolgt, während die Energie $E_{\text{Abstrahlung}}$ über die gesamte Oberfläche (Halbkugeloberfläche plus Querschnittsfläche A_q) mit Emissivität ε nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz abgestrahlt wird, kann die gesuchte Bestrahlungsstärke E_{in} wie folgt berechnet werden:

$$\alpha \cdot E_{\text{in}} \cdot A_0 = E_{\text{Abstrahlung}} = \varepsilon \cdot \sigma T_s^4 \cdot (A_0 + A_q) \quad (3.1)$$

Wird ausserdem angenommen, dass die Probe opak ist (Absorptivität $\alpha =$ Emissivität ε), so folgt aus Gleichung 3.1:

$$E_{\text{in}} \cdot A_0 = \sigma T_s^4 \cdot (A_0 + A_q) \quad (3.2)$$

Und mit den Werten

$$\begin{aligned} A_0 &= 2\pi r^2 \\ A_q &= \pi r^2 \\ r &= 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ \sigma &= 5.67032 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \\ T_s &= 2500 \text{ K} \end{aligned}$$

kann die Bestrahlungsstärke E_{in} berechnet werden:

$$E_{\text{in}} = \frac{3}{2} \cdot \sigma \cdot T_s^4 = 332 \text{ W cm}^{-2} \quad (3.3)$$

Die gesamte auf die Probenhalbkugel einfallende Strahlung E_{tot} ist dann:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{in}} \cdot A_0 = 130 \text{ W} \quad (3.4)$$

Im Proben-Brennpunkt des Ellipsoids sind unter den aufgeführten idealisierten Bedingungen Flussdichten über 330 W cm^{-2} notwendig. Das heisst auch, mindestens

130 W müssen auf die Probe einstrahlen, um eine Stagnationstemperatur von 2500 K zu erreichen. Selbst beim Auftreten grösserer Energieverluste als hier angenommen (z.B. verursacht durch chemische Reaktion, thermische Leitung und Konvektion und andere Strahlungseigenschaften der Probe) sollte beim Einsatz der 1 kW Lampe noch genügend Strahlungsleistung zur Verfügung stehen, um die geforderte Temperatur zu erreichen.

b) Reaktion in der Schmelze ohne Kontamination der Probe

Bei Temperaturen um 2500 K liegen die Sulfide als Schmelze vor. Für physikalisch-chemische Untersuchungen muss eine Reaktion zwischen den heissen Probenschmelzen und dem Tiegelmateriale verhindert werden. Dies wird mit Hilfe einer kalten Unterlage realisiert, wie sie auch im TREMPER-Reaktor [63, 69, 70] erfolgreich eingesetzt wurde. Die kalte Unterlage verhindert eine Benetzung und Reaktion der Schmelze mit dieser, so dass die Produkte frei von Fremdstoffen bleiben.

c) Arbeiten in Atmosphäre mit kondensierbaren Gasen

Während der Zersetzungsreaktion von Sulfiden entsteht neben dem gewünschten Metall auch elementarer Schwefel, der in Form von S_n -Molekülen als kondensierbares Gas den Reaktionsraum verlässt. Für die Arbeit unter kontrollierter Atmosphäre wird der Reaktionsraum z.B. von einem Glasdom umgeben. Dabei ist darauf zu achten, dass ein optisch freier Weg zur Probe gewährleistet ist, um die Probe radiativ aufzuheizen. Es muss daher eine Kondensation des Schwefels auf der Glaswand durch eine geeignete Strömungsführung im Innern des Glasdoms verhindert werden.

Mit der Formulierung der Anforderungen an den Strahlungssofen wird ersichtlich, dass bereits die notwendige Stagnationstemperatur die Auswahl an käuflichen Systemen stark einschränkt. Hinzu kommt, dass während der Reaktion der Sulfide Schmelzen gebildet werden, die geeignetes Tiegelmateriale verlangen und ausserdem kondensierbare Gase freisetzen. Diese Bedingungen können in kommerziell erhältlichen Spiegelöfen nicht ohne Weiteres erfüllt werden. Einzig ein selbst gebauter Strahlungssofen kann so ausgelegt werden, dass er allen gestellten Anforderungen genügt (z.B. Temperatur, Probenträger, Strömungsverhältnisse, Temperaturmessung etc.) wobei zum Teil auf bestehendes Knowhow zurückgegriffen werden kann.

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung des Strahlungssofens und dessen Komponenten beschrieben, der so ausgelegt wurde, dass er den genannten Anforderungen genügt.

4. Aufbau und Charakterisierung des Strahlungssofens

4.1 Auslegung des Reflektors

Idealerweise besteht ein Strahlungssofen aus einem rotationsellipsoiden Reflektor mit einer Punktlichtquelle im ersten Brennpunkt und der zu beheizenden punktförmigen Probe im zweiten Brennpunkt. In Realität sind aber weder die Lichtquellen noch die Proben punktförmig, was sich auf das Bild der Lichtquelle stark negativ auswirken kann. Je ausgedehnter die Lichtquelle ist, desto stärker werden die reflektierten Strahlen neben dem zweiten (Proben) Brennpunkt eintreffen. Je nach vorliegenden Bedingungen kann dadurch die hohe Flussdichte der Strahlung verlorengehen und ein Aufheizen der Probe auf die gewünschten Temperaturen ist eventuell nicht mehr möglich. Als Lichtquelle stand eine XBO 1000 W HS/OFR Xenon-Kurzbogenlampe zur Verfügung. Der Reflektor muss daher so ausgelegt werden, dass mit der realen Lichtquelle die geforderten Temperaturen von 2500 K, bzw. die entsprechende minimale Flussdichte von 330 W cm^{-2} auf einer Probenkugel mit mindestens 5 mm Durchmesser erreicht werden.

4.1.1 Lichtquelle und Spiegelmaterial

Das Emissionsspektrum der Xenon-Kurzbogenlampe ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Xenonlampen emittieren kontinuierliches Licht im Bereich von ca. 250 nm bis

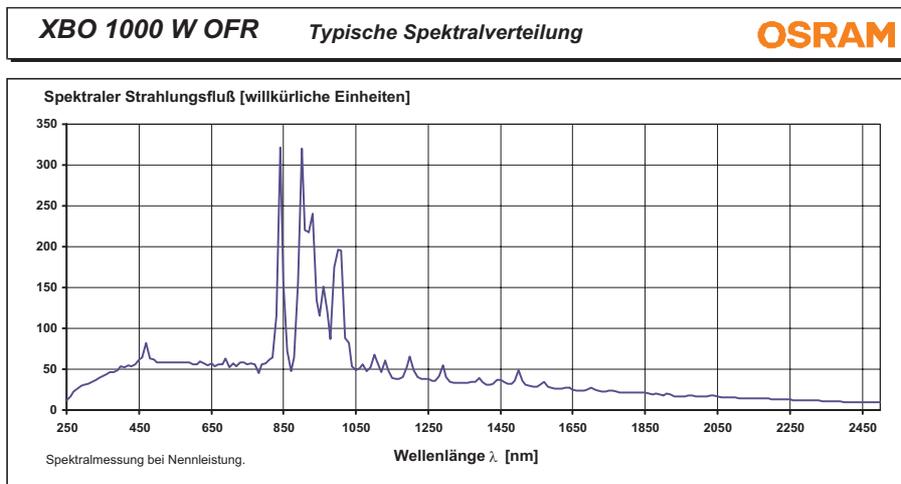


Abb. 4.1: Emissionsspektrum der XBO 1000W HS/OFR Xenon-Kurzbogenlampe [71].

ragen. Da der Lichtbogen zwischen den Elektroden keine Punktquelle, sondern eine endlich ausgedehnte Lichtquelle ist, wird man den Reflektor mit Vorteil grösser bauen, damit die Abbildungsfehler möglichst gering werden. Ein Parameter zur Charakterisierung des Ellipsoids ist die Exzentrizität (auch Elliptizität genannt) $\varepsilon = f/a$, die dem Verhältnis der Brennweite f des Ellipsoids zur Halbachse a entspricht. Je kleiner dieses Verhältnis und je grösser der Reflektor im Vergleich zur Lichtquelle, desto kugelförmiger ist das Ellipsoid und desto geringer sind die Abbildungsfehler.

4.1.2 Bestimmung der optimalen Anordnung des Strahlungsovens mit Hilfe von Ray Tracing Rechnungen

Zur Auslegung des Strahlungsovens wurde das Ray Tracing Programm VeGaS (**VE**ry **GE**neral **r**Adiation **S**imulation) [72] verwendet, das auf einer Monte Carlo Methode basiert. Monte Carlo Methode heisst, dass die Lösung eines numerischen Problems durch ein stochastisches Verfahren angenähert wird. Der Name Monte Carlo kommt daher, dass ein Zufallszahlengenerator (Roulette) verwendet wird. Im Fall des Monte Carlo basierten Ray Tracings wird eine statistische, repräsentative Anzahl an Lichtstrahlen erzeugt, welche von der Lichtquelle ausgehen. Anschliessend wird für jeden Strahl verfolgt (ray tracing), welche optischen Elemente er trifft, und wo er schliesslich auf einer Probenfläche absorbiert wird. Die Anzahl Strahlen, welche an einem bestimmten Ort auf der Probenfläche auftreffen, entspricht innerhalb eines statistischen Fehlers der Flussdichte an diesem Ort. Prozesse wie Reflexion oder Absorption werden ebenfalls durch einen Zufallsprozess beschrieben indem z.B. die Reflektivität R der Reflexionswahrscheinlichkeit gleichgesetzt wird und der Entscheid, „Reflektiert? – Ja oder Nein“, durch eine entsprechend gewichtete Zufallszahl bestimmt wird.

In Abbildung 3.1 ist eine vertikale Anordnung des Strahlungsovens zu sehen. Prinzipiell gibt es jedoch 2 mögliche Anordnungen für die Lage des Reflektors (horizontale oder vertikale optische Achse bzw. Rotationsachse) und theoretisch auch 2 Möglichkeiten der Lampenpositionierung, da die verwendete Xenonlampe auch horizontal betrieben werden kann. Im Fall eines horizontalen Betriebes der Lampe müssen allerdings eine kürzere Lebensdauer und Fluktuationen im Lichtbogen in Kauf genommen werden. Für jede der beiden Reflektoranordnungen kann die Lampe entweder senkrecht oder waagrecht plaziert werden, woraus sich 4 verschiedene Fälle ergeben, die in Abbildung 4.3 skizziert sind.

Mittels Ray Tracing-Rechnungen wurde aus den 4 möglichen Varianten diejenige Konfiguration identifiziert, bei der die höchste Flussdichte auf einer Probe im zweiten Brennpunkt erreicht wird. Diese Fragestellung war nicht ohne weiteres intuitiv zu beantworten, weil keine geometrisch perfekten Verhältnisse vorliegen oder diese erst nachzuweisen waren. Im folgenden wird für die beiden möglichen Anordnungen des Reflektors berechnet, wieviel Leistung einer im 1. Brennpunkt plazierten 1 kW-Lampe auf die Probe im 2. Brennpunkt eintrifft.

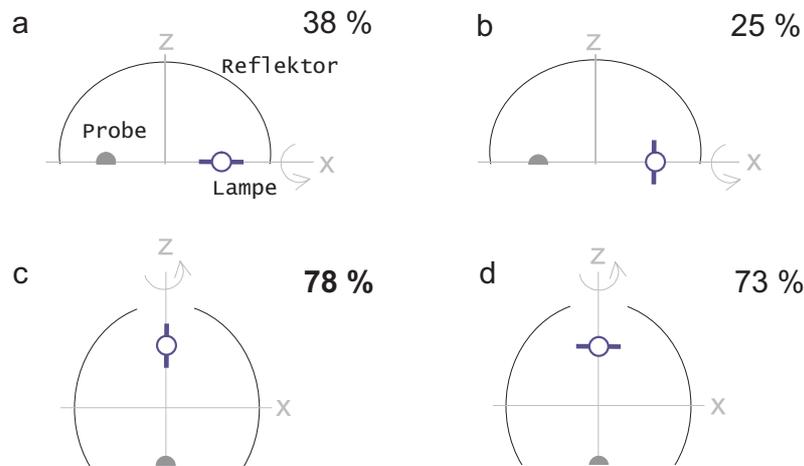


Abb. 4.3: Waagerechte (oben) und senkrechte (unten) Anordnung des Reflektors mit parallel (links) oder senkrecht (rechts) ausgerichteter Lampe relativ zur Rotationsachse des Reflektors.

Da im VeGaS ursprünglich keine Rotationsflächen wie das Ellipsoid vorgesehen waren, wurde der Quellcode von Petrasch [73] erweitert und von Alxneit an unser Problem angepasst [74]. Die Geometrie des Reflektors wird in Form von Stützpunkten angegeben, die einer Ellipse entsprechen^[a]. Der Abstand der Stützpunkte des Ellipsoids beträgt 1 mm. Sind die 1. Ableitungen am ersten und letzten Stützpunkt gegeben, führt VeGaS eine kubische Spline-Interpolation durch. Die interpolierte Kurve beschreibt dann durch Drehung um die entsprechende Rotationsachse (horizontal oder vertikal) die Oberfläche des Rotationsellipsoids. Die Stützpunkte des Reflektors stehen in einer Datei `spline.sp1`. Jede Rechnung wurde mit 10^6 Strahlen durchgeführt, um statistische Schwankungen zu minimieren.

Die untersuchten Konfigurationen haben einen Reflektor mit identischen Halbachsen a (480 mm) und b (420 mm) und einer Reflektivität $R = 0.9$. Einzig die Lage der Rotationsachse wurde variiert. Die zur Verfügung stehende 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe wurde durch eine Lambertsche Kugel mit 2 mm Durchmesser angenähert, die eine effektive Strahlungsleistung von 600 W abgibt (da ca. 400 W als Wärmeverluste in die Kühlung der Elektroden der Xenon-Lampe gehen). Die bekannte Winkelabhängigkeit der Lichtstärkeverteilung (Abbildung 4.2a), wurde in Form von Stützpunkten mitberücksichtigt. Die dazu notwendige Datei `ldv.sp1`

^[a] Ursprünglich war es geplant, die Geometrie des Reflektors zu optimieren, da das Ellipsoid nur im Fall der Punktquelle und Punktprobe mathematisch ideal reflektiert. Dazu musste die zu optimierende Funktion in Form von Stützpunkten angegeben werden. Die ersten Rechnungen mit VeGaS haben aber ergeben, dass die endliche Probe und Lichtquelle in dem grossen Reflektor verhältnismässig klein sind, also nahezu punktförmig sind, weshalb keine Optimierung des ellipsoiden Reflektors mehr vorgenommen wurde.

enthält Stützstellen, deren Werte aus der Abbildung 4.2a herausgelesen wurden und mit denen VeGaS eine Spline-Interpolation durchführt. Die Leuchtdichteverteilung der Xenon-Kurzbogenlampe (Abbildung 4.2c) wurde mangels aktuellerem Datensatz nicht in die Rechnung miteinbezogen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass der Reflektor einfallendes Licht rein spekulär reflektiert, das heisst dass keine Verluste durch diffuse Streuung auftreten, und dass die Probenoberfläche 100% der einfallenden Strahlung absorbiert ($\alpha = \varepsilon = 1$). Die Probe wurde durch eine Halbkugel mit 5 mm Durchmesser angenähert. Das Zentrum dieser Halbkugel fällt mit dem unteren Brennpunkt des Reflektors zusammen (das heisst, theoretisch schneiden sich die reflektierten Strahlen *in* der Probe, was eine Erhöhung der Flussdichte auf der Probenoberfläche mittels Verschieben der Probenhöhe ermöglichen sollte). Die Parameter für diese Rechnung sind im Anhang D im `geometry.mc`-File wiedergegeben.

Die Resultate mit VeGaS zeigen, dass mit einer Lampe parallel zum waagerechten Reflektor (Abbildung 4.3a) nur ca. 38%, mit der senkrecht stehenden Lampe im waagerechten Reflektor (Abbildung 4.3b) sogar noch weniger, nämlich nur 25% der emittierten Strahlungsleistung auf die Probe treffen. Der Hauptgrund liegt vor allem darin, dass der Probenhalter die Probe von unten abschattet. Dadurch trägt nur das an der oberen Ellipsoidhälfte reflektierte Licht zum Aufheizen der Probe bei, die Strahlung zur anderen Hälfte geht in dieser Anordnung verloren. Die Situation ändert sich bei einem vertikalen Reflektor. In diesem Fall befindet sich die Lampe immer oberhalb der Probe und es kann der Grossteil der emittierten Strahlung über den Reflektor auf diese reflektiert werden. Für eine parallel zur Rotationsachse angeordnete Lampe (Abbildung 4.3c) wurde berechnet, dass 78% der Lampenstrahlung die Probenoberfläche erreichen. Dieser Wert verringert sich auf 73% für den Fall mit der Lampe senkrecht zur Rotationsachse des Reflektors (Abbildung 4.3d). Der tiefere Wert kommt dadurch zustande, dass die Lichtstärke anisotrop verteilt ist und ein grosser Anteil der Reflektoroberfläche im Schatten der Lampen-Elektroden liegt.

Basierend auf diesen Rechnungen wurde die Konfiguration ausgewählt, bei der die Rotationsachse des Reflektors senkrecht und die Lampe parallel dazu stehen (Abbildung 4.3c). Die berechnete Flussdichteverteilung auf der Probenoberfläche in dieser Anordnung ist in Abbildung 4.4 wiedergegeben.

Die gesamte akkumulierte Leistung auf der Probenoberfläche beträgt 460 W mit Flussdichten zwischen 380 W cm^{-2} und über 1600 W cm^{-2} . Die Werte dürften in der Realität etwas tiefer liegen, da die Rechnungen von einem perfekt spekulären Reflektor ausgehen. Ausserdem wird ein Halter für die Lampe notwendig sein, der zusätzlich zu Abschattungen führen wird. Berücksichtigt man noch diese Parameter (Lampenhalter und einen 20% diffus streuenden Anteil des Reflektors) bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, so erhält man die in Abbildung 4.5 wiedergegebene Flussdichteverteilung. Die gesamte akkumulierte Leistung auf der Probenoberfläche beträgt jetzt 360 W, die Werte der berechneten Flussdichte befinden sich zwischen 230 W cm^{-2} und 1240 W cm^{-2} . Den Ray Tracing Rechnungen zufolge wird also das

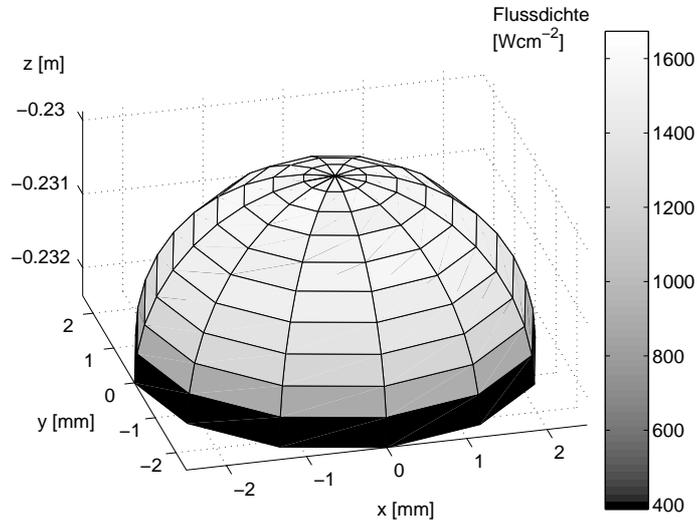


Abb. 4.4: Berechnete Flussdichteverteilung auf der Oberfläche einer halbkugelförmigen Probe mit 5 mm Durchmesser in der Anordnung aus Abbildung 4.3c. Die akkumulierte Leistung auf der Probenoberfläche entspricht 460 W.

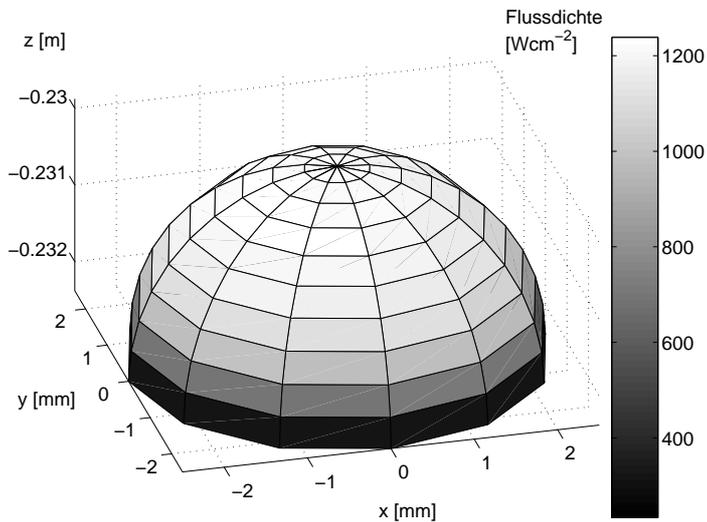


Abb. 4.5: "Realistische" berechnete Flussdichteverteilung auf der halbkugelförmigen Probenoberfläche mit 5 mm Durchmesser in der Anordnung aus Abbildung 4.3c, mit einem zu 20% diffus streuenden Reflektor mit Reflektivität 0.9. Die akkumulierte Leistung auf der Probenoberfläche entspricht 360 W.

anfangs fomulierte Kriterium von mindestens 330 W cm^{-2} in einem Strahlungsofen der angegebenen Dimension sehr gut erfüllt.

4.1.3 Gleichgewichtstemperatur des Reflektors

Um abzuklären, ob der Aluminium-Reflektor während des Betriebs gekühlt werden muss, wurde die Verteilung der Strahlungsleistung auf der Reflektoroberfläche berechnet. Die Berechnungen mit VeGaS ergaben, dass ca. 60 W auf der gesamten Reflektoroberfläche absorbiert werden. Ausserdem kann dem Verlauf der Leistungsdichte auf dem Reflektor (Abbildung 4.6) entnommen werden, dass der grösste Strahlungsanteil im oberen Drittel des Reflektors reflektiert wird. Das heisst, dass der Reflektor aus mehreren Ringsegmenten gefertigt werden kann, sofern gewährleistet ist, dass der Peak der Leistungsdichte innerhalb eines selben Rings liegt. In diesem Fall würden keine Schweissnähte oder zusammentreffende Kanten die wichtigste Region des Reflektors stören. In der Abbildung 4.6 wurden durch gestrichelt gezeichnete Linien 3 gleichgrosse Ringsegmente angedeutet.

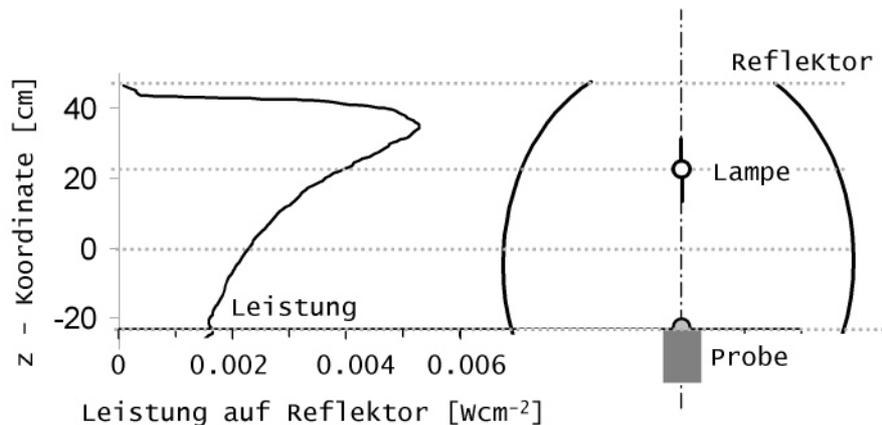


Abb. 4.6: Berechnete Verteilung der auf den Reflektor auftreffenden Strahlung.

Bei einer einfallenden Strahlungsleistung $P = 600 \text{ W}$ (die Lampe emittiert ca. 600 W) stellt sich im Reflektor bei der Umgebungstemperatur $T_0 = 293 \text{ K}$ eine Gleichgewichtstemperatur $T_{\text{Reflektor}}$ ein, die im folgenden berechnet wird. Dabei wird angenommen, dass die Innenfläche des Reflektors A_{innen} gleich der Aussenfläche A_{ausser} entspricht und beide mit A angenähert werden. Die Innenfläche des Reflektors absorbiert die Strahlung N_{innen} , die Aussenfläche die Strahlung N_{ausser} .

$$\begin{aligned} \text{Es gilt} \quad P_{\text{innen,abs}} &= \alpha \cdot (A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 + P) \\ P_{\text{ausen,abs}} &= \alpha \cdot A \cdot \sigma \cdot T_0^4 \end{aligned}$$

Der gesamte Reflektor emittiert die Strahlung $P_{\text{gesamt,em}}$:

$$P_{\text{gesamt,em}} = \varepsilon \cdot 2 \cdot A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 \quad (4.1)$$

Im Strahlungsgleichgewicht ist die total aufgenommene Strahlungsleistung $P_{\text{innen,abs}} + P_{\text{ausen,abs}}$ gleich der total emittierten Strahlungsleistung $P_{\text{gesamt,em}}$. Daraus folgt,

$$P_{\text{gesamt,em}} = P_{\text{innen}} + P_{\text{ausen}} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon \cdot 2 \cdot A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 = \alpha \cdot (A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 + P) + \alpha \cdot A \cdot \sigma \cdot T_0^4 \quad (4.3)$$

Unter der Annahme, dass der Reflektor opak ist mit $\alpha = \varepsilon$ kann die Gleichung vereinfacht werden:

$$2 \cdot A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 = (A \cdot \sigma \cdot T_{\text{Reflektor}}^4 + P) + A \cdot \sigma \cdot T_0^4 \quad (4.4)$$

$$T_{\text{Reflektor}} = \sqrt[4]{T_0^4 + \frac{P}{A \cdot \sigma}} \quad (4.5)$$

und es kann die Reflektortemperatur aus Gleichung 4.5 berechnet werden. Nach Einsetzen der Zahlenwerte

$$T_0 = 293 \text{ K}$$

$$P = 600 \text{ W}$$

$$A = 1.25 \text{ m}^2$$

$$\sigma = 5.67032 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

ergibt sich für den Reflektor eine Temperatur $T_{\text{Reflektor}} = 355 \text{ K}$. Diese Temperatur ist weit entfernt vom Schmelzpunkt von Aluminium ($T_{m,Al} = 933 \text{ K}$), somit muss der Reflektor im Strahlungssofen auch während des Betriebs nicht gekühlt werden. Dies ist ein wichtiger Vorteil für die Konstruktion des Reflektors.

4.1.4 Formgenauigkeit und Oberflächenqualität des Reflektors

Aus den Ergebnissen der Berechnungen in Kapitel 4.1.2 folgt, dass die Abbildung der endlichen Lichtquelle auf die Probe im Strahlungssofen einen Reflektor von beachtlicher Grösse erfordert. Die Fertigung optischer Oberflächenqualität des ellipsoiden Reflektors mit grosser Halbachse $a = 480 \text{ mm}$, kleiner Halbachse $b = 420 \text{ mm}$ und Brennweite $f = \sqrt{a^2 - b^2} = 232 \text{ mm}$ wurde damit recht anspruchsvoll. Die Qualität und Leistungsfähigkeit des Reflektors hängt massgeblich von der geometrischen und optischen Perfektion der Spiegeloberfläche ab. Allerdings ist die Fertigung des Reflektors umso schwieriger und teurer, je besser man die perfekte Form erreichen möchte. Aus diesem Grund wurde untersucht, *wie genau* die Oberflächenformgenauigkeit und die Rauigkeit sein müssen, um die geforderten Flussdichten zu erreichen.

Zur Beurteilung der Oberflächenqualität werden im allgemeinen Formfehler und Rauigkeit der gefertigten Oberfläche angegeben. Die maximale Rauigkeit der reflektierenden Oberfläche sollte $\frac{1}{4}$ der verwendeten Wellenlänge nicht überschreiten, um möglichst wenig diffuses Streulicht zu erzeugen. Abbildung 4.1 ist zu entnehmen, dass die verwendete Xe-Kurzbogenlampe in einem Wellenlängenbereich von 250 bis 2400 nm emittiert, der Hauptanteil befindet sich bei ca. 800 nm. Die Oberflächenrauigkeit sollte daher maximal 200 nm betragen. Die Formgenauigkeit des Ellipsoids ist durch den Tangentenneigungswinkel der Oberfläche, d.h. durch die lokale Abweichung der Tangentialfläche vom Sollwert, charakterisiert. In Abbildung 4.7 wurde versucht, diesen Sachverhalt anschaulich durch die Überlagerung von 2 Ellipsen darzustellen.

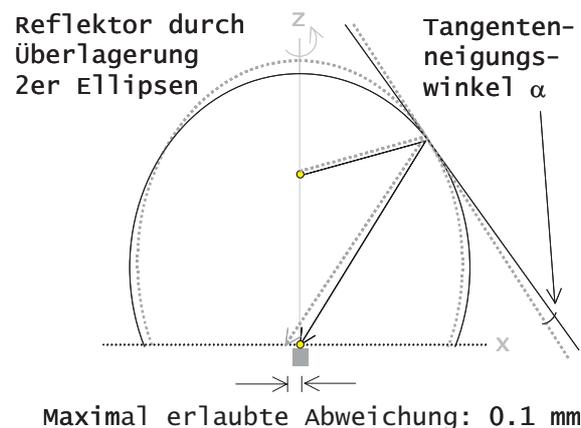


Abb. 4.7: Zur Veranschaulichung des Einflusses des Tangentenneigungswinkels. Durchgezogene Linien: ideale Ellipsenform. Gepunktete Linien: abweichende Ellipsenform. Näheres siehe Text.

Der schwarze, durchgezogene Lichtstrahl zeigt den idealen Fall der Reflexion an der schwarzen, durchgezogenen Ellipse und trifft exakt im unteren Brennpunkt ein. Falls nun lokal eine andere Ellipse vorliegt, zum Beispiel die grau gepunktete, so wird derselbe Lichtstrahl, jetzt grau gepunktet gezeichnet, in einem anderen Winkel auf diese grau gepunktete Ellipsentangente treffen und auch in anderem Winkel reflektiert werden. Daraus resultiert eine Verschiebung relativ zum schwarzen, idealen Strahl. Für die Fertigung des Reflektors wurde eine maximale Abweichung von ± 0.1 mm neben dem Probenbrennpunkt festgelegt. Daraus resultiert ein maximal zulässiger Tangentenwinkel von 0.004° , entsprechend $15''$ (Bogensekunden).

Ausgehend von demselben Material standen zwei verschiedene Oberflächenbearbeitungsverfahren zur Auswahl: Fräsen und anschliessendes Polieren und das wesentlich teurere Diamantbearbeitungsverfahren. Beim konventionellen Verfahren wird die ellipsoide Form zunächst in das Metall gefräst und anschliessend poliert. Damit kann eine Oberflächenrauigkeit von ca. 800 nm (N6) und eine auf ± 0.1 mm genaue Form erreicht werden. Mit dem Diamantbearbeitungsverfahren ist es möglich, viel genauere Oberflächen (Abweichungen im Bereich von μm) mit Rauigkeiten von wenigen Nanometern zu fertigen.

Diese beiden unterschiedlichen Verfahren wurden anhand von planen Spiegelproben hinsichtlich ihrer Eignung zur Fertigung des Reflektors untersucht. Dazu wurden die Reflexionseigenschaften experimentell durch Messung des Verhältnisses des diffus gestreuten zum reflektierten Licht der verschiedenen gefertigten Planspiegelproben ermittelt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.8 skizziert.

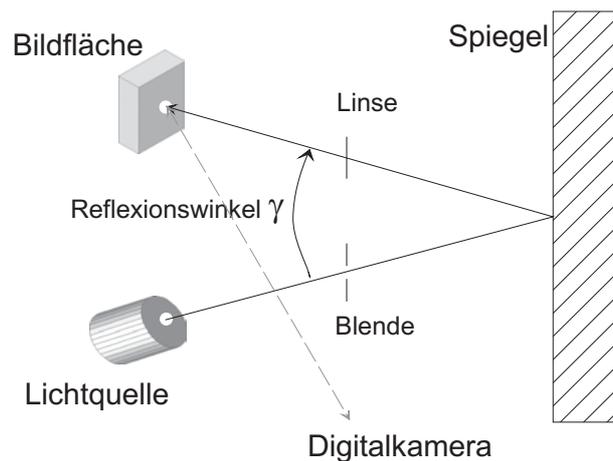


Abb. 4.8: Schema des experimentellen Aufbaus zur qualitativen Charakterisierung der Spiegeloberfläche.

Für das Experiment wurden zwei Flachspiegelproben mittels konventionellem Fräs-

verfahren aus derselben Aluminium-Legierung ohne zusätzliche Oberflächenbeschichtung hergestellt (Firma Bruhin & Diethelm, Wangen, Schweiz). Die eine dieser beiden Spiegelproben wurde im Anschluss an das Fräsen poliert (Schleif- und Polierwerk, W. Busslinger, Wettingen, Schweiz), was seine Reflektivität augenscheinlich stark erhöhte. Es waren aber auch nach dem Polieren immer noch die Frässpuren sichtbar, wenn auch nicht ganz so intensiv wie bei der unpolierten Probe. Als Referenz wurde ein dritter Spiegel (Graufilter (Andover) mit Reflektivität $R = 0.875$) herangezogen. Die Reflektivität des Referenzspiegels wurde nominal mit 100% gleichgesetzt, so dass ein relativer Vergleich der Intensitätsverläufe des reflektierten Lichts möglich war. Im folgenden werden die drei Vergleichsspiegel mit „Referenz“, „Poliert“ und „Unpoliert“ bezeichnet. Es wurden zunächst qualitative und später quantitative Messungen durchgeführt. Für die qualitativen Messungen wurde eine Weisslichtquelle (Halogenlampe), für die quantitativen ein roter Laserspot (He-Ne Laser) mit 3 mm Spotdurchmesser verwendet. Aus organisatorischen Gründen stand nur für die quantitativen Messungen mit Laserlichtquelle ein vierter Spiegel zur Verfügung, der im folgenden mit „Diamant“ bezeichnet ist. Es handelt sich um einen diamantbearbeiteten Flachspiegel aus Aluminium, der mit einer SiO_2 -Schicht überzogen ist.

a) *Qualitative Messung mit Halogenglühlampe als Weisslichtquelle*

Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe mit vorgesetzter Lochblende verwendet. Die Lochblende wurde mit Hilfe einer Linse und dem Referenzspiegel unter einem Winkel γ auf einem Bildschirm abgebildet (Abbildung 4.8). Das mit einer Digitalkamera (Nikon 750 CoolPix) photographierte Bild der Lochblende ist in Abbildung 4.9a zu sehen. Es zeigt einen scharf abgebildeten kreisrunden hellen Fleck.



Abb. 4.9: An a) Referenzspiegel, b) poliertem und c) unpoliertem Spiegel reflektiertes Bild der mit Halogenlampe beleuchteten Lochblende.

Anschliessend wurden statt des Referenzspiegels der *polierte* und später der *unpolierte* Spiegel eingesetzt. Die jeweils resultierenden reflektierten Bilder sind in Abbildung 4.9b,c zu sehen. Aus diesen Photos ist ersichtlich, dass das Licht selbst

am polierten Spiegel nicht sehr gut reflektiert wird. Der Rand der Blende ist nicht mehr scharf abgebildet, die Gesamtintensität (Helligkeit) hat abgenommen und die Intensitätsverteilung ist leicht in x-Richtung verzerrt. Noch stärker tritt diese Verzerrung bei Reflexion am *unpolierten* Spiegel hervor, wo die ursprünglich runde Form der Blende nicht mehr zu erkennen ist. Dort wirken die Frässpuren selbst für weisses Licht wie ein Beugungsgitter. Mit dieser ersten qualitativen Abschätzung wird deutlich, wie empfindlich die Reflexion des Lichts auf die Qualität der Spiegeloberfläche selbst im Fall von Flachspiegeln reagiert.

b) Quantitative Messung der Reflexionsverluste mit kohärentem Laserlicht

Für die quantitativen Messungen der Reflexionsverluste wurde statt der Digitalkamera eine ICCD-Kamera (LaVision, DynaMight 5/18-02, Photokathode S25) zur Aufnahme der Intensitätsverteilungen verwendet. Es wurde mit den 3 Vergleichsspiegeln (*Referenz*, *Poliert* und *Diamant*) jede Messung mit 4 verschiedenen Reflexionswinkeln $\gamma = 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ durchgeführt. Diese Reflexionswinkel decken den möglichen Winkelbereich innerhalb unseres ellipsoiden Reflektors ab (Abbildung 3.1b). Im Laufe der Messungen wurde festgestellt, dass keine starke Winkelabhängigkeit der Reflexion vorliegt, so dass im folgenden nur auf eine repräsentative Messserie mit $\gamma = 40^\circ$ eingegangen wird. Die mit der ICCD-Kamera aufgenommenen Helligkeitsverteilungen des an den 3 verschiedenen Spiegeln reflektierten Laserspots eines He-Ne-Lasers sind in Abbildung 4.10 wiedergegeben. Darauf sind auch die jeweils zugehörigen (in y-Richtung aufsummierten) Intensitätsverteilungen in x-Richtung zu sehen.

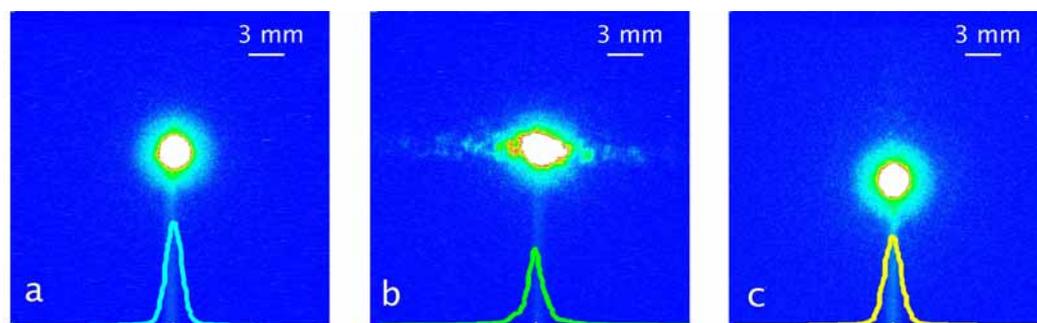


Abb. 4.10: An a) Referenzspiegel (100% Intensität), b) poliertem (60% Intensität) und c) diamantbearbeitetem (80% Intensität) Spiegel reflektiertes Bild eines ursprünglich 3 mm breiten Laserspots. Unter dem 2D-Bild von der ICCD-Kamera sind die aufsummierten Intensitätsverteilungen wiedergegeben. Der schwach erkennbare helle senkrechte Streifen unterhalb der zentralen Spots ist ein Artefakt.

Die Auswertung der ICCD-Bilder ergab, dass im Vergleich zum Referenzspiegel der diamantbearbeitete Spiegel 80% und der konventionell polierte Spiegel nur noch 60% der Leistung des Laserspots reflektieren. Der wesentliche Qualitätsunterschied besteht allerdings darin, dass der konventionell polierte Spiegel die ursprünglich kreisrunde Form des Laserspots zerstört, wie schon bei den qualitativen Messungen mit der Halogenlampe beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu bleibt die Form des Laserspots bei Reflexion am diamantbearbeiteten Spiegel nahezu erhalten. Aus den Ergebnissen dieser Messungen folgt, dass für einen ellipsoiden Reflektor, der mit dem Diamantverfahren gefertigt wurde, ca. 20% des eingestrah­lten Lichts durch diffuse Streuung verloren gehen, während das Bild der Lichtquelle (und damit die maximale Flussdichte) nahezu perfekt erhalten bleibt. Ein mit konventionellem Fräsen und Polieren hergestellter Reflektor würde durch diffuse Streuung mindestens doppelt so hohe Verluste verursachen. Es würden zudem wesentlich geringere Flussdichten resultieren, da die reflektierten Strahlen stärker abgelenkt werden und sich nicht mehr alle in der Nähe des 2. Brennpunktes schneiden.

Anhand dieser Testmessungen wurde deutlich, dass nur ein mit dem Diamantbearbeitungsverfahren gefertigter Reflektor die notwendigen Kriterien hinreichend erfüllt. Der ellipsoide Reflektor wurde daraufhin von der Firma LT Ultra Precision (Herdwangen-Schönach, Deutschland) gefertigt. Er wurde aus drei einzelnen Ringsegmenten aus einer Aluminium-Legierung (ACP 5080) mit dem Diamantdrehverfahren bearbeitet, verstiftet und verschraubt. Die Formgenauigkeit wird mit ca. 2 μm über jede 100 mm (entsprechend 5") und die Oberflächenrauigkeit mit < 15 nm angegeben. Die Oberflächenqualität übertrifft demnach sogar die von uns gestellten Anforderungen.

4.2 *Der Proben­träger*

Der Proben­träger stellt neben dem Reflektor die wichtigste Komponente des Strahlungsofens dar. In Abbildung 4.11 ist der für den Betrieb im Strahlungsofen am PSI konstruierte Proben­träger abgebildet. Er ist entlang der optischen Achse des Reflektors (z-Richtung) beweglich, um die Probe für jedes Experiment erneut im Fokus zu plazieren.

Basierend auf Erfahrungen mit dem TREMPER-Reaktor [63, 69, 70] wird auch hier eine wassergekühlte Kupferunterlage als Proben­träger verwendet. Damit werden Untersuchungen an geschmolzenen Proben ermöglicht, ohne dass diese mit dem Tiegelmaterial reagieren. Der Proben­träger ist mit einem Hammer ausgestattet, mit dem die Produkte schnell abgekühlt (gequencht) werden können, so dass die Hochtemperaturzusammensetzung der zersetzten Probe eingefroren ist. Informationen über Reinheit und chemische Zusammensetzung der Produkte erhält man durch anschließende Charakterisierung der gequenchten Proben z.B. mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermoanalyse (TG) und Röntgenfluoreszenz-Analyse

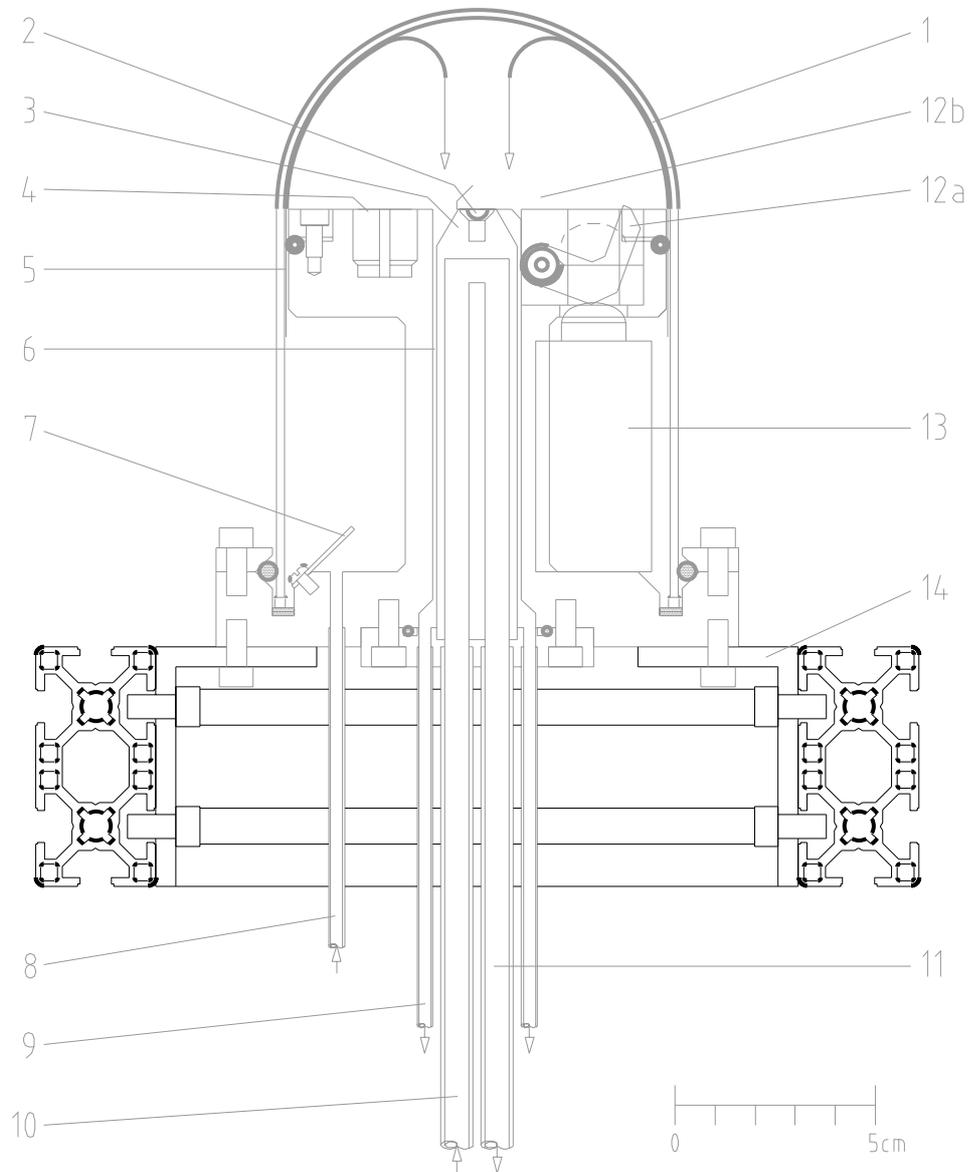


Abb. 4.11: Konstruktionszeichnung des Probenträgers für den Strahlungssofen. 1: Glasdom, 2: Probenposition, 3: wassergekühlte Kupferunterlage, 4: Referenz für Temperaturmessung, 5: Aussenspalt (zwischen Probentisch und Glaswand), 6: Innenspalt, 7: Strömungsbrecher 8: Eingang Inertgas, 9: Ausgang Inertgas, 10: Eingang Kühlwasser, 11: Ausgang Kühlwasser, 12: Hammer zum Quenchen a) in Ruheposition, b) ausgelöst, 13: Druckluft-Hubzylinder zum Auslösen des Hammers, 14: Support.

(RFA). Mit einer Serie von Einzelexperimenten, die nach unterschiedlichen Reaktionszeiten gestoppt werden, lassen sich auf diese Weise Zersetzungskurven konstruieren und die kinetischen Daten der Zersetzungsreaktionen bestimmen. Damit Messungen unter kontrollierter Atmosphäre möglich sind, ist der Probenraum von einem Glasdom umgeben. Im Fall der Sulfidzersetzung, bei der kondensierbare Gase wie z.B. Schwefel freigesetzt werden, darf aber der optische Zugang zur Probe durch Kondensation auf der kalten Glaswand nicht beeinträchtigt werden. Dies lässt sich durch eine geeignete Strömungsführung innerhalb des Doms erreichen, wie andere Arbeiten [57–60] gezeigt haben. Die Autoren zeigen, dass selbst für einen liegenden Dom ein störungsfreier Betrieb in Anwesenheit kondensierbarer Gase möglich ist, indem ein Gasstrom durch einen Ringspalt der Wand entlang in den Dom und durch eine zentrale Absaugung aus dem Dom heraus geführt wird.

4.3 Visualisierung der Strömung

Um die Ergebnisse des grösser dimensionierten und horizontal angeordneten Domreaktors mit kondensierbaren Gasen [57–59] auf unser System zu übertragen, wurden in unserem vertikal stehenden Domreaktor Rauch-Experimente durchgeführt. Mit Hilfe dieser Visualisierungsexperimente sollten auch die einzustellenden Betriebsparameter bestimmt werden, die für einen störungsfreien Betrieb im Strahlungssofen notwendig sind. Die Gasströme in und aus dem Reaktorraum und das entsprechende Druckverhältnis wurden mit dem Probenträger anhand von Kaltversuchen bestimmt. Dazu wurde eine Räucherkerze (konusförmig) im Zentrum des Doms auf dem Probenträger plziert und angezündet. An Luft produziert die Räucherkerze gut sichtbaren Rauch, der sich zur Visualisierung der Strömungsverhältnisse im Dom eignet (Abbildung 4.12).

Durch das Einstellen eines leichten Unterdrucks (~ 0.9 bar), sehr hoher Eintrittsgasgeschwindigkeiten (~ 150 m min⁻¹) am Aussenringpalt zwischen Domwand und Probenunterlage und geringerer Austrittsgasgeschwindigkeiten (~ 70 m min⁻¹) durch den inneren Ringpalt gelang es, eine stabile Gasschicht zwischen Rauch und Glasinnenwand auszubilden (Abbildung 4.12b). Die sehr hohen Eintrittsgasgeschwindigkeiten kommen dadurch zustande, dass der Aussenspalt nominal nur ca. 0.1 mm breit ist, und das Gas mit einer Geschwindigkeit von ca. 5 l min⁻¹ eintritt. Dahingegen ist der Innenspalt 1 mm breit, wodurch es zu den wesentlich langsameren Austrittsgasgeschwindigkeiten kommt. Die Strömung reagiert sehr empfindlich auf kleine Druckschwankungen, weshalb ein gut regulierbares Reduzierventil zur Pumpe hin notwendig ist, das durch geeignete Massnahmen vor Verstopfung (durch die abgesaugten Kondensate) zu schützen ist.

a)



Gasfluss ein: 4 m min^{-1}
 Gasfluss aus: 34 m min^{-1}

b)



Gasfluss ein: 152 m min^{-1}
 Gasfluss aus: 79 m min^{-1}

Abb. 4.12: Strömungsvisualisierung mit einer Räucherkerze auf der Probenunterlage im Glasdom. a) Der Rauch ist im ganzen Volumen verteilt. b) Rauchfreie Schicht entlang der Glaswand mit Wirbeln, welche zum Auslass in der Mitte strömen und dort abgesaugt werden. Helle Bereiche, die eine stark ungleichmässige Rauchverteilung vortäuschen (als tatsächlich vorlag), sind ein Artefakt und wurden durch einseitige Beleuchtung verursacht.

4.4 Gesamtansicht des Strahlungsovens

Der über 260 kg schwere Reflektor ist auf einem Gerüst aus Aluminium-Boschprofilen angeschraubt. Die Positionierung seiner Komponenten ist aus der Querschnittszeichnung (Abbildung 4.13) ersichtlich. In Abbildung 4.14 ist ein Photo des montierten Strahlungsovens im Labor zu sehen.

Die 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe steht in einem wassergekühlten Kupfer-Becher (Kathode), der auf einer Teflonplatte an einem gebogenen Aluminiumrohr angeschraubt ist. Das Aluminiumrohr (Lampenhalter) seinerseits ist am Boschprofilgerüst mittels 3 Mikropositioniertischen (Newport) befestigt. Auf diese Weise kann die Lampe in allen drei Raumrichtungen bewegt werden, was eine exakte Justierung im Brennpunkt ermöglicht. Der Probenträger aus Abbildung 4.11 ist auf einer höhenverstellbaren Schiene (nicht sichtbar in der Querschnittszeichnung) plaziert und kann mit einer Kurbel in den Proben-Brennpunkt gefahren werden. Die exakte Positionierung der Lampe im oberen Fokus erfolgte erst nach dem Zusammenbau. Die dazu in der Probenbrennebene durchgeführten Flussdichtemessungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

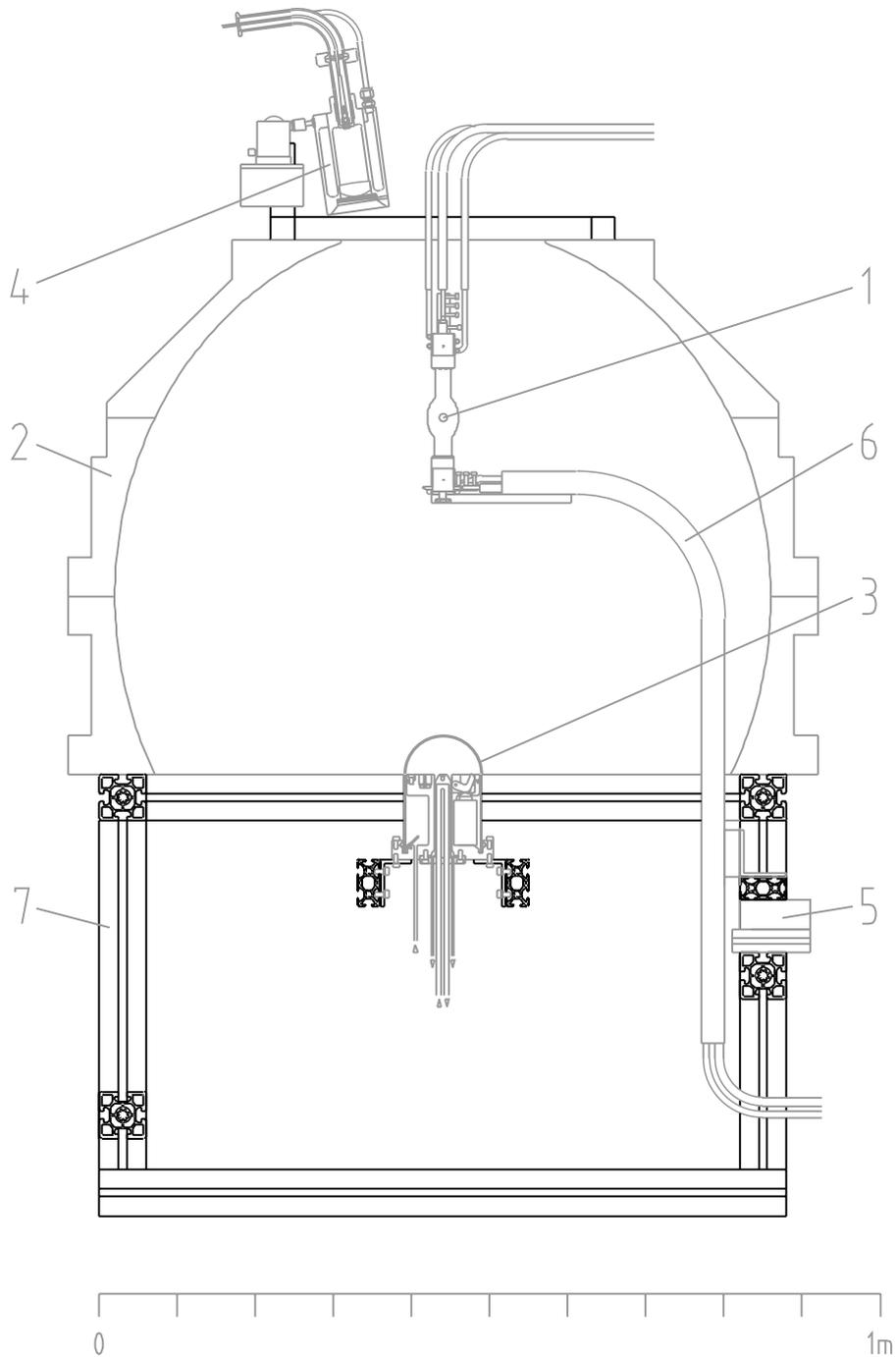


Abb. 4.13: Querschnitt des Strahlungsovens. 1: Xenon-Kurzbogenlampe, 2: ellipsoider Aluminiumreflektor, 3: Proben­träger (Detail siehe Abbildung 4.11), 4: ICCD-Kamera zur Messung der Flussdichte im Brennpunkt, 5: Lampenpositionierung, 6: Lampenhalter, 7: Gesamtsupport.

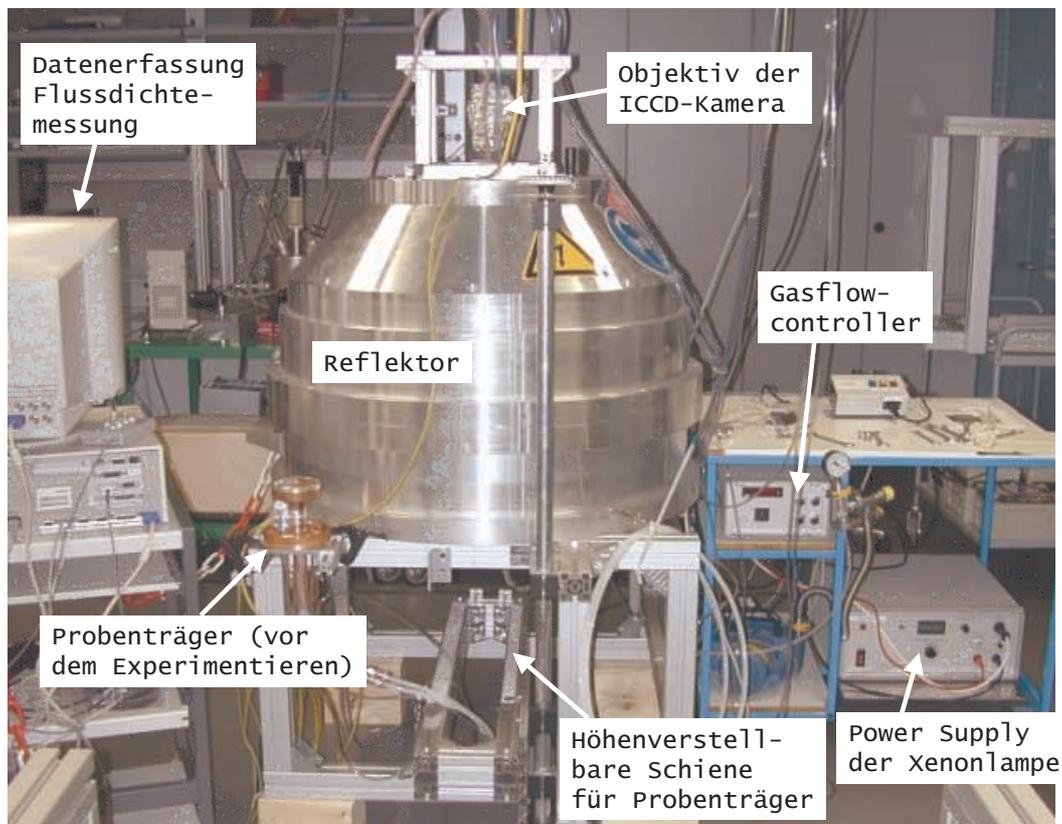


Abb. 4.14: Photographie des fertig montierten Strahlungsovens im Labor.

4.5 Justierung der Xenonlampe

Die Leistungsfähigkeit des Strahlungsovens ist stark abhängig von der genauen Justierung der Lampe im oberen Brennpunkt. Der Lichtbogen befindet sich zwischen den beiden Elektroden der Kurzbogenlampe und dessen hellste Stelle, nahe der Kathode, muss exakt im Brennpunkt plaziert werden. Das Ziel der Justierung ist es, die höchstmögliche Flussdichte im unteren (Proben-)Brennpunkt zu erreichen. Das reflektierte Bild der Lampe auf einem wassergekühlten Reflektivit tsstandard, bzw. die daraus resultierende Helligkeitsverteilung in der unteren Brennebene, wurde experimentell mit dem in Abbildung 4.15 schematisch skizzierten Aufbau gemessen.

Der Reflektivit tsstandard, im folgenden *Target* genannt, besteht aus einem $3 \times 3 \text{ cm}^2$ grossen und 1 cm hohen wassergekühlten Kupferquader. Die zur Lampe gerichtete obere Seite ist mit einem Gemisch aus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (97–3 wt%) beschichtet. Die Reflektivität dieser grauen^[b] Beschichtung wurde mit einem Perkin Elmer UV-VIS–

^[b] Die hier angegebene Zusammensetzung stammt vom Hersteller der Beschichtung. Es ist anzunehmen, dass es sich hierbei um unterstöchiometrische Oxide handelt, wodurch die „Farbe“ zustandekommt. Zum Vergleich: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (60–40 wt%) ist schwarz.

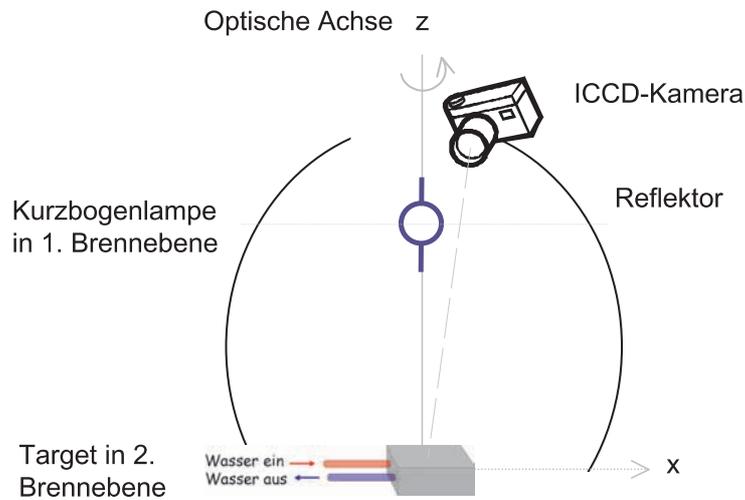


Abb. 4.15: Schema des experimentellen Aufbaus zur Flussdichtebestimmung im 2. Brennpunkt

Spektrometer im Bereich von 380 bis 1120 nm in 1 nm-Schritten gemessen. In diesem Bereich reflektiert das Target zwischen 27 und 37% des eintreffenden Lichts.

Das Target ist grösser als das reflektierte Bild der Xenonlampe und entlang der optischen Achse (z -Richtung) verschiebbar. Da keine berührungsfreie Raumkoordinatenmessung zur Verfügung stand, konnte die Lampe zu Beginn der Messung nur ungefähr in die Nähe des oberen Brennpunkts gebracht werden. Die untere Brennebene des Reflektors hingegen fällt genau mit dessen unterer Öffnung (Unterkante) zusammen und ist damit genau definiert. Entsprechend wurde das Target in der bekannten unteren Brennebene in die Nähe der optischen Achse des Reflektors gefahren. Anschliessend wurde die Lampe anhand der Helligkeitsverteilung in der unteren Brennebene (Targetoberfläche) justiert. Da eine augenscheinliche Beurteilung der Helligkeitsverteilung aufgrund der grossen Helligkeit nicht sehr genau ist, wurde das Bild der Lampe auf dem Target mit einer kalibrierten ICCD-Kamera aufgenommen. Die Kalibrierung der Kamera ist im folgenden Kapitel 4.6.1 beschrieben. Sobald sich die Lampe exakt im Brennpunkt befindet, entsteht das hellste Bild mit der kleinsten Ausdehnung bzw. das schmalste Querschnittsprofil mit der grössten Intensität auf der Targetoberfläche.

Eine nichtjustierte Lampe führt aufgrund der Abbildungsgeometrie zu Bildern, welche intuitiv schwierig zu interpretieren sind. Zur eindeutigen Interpretation der gemessenen Flussdichtebilder wurden daher einige Ray Tracing Rechnungen mit VeGaS durchgeführt, welche als Justierhilfen dienten. Für die Rechnungen wurden,

mit Ausnahme der Lampenposition, dieselben Input-Parameter verwendet, wie für die Rechnung der Abbildung 4.5 in Kapitel 4.1.2.

Im Unterschied zu jenen Rechnungen ist die Lampe hier nicht exakt im Brennpunkt, sondern absichtlich 5 mm links vom Fokus in der Brennebene positioniert. Die von oben gesehene 2-dimensionale Flussdichteverteilung ist in Abbildung 4.16a qualitativ wiedergegeben, der Fokus befindet sich genau in der Mitte des Quadrats. Zum Vergleich ist daneben (Abbildung 4.16b) der berechnete Plot für eine exakt im Brennpunkt platzierte Lampe zu sehen.

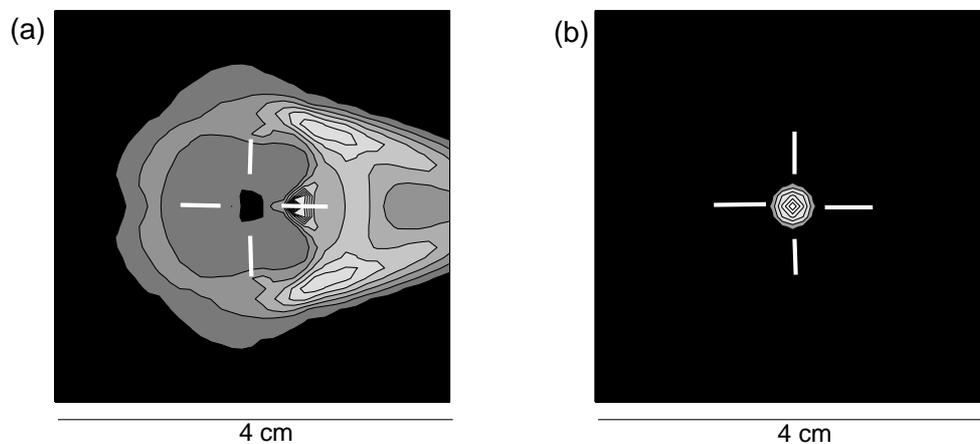


Abb. 4.16: Mittels Ray Tracing berechnete Flussdichteverteilung in der unteren Brennebene a) für den Fall einer um 5 mm vom Fokus in der Brennebene verschobenen Lampe und b) für den Fall einer exakt im Fokus positionierten Lampe. Im Zentrum des Fadenkreuzes liegt der Brennpunkt.

Die Rechnungen mit einer dejustierten Lampe zeigen, dass ein stark verzerrtes (im Extremfall halbmond- oder parabelförmiges) Bild in der unteren Brennebene entsteht. Je näher die Lampenposition dem Brennpunkt kommt, desto symmetrischer wird das Spiegelbild im 2. Brennpunkt bis bei exakter Positionierung im Brennpunkt ein rotationssymmetrisches Bild entsteht. Die Position der Lampe wurde so lange optimiert, bis die maximale Flussdichte des rotationssymmetrischen Bildes auf dem Target im Brennpunkt gemessen wurde. Die quantitativ gemessenen Werte der Flussdichten sind in Kapitel 4.6.2 beschrieben. Zu Beginn der Positionierung war die Lampe relativ weit vom Brennpunkt entfernt (Abbildung 4.17a). Sie konnte aber erfolgreich im Brennpunkt justiert werden, wie auf dem gemessenen Flussplot (Abbildung 4.17b) zu erkennen ist. Ein qualitativer Vergleich zwischen den berechneten Flussdichteverteilungen (Abbildung 4.16) und den gemessenen (Abbildung 4.17) zeigt, dass die Ray Tracing Rechnungen trotz verschiedener Näherungen sehr gut mit den experimentellen Messungen übereinstimmen.

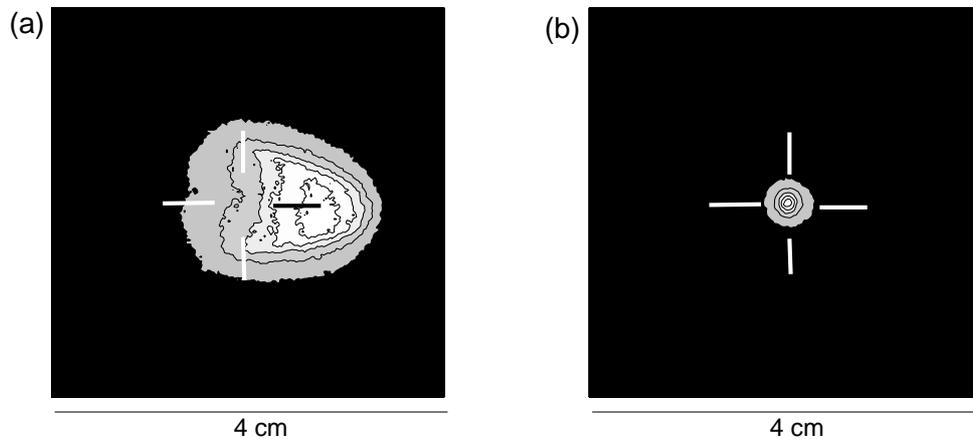


Abb. 4.17: Mit ICCD-Kamera aufgenommene Flussdichteverteilung auf dem wassergekühlten Target in der unteren Brennebene a) vor der Justierung der Lampe und b) nach der Justierung der Lampe. Im Zentrum des Fadenzweizes liegt der Brennpunkt.

4.6 Bestimmung der Flussdichte in der Probenebene

Da zur Zeit noch keine Temperaturmessung zur Verfügung steht, ist die Kenntnis der Flussdichteverteilung (Intensität und Breite) in der Brennebene und in einiger Entfernung darüber und darunter wichtig. Durch gezieltes Platzieren der Probe an einem bestimmten Ort bekannter Flussdichte kann z.B. ein kontrolliertes Aufheizen der Probe ermöglicht werden. Für die Messungen stand eine ICCD-Kamera (Andor, Typ-Nr. DH510-18F-01 mit A-CC010 Controller, gain = 1, gate = 1000 ns) zur Verfügung. Für alle Messungen wurde ein Nikkor 105-mm Objektiv verwendet und Blende 32 eingestellt.

4.6.1 Kalibrierung der ICCD-Kamera

Zur quantitativen Bestimmung der maximalen Flussdichten in der Probenbrennebene im Strahlungssofen wurde die ICCD-Kamera absolut kalibriert^[c]. Dazu wurde ein absolut kalibrierter Lambertscher Flächenstrahler^[d] verwendet, der durch eine Ulbrichtkugel realisiert wurde. In dieser sind vier Lichtquellen (250 W Halogenlampen) so platziert, dass eine diffus streuende weiße Fläche entsteht. Das emittierte Spektrum des Lambertschen Strahlers ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Da die Xenon-Lampe des Strahlungssofens und die Lichtquelle des Lambertschen Strahlers

^[c] Mit Kalibrierung ist hier gemeint, dass das von der Kamera gemessene Signal counts/Pixel durch einen zu bestimmenden Kalibrierfaktor den Flussdichte-Einheiten [W cm^{-2}] zugeordnet wird.

^[d] Der Lambertsche Flächenstrahler wird im weiteren kurz als Lambertscher Strahler bezeichnet.

unterschiedliche Spektren haben (vergleiche hierzu Abb. 4.1 mit Abb. 4.18), wurde die Kalibration nur für monochromatisches Licht durchgeführt. Dies wurde mittels vor dem Objektiv angebrachtem Schmalbandfilter erreicht, der nur einen Bereich von 500 ± 10 nm durchlässt wie in Abbildung 4.18 zu sehen ist.

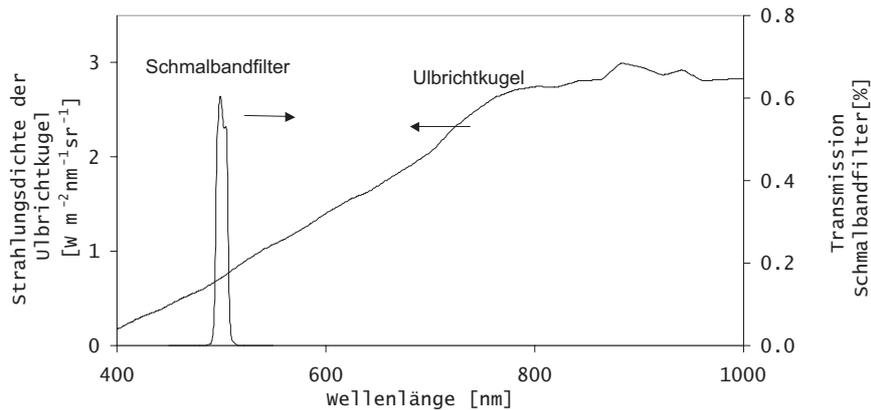


Abb. 4.18: Strahlungsdichte des Lambertschen Flächenstrahlers, realisiert durch eine absolut kalibrierte Ulbrichtkugel, und Transmission des 500 nm Schmalbandfilters in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Zum Schutz der Kamera vor zu starker Intensität wurden für die Messungen zusätzlich Graufilter (Andover) vor das Objektiv der Kamera geschraubt. Dazu wurden die Filter unterschiedlicher Transmissivitäten so gewählt, dass die Kamera maximal 10 000 bis 15 000 counts/Pixel detektierte. Für die Kalibrationsmessungen mit dem Lambertschen Strahler wurden Graufilter optischer Dichte $OD = 0.5 + 0.5 + 0.8 = 1.8$ entsprechend einer Transmission von $10^{-1.8} = 0.016$ verwendet. Bei den Messungen im Strahlungsofen wurden um 3 Größenordnungen undurchlässigere Graufilter mit optischer Dichte $OD = 4 + 0.8 = 4.8$ entsprechend $10^{-4.8} = 0.000016$ Transmission vor dem Objektiv angebracht.

Für die Messungen im Strahlungsofen ist die ICCD-Kamera so an der oberen Öffnung platziert (Abbildung 4.15), dass sich das Target im Blickfeld der Kamera befindet. Der Winkel zwischen optischer Achse des Reflektors und der Kamera-Achse beträgt ca. 7.5° . Derselbe Winkel wurde für die Kalibrationsmessung mit der Ulbrichtkugel eingestellt. Die Kamera misst das Spektrum durch die Grau- und Schmalbandfilter, das die Ulbrichtkugel in den Halbraum abstrahlt bzw. das vom Target im Strahlungsofen zur Kamera reflektiert wird. Das bei der Kalibration mit der Kamera aufgenommene Bild wird als Matrix K_{Ref} angesehen, deren Werte die Einheit [counts/Pixel] haben. Mit Gleichung 4.6 können die Werte der K_{Ref} -Matrix

berechnet werden.

$$K_{Ref} = \int_0^{\infty} C(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^C(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot d\lambda \quad (4.6)$$

Sie entsprechen dem Integral über das Spektrum $C(\lambda)$ in $[\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}\text{sr}^{-1}]$, das vom kalibrierten Lambertschen Strahler abgestrahlt wird, multipliziert mit den Transmissivitäten der Schmalband- und Graufilter $T_{500}(\lambda)$ und $T_{grau}^C(\lambda)$ und mit der Quantenausbeute der Kamera $\delta(\lambda)$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . Analog dazu wird bei der Messung im Strahlungsofen eine Matrix K_S aufgenommen (Gleichung 4.7), die sich zusammensetzt aus einer Proportionalitätskonstanten $l^{[e]}$ multipliziert mit dem Integral über das Xenonlampen-Spektrum $L(\lambda)$, den Transmissivitäten $T_{500}(\lambda)$ und $T_{grau}^L(\lambda)$ der Schmalband- und Graufilter, der Quantenausbeute der Kamera $\delta(\lambda)$ und der Reflektivität $R_{Target}(\lambda)$.

$$K_S = l \cdot \int_0^{\infty} L(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^L(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot R_{Target}(\lambda) \cdot d\lambda \quad (4.7)$$

Setzt man K_S und K_{Ref} zueinander ins Verhältnis, so erhält man den folgenden Ausdruck:

$$\frac{K_S}{K_{Ref}} = \frac{l \cdot \int_0^{\infty} L(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^L(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot R_{Target}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} C(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^C(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (4.8)$$

Die Quantenausbeute $\delta(\lambda)$ kann im betrachteten Wellenlängenbereich ($500 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$) als konstant betrachtet werden und kürzt sich damit heraus. Aus Gleichung 4.8 kann die Proportionalitätskonstante l bestimmt werden. Man erhält Gleichung 4.9:

^[e] Da das Lampenspektrum (Abbildung 4.1) nur in relativen Einheiten bekannt ist, wird hier die Proportionalitätskonstante l eingeführt, die die Umrechnung in absolute Einheiten erlaubt.

$$\begin{aligned}
l &= \frac{K_S}{K_{Ref}} \cdot \frac{\int_0^\infty C(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^C(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_0^\infty L(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^L(\lambda) \cdot \delta(\lambda) \cdot R_{Target}(\lambda) \cdot d\lambda} \\
&\simeq \frac{K_S}{K_{Ref}} \cdot \frac{\sum_{450}^{550} C(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^C(\lambda) \cdot d\lambda}{\underbrace{\sum_{450}^{550} L(\lambda) \cdot T_{500}(\lambda) \cdot T_{grau}^L(\lambda) \cdot R_{Target}(\lambda) \cdot d\lambda}_{l'}} \\
&= \frac{K_S}{K_{Ref}} \cdot l'
\end{aligned} \tag{4.9}$$

Durch Verwendung des Schmalbandfilters wird ein grosser Teil des Spektrums ausgeblendet, so dass die Integrationsgrenzen auf einen Bereich zwischen 450 und 550 nm eingeschränkt werden können. In 1. Näherung wird das Integral durch die Summe der jeweiligen Werte ersetzt und eine Konstante l' gebildet, die über alle Messungen konstante Werte zusammenfasst.

Die total auf dem Target eintreffende Strahlungsleistung T entspricht dem Integral des Relativspektrums der Xenonlampe multipliziert mit der Proportionalitätskonstanten l :

$$T = l \cdot \int_0^\infty L(\lambda) \cdot d\lambda \tag{4.10}$$

Damit kann ein Ausdruck für die Flussdichte Φ angegeben werden, der sich aus der totalen Leistung und π zusammensetzt, da die Kalibrationsmessungen des Lambertschen Flächenstrahlers für den Halbraum gültig sind.

$$\begin{aligned}
\Phi &= \pi \cdot T = l \cdot \pi \cdot \int_0^\infty L(\lambda) \cdot d\lambda \\
&= \frac{K_S}{K_{Ref}} \cdot l' \cdot \pi \cdot \underbrace{\int_0^\infty L(\lambda) \cdot d\lambda}_m
\end{aligned} \tag{4.11}$$

Es folgt eine einfache Gleichung zur Berechnung der Flussdichte Φ in $[\text{W cm}^{-2}]$ aus den im Strahlungsofen gemessenen Matrizen K_S bezogen auf die Kalibriermatrix K_{Ref} , die mit der ICCD-Kamera unter den beschriebenen Bedingungen aufgenommen wurden:

$$\Phi = K_S \cdot \frac{m}{K_{Ref}} \quad (4.12)$$

mit dem Kalibrierfaktor $m = 1158.702 \text{ W cm}^{-2}$. Alle im folgenden angegebenen Flussdichte-Plots wurden nach Gleichung (4.12) berechnet.

Abschätzung der Fehlergrenzen bei der Flussdichtemessung

Zusätzlich zur Messungenauigkeit wurden durch Näherungen systematische Fehler in die Rechnung eingebracht. Die zur Berechnung der Flussdichte benötigten Daten wurden auf Stützstellen alle 1 nm interpoliert. Die Kalibrierung des Lambertschen Flächenstrahlers war schon mindestens 1 Jahr alt. Durch Ersetzen des Integrals der Spektren im betrachteten Fenster des Schmalbandfilters (T_{500}) durch eine Summe wurde ein zusätzlicher Fehler im %-Bereich eingebracht. Eine Fehlerangabe der Messungen der Reflektivität und der Transmissivitäten des Targets und der Filter war nicht vorhanden, sie wird auf eine Genauigkeit im %-Bereich geschätzt. Der gesamte Fehler kann hier also nur grob geschätzt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Werte der gemessenen Flussdichte einen Fehler in der Größenordnung von 10% haben.

4.6.2 Gemessene Flussdichteverteilung in der Brennebene

Für die quantitativen Flussdichtemessungen wurde derselbe Aufbau verwendet wie in Kapitel 4.5 und zum Teil mit einem Glasdom über dem Target vervollständigt. Die Flussdichtemessungen im Strahlungsofen wurden bei maximaler elektrischer Lampenleistung durchgeführt. Nach ca. 5 min brannte die Lampe stabil bei einer elektrischen Leistung von ca. 1050 W, und das Target konnte für die Messung in die Brennebene gefahren werden.

Die Contourplots in Abbildung 4.19 zeigen die gemessenen Flussdichteverteilungen mit und ohne Dom: in der linken Spalte für die Konfigurationen mit Dom, rechts jene ohne Dom. Im Hinblick auf den Betrieb im Strahlungsofen ist Bild (c) relevant, das die Flussdichte in der Brennebene unter dem Glasdom wiedergibt. Den Contourplots ist zu entnehmen, dass die Einführung eines Glasdoms über dem Brennpunkt die maximale Flussdichte verringert. Dieser Effekt war aufgrund der optisch nicht perfekten Glasfläche zu erwarten. Die Reduktion der Leistung ist akzeptabel, da im

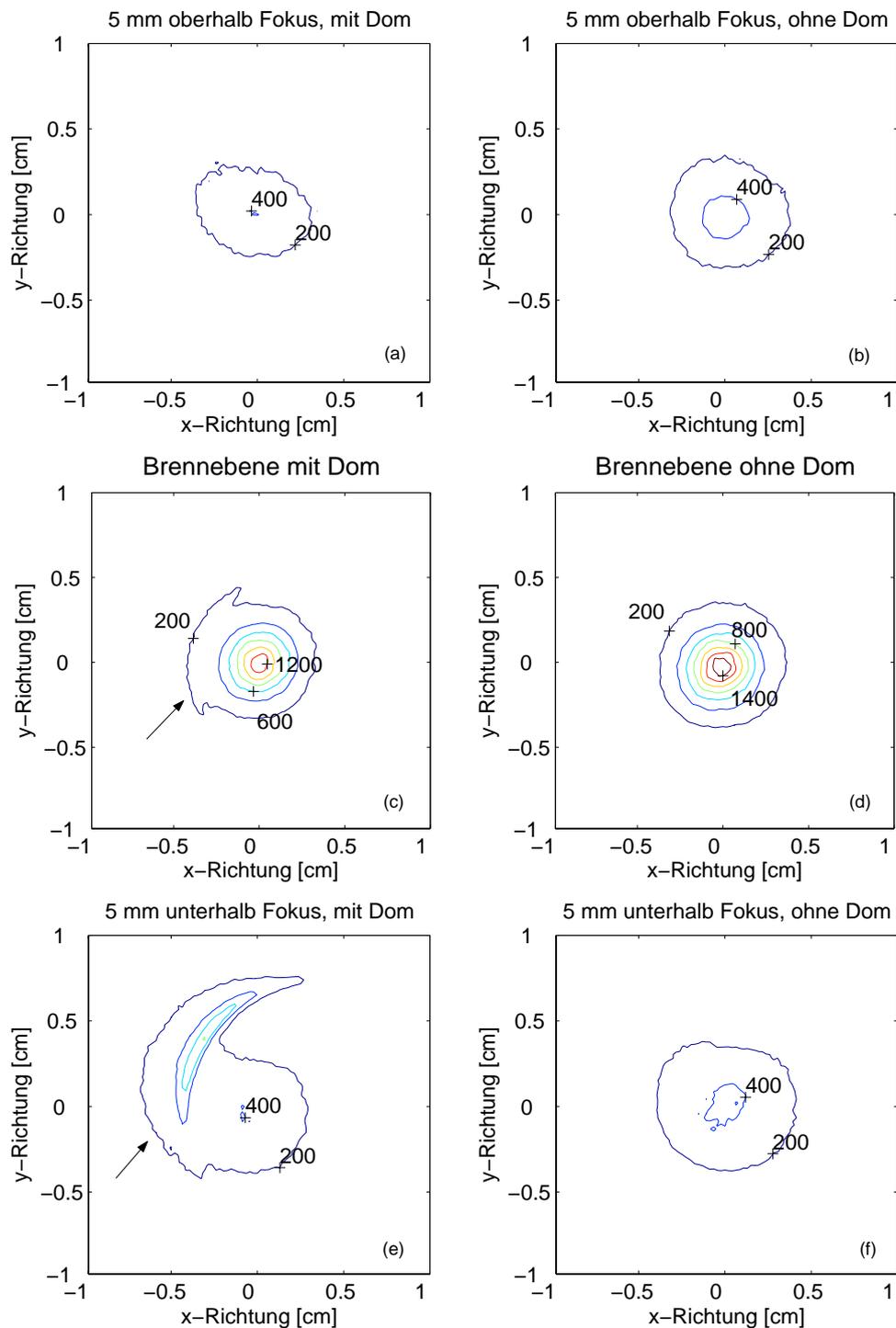


Abb. 4.19: Contourplots mit Linien gleicher Flussdichte [W cm^{-2}] auf dem wassergekühlten Target. 5 mm oberhalb (a, b), genau in (c, d) und 5 mm unterhalb (e, f) der Probenbrennebene mit (links) und ohne (rechts) Glasdom. Die Pfeile zeigen auf einen Artefakt, der durch einen unerwünschten Lichtreflex auf dem Glasdom entstanden ist.

Brennpunkt immer noch Flussdichten bis zu 1200 W cm^{-2} erreicht werden. Bei den Messungen mit Dom zeigt das Auftreten konzentrischer Linien gleicher Flussdichte im Inneren, dass der Dom die runde Form des Brennflecks kaum verändert. Die Abweichungen der äusseren Contourlinien, vor allem bei den Bildern mit Dom in und oberhalb der Brennebene, sind ein Artefakt. Diese scheinbar erhöhte Flussdichte kommt durch einen Lichtreflex auf der Glasoberfläche zustande, der umso stärker sichtbar wurde, je näher der Glasdom dem Brennpunkt war. Dessen Auftreten konnte trotz Änderung des Kamerawinkels nicht verhindert werden. Für die Interpretation (Maximalwert, Halbwertsbreite) der Messungen ist der Reflex allerdings nicht weiter hinderlich, da er durch seine geringe Überlappung mit dem Zentrum die Messung kaum verfälscht. Einzig die Berechnung der absolut eingestrahelten Leistung auf dem Target unter dem Glasdom ist nicht möglich, da die Flussdichtewerte des Reflexes nominal falsch sind.

Die 2-dimensionalen Contourplots vermitteln einen guten Eindruck der Flussdichteverteilung in und um die Brennebene. Die charakteristischen Grössen wie Maximum und Halbwertsbreite (FWHM) der Intensitätsprofile lassen sich allerdings besser anhand von 1-dimensionalen Intensitätsverläufen, z.B. entlang der x- oder y-Achse durch den Fokus mit $(x,y)=(0,0)$ diskutieren und vergleichen. Die entsprechenden Querschnittsprofile für Abbildung 4.19 durch den Fokus entlang der x- bzw. y-Achse, mit und ohne Dom sind in Abbildung 4.20 wiedergegeben. Anhand

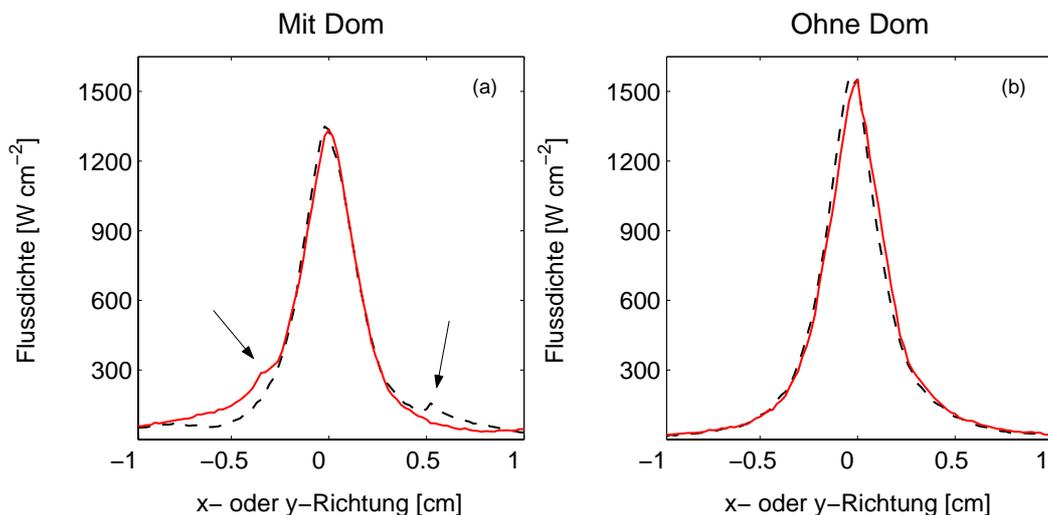


Abb. 4.20: Querschnitt der gemessenen Flussdichteverteilung auf dem wasser-gekühlten Target in der unteren Brennebene (a) mit und (b) ohne Glasdom als Funktion der x-Richtung (—) oder y-Richtung (- -). Die Pfeile zeigen auf Artefakte, die durch einen unerwünschten Lichtreflex auf dem Glasdom entstanden sind.

der nahezu vollständigen Überlappung der Intensitätsprofile entlang der x-Achse (mit $y = 0$) oder y-Achse (mit $x = 0$) wird deutlich, dass beide Intensitätsverläufe identisch sind. Dieser Befund bestätigt den Eindruck, dass der Lichtfleck fast rotationssymmetrisch ist. Aus Abbildung 4.20 können sofort die maximale Flussdichte und Halbwertsbreite abgelesen werden. Mit Dom (und entsprechender Absorption) werden im Fokus $1359 \pm 45 \text{ W cm}^{-2}$ und eine Halbwertsbreite von $3.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ gemessen. Die Zahlen entsprechen dem Mittelwert aus 3-5 Messungen mit der entsprechenden Standardabweichung. Ohne Dom liegen die Zahlen in etwa 10% höher, mit $1537 \pm 66 \text{ W cm}^{-2}$ maximaler Flussdichte und einer praktisch gleichgrossen Halbwertsbreite von $3.2 \pm 0.2 \text{ mm}$. Die Messungen zeigen deutlich, dass der Einsatz des Glasdoms die Form der Flussdichteverteilung kaum verändert. Die Bestrahlungsstärke wird zwar geringfügig verringert, auf einer Kreisfläche mit 5 mm Durchmesser werden aber immer noch Flussdichten zwischen 400 und 1360 W cm^{-2} gemessen. Dies entspricht einer Konzentration zwischen 4 000 und 13 600 Sonnen auf einer Fläche von 0.2 cm^2 . Im Vergleich dazu liefert der Solarkonzentrator am PSI Konzentrationen von 5 500 Sonnen, allerdings auf einer Fläche von 0.8 cm^2 (bzw. 5 000 Sonnen auf 3 cm^2) [75].

4.6.3 Räumliche Verteilung der Flussdichte in der Nähe des Brennpunkts

Es kann nötig sein, die Probe langsam auf die maximale Arbeitstemperatur zu erhitzen oder bei reduzierter Temperatur zu arbeiten. Aus diesem Grund ist es wichtig, die räumliche Intensitätsverteilung der Flussdichte bzw. deren Werte als Funktion von z (Lage auf der optischen Achse) zu kennen. Dazu wurden Flussdichtemessungen in den Ebenen oberhalb und unterhalb der Brennebene mit und ohne Dom durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen in den Ebenen $\pm 1 \text{ mm}$, $\pm 3 \text{ mm}$ und $\pm 5 \text{ mm}$ sind in den Abbildungen 4.21 und 4.22 zusammengefasst. Die Werte der Messungen für die Zwischenebenen bei $\pm 2 \text{ mm}$ und $\pm 4 \text{ mm}$ wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

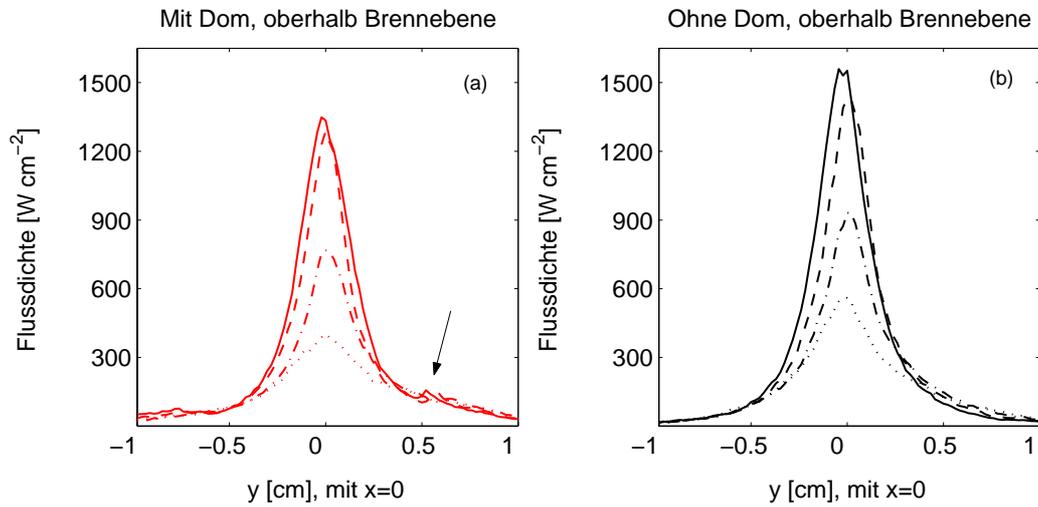


Abb. 4.21: Flussdichteverteilung in y -Richtung bei $x = 0$ mit (a) und ohne (b) Glasdom oberhalb der unteren Brennebene bei +5 mm (\cdots), +3 mm ($\cdot-\cdot$), +1 mm ($- -$) und im Fokus ($-$). Der Pfeil zeigt auf Artefakte, die durch einen unerwünschten Lichtreflex auf dem Glasdom entstanden sind.

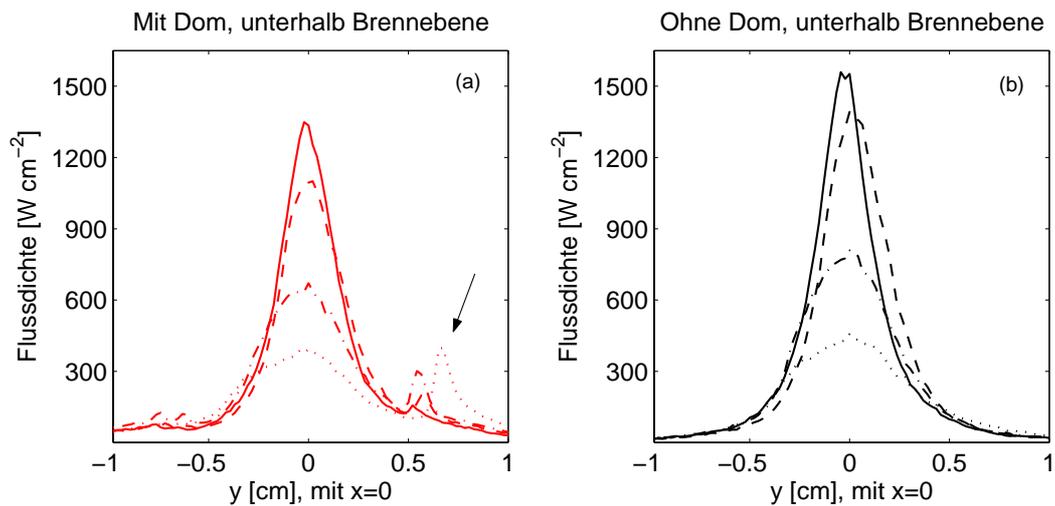


Abb. 4.22: Flussdichteverteilung in y -Richtung bei $x = 0$ mit (a) und ohne (b) Glasdom unterhalb der unteren Brennebene bei -5 mm (\cdots), -3 mm ($\cdot-\cdot$), -1 mm ($- -$) und im Fokus ($-$). Der Pfeil zeigt auf Artefakte, die durch einen unerwünschten Lichtreflex auf dem Glasdom entstanden sind.

Man erkennt, dass auch bei grösseren Entfernungen vom Fokus der Einfluss des Glasdoms auf die Flussdichteverteilung nicht sehr gross ist. Es ist allerdings eine leichte Verschiebung der Peak-Lage zu erkennen, die umso stärker wird, je weiter oberhalb des nominalen Fokus gemessen wird. Die Erklärung dieses Phänomens liegt in der nicht ganz achsenparallelen Lampenposition. Die etwas schiefe Lage der Lampe ist bedingt durch den wassergekühlten Halter, in dem sie eingebaut ist. Dieser Halter ist ein Hohlzylinder aus Kupfer, in dem der Lampensockel (Kathode) gleichzeitig festgeschraubt und gekühlt wird. In dem nicht ganz starren Kupferbecher ist die Lampe leicht verkantet, und steht um einige Zehntel Grad schief, so dass sich die Entfernung vom Fokus durch die unsymmetrische Flussdichteverteilung einige Millimeter oberhalb der Brennebene bemerkbar macht. Beim nächsten Wechsel der Lampe sollte versucht werden, ein Verkanten der Lampe im Halter so weit wie möglich zu vermeiden.

Die Messungen bei äquidistanten Abständen nach oben und unten ergeben in etwa symmetrische Profile, was für eine hohe Qualität des Reflektors spricht. Eine detaillierte Betrachtung zeigt, dass sich nach unten hin breitere Profile ergeben. Dieser Sachverhalt ist konsistent mit dem Bild der Lampe bzw. ihrer Leuchtdichteverteilung, das im Vergleich zur Abbildung 4.2c auf dem Kopf steht.

Die Flussdichte beträgt selbst 5 mm unter- oder oberhalb der Brennebene und dem Glasdom über dem Target noch 400 W cm^{-2} mit einer Halbwertsbreite von 6-7 mm. Mit einer entsprechenden Probenposition auf der z-Achse kann demnach bei Flussdichten zwischen 400 und ca. 1300 mit Dom bzw. 1500 W cm^{-2} ohne Dom experimentiert werden.

4.6.4 Erreichbare Temperaturen

Die akkumulierte Leistung im gesamten Spot, ohne Glasdom, liegt zwischen 320 W bei $\pm 5 \text{ mm}$ und 380 W im Fokus. Dieser letztere Wert entspricht nahezu der in Kapitel 4.1.2 mittels Ray Tracing berechneten akkumulierten Leistung von 360 W auf einer halbkugelförmigen Probe (Abbildung 4.5). Mit denselben Annahmen wie in Kapitel 3.4 kann aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 die resultierende Stagnationstemperatur berechnet werden. Demnach stellt sich bei einer opaken Halbkugel mit einer Bestrahlungsstärke von 380 W eine Stagnationstemperatur von 3266 K ein.^[f] Die auf eine Probe im Fokus einfallende Strahlung liegt mit 380 W ca. 3 mal höher als die geforderten 130 W, die im Kapitel 3.4 berechnet wurden. Das bedeutet, dass ca. $\frac{2}{3}$ der eintreffenden Strahlung für die Kompensation der Energieverluste, durch Absorption im Glasdom, chemische Reaktion und Wärmeleitung verursacht, zur Verfügung stehen.

^[f] Wegen des auftretenden Lichtreflexes bei den Messungen mit dem Glasdom kann kein entsprechender Wert für die Konfiguration mit Dom angegeben werden. Allerdings wird aufgrund des im vorigen Kapitel diskutierten geringen Einflusses des Doms auf die Flussdichte davon ausgegangen, dass die Werte mit Dom nicht wesentlich tiefer liegen.

Durch das Aufschmelzen von Metallen mit bekanntem Schmelzpunkt kann grob die erreichbare Temperatur abgeschätzt werden. Interessant war ein Versuch mit 0.1 mm dickem Iridiumblech. Das zur Gruppe der Platinmetalle gehörende Iridium hat einen Schmelzpunkt von 2727 K [76] und konnte im Strahlungssofen, allerdings ohne Glasdom, aufgeschmolzen werden (Abbildung 4.23).



Abb. 4.23: Iridiumblech (Schmelzpunkt über 2700 K) mit Schmelzloch nachdem es einige Sekunden im Fokus des Strahlungssofens plaziert wurde. Details siehe Text.

Trotz seiner hohen thermischen Leitfähigkeit konnte innert einiger Sekunden vom Rand aus ein 1 x 2 mm grosses Loch in das Blech geschmolzen werden. Man erkennt in Abbildung 4.23 sehr gut drei morphologisch unterschiedliche Bereiche, die mit den Ziffern 1, 2 und 3 auf dem Photo gekennzeichnet sind. Bereich 1 bezeichnet den Schmelzrand des Lochs, wo die Temperatur über 2700 K betragen haben muss. In einem Umkreis von ca. 3 mm Radius um das Schmelzloch herum ist eine grobkörnige Struktur des Materials erkennbar (Bereich 2), die wahrscheinlich aufgrund der hohen Temperaturen durch Rekristallisation des ursprünglich feinkörnigen Metalls (wie in Bereich 3) zustande gekommen ist. Mit diesem einfachen Versuch wurde experimentell bestätigt, dass die anfangs geforderten Arbeitstemperaturen von 2500 K im Strahlungssofen gut erreicht werden können.

5. Zusammenfassung von Teil I

Es wurde ein mono-ellipsoider Strahlungssofen entwickelt und gebaut. Die Strahlungsquelle ist eine 1 kW Xenon-Kurzbogenlampe. Mit dem Ofen sind Untersuchungen an festen und geschmolzenen Proben bei Temperaturen bis mindestens 2500 K unter kontrollierter Atmosphäre möglich. Die Proben liegen auf einer kalten Unterlage, was eine Kontamination der Schmelze mit Tiegelmateriale verhindert, da dieses nicht benetzt wird. Während der Reaktion freiwerdende kondensierbare Gase wie z.B. Schwefel werden durch eine geeignete Strömungsführung von der Glaswand des Reaktorraums ferngehalten. Die heissen Produkte können bei Bedarf mit einem Hammer gequenchet werden und stehen dann für chemische und/oder physikalische Analysen zur Verfügung.

Die optimale Konfiguration, sowie Grösse und Anordnung des Reflektors im Strahlungssofen, wurden mittels Ray Tracing Rechnungen festgelegt. Aufgrund der Ergebnisse wurde eine vertikale Konfiguration mit der Lampe parallel zur optischen Achse des Reflektors als optimal identifiziert. Der Reflektor hat eine grosse Halbachse von 48 cm, eine kleine Halbachse von 42 cm und eine Brennweite von 23.2 cm. Nach Reflexionsexperimenten an Planspiegelproben zur Ermittlung der erforderlichen Oberflächenqualität wurde der Reflektor aus drei Ringsegmenten mit einem Diamantbearbeitungsverfahren gefertigt.

Mit einer kalibrierten ICCD-Kamera wurde auf einem gekühlten Reflektivitätsstandard (Target) die Flussdichteverteilung im Probenbrennpunkt mit und ohne Glasdom gemessen; ebenso wurde die räumliche Ausdehnung der heissen Zone quantifiziert. Im Brennpunkt des Strahlungssofens werden mit Glasdom über dem Target maximale Flussdichten von $1359 \pm 45 \text{ W cm}^{-2}$ mit einer Halbwertsbreite von $3.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ erreicht. Ohne Dom sind es $1537 \pm 66 \text{ W cm}^{-2}$ mit einer Halbwertsbreite von $3.2 \pm 0.2 \text{ mm}$.

Mit einem einfachen Schmelzexperiment ohne Glasdom wurde im Brennpunkt ein dünnes Iridiumblech angeschmolzen. Demnach können mit dem Strahlungssofen Temperaturen von mindestens 2700 K erreicht werden.

Teil II

Solarthermische Extraktion von Zink und Kupfer aus Sulfiden

6. Ausgangslage

6.1 Problem der Schwefelsäure-Produktion

Die Nichteisen-Metall-Industrie war 1999 für rund 40% des weltweiten SO_2 -Austosses verantwortlich [77]. Allerdings wurde und wird der politische Druck auf die Industrie zunehmend stärker, so dass heute in modernen Anlagen während der Röstreaktion gebildetes SO_2 zu Schwefelsäure (H_2SO_4) verarbeitet werden muss. Dadurch konnten die SO_2 -Emissionen der Nichteisen-Metallproduktion erheblich gesenkt werden. Allerdings ist der Bau einer solchen Anlage mit hohen Kosten verbunden und aus ökonomischer Sicht nicht immer gewinnbringend. Hinzu kommt, dass die meisten metallurgischen Prozesse nicht kontinuierlich ablaufen und durch die unterschiedlichen Verfahren ausserdem grosse Abweichungen der Konzentration der Abgase entstehen, die eine kontinuierliche Verarbeitung zu Schwefelsäure schwierig oder unmöglich machen. Eine Schwefelsäureanlage ist ausserdem nur dann wirtschaftlich, wenn ein lokaler Markt vorliegt. Mit dem Rückgang der Nachfrage, der unter anderem durch die grossen Schwefelproduktionen der Erdöl- und Erdgasindustrie sowie vermindertem Einsatz von Düngemitteln bedingt ist, steigt der Druck Verfahren zu entwickeln, bei welchen kein Schwefeldioxid entsteht, sondern Schwefel z.B. in seiner elementaren, lagerfähigen und ungiftigen Form anfällt.

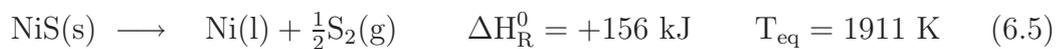
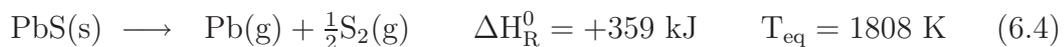
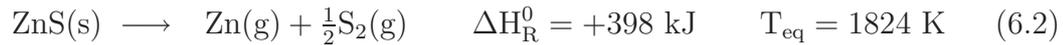
6.2 Gleichgewichtstemperatur der direkten Zersetzung einiger Nichteisen-Metallsulfide

Unser Ziel ist die Implementierung eines solaren Prozesses zur Produktion von Nichteisen-Metallen aus Sulfiden. Da eine direkte solarthermische Zersetzung des Sulfids unter inerter Atmosphäre das gewünschte Metall praktisch emissionsfrei liefern kann, habe ich die Zersetzungstemperaturen einiger Sulfide thermodynamisch abgeschätzt.

Die entsprechenden Reaktionsgleichungen sowie die dazugehörigen Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtstemperaturen sind in den Gleichungen 6.2 bis 6.5 angegeben. Die Gleichgewichtstemperatur T_{eq} der jeweiligen Reaktion wurde aus der Gibbsschen freien Enthalpie ΔG_{R}^0 berechnet. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass die Reaktionsenthalpien (ΔH_{R}) und -entropien (ΔS_{R}) temperaturunabhängig sind, so dass die Werte der entsprechenden Reaktion (aus [78]) bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck eingesetzt werden können. Im Gleichgewicht ist die Gibbs Energie gleich null, und es ergibt sich die Gleichgewichtstemperatur

$$T_{\text{eq}} \simeq \frac{\Delta H_{\text{R}}^0}{\Delta S_{\text{R}}^0} \quad (6.1)$$

Diese Gleichgewichtstemperatur hat allerdings nur dann eine physikalische Bedeutung, wenn die zur Berechnung herangezogenen Verbindungen sich auch tatsächlich direkt in ihre Elemente zersetzen, was bei komplexeren Verbindungen als den binären nicht immer der Fall ist.



Anhand der Gleichungen wird ersichtlich, dass sich die binären Metallsulfide ZnS, Cu₂S, PbS, NiS bei Temperaturen zwischen 1500 und 2500 K in inerter Atmosphäre in ihre gasförmigen oder flüssigen Elemente zersetzen. Idealerweise wird die Prozesswärme für diese endothermen Reaktionen zur direkten Zersetzung durch konzentrierte Solarstrahlung geliefert, so dass praktisch die emissionsfreie Gewinnung der Produkte möglich wäre.

Zink und Kupfer sind die beiden wichtigsten Nichteisen-Metalle, die aus Sulfiden hergestellt werden. Die Implementierung von solaren Prozessen zur Herstellung dieser Metalle verspricht einen grossen Nutzen für Umwelt und Wirtschaft. Aus diesem Grund werde ich im Rahmen der vorliegenden Arbeit detailliert auf Zink und Kupfer eingehen. Nach der Evaluation der konventionellen Produktions-Prozesse und der damit verbundenen Stärken und Schwächen wird die Machbarkeit der solaren Extraktion von Zink und Kupfer aus Sulfiden geprüft und im Fall von Kupfer demonstriert.

7. Zink

Jährlich werden etwa $9.0 \cdot 10^6$ t Zink weltweit produziert (Tabelle 1.2). Zink ist ein bläulich-weisses Metall der Dichte 7.140 g cm^{-3} und bildet eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, die in Richtung der sechszähligen Gitterachse gestreckt ist. Bei Raumtemperatur ist es ziemlich spröde; bei $100 - 150 \text{ °C}$ wird es aber so weich und dehnbar, dass es zu dünnem Blech ausgewalzt und zu Draht gezogen werden kann; oberhalb von 200 °C wird es wieder spröde. Der Schmelzpunkt liegt bei 419.4 °C , der Siedepunkt bei 908.5 °C [76].

Zink ist mit durchschnittlich 70 g t^{-1} (0.007%) in der Erdkruste vorhanden [79]. Um abbauwürdige Konzentrationen zu erreichen, muss es etwa um den Faktor 1000 angereichert sein. Zink kommt in der Natur am häufigsten in Form von Zinkblende (ZnS) vor und ist in seinen Lagerstätten aufgrund geochemischer Analogien fast immer mit Blei verknüpft. Die in abbauwürdigen Roherzen enthaltenen Weltzinkvorräte (Reserven) wurden für das Jahr 1992 auf $150 \cdot 10^6$ t (im Jahr 1999 auf $190 \cdot 10^6$ t (Tabelle 1.2)) geschätzt, während die auch marginale und subökonomische Vorräte umfassenden Gesamtreserven mit $330 \cdot 10^6$ t veranschlagt werden [79].

Zink wird, wie die meisten Sulfide, mit dem Röst-Reduktionsverfahren industriell hergestellt. Dabei wird das Sulfid, ZnS, zunächst mit Sauerstoff geröstet und das gewonnene Zinkoxid mit Kohlenstoff reduziert, so dass metallisches Zink entsteht. Im Anhang A.1 ist die industrielle Zinkgewinnung detaillierter beschrieben. Bisher haben vor allem Bestrebungen der Industrie, vermehrt auch weniger reine oder häufig vorkommende aber chemisch komplexe sulfidische Mineraliengemische zu verarbeiten und den Energieverbrauch zu senken, zur Entwicklung von alternativen Verfahren geführt. In der Literatur ist eine Vielzahl solcher alternativer Verfahren beschrieben. Eine meiner Meinung nach repräsentative Auswahl wird im Anhang A.2 vorgestellt. Dabei wurde nur auf sich vom konventionellen Verfahren wesentlich unterscheidende Prozesse oder solche mit grossem Verbesserungspotential eingegangen. Mit einer Ausnahme basieren diese alternativen Ansätze im Prinzip auf dem konventionellen Prozess, wobei sie zum Ziel haben, die Emissionen zu verhindern (A.2.1 und A.2.2), das Metall direkt ohne Reduktion herzustellen (A.2.3) oder Energie einzusparen (autothermer Prozess in A.2.4). Ein anderer Ansatz (A.2.5) nutzt die Legierungsbildung von Zink und Kupfer aus, wobei reines Zink neben SO_2 entsteht. Auch eine dissoziative Verdampfung von Zinksulfid wurde untersucht (A.2.6), allerdings nur teilweise erfolgreich. Im folgenden werden die Stärken und Schwächen der konventionellen Kupfergewinnungsverfahren zusammengefasst und einander gegenübergestellt.

7.1 Schwächen des konventionellen Zinkprozesses

Mit dem Imperial-Smelting-Verfahren [79, 80] ist der diskontinuierliche Zinkhüttenprozess der unvollkommenste aller Verhüttungsprozesse, da 10-15% des im Erz ursprünglich enthaltenen Metalls verlorengehen und nur kleine Einheiten umgesetzt werden können. Die Verluste entstehen durch Absorption und Verflüchtigung von Zink durch die Wandungen hindurch, durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Vorlagen und durch unvollständige Reduktion [76].

Abgesehen von den schädlichen SO_2 -Emissionen wird für die zwingend notwendige Röstung des Konzentrats ein eigenes Aggregat benötigt. Dadurch steigen die Anlagekosten bei geringeren Raum-Zeit-Ausbeuten. Die abgeführten Mengen an SO_2 müssen zu Schwefelsäure verarbeitet werden. Hinzu kommt, dass das Imperial-Smelting-Verfahren den Einsatz von teurem hochwertigem Koks verlangt.

1981 wurden für die Herstellung einer Tonne Zink ca. 70 GJ aufgewendet, wovon etwa 30% in den Bergbau und die Aufarbeitung der Erze in Konzentrate gingen [81]. Heute liegt der Gesamtenergieverbrauch bei der Zink-Gewinnung mit ca. 57 GJ t^{-1} beim Imperial-Smelting-Prozess und 62 GJ t^{-1} bei der hydrometallurgischen Elektrolyse nur etwas tiefer als vor 20 Jahren [82].

Pro Tonne pyrometallurgisch gewonnenen Zinks werden mindestens 24 kg SO_2 und 3.6 t CO_2 emittiert [83, 84]. Bei einer Weltproduktion von $9 \cdot 10^6$ t entspricht das absolut 216 000 t SO_2 und $32.4 \cdot 10^6$ t CO_2 , die jährlich allein bei der Zinkherstellung in die Atmosphäre abgegeben werden. Geht man von einem Gehalt von 7% Zink im Erz aus, so fallen ausserdem mindestens $130 \cdot 10^6$ t Gangmaterial an, die transportiert und meist deponiert werden müssen.

Mit seinem hohen Energieverbrauch, den hohen Investitions- und Arbeitskosten sowie der starken Umweltbelastung, verursacht durch Emissionen und Deponiestoffe derzeit verwendeter Verfahren, stellt der Zink-Prozess einen metallurgischen Prozess mit grossem Handlungsbedarf hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Optimierung dar.

Aus der Analyse der vorgeschlagenen alternativen Verfahren (Anhang A.2) ging hervor, dass zwar Versuche unternommen wurden, die Schwächen der vorhandenen oder verwendeten Prozesse durch innovative Lösungen zu verringern, diese aber zum Teil ihr Ziel nicht erreichten oder die Problematik verlagerten (feste Abfälle statt gasförmiger Emissionen) und wahrscheinlich aus diesem Grund bisher nicht kommerziell umgesetzt wurden. Es wurde allerdings deutlich, dass auch heute noch neue Verfahren zur Zink-Gewinnung gefragt sind. Diese müssen sowohl unter energetischem bzw. Umwelt-Aspekt als auch in technischer und gesellschaftlicher Hinsicht nachhaltig sein. Die bisher grosstechnisch eingesetzten Verfahren genügen diesen Anforderungen bei weitem noch nicht. Eine Technologie, die diese vorgegebenen strengen Kriterien erfüllen kann, ist die solare Herstellung von Zink.

7.2 Solare Produktion von Zink – Energetische Betrachtung

Unser Ziel ist die Entwicklung eines Prozesses zur Zinkgewinnung, der zum einen kein SO_2 emittiert und in dem die exotherme Verbrennungsreaktion des Schwefels $\frac{1}{2}\text{S}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$ nicht durch die ebenfalls unerwünschte Kohleverbrennungsreaktion $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ ersetzt wird.

Der Ansatz der direkten thermischen Zersetzung des Zinksulfids (Reaktion 6.2) ist vielversprechend in Bezug auf einen nachhaltigen Prozess, insbesondere wenn konzentrierte Solarstrahlung als Energiequelle eingesetzt wird. Der Einsatz von konzentrierter Solarstrahlung ermöglicht die thermische Reduktion ohne fossile Reduktionsmittel und liefert gleichzeitig die notwendige Prozesswärme. Dadurch wird bei der solarthermischen Zersetzung von Metallsulfiden kein CO_2 freigesetzt. Durch das Arbeiten in inerter Atmosphäre entsteht ausserdem kein SO_2 und die Bildung von Schlacken wird verhindert.

Erste Experimente zur solaren Zersetzung von ZnS wurden in der Hochfluss-Solaranlage in Odeillo (Frankreich) an synthetischem ZnS im Rahmen einer Untersuchung an Zinksilikaten durchgeführt [85]. Unter nicht optimierten Bedingungen wurden Proben hergestellt, welche 10% Zink enthielten und die grundsätzliche Machbarkeit der solarthermischen Zinkgewinnung aus sulfidischen Mineralien demonstrierten.

Weiterhin gibt es verschiedene Ansätze, Zink aus Zinkoxid auf solarthermischem Weg zu erzeugen, wie z.B. in einer Auswahl von Publikationen nachzulesen ist [86–93]. Das Ziel dieser Arbeiten ist allerdings die Speicherung der Sonnenenergie im Produkt (metallisches Zink) und nicht die Primärproduktion des Rohstoffes Zink. Das metallische Zink kann nach der solarthermischen Reduktion in einer Batterie oxidiert werden und dabei Strom liefern oder es kann durch Wasserspaltung Wasserstoff gewonnen werden. In beiden Fällen entsteht wieder das ursprüngliche Zinkoxid, so dass ein geschlossener Kreisprozess entsteht. Für die Primärproduktion von Zink ist die solarthermische Reduktion des Zinkoxids nicht geeignet, da die oxidischen Vorkommen in der Natur weit seltener sind als die sulfidischen. Aus diesem Grund werde ich mich im Rahmen der vorliegenden Dissertation auf die solarthermische Extraktion des Zinks aus dem sehr verbreiteten Zinkerz Sphalerit (ZnS) beschränken.

7.2.1 Produktion von Zn aus ZnS

Die direkte Zersetzung (dissoziative Verdampfung) von Zinksulfid in seine Elemente (Reaktion 6.2) verhindert das Auftreten energetisch ungünstiger Zwischenprodukte wie z.B. des im Vergleich zu ZnS viel stabileren ZnO (Abbildung 7.1). Durch Einkoppeln von konzentriertem Sonnenlicht in die endotherme Zersetzungsreaktion wird kein SO_2 erzeugt, sofern in inerter Atmosphäre gearbeitet wird. Die energetischen Verhältnisse dieser direkten Zersetzungsreaktion sowie zweier weiterer Reaktionswe-

ge zur Zink-Extraktion sind im Mollier-Diagramm (Entropie-Enthalpie-Diagramm) aufgetragen (Abbildung 7.1). Das konventionelle Röst-Reduktions-Verfahren sowie die in Anhang A.2.3 beschriebene Zink-Destillation stellen die beiden Vergleichsverfahren dar.

In Mollier-Diagrammen ist die Reaktionsenthalpie (ΔH_R^0) in Abhängigkeit von der Reaktionsentropie (ΔS_R^0) der wesentlichen Reaktionsgleichungen für isobare Prozesse aufgetragen. Die Steigung der Geraden entspricht dann der nach Gleichung 6.1 berechneten Gleichgewichtstemperatur T_{eq} der betrachteten reversiblen Reaktion.

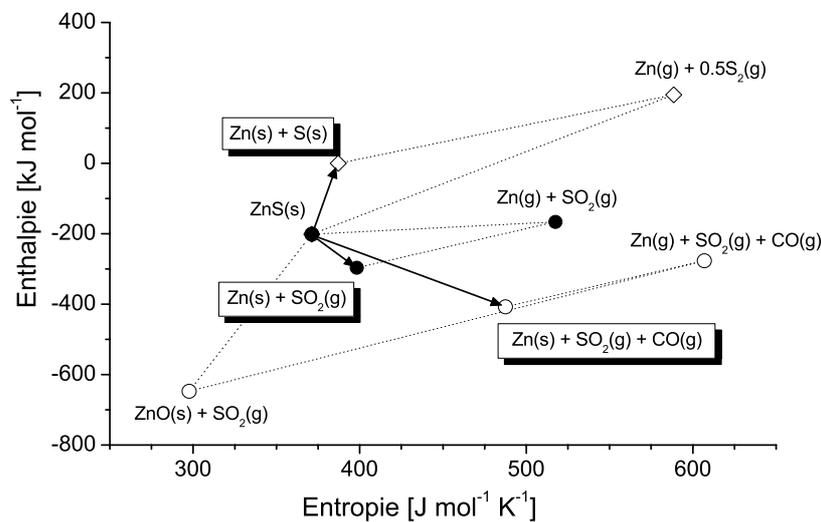


Abb. 7.1: Mollier-Diagramm für die Produktion von Zn aus ZnS über drei unterschiedliche Prozess-Routen. \circ Konventioneller carbothermischer Prozess, \bullet Destillation von Zn in Anwesenheit von stöchiometrischen Mengen O_2 und \diamond direkte Zersetzung in die Elemente.

Die leeren Kreise (\circ) stellen die konventionelle und energetisch verschwenderische Produktionsweise von Zink über ZnO dar, bei dem auf die Oxidation des ZnS die carbothermische Reduktion des Zwischenproduktes ZnO zu metallischem Zn folgt (Reaktionen A.1 und A.2 im Anhang A.1). Der theoretische Energiebedarf der Reduktion entspricht 370 kJ, in der Praxis werden 2620 kJ verbraucht [94].

Die ausgefüllten Kreise (\bullet) entsprechen der von Yazawa vorgeschlagenen Destillation von Zn aus 1 mol ZnS in Anwesenheit von 1 mol O_2 gemäss Reaktion A.3. In Abbildung 7.2 ist die thermodynamisch berechnete Gleichgewichtszusammensetzung dieser selektiven Oxidations-Reaktion wiedergegeben. Daraus geht hervor, dass

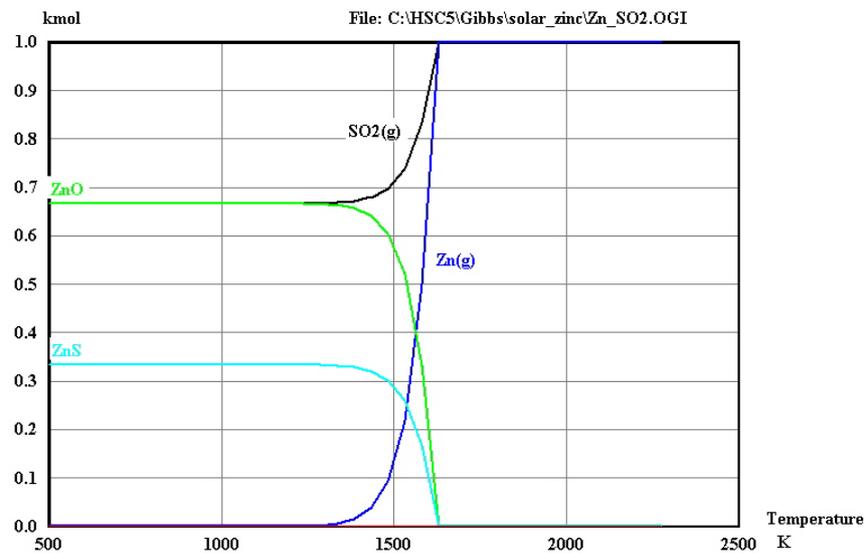


Abb. 7.2: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung eines stöchiometrischen Gemisches aus ZnS und O₂ unter der Annahme, dass nur die Spezies ZnS(s), ZnS(g), ZnO(s), Zn(g), O₂ und SO₂(g) auftreten.

Zn(g) und SO₂(g) die stabilen Spezies oberhalb einer Temperatur von 1700 K sind. Unterhalb von 1700 K sind ZnS und ZnO thermodynamisch stabil. Wir erwarten, dass die Rekombination von Zn mit Schwefel durch die Bildung des SO₂ gehemmt ist, wodurch ein Abkühlen des Zinkgases mit Wärmerückgewinnung möglich sein sollte. Bei dieser Reaktion wird zwar die Bildung von ZnO vermieden, allerdings ist sie exotherm (-95 kJ) und die SO₂-Bildung wird nicht verhindert.

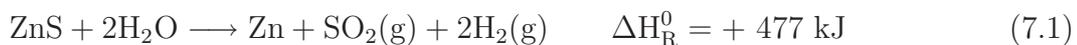
Die Rauten (◇) in Abbildung 7.1 zeigen den Verlauf der direkten Zersetzung von ZnS über die gasförmigen Produkte in die Elemente Zn und S gemäss Reaktion 6.2. Die berechnete Gleichgewichtstemperatur der dissoziativen Verdampfung beträgt 1824 K. Nimmt man an, dass die gesamte Reaktionswärme zurückgewonnen werden kann, so kann mit einer Reaktionsenthalpie ΔH_R^0 von +202 kJ gerechnet werden. Aus den Experimenten von Morianz [95] und Quenchversuchen in unserem Labor [96] geht allerdings hervor, dass die technische Realisierung einer kompletten Wärmerückgewinnung sehr unwahrscheinlich ist. Daher muss eher von einer berechneten Reaktionsenthalpie von +396 kJ ausgegangen werden. Dadurch kann die direkte Zersetzung von ZnS nur mit dem konventionellen Verfahren konkurrieren, wenn die verwendete Energiequelle mit geringeren Kohlendioxid-Emissionen verbunden ist, als der konventionelle Reduktions-Prozess.

Die aufzuwendende Reaktionsenthalpie von +396 kJ ist verhältnismässig hoch, weshalb sich eine Wärmerückgewinnung als lohnend und wichtig für die Wirtschaftlich-

keit des Prozesses erweist. Dazu ist die Kenntnis der geeigneten Reaktionsführung zwingend notwendig. Aufgrund der Ähnlichkeit der Problematik – die Schwierigkeit der Verhinderung der Rekombination der heißen Produkte – können die wissenschaftlichen Fortschritte bei der solarthermischen Zersetzung von Zinkoxid in die Elemente Zn und O₂ auch wesentliche Erkenntnisse zur direkten Zersetzung von Zinksulfid und der anschließenden Produkttrennung liefern. Insbesondere die Untersuchung der Reaktion zwischen Zn(g) und O₂(g) (Reoxidation) sowie die Nukleation von Zink bilden Gegenstand von zwei Dissertationen, die im Labor für Hochtemperatur-Solartechnik am Paul Scherrer Institut durchgeführt werden. Dazu werden zur Zeit Experimente aufgebaut, die Erkenntnisse zur wirksamen Trennung von Zink und Sauerstoff nach der solarthermischen Reaktion liefern sollen. Bisher publizierte Artikel dazu sind in [97–100] zu finden. Erst mit den Ergebnissen dieser Arbeiten wird eine kontrollierte und effiziente direkte Zersetzung von Zinksulfid in einem ökologisch vorteilhaften Prozess möglich. Zur Zeit bietet sich aber die direkte solare Zersetzung nicht als technisch einfache Möglichkeit zur Zinkgewinnung an, weshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter darauf eingegangen wird.

7.2.2 Produktion von Zn aus ZnS mit Hilfe von H₂O

Die energetische Analyse zeigt, dass die Extraktion von Zn aus ZnS in Anwesenheit von O₂ den Energiebedarf der Zinkproduktion verringern kann, allerdings mit dem Nachteil, unerwünschtes SO₂ zu produzieren. Durch leichte Modifikation des ursprünglichen Ansatzes könnte dieser Nachteil teilweise kompensiert werden: Die exotherme Zinkdestillations-Reaktion A.3 (Anhang A.2.3) geht bei Verwendung von Wasser(dampf) als Sauerstoffquelle in die endotherme Reaktion 7.1 über. Durch Verwendung von konzentriertem Sonnenlicht könnte auf diese Weise eine nachhaltige Koproduktion von Zink und Wasserstoff erreicht werden.



Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass die erwarteten Produkte oberhalb von 1400 K einen wesentlichen Anteil ausmachen. Die Rechnungen zeigen allerdings auch, dass im Gleichgewicht nur 4.4% des eingesetzten ZnS umgesetzt sind und dass nicht unerhebliche Mengen von ZnO, S und H₂S gebildet werden (siehe Abbildung 7.3 für die Zusammensetzung ZnS + 2 H₂O). Während ZnO oberhalb von 1450 K nur in vernachlässigbaren Mengen vorliegt, steigen die Konzentrationen von S und H₂S mit Erhöhung der Temperatur an. Die gasförmigen Verbindungen könnten durch verschiedene etablierte Techniken aus dem Ausgangsstrom entfernt werden, die Bildung von ZnO könnte allerdings nicht mehr rückgängig gemacht werden, wodurch die Zinkausbeute sinken würde. Die Umwandlung von ZnS in die gewünschten Produkte sollte daher oberhalb einer minimalen Arbeitstemperatur T_{min} durchgeführt werden, oberhalb welcher ZnO nicht mehr stabil ist (Abbildung 7.4a). Die

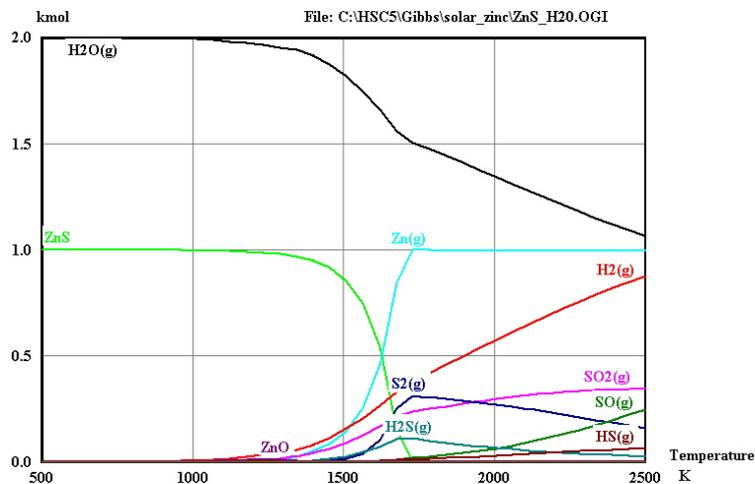


Abb. 7.3: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung eines stöchiometrischen Gemisches aus ZnS und 2 H₂O unter der Annahme, dass nur die Spezies ZnS(s), ZnS(g), ZnO(s), Zn(g), O₂, SO₂(g), SO(g), S₂(g), H₂O(g), H₂S(g), HS(g) und H₂(g) gebildet werden.

Balken an den Temperaturwerten in Abbildung 7.4a geben das Temperaturintervall an, innerhalb dessen maximal 5 mol-% ZnO (niedrigere Temperatur) bzw. 5 mol-% S₂ (höhere Temperatur) im Produkt enthalten sind. Die Grösse dieses Intervalls dient als Indikator für die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Temperaturabweichungen im Hinblick auf die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Da im Gleichgewicht nur geringe Mengen ZnS mit Wasser umgesetzt werden (Tabelle 7.1), sind grosse Mengen Wasserdampf für die Reaktion nötig und der Energiebedarf für die Produktion von 1 mol Zn bei 1450 K beläuft sich auf 4636 kJ (ΔH_R + Aufheizen). Dieser Wert ist um einiges höher als 339 kJ, die für eine stöchiometrische Umsetzung von ZnS mit H₂O bei 1450 K nötig wären. Obwohl die gasförmigen Produkte mit moderaten Geschwindigkeiten abgekühlt werden dürften, erscheint die Implementierung einer effizienten Wärmerückgewinnung zu vertretbaren Kosten als schwierig und dieser Prozess wurde zurückgestellt.

7.2.3 Autotherme Produktion von Zn im System ZnS–O₂–H₂O

In einem letzten Schritt wurde die Reaktion von ZnS mit O₂ und H₂O untersucht. Die einzelnen Reaktionen sind mit starken Enthalpieänderungen umgekehrter Vorzeichen verbunden, was deren Kombination zu einer autothermen Zinkproduktionsreaktion nahelegt. Dazu wurden Gleichgewichtsberechnungen für die Reaktion von ZnS mit einer Mischung aus O₂ und H₂O durchgeführt. Für die Bestimmung der Bedingungen, bei denen eine autotherme Reaktionsführung möglich ist, wurde für

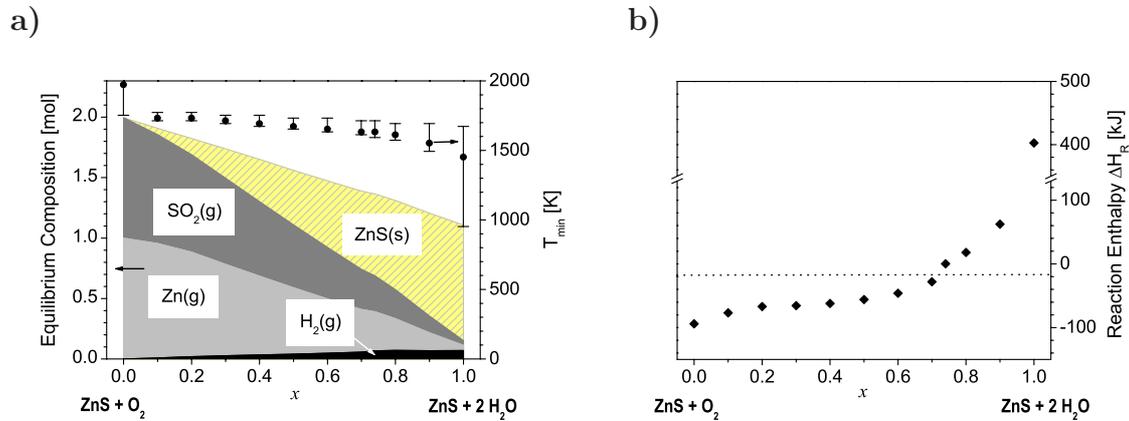
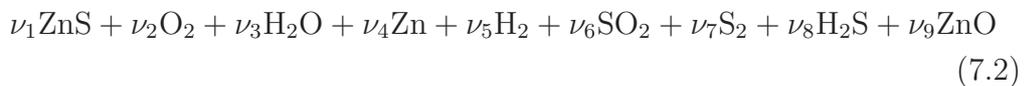
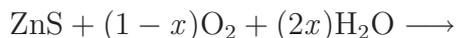


Abb. 7.4: System $\text{ZnS} + (1 - x)\text{O}_2 + 2x\text{H}_2\text{O}$. **a)** Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung bei der minimalen Arbeitstemperatur T_{\min} . Verbindungen mit geringeren Konzentrationen als 1 mol-% (H_2S , S_2 , HS , SO , $\text{ZnS}(\text{g})$) wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit weggelassen. Die Balken an den Datenpunkten von T_{\min} geben das Temperatur-Intervall an, innerhalb dessen maximal 5 mol-% des unerwünschten ZnO (niedrigere Temperatur) oder S_2 (höhere Temperatur) entstehen. **b)** Reaktionsenthalpie ΔH_{R} , um chemisches Gleichgewicht bei T_{\min} zu erreichen unter der Annahme einer kompletten Wärmerückgewinnung der heißen Produkte.

verschiedene Reaktionsmischungen die Gleichgewichtszusammensetzung und die minimale Arbeitstemperatur T_{\min} für Reaktion 7.2 berechnet.



Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i bezeichnen die Stoffmengen der Gleichgewichtszusammensetzung der Produkte und sind vom Parameter x abhängig, der für die relativen Mengen an O_2 und H_2O steht, die dem System zugeführt werden. Der Wert von x wurde in Schritten von 0.1 zwischen 0 und 1 mol variiert, so dass das atomare Verhältnis von Zink zum gesamten Sauerstoffangebot immer gleich 2 war.

In Tabelle 7.1 sind die berechneten Konzentrationen der stabilen Spezies sowie die thermodynamischen Daten für den Fall $x = 1$ (Reaktion mit Wasser) und für $x = 0.74$ (autotherme Reaktion mit $\Delta G_{\text{R}} \simeq 0$) wiedergegeben. Die Ergebnisse der Rechnungen für alle x -Werte sind in Abbildung 7.4 graphisch zusammengefasst.

Tab. 7.1: Charakteristische Zusammensetzungen der Reaktion von ZnS mit H₂O und einer O₂/H₂O-Mischung.

		ZnS + 2 H ₂ O		ZnS + 0.26 O ₂ + 1.48 H ₂ O	
		1450 K		1650 K (autotherm)	
		Input	Gleichgewichts-	Input	Gleichgewichts-
		[mol]	zusammensetzung	[mol]	zusammensetzung
			[mol] · 10 ²		[mol] · 10 ²
<i>Spezies</i>	ZnS	1	95.6	1	67.7
	O ₂	0	0	0.26	< 0.01
	H ₂ O	2	193	1.48	140
	Zn(g)		4.38		32.3
	H ₂ (g)		6.97		6.72
	SO ₂ (g)		3.74		29.6
	S ₂ (g)		0.05		0.72
	H ₂ S(g)		0.52		0.84
<i>Energetik</i> ^[a]	Aufheizen [kJ]		4183		574.5
	ΔH _R [kJ] bei T _{min}		452.6		90.62
	Abkühlen [kJ]		- 4233		- 664.8

^[a] Enthalpien sind auf die Produktion von 1 mol Zn bezogen.

Schon die Substitution von 18 mol-% ($x = 0.1$) O₂ durch Wasserdampf bewirkt eine Reduktion der minimalen Arbeitstemperatur von 2000 K auf 1750 K. Der weitere Zusatz von H₂O hat einen weniger starken Einfluss, senkt die Temperatur T_{min} aber stetig bis auf 1450 K für die Reaktion mit reinem Wasser. Wie durch die zunehmenden Temperaturintervall-Balken zu erkennen ist, vergrößert der Zusatz von Wasser den Temperatur-Bereich, in dem maximal 5 mol-% ZnO und S₂ erzeugt werden. Insgesamt spielen die unerwünschten Nebenprodukte eine vernachlässigbare Rolle, da die Produktgemische hauptsächlich aus den gewünschten Verbindungen bestehen, solange die Reaktion bei T_{min} durchgeführt wird. Dennoch kann ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Menge an umgesetztem ZnS und der zugegebenen Menge O₂ beobachtet werden. Der Umsatz sinkt von 100% mit reinem O₂ auf 4.4% in Anwesenheit von reinem H₂O. Aus den Berechnungen folgt, dass O₂ immer vollständig mit ZnS reagiert, unabhängig vom jeweils eingesetzten O₂/H₂O-Verhältnis, während maximal 5 mol-% des zugegebenen H₂O umgesetzt werden. Dieses Resultat zeigt, dass die Produktverteilung hauptsächlich durch die starke Tendenz von ZnS mit O₂ zu reagieren bestimmt wird, ohne dass die Reaktion mit H₂O wesentlich zur Gleichgewichtszusammensetzung beitragen kann. Dieser Befund spiegelt sich auch in den Reaktionsenthalpien wider, die nahezu konstant und negativ (exotherme Reaktion) bleiben, bis ein Anteil von 75 mol-% H₂O ($x = 0.6$)

erreicht ist (Abbildung 7.4b). Die erwartete autotherme Reaktion wird mit $x=0.74$ bei einer minimalen Arbeitstemperatur $T_{\min} = 1650$ K beobachtet. Unter diesen Bedingungen befinden sich SO_2 und Zn in der Gasphase in etwa im Verhältnis 1:1, das Verhältnis von H_2 zu Zn ist nur 0.21. Die Details können der Tabelle 7.1 entnommen werden, ebenso die Enthalpien zum Aufheizen, Umsetzen und Abkühlen der Reaktanden. Im Vergleich zur Reaktion mit reinem H_2O ist die in den Produkten gespeicherte Wärmemenge bei einer autothermen Reaktion um den Faktor 6.4 erheblich reduziert. Trotzdem sind selbst bei Verwendung idealer Wärmetauscher noch 665 kJ an fühlbarer und latenter Wärme für die Reaktion erforderlich, um ein Mol Zn zu erzeugen. Die Notwendigkeit, diese grossen Wärmemengen im Kreislauf austauschen zu müssen, wirkt sich negativ auf das Potential einer Extraktion von Zn aus ZnS mit $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Mischungen aus. Daher ist die erfolgreiche Implementierung dieser Reaktion nur dann gewährleistet, wenn die für die Wärmerückgewinnung notwendigen zusätzlichen Kosten durch den Erlös von H_2 sowie die geringeren Anlagenkosten durch die Reduktion der minimalen Arbeitstemperatur von 2000 auf 1750 K kompensiert werden können.

8. Kupfer

Knapp $14 \cdot 10^6$ t Rohkupfer werden jährlich weltweit produziert (Tabelle 1.2). Als wichtiges Buntmetall, das ebenso wie Zink aus sulfidischen Erzen gewonnen wird, weist Kupfer allerdings ganz andere physikalische und chemische Voraussetzungen auf. Das metallische Kupfer stellt ein hellrotes Metall dar. Es kristallisiert in kubisch-dichtester Packung und besitzt nach dem Silber die beste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen. Die Dichte beträgt 8.92 g cm^{-3} , der Schmelzpunkt $1083.0 \text{ }^\circ\text{C}$, der Siedepunkt $2595 \text{ }^\circ\text{C}$. Kupferdampf enthält oberhalb des Siedepunkts Dimere Cu_2 [76]. Durch den im Vergleich zu Zink wesentlich höheren Schmelz- und Siedepunkt ist anzunehmen, dass eine direkte Zersetzung des Kupfersulfids in die Elemente und die anschliessende physikalische Trennung des gasförmigen Schwefels vom geschmolzenen Kupfer relativ unkompliziert ausfällt.

Kupfer ist mit durchschnittlich 55 g t^{-1} (0.0055%) in der Erdkruste vorhanden [101]. Um nach heutigen Kriterien in abbauwürdiger Konzentration vorzukommen, muss Kupfer mindestens um den Faktor einhundert angereichert sein. Durch seine Affinität zum Schwefel wird es bei der primären Lagerstättenbildung fast immer in sulfidischer Form gebunden. Das verbreitetste und daher wichtigste Kupfermineral ist der Kupferkies (Chalkopyrit) CuFeS_2 . Weitere wichtige sulfidische Kupferminerale sind Buntkupferkies (Bornit) Cu_5FeS_4 , Kupferglanz (Chalkosin) Cu_2S . Kupferlagerstätten finden sich unter sehr verschiedenartigen geologischen Verhältnissen. Den wirtschaftlich bedeutendsten Lagerstättentyp stellen die porphyrischen Kupfervorkommen dar, welche bei relativ geringen Roherzgehalten ($< 1\% \text{ Cu}$) gewaltige Dimensionen erreichen (bis zu $2000 \cdot 10^6$ t). Die in den bauwürdigen Roherzen enthaltenen Weltkupfervorräte (Reserven) wurden für das Jahr 1991 auf $321 \cdot 10^6$ t (im Jahr 1999 auf $340 \cdot 10^6$ t (Tabelle 1.2)) geschätzt, während die auch marginale und subökonomische Vorräte umfassenden Gesamtreserven mit $552 \cdot 10^6$ t angegeben werden [101]. Ausser in Erzen auf dem Festland ist Kupfer auch mit ca. 1% in den sogenannten Manganknollen der Tiefsee enthalten, deren Förderung in ferner Zukunft einmal Bedeutung erlangen könnte. Der Kupferinhalt der Manganknollen wird auf insgesamt $0.7 \cdot 10^9$ t geschätzt.

Die im Kupfererzbergbau angewendeten Abbauverfahren hängen in hohem Masse vom Lagerstättentyp ab. In den letzten Jahrzehnten haben die porphyrischen Kupferlagerstätten an Bedeutung gewonnen, die aufgrund ihrer niedrigen Kupfergehalte nur durch den kostengünstigeren Tagebau genutzt werden können^[a]. Die terrassenförmigen Tagebaue auf porphyrische Kupferlagerstätten stellen die grössten Erzgruben der Welt dar. Ihre Ausmasse erstrecken sich nicht selten über mehr als

^[a] Der Untertagebau auf Kupfer zählt zwar zu den rationellsten Verfahren, ist aber personalintensiver und kostspieliger als der Tagebau. Er ist nur bei Kupfererzen mit relativ hohem Metallgehalt oder bei polymetallischen Erzen wirtschaftlich, die ausser Kupfer weitere Wertmetalle enthalten.

einen Quadratkilometer Fläche, bei Abbauteufen von mehreren hundert Metern. Die abgebauten Roherz mengen belaufen sich auf bis zu 100 000 t pro Tag.

Wie die Zinkerze müssen auch die durch den Bergbau gewonnenen Kupfererze vor ihrer Verhüttung durch Aufbereitung zu Erzkonzentraten angereichert werden. Die Wertminerale des Roherzes sind sowohl untereinander als auch mit der Gangart mehr oder weniger fein verwachsen. Nach Freilegung der einzelnen Mineralphasen, die häufig erst bei Korngrößen unter 100 μm erfolgt^[a], beginnt die Sortierung von Erz- und Gangartmaterialien durch Flotation. Der Kupfergehalt eines Kupferkonzentrats liegt üblicherweise zwischen 20 und 30% Cu, sehr reiche Konzentrate enthalten bis über 50% Cu.

Da Kupfer in der Natur hauptsächlich in der ternären Verbindung CuFeS_2 vorkommt, muss neben der Schwefelentfernung auch noch die Abtrennung vom Eisen gewährleistet werden. Aus diesem Grund unterscheiden sich die konventionellen Kupferprozesse grundsätzlich von den übrigen Röst-Reduktionsverfahren. Prinzipiell wird das Sulfid zunächst in der Schmelze mit Sauerstoff behandelt, wobei die stärkere Affinität des Eisens zum Sauerstoff als zum Schwefel ausgenutzt wird. Der beim Schmelzen hauptsächlich entstehende Kupferstein (Cu_2S) wird in einer weiteren Verfahrensstufe, dem Konvertieren, mit Sauerstoff zu Cu_2O verblasen und reagiert mit restlichem Cu_2S zu Kupfer. Im Anhang B.1 sind die derzeit wichtigsten Prozesse zur konventionellen Kupfergewinnung vorgestellt. Es besteht dabei kein Anspruch auf Vollständigkeit, da lediglich ein Überblick über die angewendeten industriellen Verfahren gegeben wird. Weiterführende detaillierte Beschreibungen wichtiger und auch weniger verbreiteter Verfahren findet man unter anderem in [80, 101, 103–108]. Neben der immer weiteren Verbesserung der bestehenden Prozesse zur Kupfergewinnung wurden in den letzten Jahrzehnten auch alternative und optimierte Prozesse vorgeschlagen und untersucht, welche vom klassischen Prozess des Schmelzens und Konvertierens abweichen. Eine Auswahl der wichtigsten dieser Verfahren ist im Anhang B.2 vorgestellt. Es gibt Ansätze, Kupfer neben elementarem Schwefel über eine Aluminiumsulfidschmelze zu gewinnen (B.2.1), Kupfer in einem autothermen Prozess und ohne SO_2 -Emissionen herzustellen (B.2.2) und einen Vorschlag, Kupfer ganz ohne schädliche Abgase zu erzeugen, wobei allerdings stattdessen feste Abfallstoffe sowie grosse Mengen CO_2 in Kauf genommen werden (B.2.3). Auch von einem noch nicht im Detail untersuchten Versuch, Kupfer auf solarem Weg zu erzeugen, ist berichtet worden (B.2.4). Einerseits wurden diese alternativen Prozesse zumeist nur auf theoretischer Ebene ausgearbeitet, andererseits findet auch hier in vielen Fällen eine Problemverlagerung statt, indem z.B. statt gasförmigen feste Abfälle erzeugt werden. Es ist anzunehmen, dass vor allem aus diesen Gründen bisher keine kommerzielle Umsetzung dieser Verfahren erfolgt ist.

^[a] Die Zerkleinerung auf Stücke der Grössenordnung zwischen 10 und 100 mm, benötigt ca. 0.2 bis 2 kWh/t Erz [102]. Bis zu 25 kWh/t Erz müssen aufgewendet werden, um Erze auf Stücke von maximal 0.1 mm zu mahlen. Bei noch feineren Ausmahlungsgraden (einige μm) werden über 100 kWh/t Erz notwendig. Daher fällt ein grosser Anteil (ca. 76%) des gesamten Energieaufwands zur Kupferherstellung auf den Bergbau und die Aufbereitung [94].

Im folgenden werden die Stärken und Schwächen der konventionellen Kupfergewinnungsverfahren zusammengefasst und einander gegenübergestellt, wobei wir unser Hauptziel im Auge behalten, nämlich die Entwicklung eines solaren Kupferprozesses. Wir erwarten, dass auf diese Weise das von uns angestrebte Potential einer solaren Kupfergewinnung deutlich wird und wir nach Evaluation der Stärken und Schwächen der konventionellen Prozesse von diesen lernen können. Auf diese Weise wollen wir bei unserem neuen Prozess zur wirtschaftlichen Erzeugung von solarem Kupfer eine Verlagerung der Umwelt- oder Energieproblematik unterbinden.

8.1 Schwächen des konventionellen Kupferprozesses

8.1.1 Energieaufwand

In Tabelle 8.1 sind die Steinkonzentration, zugeführte Sauerstoffmenge, Abgasmenge und dessen SO_2 -Konzentration, daraus produzierte Menge Schwefelsäure und der Energieaufwand der wichtigsten derzeit praktizierten Kupferprozesse zum Vergleich zusammengestellt. Der Energiebedarf ist für den Reduktionsschritt mit und ohne Aufwand für die H_2SO_4 -Produktion angegeben. In der letzten Zeile ist der Gesamtenergiebedarf angegeben, der für eine Tonne Kupfer über die gesamte Produktionskette hinweg berechnet wurde, und setzt sich zusammen aus dem Energieverbrauch beim Erzabbau in der Grube, der Aufbereitung zum Erzkonzentrat, dem Rösten, Schmelzen, Konvertieren und der Raffination bis zum Elektrolytkupfer. 1981 betrug der spezifische (Gesamt-)Energieaufwand für Kupfer ca. 110 GJ/t, wovon allein 67% im Bergbau und bei der Aufbereitung verbraucht wurden [81]. Bis heute wurde zwar der Gesamtenergiebedarf deutlich gesenkt, auf etwa 80 GJ/t, allerdings fällt auch heute noch der bei weitem grösste Anteil mit 75-80% beim Abbau und der Aufbereitung des Erzes an. Anders formuliert heisst das, dass die grössten Energieeinsparungen hauptsächlich beim pyrometallurgischen Prozess erzielt worden sind, wobei die energieintensiven Verfahren zum Abbau und zur Zerkleinerung über denselben Zeitraum nahezu keinen Veränderungen unterlagen.

Die Kennecott Utah Copper Corporation (KUCC) zeigen in ihrem aktuellen Umweltbericht [109] die in den letzten zwei Jahrzehnten erreichten Verbesserungen hinsichtlich Energieeffizienz und reduzierter Emissionen. Dort werden pro Tonne Kathodenkupfer 62 GJ (54 mio BTU/short ton) aufgewendet, also nahezu die Hälfte von dem, was vor 23 Jahren verbraucht wurde. Dieses Verfahren dürfte zwar den aktuellen *state of the art* darstellen, der beim Bau neuer Anlagen als Standard zu tragen kommt. Es darf aber nicht vergessen werden, dass die Mehrheit der weltweit existierenden Kupferhütten noch nicht diesem höchsten technologischen Niveau entspricht.

Tab. 8.1: Pyrometallurgische Kupferprozesse im Vergleich [105–107].

[1]	Flamm- ofen	Elektro- ofen	Outokumpu	INCO	Mitsubishi	Noranda
Steinkonz. [% Cu]	35	35	62	54	65	75
Sauerstoff [m ³]	0	0	338	550	272	532
H ₂ SO ₄ [kg]	1.1	881	2105	1876	3162	2443
Abgasmenge [Nm ³]	7190	3390	2700	570	5070	5530
SO ₂ -Konz. [%]	2	6	18	80	14	10
Energie- ^[2] bedarf [GJ]	27.3	32.9	19.9	16.7	21.9	22.3
Energie- ^[3] bedarf [GJ]	24.8	28.9	16.6	13.9	18.5	18.3
Gesamt- ^[4] bedarf [GJ]	86.2	91.8	78.8	75.6	80.8	81.2

[1] Alle Mengenangaben der Tabelle sind auf eine Tonne Kupfer bezogen.

[2] Energiebedarf des Reduktionsschrittes inkl. Energieaufwand der H₂SO₄-Produktion.

[3] Energiebedarf nur des Reduktionsschrittes.

[4] Gesamtenergiebedarf *Von der Grube bis zum Elektrolytkupfer*.

8.1.2 Emissionen

Die Kupferherstellung ist immer noch mit schädlichen Emissionen von Schwefeldioxid, Arsen und anderen Schadstoffen verbunden, was besonders ein Problem für die lokale Umwelt darstellt. Vor allem der chargenweise Betrieb im Peirce-Smith-Konverter [80, 101] bedeutet eine gesundheitliche Belastung des Arbeitsplatzes, da zum Befüllen und Leeren am offenen Reaktor gearbeitet werden muss. Immer strengere Vorschriften bezüglich Luftqualität haben zwar zu verbesserten, umweltfreundlicheren Technologien geführt. Zum Beispiel wurde die Freisetzung von Arsen in der Nichteisen-Metallurgie innerhalb der letzten Jahrzehnte deutlich gesenkt: 1983 haben allein die USA, Kanada, Europa und die Sowjetunion ca. 10 000–15 000 t Arsen emittiert, während es Mitte der 1990er Jahre weltweit nur noch 3 500 t waren [3]. Die positive Bilanz kommt allerdings auch dadurch zustande, dass weniger Kupferhütten in westlichen Ländern wie USA (weiter)betrieben wurden, weil eine Verlagerung der Kupferindustrie in Länder mit weniger strengen Vorschriften stattgefunden hat.

Das konzentrierte SO₂-haltige Abgas wird heutzutage in den moderneren Verfahren meist in H₂SO₄ umgewandelt. Die Umwandlung der SO₂-haltigen Abgase in Schwefelsäure läuft aber bestenfalls zu 98.9% ab [80], so dass selbst mit modernster Tech-

nik noch immer SO_2 von den Kupferhütten in die Atmosphäre emittiert wird. Im Jahr 1993 waren das mindestens 3.5 kg SO_2 pro Tonne Kupfer [83], was bei jährlich weltweit $13.6 \cdot 10^6 \text{ t}$ produziertem Kupfer mindestens $40\,800 \text{ t SO}_2$ entspräche, die ungefiltert in die Atmosphäre gelangen. Tatsächlich dürften die weltweiten Emissionen wesentlich höher liegen. Es liegen allerdings keine konkreten Zahlen der weltweiten SO_2 -Emissionen vor^[b], so dass an dieser Stelle nur eine grobe Schätzung vorgenommen wird: Theoretisch würden pro Tonne Kupfer aus CuFeS_2 zwei Tonnen SO_2 generiert werden, entsprechend 100% SO_2 -Emissionen. Diese würden in die Atmosphäre gelangen, sofern keine Filter oder eine Schwefelsäureanlage zur Reduktion der Emissionen verwendet werden. Nach [110] werden 60% des Primärkupfers in Hütten hergestellt, die mindestens 90% des Schwefels durch Umwandlung in Schwefelsäure fixieren (also nicht in die Atmosphäre abgeben). Andersherum formuliert heisst das, dass bei 40% des Primärkupfers (ca. $5 \cdot 10^6 \text{ t}$) 10% des Schwefels in die Luft emittiert werden. Da diese restlichen Hütten meist wesentlich mehr als 10% des Schwefels emittieren, würde das mindestens 10^6 t SO_2 entsprechen, die jährlich direkt in die Umwelt gelangen und die lokale Umweltverschmutzung verstärken. Auf die mit der zwanghaften Schwefelsäureproduktion verbundenen Probleme bzw. Konsequenzen wurde im Kapitel 6.1 näher eingegangen.

Beim Kohlendioxid gibt es keine Umwandlungs- oder Auffangmöglichkeit, so dass pro Tonne Kupfer 4.4 t CO_2 , bzw. auf die Welt-Kupferproduktion bezogen $59.8 \cdot 10^6 \text{ t CO}_2$, jährlich in die Atmosphäre abgegeben werden [83] und ihren Beitrag zum Treibhauseffekt leisten.

8.1.3 Die grosse Bandbreite der Technologien: Vergleich zweier Kupferhütten

Anhand der SO_2 -Emissionen der beiden Kupferhütten Mount Isa Mines Limited und Kennecott Utah Copper Corporation (KUCC) wird die grosse Bandbreite (politisch wie technologisch) der unterschiedlichen weltweit existierenden Technologien deutlich. Im Jahr 1998 hat die Mount Isa Mines Limited einen Abschlussbericht zur Handhabung der SO_2 -Emissionen in Mount Isa veröffentlicht [110]. Dort ist zu lesen, dass wegen seiner weitabgelegenen Lage in einem spärlich besiedelten Gebiet und dem meist trockenem Klima der Mount Isa Mines in Australien die Blei- und Kupferhütten bisher ihre Schwefeldioxid-Emissionen direkt in die Atmosphäre abgelassen haben. Es sei kein Schwefel aufgefangen oder in Schwefelsäure umgewandelt worden, da die Kapital- und Investitionskosten einer Schwefelsäureanlage zu hoch gewesen seien und ein zuverlässiger Absatzmarkt für die erzeugte Schwefelsäure nicht vorhanden gewesen sei. Das bedeutet, dass seit zehn Jahren jährlich $1\,600 \text{ kg SO}_2/\text{t Cu}$ (entsprechend $420\,000 \text{ t SO}_2$) aus den Kupferhütten (neben $160\,000 \text{ t SO}_2$ aus den Bleihütten) ungefiltert in die Atmosphäre emittiert wurden. Es wurde mittlerweile

^[b] Die Angabe eines weltweit gültigen Wertes der SO_2 -Emissionen auf eine Tonne Kupfer bezogen ist aufgrund der unterschiedlichen Standards der Anlagen sehr schwierig. Als Beispiel soll hier erwähnt werden, dass laut [84] im Jahr 1994 die SO_2 -Emissionen in Japan bei 4 kg/t Cu und in den USA mit ca. 115 kg/t Cu 30 mal höher lagen.

beschlossen, die Kupferhütte mit einer Schwefelsäureanlage zu erweitern, wodurch sich die Emissionen um 95% auf ca. 85 kg SO₂/t Cu senken liessen. Für die Bleihütte ist nach wie vor keine Schwefelsäureanlage zur Reduktion der SO₂-Emissionen geplant.

Anders präsentiert sich die Lage in einer der modernsten Kupferhütten, der Kennecott Utah Copper Corporation. 1995 wurde sie unter anderem im Hinblick auf bessere Umweltschutzmassnahmen modernisiert, wodurch die SO₂-Emissionen auf unter 3.5 kg pro Tonne Kupfer gesenkt werden konnten [111]. Dort wurden die Prozesse des Schmelzens und Konvertierens so optimiert, dass mittlerweile von einer Schwefel-Fixierungsrate von 99.9% [109] ausgegangen wird. Das heisst, dass bei der KUCC nur noch ca. 2 kg SO₂/t Cu emittiert werden, was verglichen mit den älteren Verfahren einen enormen Fortschritt bedeutet.

Dieser Vergleich verdeutlicht die allgemein stattfindende Verlagerung von den umweltverschmutzenden und energetisch ungünstigen klassischen Verfahren (Erzflammpfen) hin zu effizienteren Direktreduktionsverfahren (Outokumpu, Mitsubishi), die ausserdem strengere Umweltauflagen erfüllen und damit die lokale Umwelt weniger belasten. Die beiden vielversprechendsten Vertreter verbesserter Produktionsweisen sind einerseits das Kennecott-Utah-Verfahren, das den Energieverbrauch sowie die SO₂-Emissionen erheblich reduziert hat, obwohl es mit einem festen (granulierten und abgekühlten) Kupferstein als Zwischenprodukt arbeitet. Vielversprechend erscheint auch das Mitsubishi-Verfahren, das durch seine kontinuierliche Arbeitsweise Energie- und Arbeitskosten einspart sowie geringe, aber noch nicht quantifizierte SO₂-Emissionen aufweist. Aber auch die gering erscheinenden 0.1% SO₂-Emissionen bei der Kennecott Utah ergeben jährlich noch ca. 800 t SO₂, die selbst von dieser zweit-modernsten^[c] Kupferhütte der Welt emittiert werden, bezieht man sie auf die lokale Jahresproduktion von ca. 400 000 t Anodenkupfer.

Wir plädieren daher für eine vollkommen SO₂-freie Kupferproduktion, denn jegliche SO₂-Emission kann nur vermieden werden, wenn das unerwünschte Gas gar nicht erst erzeugt wird. Mit dem Ziel, einen solchen neuen Prozess zur Kupfergewinnung zu entwickeln, der sich den aktuellen Herausforderungen der Kupferindustrie stellt, schlagen wir die direkte Zersetzung von Kupfersulfiden in inerte Atmosphäre vor, wobei konzentriertes Sonnenlicht die notwendige Prozesswärme liefert und das Kupfer auf schmelzflüssigem Wege erzeugt wird. Im folgenden Kapitel sind erste Versuche einer direkten Extraktion von Cu aus Cu₂S und CuFeS₂ in einem Strahlungssofen beschrieben.

^[c] Die derzeit modernste Kupferhütte ist die 1999 in Betrieb gegangene PT. Smelting Gresik Copper Smelter & Refinery in Indonesien, die nach dem kontinuierlichen Mitsubishi-Prozess jährlich ca. 200 000 t Cu erzeugt [108], von der aber keine Zahlen über Emissionen sowie Energieverbrauch vorliegen.

8.2 Zersetzung von Cu_2S und CuFeS_2 im Strahlungssofen

Die Analyse der konventionellen Prozesse zur Kupferextraktion (Kapitel 8.1) sowie der bisher vorgeschlagenen alternativen Verfahren (Anhang B.2) macht deutlich, dass die Kupferindustrie im technischen Bereich mit einem Hauptproblem zu kämpfen hat: Die Reduzierung der SO_2 -Emissionen bei gleichbleibender Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Zunehmend sieht sich die Nichteisen-Metallurgie ausserdem mit Erzen konfrontiert, deren ursprünglicher Kupfergehalt immer geringer wird, während der Anteil an unerwünschten Verunreinigungen zunimmt. Die solarthermische direkte Zersetzung der Kupfersulfide im Solarofen in O_2 -freier Atmosphäre verspricht eine Lösung für das Problem der SO_2 -Emissionen sowie für die Verarbeitung kupferärmerer Erze mit höheren Verunreinigungsgehalten:

- Die direkte Zersetzung des Sulfids in O_2 -freier Atmosphäre bildet direkt die Elemente Kupfer und Schwefel, ohne dass dabei schädliches SO_2 generiert wird.
- Der Einsatz von konzentrierter Solarstrahlung ermöglicht die thermische Reduktion bei Temperaturen um 2500 K. Weder als Reduktionsmittel noch zur Erzeugung der notwendigen Prozesswärme werden kohlenstoffhaltige Materialien gebraucht. Die Reduktion zum Metall wird damit CO_2 -frei^[d].
- Durch das Arbeiten in O_2 -freier Atmosphäre wird keine Schlacke gebildet und die Abtrennung flüchtiger Verunreinigungen wie As, Sb, Bi, Pb, etc. kann chemisch anders als im konventionellen Prozess gestaltet werden.

Die grundsätzliche Machbarkeit der direkten Extraktion von Kupfer durch die solarthermische Zersetzung von Sulfidkonzentraten wird im folgenden anhand von Experimenten unter konzentriertem Licht untersucht. Die Minerale Kupferglanz (Cu_2S) und Kupferkies (CuFeS_2) sind zwei wichtige Vertreter der natürlichen Kupfererze, wobei der Kupferkies das weitaus wichtigere und (verbreitetere) ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden Zersetzungsexperimente mit den synthetischen Kupfersulfiden Cu_2S und CuFeS_2 , als typische Stellvertreter dieser Kupfererze, durchgeführt. Damit soll vorerst die SO_2 -freie Kupfergewinnung demonstriert werden. Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist herauszufinden, ob durch die direkte thermische Zersetzung von synthetischem Cu_2S (gemäss Reaktion 6.3) und CuFeS_2 (gemäss Reaktion 8.1) in O_2 -freier Atmosphäre reines Kupfer erzeugt werden kann. Weiterführende Experimente sowie Untersuchungen mit realen Konzentraten werden derzeit im Rahmen der Dissertation von L. Winkel im Labor für Hochtemperatur Solartechnik am Paul Scherrer Institut durchgeführt [112].

^[d] Es bleibt zu beachten, dass das vorgeschlagene solare Verfahren nur den pyrometallurgischen Schritt des Kupferprozesses, d.h. die Extraktion, ersetzen kann. Die vor- und nachgeschalteten Prozesse werden nicht tangiert, wodurch einerseits die Implementierung vereinfacht und andererseits die gesamten CO_2 -Emissionen der Kupferproduktion nur um 20-30% vermindert werden.

Die Berechnung der Gleichgewichtstemperatur der Reaktion 6.3 (Kapitel 6.2) zeigt, dass oberhalb von 2461 K das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte Kupfer-schmelze und gasförmiger Schwefel liegt. Analoge Berechnungen für die Zersetzung von CuFeS_2 (Kupferkies) unter gleichen Bedingungen sind nicht ohne weiteres möglich. Neben den gewünschten Produkten Kupfer und Schwefel treten weitere komplexe binäre (Cu_2S , FeS) sowie ternäre (Cu_5FeS_4) Verbindungen auf und sind zum Teil stabil, so dass sich die tatsächliche Zersetzungsreaktion nicht durch die einfache Gleichung 8.1 annähern lässt und keine sinnvollen Gleichgewichtstemperaturen berechnet werden können.



Auf die grundsätzliche Machbarkeit der direkten thermischen Zersetzung der Kupfersulfide deuteten erste Experimente hin [113]. Durch Aufheizen von synthetischem Cu_2S bzw. CuFeS_2 in inerter Atmosphäre mit einer Thermowaage bei Temperaturen bis 1773 K wurde Kupfer gebildet, wie die Analyse des festen Rückstandes mittels Röntgendiffraktometrie ergeben hat. Die Zersetzung des binären Sulfids lief unter diesen Bedingungen wesentlich schneller ab als die des ternären Sulfids. Nach 180 min war das Cu_2S vollständig zu Kupfer umgesetzt. Im Gegensatz dazu scheint die Zersetzung von CuFeS_2 nicht nur langsamer, sondern auch wesentlich komplexer abzulaufen. Auch nach 225 min waren noch 15% des ursprünglichen Schwefelgehaltes in der Probe enthalten. Röntgenographisch wurden im festen Rückstand der abgekühlten Probe neben metallischem Kupfer und Eisen auch FeS (Troilit), Cu_5FeS_4 (Bornit) oder feste Lösungen von Bornit und Chalkosin (Cu_2S) nachgewiesen. Aus diesen Experimenten wurde geschlossen, dass die Gewinnung von Kupfer aus Cu_2S und CuFeS_2 prinzipiell möglich ist, die Thermogravimetrie für diese Art Untersuchungen allerdings nicht gut geeignet ist, da:

- die Temperaturen auf 1800 K beschränkt sind,
- eine Reaktion (Kontamination) der Probenschmelze mit dem Tiegelmaterial wahrscheinlich ist und
- rasches Quenchen der heißen Produkte nicht möglich ist.

Daher wurde für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation ein Strahlungs-ofen entwickelt, mit dem die Zersetzungsreaktionen der Kupfersulfide in Batchexperimenten untersucht werden können.

8.2.1 Experimentelles

Substanzen

Alle Zersetzungsexperimente wurden mit synthetischen Sulfiden (Cu_2S und CuFeS_2) durchgeführt. Diese enthalten im Gegensatz zu realen Erzkonzentraten keine Verunreinigungen (As, Sb, Bi, Se, etc.) bzw. Gangmaterial. Die Röntgenanalyse zeigte, dass das kommerzielle Cu_2S (-325 mesh, Aldrich) aus Cu_9S_5 und Cu_7S_4 neben wenig CuS besteht. In Übereinstimmung mit diesem Resultat beträgt das thermogravimetrisch bestimmte molare Verhältnis $\text{S}/\text{Cu} = 0.63$ entsprechend einem Kupfersulfid mit der Bruttoformel $\text{Cu}_2\text{S}_{1.26}$ ^[e]. Trotzdem wurde das binäre Kupfersulfid ohne weitere Aufarbeitung zu 2 mm dicken Pillen gepresst und in Teilstücke mit Massen zwischen 130 und 150 mg zerteilt. Die Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) des ansonsten unbehandelten Cu_2S von Aldrich in einer Boraxperle ergibt ein molares Verhältnis $\text{S}/\text{Cu}=0.53$, entsprechend $\text{Cu}_2\text{S}_{1.06}$. Die Differenz liegt im oberen Bereich des Akzeptablen und die Probenpräparation für binäre Kupfersulfide wird deshalb noch überprüft [112]. CuFeS_2 wurde wie in [113] beschrieben, aus den Elementen im Vakuum hergestellt. Die Phasenanalyse ergab, dass es sich um einphasiges tetragonales Chalkopyrit CuFeS_2 handelt. Die mit RFA bestimmte Bruttoformel lautet $\text{CuFe}_{0.96}\text{S}_{1.93}$. Das grüngelblich-schwarze Pulver wurde ebenfalls in 2 mm dicke Pillen gepresst und zerteilt, so dass für die Experimente im Strahlungssofen Stücke mit einer Masse zwischen 120 und 200 mg zur Verfügung standen.

Strahlungssofen

Der für die Experimente verwendete Strahlungssofen ist in Abbildung 4.13 (Seite 41) schematisch dargestellt. Er wurde in Teil I dieser Arbeit eingehend beschrieben und charakterisiert. Eine zusammenfassende Beschreibung findet man auf Seite 57. Die Flussdichte wurde zuvor mit Hilfe einer Referenz in der Probenebene des Strahlungssofens gemessen, sie betrug 770 Wcm^{-2} , die Temperatur lag bei mindestens 2500 K. Es wurden immer die gleichen Einstellungen für die Experimente gewählt, weshalb wir davon ausgehen, dass auch die Flussdichte über die Messungen nahezu konstant ist. Die Handhabung des Strahlungssofens, Platzierung der Proben im Brennpunkt sowie das kontrollierte Aufheizen sind im Anhang E in der Bedienungsanleitung detailliert beschrieben.

Probenanalyse

Die qualitative Phasenanalyse der Proben vor und nach der Reaktion im Strahlungssofen wurde mit dem Pulverröntgen-Diffraktometer (Philips X-Pert) mit $\text{FeK}\alpha$

^[e] Obwohl eine solche $\text{Cu}_2\text{S}_{1.26}$ -Phase eigentlich nicht existiert, wird diese Schreibweise wegen der besseren Übersichtlichkeit hier manchmal verwendet.

Strahlung im Bereich zwischen $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ in 0.05° -Schritten durchgeführt. Für die quantitative Bestimmung der Konzentration an Schwefel, Kupfer und Eisen in den zersetzten Proben wurde ein wellenlängen-dispersives Röntgenfluoreszenz Spektrometer (8410 S, Thermo ARL, Ecublens, Schweiz) mit einer Rhodium-Röhre eingesetzt. Die Proben für die Röntgenfluoreszenz-Messungen wurden gemäss ARL hergestellt. Details zur Probenpräparation sind in der Dissertation von L. Winkel beschrieben [112]. Die Gehalte der Elemente sind mit einer Unsicherheit von 10-30% behaftet.

8.2.2 Resultate und Diskussion

Der Ablauf eines Experiments ist mit einer repräsentativen Bilderserie im Anhang F dokumentiert. In den Tabellen C.1 und C.2 im Anhang sind die Zahlenwerte der Ergebnisse der Analysen mit Röntgendiffraktometrie ebenso wie der Röntgenfluoreszenzanalysen der Produkte aller im Strahlungssofen zersetzten Cu_2S - und CuFeS_2 -Proben zusammengefasst.

Qualitative Beobachtungen während der Reaktion im Strahlungssofen

Nachdem die Lampe gestartet wurde, bildeten die unterhalb des Brennpunkts platzierten Proben sofort eine kugelförmige Schmelze. Mit dem Schmelzen einher ging eine Rauchentwicklung, welche ca. 30 s andauerte, dann aber rasch nachliess und innerhalb weniger Minuten endete. Es wurde weiterhin beobachtet, dass nach scheinbar beendeter Reaktion (kein Rauch mehr) die Rauchentwicklung zum Teil durch Fluktuation der Strahlungsdichte induziert werden konnte, z.B. indem die Probe etwas aus dem Brennpunkt heraus und anschliessend wieder hineingefahren wurde. Beim Hereinfahren platzte die Schmelzkugel auf und gab während einiger Sekunden bis Minuten erneut Rauch ab. Durch Wiederholung dieses erzwungenen Aufplatzens konnte die Zersetzungsreaktion vorangetrieben werden. Eine Cu_2S -Probe setzte auf diese Weise während 43 min im Strahlungssofen Rauch frei, die CuFeS_2 -Proben gaben schon nach maximal 5 min keinen Rauch mehr ab. Die Reaktion wurde durch Quenchen mit dem Hammer gestoppt und das Produkt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht.

Zersetzung von Cu_2S im Strahlungssofen

Der Kupfer- und Schwefelgehalt der zersetzten Proben wurde mittels RFA bestimmt. In Abbildung 8.1 ist das molare Verhältnis von Schwefel zu Kupfer in den zersetzten Cu_2S -Proben als Funktion der Reaktionszeit im Strahlungssofen wiedergegeben.

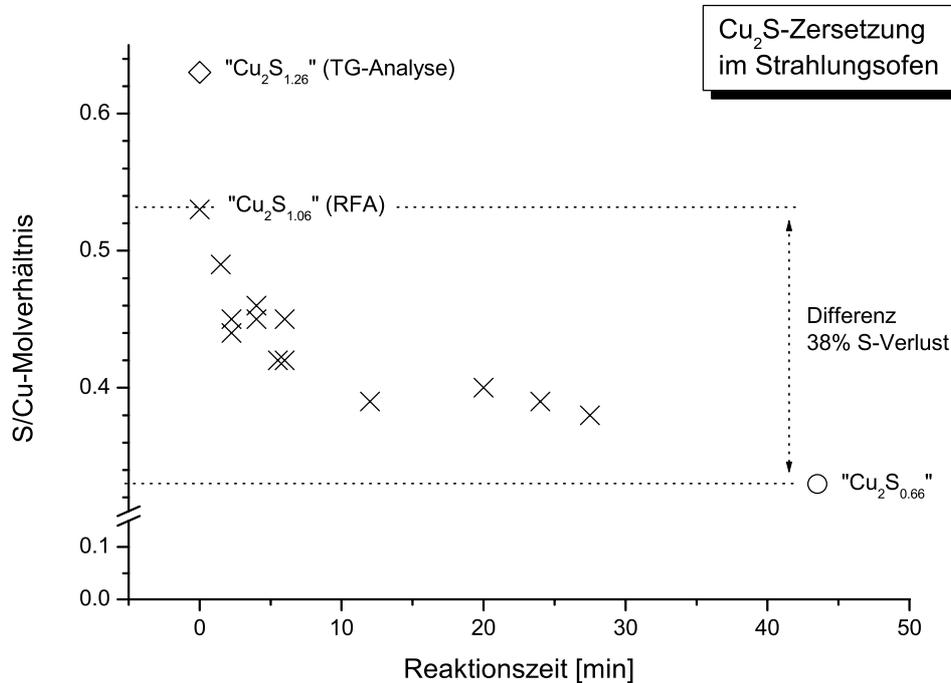


Abb. 8.1: Mit RFA gemessener Schwefelgehalt in zersetzten Proben von Cu_2S als Funktion der Reaktionszeit. Der mit \diamond gekennzeichnete Datenpunkt entspricht dem S/Cu-Wert, der mittels Thermoanalyse im Startmaterial $\text{Cu}_2\text{S}_{1.26}$ bestimmt wurde. Die Reaktionszeit der mit \circ gekennzeichneten Probe beinhaltet neben der effektiven Belichtungszeit auch die (nicht quantifizierte) Zeit des mehrmaligen Aufheizens und Abkühlens beim Hinein- und Herausfahren aus dem Fokus.

In den gequenchten Produkten, die aus Experimenten unter nominal identischen Bedingungen (gleiche Reaktionszeit) stammen, wurden gleiche Schwefelgehalte gemessen. Es kann daher auf eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen geschlossen werden.

Das S/Cu-Verhältnis zu Beginn der Reaktion beträgt 0.53 (entsprechend $\text{Cu}_2\text{S}_{1.06}$) mit nominal 100% Schwefelgehalt in der Probe und fällt auf den Endwert S/Cu = 0.33 ab (entsprechend $\text{Cu}_2\text{S}_{0.66}$ mit 62% S). (Über ein eventuelles Abdampfen von Kupfer kann im Rahmen der Messunsicherheit (bis zu $\pm 30\%$) keine endgültige Aussage getroffen werden). Die Messungen zeigen, dass die Reaktion auch nach 43 min^[f] noch nicht vollständig abgelaufen ist und noch ca. 62% des ursprünglichen Schwe-

^[f] Dabei ist zu beachten, dass die effektive Belichtungszeit dieser Probe kürzer als 43 min ist, da die Reaktionszeit auch die Aufheiz- und Abkühlzeiten während des Hinein- in und Herausfahrens aus dem Fokus beinhaltet.

felgehalts im Produkt enthalten sind. Anhand des Verlaufs wird ersichtlich, dass die Reaktion zu Beginn sehr schnell verläuft und sich mit zunehmender Reaktionszeit verlangsamt. Auf eine Bestimmung der kinetischen Parameter wurde verzichtet, insbesondere weil im jetzigen Aufbau die Temperatur nicht gezielt variiert werden kann. Eindeutig ist aber, dass die Zersetzung von mm-grossen Proben ohne erzwungene Durchmischung relativ langsam verläuft: erst nach ca. 10 min ist die Hälfte des Endumsatzes erreicht.

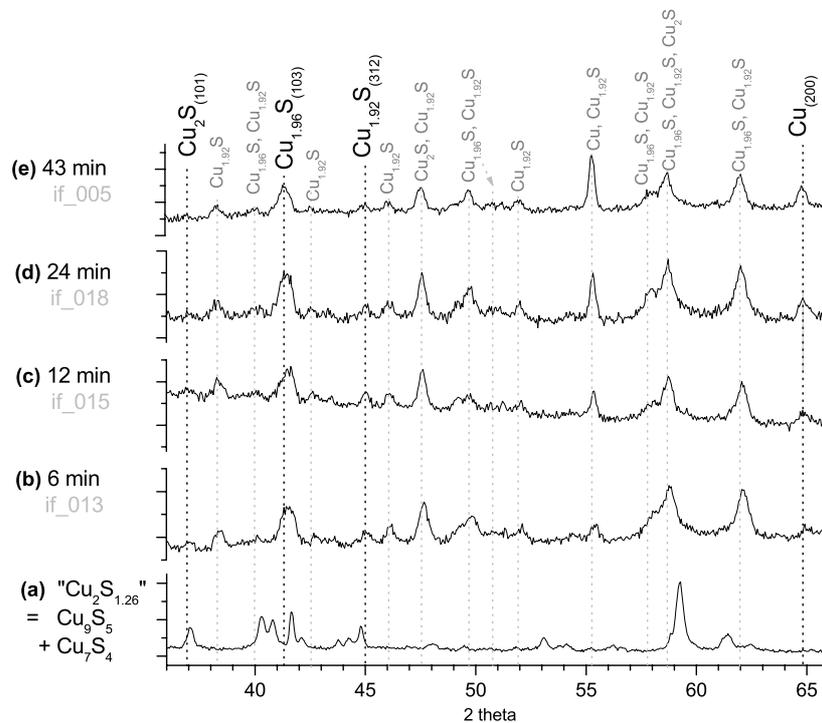


Abb. 8.2: Qualitative Röntgenanalyse der gemörserten und homogenisierten Proben von kommerziellem Cu_2S (a) und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Strahlungssofen (b-e). Im Anhang C.3 sind die zugeordneten Reflexe der Probe (d) tabellarisch aufgeführt.

Die gequenchten festen Rückstände der Cu_2S -Proben wurden mittels XRD untersucht. In Abbildung 8.2 ist ein repräsentativer Ausschnitt der Diffraktogramme der Produkte verschiedener Experimente nach unterschiedlichen Reaktionszeiten (6 bis 43 min) im Strahlungssofen wiedergegeben. Da der Hauptreflex (111) von metallischem Kupfer bei $2\theta = 55.126^\circ$ mit einem wichtigen Reflex von $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ (305) zusammenfällt, muss zum qualitativen Nachweis des Auftretens von Kupfer, der schwächere (200)-Reflex bei $2\theta = 64.743^\circ$ herangezogen werden. Im Diagramm sind

diejenigen Reflexe hervorgehoben, mit denen die jeweiligen auftretenden Phasen eindeutig identifiziert wurden. Schon nach 6 min Reaktionszeit sind im gequenchten Produkt neben metallischem Kupfer (kubisch) und hexagonalem β -Chalkosin ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$) auch tetragonales $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ($\text{S}/\text{Cu} = 0.51$) und hexagonales $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ ($\text{S}/\text{Cu} = 0.52$) nachweisbar (Abbildung 8.2b). Während die relative Intensität des Kupfer-Reflexes mit zunehmender Reaktionszeit ansteigt, kann eine Tendenz zu niedrigeren Intensitäten für $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ und insbesondere $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ beobachtet werden.

Interessant ist ein Vergleich der Resultate mit dem Cu-S-Phasendiagramm. Gemäss RFA haben alle Produkte nach der Zersetzung im Strahlungssofen einen Schwefelgehalt unter 34 mol-%. In diesem Bereich spaltet sich die Cu-S-Schmelze L gemäss [114] bei Temperaturen oberhalb 1105 °C in zwei nichtmischbare Schmelzen L_1 (kupferreich) und L_2 (schwefelreich) auf. Beim Abkühlen auf Temperaturen zwischen 1067 und 435 °C bilden sich metallisches Kupfer (kubisch) und eine kubische (fcc) Phase (Digenit), die an der kupferreicheren Phasengrenze stöchiometrischem Cu_2S entspricht. Erst bei Temperaturen zwischen 435 und 93 °C steht eine hexagonale Phase ($\beta\text{-Cu}_2\text{S}$) im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer. Bei weiterem Abkühlen wird monoklines α -Chalkosin ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$) gebildet. Die Röntgenanalyse der gequenchten Cu_2S -Produkte aus dem Strahlungssofen bestätigt das Auftreten von metallischem Kupfer neben hexagonalem $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. Eine dem kubischen Digenit entsprechende Phase oder monoklines $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ konnten nicht nachgewiesen werden. Demnach wird hexagonales $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ beim raschen Abkühlen des Produkts eingefroren, während die weitere Umwandlung zum monoklinen $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ unterhalb 104 °C nicht mehr stattfindet. Das Auftreten zweier metastabiler Verbindungen (hexagonales kupferarmes $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ und tetragonales $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) in den gequenchten Produkten deutet darauf hin, dass beim Quenchen ein kinetisch kontrolliertes Produkt gebildet wird.

Zersetzung von CuFeS_2 im Strahlungssofen

Der Kupfer-, Eisen- und Schwefelgehalt der zersetzten Proben wurde mittels RFA bestimmt. In Abbildung 8.3 sind die molaren Verhältnisse von Schwefel zum Gesamtmetallgehalt (Kupfer und Eisen) bzw. von Eisen zu Kupfer der zersetzten CuFeS_2 -Proben über die Reaktionszeit im Strahlungssofen aufgetragen. Wie bei den Cu_2S -Experimenten wurden auch bei der CuFeS_2 -Zersetzung unter nominal identischen Bedingungen (gleiche Reaktionszeit) gleiche Schwefelgehalte gemessen. Die Messungen sind demnach gut reproduzierbar. Im Ausgangsmaterial beträgt das $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Fe})$ -Verhältnis 0.98. Dieses Verhältnis fällt innerhalb der ersten Minuten deutlich ab und erreicht einen Wert um 0.64. Der gesamte Metallgehalt von Fe und Cu besteht überwiegend aus Kupfer, wie aus der Röntgenanalyse (Abbildung 8.4) hervorgeht, wo der Anteil des Fe-Reflexes relativ klein gegenüber dem des Kupfers bleibt. Die Zersetzung von CuFeS_2 läuft wie die Zersetzung von Cu_2S , nicht vollständig ab, es bleiben noch ca. 60% des ursprünglichen Schwefelgehalts im Produkt enthalten. Verglichen mit den Cu_2S -Proben ist die Zersetzung von CuFeS_2 im Strahlungssofen relativ schnell: Die Hälfte des Endumsatzes ist schon nach ca. 1 Minute erreicht,

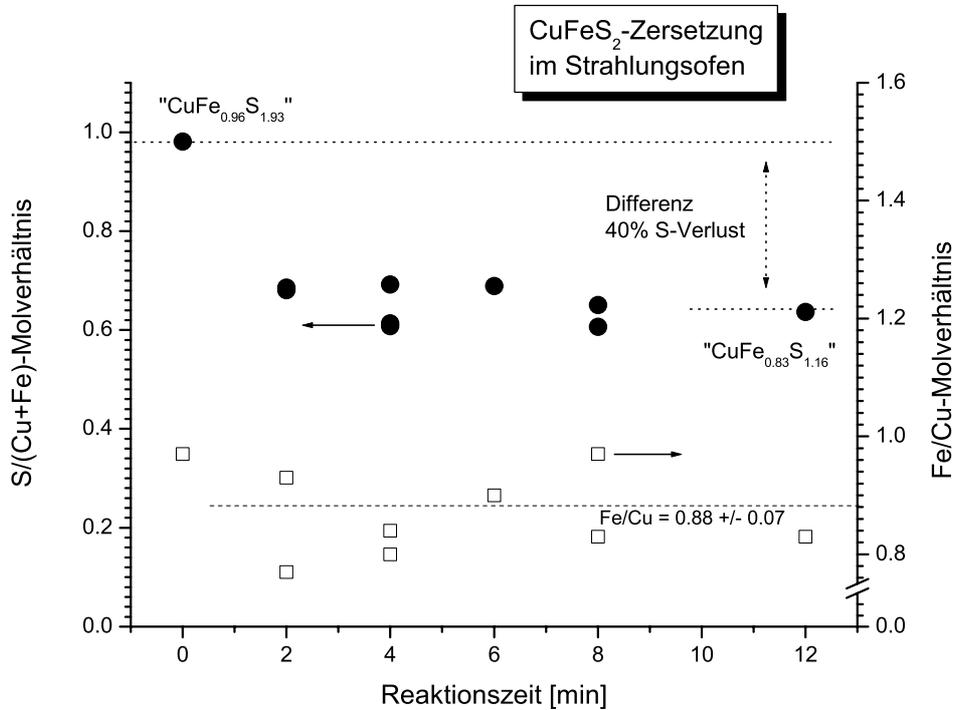


Abb. 8.3: Mit RFA gemessener Schwefelgehalt in zersetzten Proben von CuFeS_2 als Funktion der Reaktionszeit. In den Bruttoformeln sind die Gehalte auf 1 Cu-Atom bezogen, um den Schwefelgehalt am Anfang und Ende der Reaktion hervorzuheben.

längere Reaktionszeiten bringen keine wesentlich höheren Umsätze.

Die experimentell bestimmten Fe/Cu-Verhältnisse liegen alle unter dem Ausgangswert von 1, es lässt sich aber kein eindeutiger Trend erkennen, dass Eisen, bzw. Kupfer (was für den Prozess gravierender wäre) im Verlauf der Zersetzung verdampft. Über alle Messungen ergibt sich ein im Rahmen der Unsicherheiten von bis zu 30% konstantes mittleres Fe/Cu-Verhältnis von 0.88 ± 0.07 . Für eine endgültige Aussage sind allerdings die zusätzlichen Messungen an realen Konzentraten [112] abzuwarten.

Die gequenchten festen Rückstände der CuFeS_2 -Proben wurden mittels XRD untersucht. Abbildung 8.4 zeigt einen repräsentativen Ausschnitt der Diffraktogramme der Produkte verschiedener Experimente nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Strahlungssofen. Die erstarrten Produkte der Zersetzung enthalten neben dem gewünschten Hauptprodukt Kupfer auch $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, Eisen (Fe), Troilit (FeS) und Bornit (Cu_5FeS_4). Da der Hauptreflex (111) vom Kupfer bei $2\theta = 55.126^\circ$ mit einem

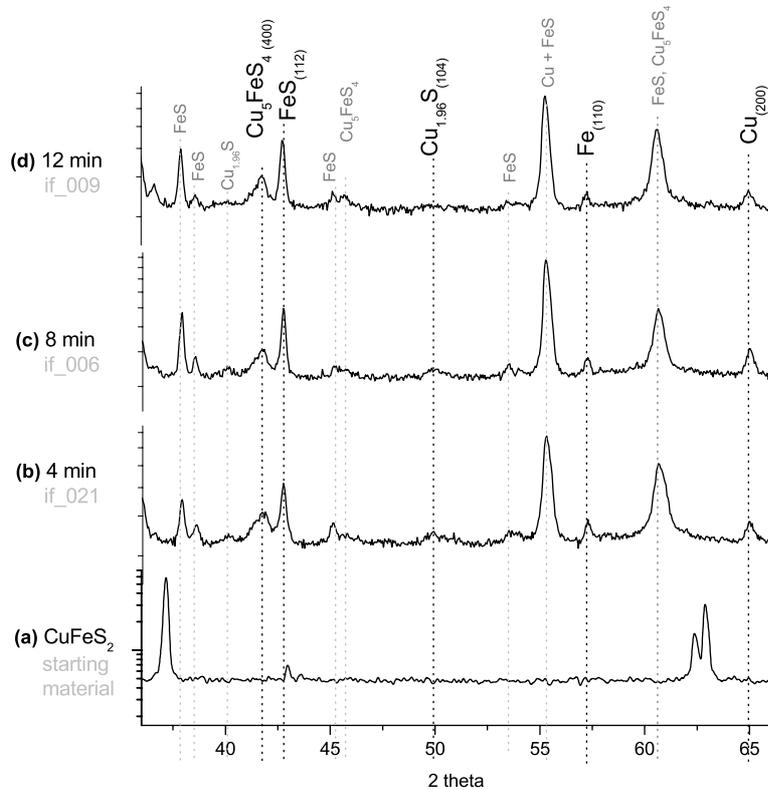


Abb. 8.4: Qualitative Röntgenanalyse der gemörserten und homogenisierten Proben von synthetischem CuFeS_2 (a) und nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Strahlungssofen (b-d). Im Anhang C.4 sind die zugeordneten Reflexe der Probe (c) tabellarisch aufgeführt.

wichtigen Reflex von FeS (114) zusammenfällt, wurde zum qualitativen Nachweis von metallischem Kupfer der schwächere (200)-Reflex bei $2\theta = 64.743^\circ$ herangezogen. Im Diagramm sind diejenigen Reflexe hervorgehoben, die allein für das Auftreten der kennzeichnenden Phase stehen. Im gequenchten Produkt der CuFeS_2 -Zersetzung sind schon nach kurzen Reaktionszeiten die Produkte metallisches Kupfer, Troilit und Bornit und etwas Eisen zu finden. Schon nach 4 min Reaktionszeit kann Kupfer neben kupferarmem Kupfersulfid ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), Troilit (FeS) und Bornit (Cu_5FeS_4) im Produkt nachgewiesen werden, die Produktzusammensetzung ändert sich aber auch nach 12 min Reaktionszeit kaum noch.

9. Zusammenfassung von Teil II

Im Hinblick auf eine umwelt- und ressourcenschonende Herstellung der beiden Gebrauchsmetalle Zink und Kupfer wurden die aktuellen Produktionsverfahren sowie bisher vorgeschlagene Alternativen evaluiert und deren Schwächen zusammengefasst. Es zeigte sich, dass der Einsatz von konzentriertem Sonnenlicht bei einer solarthermischen direkten Zersetzung von Kupfersulfid zu einem konkurrenzfähigen Produkt führen kann.

Der konventionelle Imperial-Smelting-Prozess ist der wichtigste pyrometallurgische Zinkgewinnungsprozess und obwohl verschiedene alternative Verfahren im Laufe der letzten Jahrzehnte zur Entwicklung eines nachhaltigen, ökologischen und ökonomischen Prozesses vorgeschlagen wurden, wird keines davon derzeit grosstechnisch genutzt oder implementiert. Demnach besteht noch immer grosser Handlungsbedarf hinsichtlich umwelt- und ressourcenschonender sowie ökonomischer Prozesse zur Zinkproduktion. Die Hauptprobleme der Zinkherstellung sind nach wie vor der grosse Energiebedarf (ca. 60 GJ/t Zink), die schädlichen Abfallstoffe (schwermetallhaltige Schlacke) sowie die grossen Mengen SO_2 (mindestens 24 kg/t Zink) und CO_2 (3.6 t/t Zink), die heutzutage noch immer teilweise ungefiltert in die Atmosphäre gelangen.

Die solare Extraktion von Zink aus Zinksulfid wurde daher anhand von Literaturdaten und Gleichgewichtsrechnungen evaluiert. Dabei zeigte sich, dass die Bildung von gasförmigem Zink neben Schwefel bzw. die rasche Reaktion von Zinkdampf mit Schwefeldampf [95, 96] eine effiziente Trennung der beiden Elemente erschwert. Die Trennung von heissen Produkten in der Gasphase im technischen Massstab ist generell anspruchsvoll; im Fall von Zink führt der tiefe Siedepunkt schon bei moderaten Temperaturen zu einem hohen Dampfdruck. Der Dampf liegt dann als reaktives Gas neben anderen kondensierbaren Gasen im Produktstrom vor. Zur abschliessenden Beurteilung der Machbarkeit der Trennung der Produkte wären kinetische Messungen am System Zn-S nötig. Wir sind aber eher skeptisch bezüglich einer technischen Umsetzung und haben deshalb geprüft, ob die Trennung heisser kondensierbarer Gase vermeidbar ist, wenn ZnS mit einem $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gemisch in einem autothermen Prozess umgesetzt wird. In diesem Fall würde zwar der reaktive Schwefel chemisch in Form von SO_2 gebunden, aber im Vergleich zum konventionellen Prozess würde eine autotherme Reaktionsführung ohne zusätzliche fossile Brennstoffe auskommen. Die dazu durchgeführten thermodynamischen Rechnungen bestätigten die erwarteten Produkte, allerdings müssten grosse Mengen Wasserdampf im Kreislauf möglichst ohne Wärmeverluste geführt werden und die SO_2 -Emissionen können bei diesem Prozess nicht vermieden werden. Zusätzlich werden die Vorteile der autothermen Reaktionsführung durch die höheren Anlage- und Betriebskosten geschmälert, welche beim notwendigen Zirkulieren grosser Mengen Wasserdampf entstehen. Aus diesem Grund erscheint uns auch eine technische Realisierung der Zink-Extraktion

in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ -Gemisch unter den aktuellen ökonomischen und auch politischen Voraussetzungen eher ungünstig.

Beim Kupfer präsentiert sich die Situation anders. Die Kupferindustrie hat zweifellos einen hohen technischen Stand bei gleichzeitig hohem Standard der Umweltschutzmassnahmen erreicht. Zahlenmässig bildet der Erzflamofen noch die Mehrheit aller Schmelzöfen zur Kupfergewinnung, aber die grössten Einheiten mit Kapazitäten über 100 000 t/Cu pro Jahr basieren auf dem Outokumpu-Verfahren. Es repräsentiert zusammen mit dem kontinuierlichen Mitsubishi-Prozess die fortschrittlichsten Hütten, insbesondere was Umwelt- und Arbeitsschutz betrifft. Einen grossen Nachteil dieser beiden Schwebeschmelzverfahren (Outokumpu und Mitsubishi) stellen die hohen Anforderungen an das Einsatz-Material dar, das entsprechend aufbereitet werden muss. Der Einsatz von Recycling-Material ist nur in sehr begrenztem Masse möglich, im Gegensatz zum Erzflam- und dem Noranda-Ofen. Energieverbrauch sowie Emissionen der unterschiedlichen Prozesse zur Kupferherstellung wurden im Detail beschrieben und diskutiert. Nach heutigem Stand der Technik werden bei der Produktion von 1 t Cu mindestens 2 kg SO_2 und 4.4 t CO_2 emittiert und insgesamt 78.8 GJ (21.9 MWh) Energie verbraucht. Trotz stark optimierter pyrometallurgischer Kupfermetallurgie wird bei der Herstellung von Kupfer mehr Energie verbraucht als beim Zink. Das liegt daran, dass die grössten Energiemengen bei der Kupfergewinnung zur Aufbereitung der Kupfer-Erze aufgewendet werden. Der Energieanteil der Extraktion (Schmelzen des Sulfids und Konvertieren des Kupfersteins) beträgt heutzutage etwa 20% des gesamten Energiebedarfs für die Produktion von Kupfermetall. Ein solares Verfahren kann zwar nur diesen pyrometallurgischen Extraktionsschritt ersetzen, dafür werden vor- und nachgelagerte Prozesse aber nicht tangiert, was eine Implementierung in bereits bestehenden Hütten vereinfacht.

Wir haben einen solarthermischen Prozess vorgeschlagen, der auf der Zersetzung der Metalle in inerter Atmosphäre basiert, wobei das gewünschte Metall neben ungiftigem elementarem Schwefel anfällt, ohne dass SO_2 gebildet wird. Es wurden erste Versuche zur direkten Zersetzung von Cu_2S und CuFeS_2 in inerter Atmosphäre bei Temperaturen um 2500 K im Strahlungsöfen durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass Kupfer in einer mehrstufigen Reaktion durch rein thermische Reduktion erzeugt werden kann. Mit der gewählten Versuchsanordnung ohne erzwungene Durchmischung der Proben konnten allerdings nur 40% des Schwefels entfernt werden. Entsprechend findet man mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie in der erstarrten Schmelze neben metallischem Kupfer auch $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ im Fall der Cu_2S -Zersetzung bzw. $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, Cu_5FeS_4 , FeS und Fe im Fall der CuFeS_2 -Zersetzung.

Eine mögliche Erklärung für die nicht vollständige Umsetzung ist die Bildung einer diffusionshemmenden Schicht aus den Produkten an der Aussenseite der Kugelschmelze. Diese Hypothese der Stofftransportlimitierung wird unterstützt durch die Tatsache, dass sich die Cu-S-Schmelze bei Temperaturen unterhalb 1400 °C in zwei nichtmischbare Schmelzen aufspaltet. Es ist anzunehmen, dass sich aufgrund des Verdampfungsprozesses die kupferreiche Schmelze auf der Probenoberfläche be-

findet. Mit fortschreitender Zersetzung bildet sich aus dieser Schicht Kupfer. Diese Vermutung wird durch die mit bloßem Auge erkennbaren kupferfarbenen Kügelchen auf der Produktoberfläche unterstützt. Durch die Schmelz- oder Produktschicht auf der Probenoberfläche hindurch kann innen freiwerdender Schwefel nur noch langsam nach aussen diffundieren und freigesetzt werden, so dass die Reaktion stoppt. Dies stimmt mit dem beobachteten Aussetzen der Rauchentwicklung gut überein.

10. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Reduktion oder Vermeidung von Schadstoffemissionen bleibt eine der grössten Herausforderungen für die Kupferindustrie. Hinzu kommt, dass Erze mit immer geringeren Konzentrationen des Wertmetalls und höheren Verunreinigungsgehalten abgebaut werden. Der energetische und wirtschaftliche Aufwand, das Wertmetall von den im Erz vorliegenden Verunreinigungen abzutrennen, nimmt deshalb stetig zu. Neue Technologien in der Nichteisen-Metall-Industrie müssen daher fähig sein, Energie einzusparen, die Produktivität zu optimieren, verunreinigte Konzentrate zu verarbeiten und den Einsatz von Recycling-Materialien zu integrieren. Zukünftige Entwicklungen werden ausserdem den Zwang zu Kostenbegrenzung und weiterer Produktivitätssteigerung sowie die sich weiter verschärfende Umweltschutzgesetzgebung berücksichtigen müssen. Mit der direkten Zersetzung von Metallsulfiden unter konzentriertem Licht können die energetischen sowie teilweise die ökologischen Probleme der Hüttenindustrie gelöst werden, weil kein SO_2 gebildet wird und sich neue Möglichkeiten zur Abtrennung der Verunreinigungen bieten.

Die direkte solarthermische Extraktion von Zink aus Zinksulfid wurde untersucht und aufgrund des aktuellen Wissenstandes zunächst zurückgestellt. Sobald eine technische Lösung für die Trennung des heissen Zinkgases in Gegenwart von Schwefeldampf bekannt ist, kann diese Idee der direkten Zink-Extraktion aus ZnS weiterverfolgt werden. Mit der vorliegenden Arbeit wurde die Machbarkeit einer direkten solarthermischen Extraktion von Kupfer aus synthetischen Sulfiden anhand von Zersetzungsexperimenten in einem Strahlungssofen demonstriert. Wir gehen davon aus, dass durch die Implementierung eines solaren Prozesses zur Kupferextraktion statt des konventionellen pyrometallurgischen Schwebeschmelzens, Kupfer ohne SO_2 - und mit verminderten CO_2 -Emissionen erzeugt werden kann. Mit dem Ziel Kupfer im Solarofen herzustellen, wird derzeit ein gemeinsames Projekt mit der Kupferhüttenindustrie ausgearbeitet. Der solare Prozess bietet auch Vorteile bezüglich der Abtrennung der Verunreinigungen aus den Erzen, da in inerte Atmosphäre gearbeitet wird. Erste thermodynamische Rechnungen und Experimente mit synthetischen Verbindungen zeigen, dass z.B. Arsen vom Kupfer abgetrennt werden kann [113]. Untersuchungen an realen Kupferkonzentraten zur experimentellen Bestätigung werden zur Zeit von L. Winkel im Rahmen ihrer Dissertation im Labor für Hochtemperatur Solartechnik am Paul Scherrer Institut durchgeführt [112].

Der Strahlungssofen wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation zwar für Sulfide gebaut, er eignet sich aber grundsätzlich für Reaktivitätsuntersuchungen bei sehr hohen Temperaturen. Die Implementierung der Temperaturmessmethode FAMP [66–68] ist geplant, da der optische Zugang zur Probe während des gesamten Experiments besteht. Somit können die Oberflächentemperatur und Emissivität der Probe ebenso wie chemische oder strukturelle Veränderungen *in situ* verfolgt werden.

Anhang

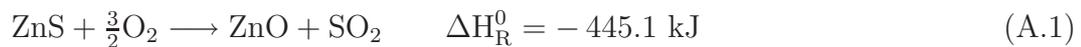
A. Zink-Gewinnung

A.1 Konventionelle Extraktion von Zink

Die Technologie zur Herstellung von Zink ist abhängig von der chemischen und physikalischen Zusammensetzung der Vorstoffe. Weit über 90% der Primärzinkerzeugung basieren auf sulfidischen Erzen, die durch das viel Energie und Wasser verbrauchende Flotationsverfahren angereichert und als sogenannte Zink- oder Zink-Blei-Mischkonzentrate weltweit gehandelt werden. In den Zinkkonzentraten liegt der Zinkgehalt bei 45-60% und der typische Schwefelgehalt bei 30%. In ihnen wird bei unkomplizierten Roherzen über 90% des im Roherz enthaltenen Zinks ausgebracht.

Unter der handelsüblichen Hüttenzinkqualität versteht man Zink mit einem Gehalt über 98.5% Zn mit Blei als Hauptbeimengung. Es wird auch als Prime-Western-Grade-Zink (PWG) bezeichnet. Bei Zinkgehalten über 99.995% spricht man von Feinzink oder Special-High-Grade-Zink (SHG), das zum grössten Teil auf hydrometallurgischem Weg erzeugt wird.

Üblicherweise wird das Zinkmetall mit dem zweistufigen Röst-Reduktions-Verfahren gewonnen. Energetisch stellt dies einen Umweg dar (Kapitel 7.2.1). Zink wird heutzutage industriell sowohl mit dem hydrometallurgischen als auch mit dem pyrometallurgischen Verfahren gewonnen. In beiden Fällen werden oxidische Vorstoffe benötigt, weshalb die sulfidischen Erzkonzentrate durch Rösten (Reaktion A.1) vorbehandelt werden.



Beim Rösten entsteht ein Röstgas, in dem Schwefel in Form von Schwefeldioxid (SO_2) ausgebracht wird. Für einen emissionsarmen und wirtschaftlichen Prozess muss das SO_2 so konzentriert sein, dass es zu Schwefelsäure weiterverarbeitet werden kann. Dem Röstprozess folgt die Reduktion des zweiwertig positiv geladenen Zinkions Zn^{2+} zu metallischem Zink.

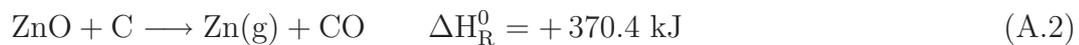
Hydrometallurgische Zinkgewinnung

Bei über 80% der Weltzinkerzeugung wird dieser Reduktionsschritt mit Hilfe des elektrischen Stroms in Elektrolysen durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die gerösteten Zink-Konzentrate durch Zugabe von Schwefelsäure in Lösung gebracht (Laugung). Ziel der Laugung ist die weitgehende Überführung von Zink in die Lauge bei möglichst geringer Lösung störender Verunreinigungen wie z.B. Eisen. Während

Zinkoxid schon bei geringen Säurekonzentrationen löslich ist, wird Zinkferrit erst bei wesentlich höheren Säurekonzentrationen gelöst. Das unerwünschte Eisen wird durch Fällung entfernt und deponiert. Es folgt die energieintensive Reduktion mittels elektrolytischer Abscheidung an Aluminium-Kathoden. Für die Zinkabscheidung sind ca. 3400 kWh/t Zink notwendig, von denen etwa ein Drittel in Wärme umgewandelt wird, so dass der Elektrolyt gekühlt werden muss [79]. Wird für die elektrische Stromversorgung z.B. der europäische UCTE-Mix^[a] verwendet, so müssen zur Gesamtenergie- und Emissionsbilanz noch die auf diesem Weg indirekt erzeugten Mengen CO₂ berücksichtigt werden. Das so erhaltene Kathodenzink hat eine Reinheit von über 99.995% (SHG-Zink).

Pyrometallurgische Zinkgewinnung

Etwa 15% der Weltzinkerzeugung basieren auf dem pyrometallurgischen Imperial-Smelting-Verfahren, bei dem in einem Schachtofen der Reduktionsschritt (Reaktion A.2) mit Hilfe von Koks durchgeführt wird [79].



Von den im Laufe der Geschichte angewandten pyrometallurgischen Zinkgewinnungsprozessen hat heute nur noch das seit den 1940er Jahren in Grossbritannien entwickelte Imperial-Smelting-Verfahren (IS-Verfahren) Bedeutung. Mit dem IS-Verfahren können Vorstoffe, die in der Elektrolyse durch ihre Zusammensetzung zu erheblichen Schwierigkeiten führen würden, verarbeitet werden. Insbesondere ist der Einsatz sekundärer Materialien^[b] möglich.

Der IS-Ofen wird mit Koks und den gerösteten Konzentraten beschickt. Während des Betriebes kann diskontinuierlich oder kontinuierlich die Verunreinigung Blei und Schlacke simultan abgestochen werden. Diese trennen sich aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Gewichte. Die Schlacke wird direkt mit Wasser granuliert und anschliessend einer Weiterverarbeitung oder Deponie zugeführt. Das Rohblei wird in der Regel einer Vorentkupferung zugeführt, in der der Kupfergehalt von etwa 8-10% auf Werte unter 0.2% gesenkt wird. Die weitere Raffination wird in den Bleihütten durchgeführt. Das gasförmige Zink wird aus dem Gichtgas (etwa 20% CO mit Zinkdampfinhalt von ca. 7-8%) mit Hilfe von Blei in einem Blei-Sprüh-Kondensator (*lead splash condenser*) ausgewaschen. Dazu wird flüssiges Blei im Gegenstrom zum Gichtgas geführt und in feine Tropfen versprüht. Pro Tonne Blei können so 2.5 kg Zink

^[a] Der UCTE-Mix wurde 2001 zu 50% aus fossilen, zu 34% aus nuklearen und zu 15% aus Wasserkraftwerken erzeugt [115].

^[b] *Sekundäre* Materialien beinhalten Wertmetalle, stammen aber nicht aus den *primären* Erzen, sondern fallen z.B. bei der Verarbeitung von Metallen (Späne u.a.) oder beim Recycling von Schrott an. Wichtiges Merkmal bei der Verarbeitung sekundärer Materialien ist das Wegfallen des Bergbaus.

aufgenommen werden. Das Blei wird aus dem Kondensator in eine Kühlrinne gepumpt und dort durch Eintauchen von wassergekühlten Kühlschlangen auf Temperaturen knapp oberhalb des Zinkschmelzpunktes abgekühlt. Dabei scheidet sich auf der Oberfläche flüssiges, metallisches Zink ab. Das Blei fließt wieder in den Kondensator zurück, während das Zink abgestochen wird. Das Zink hat an dieser Stelle eine Reinheit von ca. 98.5% und wird zur Entfernung der Begleitelemente – insbesondere Blei und Cadmium – einer Raffination unterzogen.

Die Raffination von Zink aus pyrometallurgischer Produktion erfolgt heutzutage in der Regel nach dem sogenannten New-Jersey-Verfahren, das 1932 erstmals industriell eingesetzt wurde. Die Raffination wird dabei durch Rektifikation in feuerfesten, aus Siliciumcarbid hergestellten Destillationskolonnen durchgeführt, die indirekt beheizt werden. Das Verfahren macht sich dabei die unterschiedlichen Siedepunkte von Zink, Blei und Cadmium zunutze. In dieser – üblicherweise zweistufigen – Destillation erfolgt in der ersten Stufe die gemeinsame Abtrennung von Zink und Cadmium im Kondensat. Die Begleitelemente mit höheren Siedepunkten (Blei, Kupfer, Zinn, Eisen) werden im Sumpf der Säule gesammelt. In der zweiten Stufe erfolgt die Abtrennung des Cadmiums. Dabei bildet sich im Säulensumpf ein Zink von mindestens 99.995%iger Reinheit (SHG-Zink).

A.2 Alternative Vorschläge zur Zink-Gewinnung

A.2.1 Vermeidung von SO₂-Bildung

Ein Verfahren, das die direkte Gewinnung von Zinkmetall aus der Gasphase ohne Bildung von SO₂ ermöglicht, wurde bei Noranda entwickelt und erfolgreich experimentell getestet [116]. Dieses Verfahren ermöglicht die flexible Verarbeitung sulfidischer Konzentrate und von Rohstoffen aus der Sekundärmetallurgie zu metallischem Zink. In einem Eisenoxisulfid-Bad wird das Konzentrat geschmolzen. Durch Zugabe von Koks wird Eisenoxid zu metallischem Eisen reduziert, das wiederum ZnS zu metallischem Zink reduziert. Das Zink diffundiert aus der Schmelze in die Gasphase und wird mittels Blei-Sprüh-Kondensator kondensiert. Der Schwefel wird mit Eisen in Form von FeS gebunden und deponiert. Das Zink hat einen Reinheitsgrad von 98.5% und muss einer Raffination unterzogen werden.

Bei diesem Verfahren ist das Rösten der Konzentrate nicht notwendig. Dadurch wird zum einen keine Sinterröstanlage gebraucht und ausserdem fällt der Zwang zur Schwefelsäureanlage weg, da kein SO₂ entsteht. Allerdings wird, wie im konventionellen Verfahren, die chemische Reduktion mit Koks durchgeführt, so dass Kohlendioxid entsteht. Zudem müssen die chemischen Reaktionsbedingungen (CO/CO₂ = 3-4, konstantes Fe/S-Verhältnis) sehr streng eingehalten werden. Während der Schmelz-Reduktion fallen grosse Mengen FeS-haltigen Steins (113 000t/a) an, dessen Aufarbeitung nicht kostendeckend wäre, weshalb sie deponiert werden. Damit

erscheint das Noranda-Verfahren zur Zinkproduktion trotz resultierender niedrigerer Kapital- und Anlagekosten nicht als optimale Verbesserung. Die Umweltprobleme werden nur verlagert: statt SO₂-Emissionen wird die Bildung fester Abfallstoffe und deren Deponie in Kauf genommen.

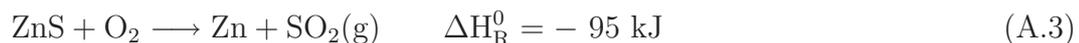
A.2.2 Bildung von elementarem Schwefel

Eine andere Möglichkeit der Vermeidung von SO₂-Bildung bei der Metallextraktion aus Sulfiden ist die Überführung der Sulfide in Chloride [77, 117]. Die Autoren schlagen am Beispiel von Kupfer- oder Zink-Konzentraten die Umsetzung mit gasförmigem Chlor (Cl₂) bei Reaktionstemperaturen um 300 °C vor. Dabei entstehen die entsprechenden Metallchloride neben den Schwefel-Chlor-Verbindungen S₂Cl₂ und SCl₂, die durch Hydrolyse und anschließende Claus-Reaktion in elementarem Schwefel und Salzsäure als Endprodukte umgesetzt werden können [118]. Die Metallchloride werden durch ihre unterschiedlichen Dampfdrücke in Abhängigkeit von der Temperatur selektiv gebildet und anschliessend mittels Elektrolyse zum Metall reduziert.

Gemäss den Autoren ist die Elektrolyse der Metallchloride aber nicht immer unproblematisch. Auch wird auf die mit der Arbeit mit Chlor und dessen Verbindungen verbundene Problematik der Sicherheit, Gesundheit, Umwelt nicht näher eingegangen. Der vorgeschlagene Prozess, der bisher nur im Labormassstab untersucht wurde, ist zwar frei von Schwefeldioxid-Emissionen. Allerdings wird auch hier das Umweltproblem nicht gelöst, sondern nur verlagert, da neben flüchtigen Chloriden auch mit korrosiven, giftigen Gasen (Cl₂, S₂Cl₂, SCl₂, HCl, SO₂, H₂S) gearbeitet werden muss.

A.2.3 Destillation von Zink aus Zinksulfid

In seiner thermodynamischen Analyse von extraktiven metallurgischen Prozessen hat Yazawa u.a. das System Zn-S-O detailliert analysiert und die Machbarkeit einer direkten Destillation von Zink aus Zinksulfid gemäss Gleichung A.3 vorgeführt.



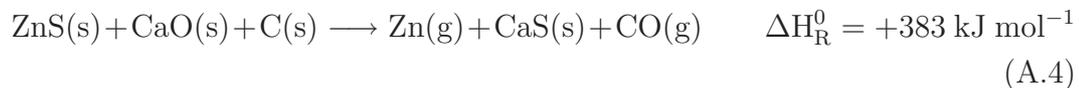
Er schlägt diese Möglichkeit vor, da nach seinen Berechnungen ein wesentlicher Zn-Dampfdruck durch Oxidation von Zinksulfid bei Temperaturen oberhalb von 1500 K erzielt werden kann. Bei einem SO₂-Partialdruck von 0.1 bar und einem Sauerstoff-Partialdruck $p_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ bar bildet sich ein Zn-Partialdruck von 0.1 bar über dem ZnS. Das Arbeiten bei höheren Temperaturen und niedrigeren SO₂-Partialdrücken führt zu höheren Zn-Ausbeuten, da die unerwünschte Resulfidierung des Zn-Dampfes (umgekehrte Reaktion A.3) stärker unterdrückt wird. Wegen der Bildung von Zinkdampf ist die Destillationsreaktion allerdings energieaufwendig, was eine effiziente

Wärmerückgewinnung mit grossen Wärmeflüssen bedingt. Yazawa schlägt zwar auch ein mögliches Prozess-Schema vor, das aber bis heute in der Praxis nicht zur Anwendung gekommen ist.

Zwar würde bei diesem Prozess kein chemisches Reduktionsmittel gebraucht, allerdings ist mit höheren Anlage- und Betriebskosten zu rechnen, die für die Wärmerückgewinnung aufgebracht werden müssen. Daneben wird die Bildung von SO_2 mit all seinen Auswirkungen nicht vermieden. Der Ansatz erscheint dennoch sehr interessant und ausbaufähig in Hinblick auf eine nachhaltige Zinkextraktion, sofern die direkte Destillation von Zink aus Zinksulfid in inerter Atmosphäre durchgeführt wird, so dass kein SO_2 entsteht. Diese Möglichkeit, die einer dissoziativen Verdampfung von ZnS entspricht wird im Kapitel A.2.6 beschrieben.

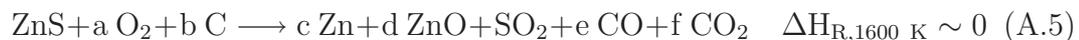
A.2.4 Autotherme Zink-Herstellung

Es wurde auch ein Verfahren zur direkten Reduktion von Zinksulfid mit Kohle und Kalk in einem möglichst autothermen Prozess untersucht und experimentell getestet [119]. Das Prinzip beruht auf folgender Reaktionsgleichung A.4:



Diese Reduktionsreaktion hat den Vorteil, dass der Schwefel in Form von festem Calciumsulfid gebunden und damit physikalisch vom gasförmigen Zink getrennt wird. Es entsteht kein Schwefeldioxid, wodurch keine Schwefelsäureanlage notwendig ist. Die Reaktion ist allerdings stark endotherm, so dass keine Energieeinsparung im Vergleich zum konventionellen Röst-Reduktions-Prozess erreicht wird.

Mit der Idee, Zink in einem autothermen Prozess zu gewinnen, wurde die endotherme Reaktion A.4 mit der exothermen Sulfidoxidation (Reaktion A.1) zu Reaktion A.5 kombiniert. Die Bedingungen für eine autotherme Reaktionsführung wurden thermodynamisch berechnet [120].



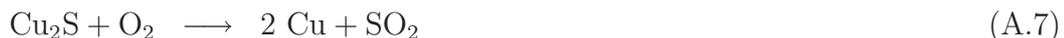
Die Autoren geben die stöchiometrischen Faktoren a , b , c , d , e , f an, die eingehalten werden müssen, um bei einer Temperatur von 1600 K in einem autothermen Prozess eine Ausbeute von 97% Zink zu erreichen. Es wird nicht darauf eingegangen, wie die

hohe Reaktionstemperatur zu Beginn erreicht wird. Ausserdem wird darauf verwiesen, dass zur Realisierung dieser Reaktion zunächst eine Methode gefunden werden muss, mit der heisses Zinkgas effizient (ohne Rückreaktion zum ZnS und ZnO) aus der SO₂-haltigen Atmosphäre kondensiert werden kann. Aus diesen Gründen scheint auch dieses Verfahren keine wesentliche Verbesserung des konventionellen Prozesses darzustellen.

A.2.5 Vermeidung der Zinkoxid-Bildung

Einen ganz anderen Ansatz verfolgt Todd. Statt den Umweg über das Rösten des Sulfids zu gehen, schlägt er in seinem 1969 patentierten Verfahren [121] eine Möglichkeit der direkten Zinkgewinnung vor. Dazu hat er eine thermodynamische Analyse durchgeführt [122]. In Todd's Verfahren werden die sulfidischen Zinkkonzentrate in einem zirkulierenden Kupferstrom reduziert, der auch die anfallenden Metalle weiter transportiert und die notwendige Wärmeenergie liefert. Demnach wird in einem energieärmeren Prozess metallisches Zink direkt aus dem Sulfid gewonnen, ohne Zinkoxid als Zwischenprodukt zu bilden.

Das ZnS wird mit einem Überschuss an überhitztem (geschmolzenem) Kupfermetall versetzt und reduziert (Reaktion A.6).



Das metallische Zink bildet mit dem überschüssigen Kupfer die Cu-Zn-Legierung Messing, der Schwefel wird als Sulfid in der Cu – Cu₂S-Schmelze (Kupferstein) fixiert. Das Zink wird anschliessend durch Hochvakuum-Destillation des Messings vom Kupfer abgetrennt und der Raffination zugeführt, während das Kupfer wieder in den Prozess zurückgeführt wird. Durch Eindüsen von Luft in die Cu – Cu₂S-Schmelze wird in einer exothermen Reaktion überhitztes Kupfer für den Reduktionsprozess zurückgewonnen (Reaktion A.7). Das dabei entstehende SO₂ wird zu Schwefelsäure weiterverarbeitet.

Diese sich grundsätzlich vom konventionellen Verfahren unterscheidende Idee wurde von verschiedenen Forschern auch für die Extraktion anderer Metalle aus Sulfiden weiterentwickelt [123–127], wobei immer eine Metall-Metallsulfid-Schmelze als Reaktionsmedium dient. Der Warner-Prozess stellt dabei den am weitesten fortgeschrittenen Prozess zur direkten Zink-Extraktion aus Sulfiden dar. Auf demselben Prinzip basierend wurde in einer kleinen Pilotanlage die technische Durchführbarkeit der direkten Zink-Herstellung gezeigt [125]. In einem Zeitraum von über sechs Stunden konnten erfolgreich mehrere hundert Tonnen Cu – Cu₂S-Schmelze bei einer

Temperatur von 1500 K kontinuierlich zwischen dem reduzierenden und oxidierenden Teil der Anlage zirkulieren und die freiwerdende Wärme der Oxidationsreaktion in den Schmelzprozess eingekoppelt werden.

Durch das Wegfallen der Bildung von intermediärem Zinkoxid und die Möglichkeit der Nutzung der Abwärme, wird für diesen Prozess weniger Energie als im konventionellen benötigt. Ein Nachteil des Warner-Prozesses sind die Schwefeldioxid-Emissionen, die während der Regenerierung der Kupferschmelze anfallen, so dass auch hier eine Schwefelsäureanlage notwendig wird.

A.2.6 Dissoziative Verdampfung von ZnS

Mit den pyrometallurgischen Zinkgewinnungsverfahren wird der Schwefel vom Zink entweder durch Rösten des Konzentrats in Form von SO_2 abgetrennt oder durch Binden des Schwefels während des Schmelzvorgangs in einem Stein (z.B. FeS , $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$), der in der Flüssigphase verbleibt. Das Ziel dieser Verfahrensschritte ist das Auftreten von gasförmigem Schwefel im Reaktionsgas zu verhindern, um die unerwünschte Rückreaktion zu Zinksulfid bei der Kondensation zu unterbinden.

Einen scheinbar einfachen Ansatz, mit dem geradewegs die Produkte Zink und Schwefel aus Zinksulfid erzeugt werden können, stellt die endotherme direkte Zersetzung von Zinksulfid in inerter Atmosphäre in seine Elemente dar (Reaktion 6.2 auf Seite 62). Dampfdruckmessungen [128,129] haben gezeigt, dass Zn(g) und $\text{S}_2(\text{g})$ die dominanten Spezies in der Gasphase bilden.

Zur Abschätzung des thermodynamischen Gleichgewichts bei höheren Temperaturen habe ich die Gleichgewichtszusammensetzung von Zinksulfid in Argonatmosphäre gemäss Reaktion 6.2 zwischen 300 und 3000 K mit dem Gibbsenergieminimierungsprogramm HSC [130] berechnet. Dabei wurde angenommen, dass nur Ar (Input: 4 kmol), ZnS (Input: 1 kmol), molekulares Zinksulfid, ZnS(g) , Zinkgas, Zn(g) und Schwefelgas, $\text{S}_2(\text{g})$, auftreten können. In Abbildung A.1 ist der berechnete Verlauf zwischen 1000 und 2000 K graphisch dargestellt. Demnach kommt molekulares Zinksulfid im genannten Gemisch in der Gasphase nur in sehr geringer Menge vor. Oberhalb der Dissoziationstemperatur bei ca. 1800 K liegt Zinksulfid nahezu vollständig dissoziiert neben 0.46 mol-% molekularem ZnS(g) vor. Die Erhöhung des Verhältnisses Ar:ZnS ist mit einer Absenkung der Dissoziationstemperatur verbunden (bis auf 1500 K bei einem Mol-Verhältnis Ar:ZnS = 100:1).

Mit dem Ziel, ein neuartiges Verfahren der Zink-Extraktion zu entwickeln, hat Morianz in seiner Diplomarbeit die dissoziative Verdampfung von Zinksulfid in einem Röhrenofen experimentell untersucht [95]. In einem horizontal angeordneten Quarzrohr befand sich ein Schiffchen mit pulverisiertem Zinksulfid, darüber strömte ein inerter Argon-Strom entlang eines Temperaturgradienten. Stromabwärts nahm die Ofentemperatur von ca. 1700 K über dem Schiffchen konstant bis auf ca. 600 K ab,

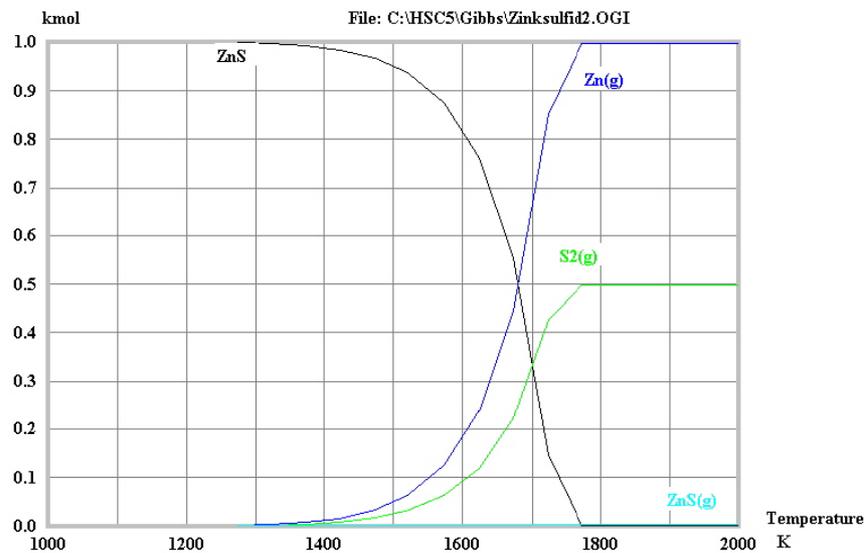


Abb. A.1: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung eines Gemisches aus ZnS und Ar im Verhältnis 4:1 in Abhängigkeit von der Temperatur, unter der Annahme, dass nur die Spezies Ar(g), ZnS(s), ZnS(g), Zn(g) und S₂(g) auftreten.

um eine fraktionierte Kondensation der gasförmigen Produkte Zink und Schwefel zu ermöglichen und eine Rückreaktion zum ZnS zu vermeiden. Bei Temperaturen oberhalb von 1620 K wurde keine Kondensation an der Quarzglaswand beobachtet. Erst in einem Bereich des Quarzglasrohres, in dem die Temperatur zwischen 1520 und 1320 K lag, wurde ein dunkles Kondensat beobachtet, das gemäss EDS-Analyse hauptsächlich aus Zink und Schwefel im Verhältnis von 2:1 bis 1.5:1 bestand. Ein lokales Auftreten von metallischem Zink wurde unter den genannten Bedingungen nicht bestätigt. Die unregelmässige Verteilung und abnehmenden Verhältnisse von Zink zu Schwefel deuteten allerdings auf eine leichte Tendenz einer Trennung der beiden Elemente entlang der Kondensationsstrecke hin. Anscheinend lief während des Abkühlens die unerwünschte Rückreaktion gasförmigen Zinks und Schwefels zu ZnS trotz Temperaturgradienten fast vollständig ab.

Zur Entfernung des reaktiven Schwefels aus der Gasphase hat Morianz in einer weiteren Versuchsreihe Magnesium-Pulver, das eine höhere Schwefel-Affinität hat als Zink, hinter dem Zinksulfid-Pulver im Röhrenofen plaziert und die Versuche wiederholt. Die Zugabe von Magnesium hat zwar die lokale Trennung von Zink und Schwefel erhöht, allerdings war die Rolle des Magnesiums dabei unklar, da der Schwefel nicht mit dem Magnesium reagierte, sondern darüberhinaus transportiert wurde und kondensierte. Stattdessen kondensierte zum Teil Zink am Magnesium. Der teilweise erfolgreiche Ansatz der direkten Zinksulfid-Zersetzung mit Hilfe eines schwefelaffinen Metalls wie Magnesium ist allerdings fraglich in Bezug auf seine tech-

nische Durchführbarkeit, da Magnesium seinerseits in einem sehr energieintensiven Verfahren hergestellt wird.

In einem ähnlichen Experiment wurde auch im Labor für Hochtemperatur Solartechnik am Paul Scherrer Institut die direkte thermische Zersetzung von Zinksulfid in einem horizontalen Röhrenofen untersucht [96]. Im Unterschied zu den Experimenten von Morianz wurde hier zum raschen Abkühlen des dissoziierten ZnS eine kalte Fläche hinter der Probe plaziert. Diese kalte Fläche wurde entweder durch einen wassergekühlten Metallstab in einiger variabler Entfernung oder durch eine senkrecht hinter dem Reaktanden angeordnete wassergekühlte Metallwand bei einer festgelegten Distanz von 1 cm stromabwärts plaziert. Bei einer konstanten Ofentemperatur von 1870 K wurde nur die Geschwindigkeit des Inertgases (Argon) variiert. Die auf den kalten Flächen kondensierten Produkte wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie analysiert. Mit diesen Experimenten konnte nachgewiesen werden, dass metallisches Zink bei einer direkten thermischen Zersetzung von ZnS in inerter Atmosphäre gebildet wurde. Dabei wurde umso mehr Zink im Kondensat gefunden, je kürzer die Distanz zwischen Reaktand und kalter Fläche bzw. je höher die Gasgeschwindigkeit im Rohr war, d.h. je schneller die Abkühlung (Quenchen) der heißen Reaktionsprodukte erfolgen konnte. Es wurden allerdings keine quantitativen Aussagen zu Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Umsatz und Reinheit der Produkte getroffen.

B. Kupfer-Gewinnung

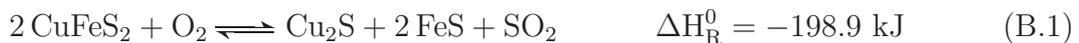
B.1 Konventionelle Extraktion von Kupfer

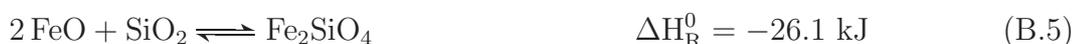
Kennzeichnend für die Kupfererzeugung aus sulfidischen Vorstoffen ist, dass der Verfahrensgang vom typischen Röst-Reduktions-Schema der meisten NE-Metalle abweicht. Dies vor allem, da neben dem Schwefel auch in grossen Mengen vorhandenes Eisen vom Kupfer zu trennen ist. Aus metallurgischen und wirtschaftlichen Gründen hat es sich als zweckmässig erwiesen, Kupfer in einem ersten Schritt in einer Sulfidphase, dem sogenannten Kupferstein (*Matte*), anzureichern. Der schmelzflüssige Kupferstein hat kein oder nur ein geringes Lösungsvermögen für die meist in Form von Gangart enthaltenen Oxide (Ausnahme Fe_3O_4 , das bei den Arbeitstemperaturen in Gehalten bis zu 10% im Stein löslich ist). Dadurch ist es möglich, die Erze auf einen Rohstein zu verschmelzen, der praktisch den gesamten Metallvorlauf (inkl. Edelmetalle) aufnimmt, während die Gangart bei dieser Arbeitsweise in Form einer metallarmen, absetzbaren Schlacke abgetrennt werden kann.

Nahezu allen derzeit praktizierten Kupferprozessen sind die beiden Verfahrensstufen *Schmelzen* und *Konvertieren* gemeinsam. Beim Schmelzen wird im wesentlichen das im Erzkonzentrat reichlich vorhandene Eisen abgetrennt, beim Konvertieren wird der überschüssige Schwefel aus dem vorher gebildeten Stein entfernt. Grundsätzlich kann man zwischen Bad- und Schwebeschmelzprozessen unterscheiden.

Schmelzen

Beim Schmelzen der Kupferkonzentrate laufen in der Reaktionszone mehrere Reaktionen parallel ab. Zunächst wird ein Teil des Schwefels durch Reaktion mit O_2 gemäss Reaktion B.1 bis B.3 beseitigt, während Cu und Fe zwischenzeitlich ihre Oxide bilden (Reaktion B.3 und B.4). Durch Zugabe von Quarz verschlackt das Eisenoxid gemäss Reaktion B.5 zu Fayalith Fe_2SiO_4 , wobei sich ein flüssiges Gemisch aus Eisensilikatschlacke und Kupferstein bildet. Auf diese Weise lässt sich das Eisen (als Schlacke) gut infolge verschiedener Dichten vom Kupferstein abtrennen.





Traditionell wurde für das Schmelzen des Kupfersteins der Erzflammofen entwickelt, der auch heute noch weltweit verbreitet ist. Zur besseren Nutzung der Verbrennungswärme des Schwefels sind später diskontinuierliche (Outokumpu, INCO) und kontinuierliche (Mitsubishi, Noranda) Schwebeschmelzverfahren entstanden, die heutzutage beim Bau neuer Anlagen mehrheitlich eingesetzt werden.

Erzflammofen (reverberatory furnace)

In einem Erzflammofen spielen sich die Reaktionen überwiegend in der Schmelzphase ab (Badschmelzprozess). Das Erzkonzentrat wird durch eine Öl- oder Gasflamme erschmolzen, wobei sich ein Kupferstein mit 30-40% Cu bildet, der anschliessend im Konverter auf Blisterkupfer verblasen wird. Es entsteht eine direkt absetzbare Schlacke mit etwa 0.4% Cu-Gehalt, allerdings kann das Abgas mit nur etwa 2-3% SO₂ nicht wirtschaftlich für die Schwefelsäureherstellung genutzt werden. Der Energiebedarf für eine Tonne Kupfer, das mit dem Flammofen erzeugt wird, liegt bei ca. 24-27 GJ. Ein wesentlicher Vorteil des Erzflammofens ist seine grosse Flexibilität im Hinblick auf unterschiedliche Vorstoffe, die auch feucht verarbeitet werden können. Durch Ersetzen des Flammofens durch einen Elektroofen, entstehen zwar geringere Abgasmengen mit einem SO₂-Gehalt von bis zu 6%, die für eine Schwefelsäureproduktion verwendbar sind, allerdings wird viel elektrische Energie verbraucht (33 GJ/t Cu).

Durch Optimierung des Erzflammofenprozesses wurde das in Südamerika seit 1977 angewendete *Teniente*-Verfahren entwickelt, das mit O₂-angereicherter Luft arbeitet und teilweise die Verbrennungswärme des Schwefels nutzt. Eine Umrüstung unwirtschaftlicher Erzflammöfen kann zu einer fast 30%-igen Reduktion des Energiebedarfs (19 GJ/t Cu) im Vergleich zum klassischen Prozess führen und die Abgasmengen nahezu um die Hälfte reduzieren.

Schwebeschmelzen (flash smelting)

Das Ziel, die beim Rösten des Kupferkieses (CuFeS₂) freiwerdende Wärme für das Schmelzen der Beschickung zu nutzen, hat zu den autogenen^[a] Schmelzverfahren

^[a] *Autogen* bedeutet zwar *selbsttätig*, hier im Sinne von *frei von Energiezufuhr von aussen*, allerdings kommt auch der autogene Outokumpu-Prozess nicht ohne zusätzliche äussere Eingriffe aus, da durch den in der Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoff, der als „Ballast“ ebenfalls auf Ofentemperatur aufgeheizt werden muss, ein Defizit in der Wärmebilanz entsteht.

geführt. Beim autogenen Schmelzen sind die sonst getrennten Verfahrensschritte der Röstung und des Matteschmelzens zu einem einzigen Prozess vereinigt. Während des kontinuierlichen Reaktionsablaufs befinden sich die anfangs festen, danach schmelzflüssigen Teilchen als disperse Phase schwebend in der heißen Gasphase, woraus sich die Bezeichnung *Schwebeschmelzen* ableitet. Einige der wichtigsten Schwebeschmelzverfahren sind das Outokumpu-Verfahren, das mit vorgewärmter und/oder sauerstoff-angereicherter Luft arbeitet, das INCO-Verfahren, das technisch reinen Sauerstoff verwendet und das kontinuierliche Mitsubishi-Verfahren.

Outokumpu-Verfahren Die Entwicklung des Outokumpu-Schwebeschmelzverfahrens durch die Outokumpu Oy in Finnland hatte 1949 zu einer ersten Schwebeschmelzanlage zur Kupfer-Herstellung geführt. Das finnische Verfahren hat sich inzwischen weltweit durchgesetzt: Wenn heute eine neue Hütte errichtet wird und die Kapazität über 100 000 t/a Kupfer liegt, so kommt standardmässig das Outokumpu-Verfahren zum Einsatz. Nahezu 50% des weltweiten Primärkupfers werden heutzutage mit diesem Verfahren hergestellt [131].

Ein Outokumpu-Ofen, in Abbildung B.1 schematisch dargestellt, besteht aus drei Abschnitten: Einem Reaktionsschacht (*reaction shaft*), einem Absatzherd (*settler*) und einem Abgasschacht (*uptake*). Die getrocknete Konzentratsmischung wird mit

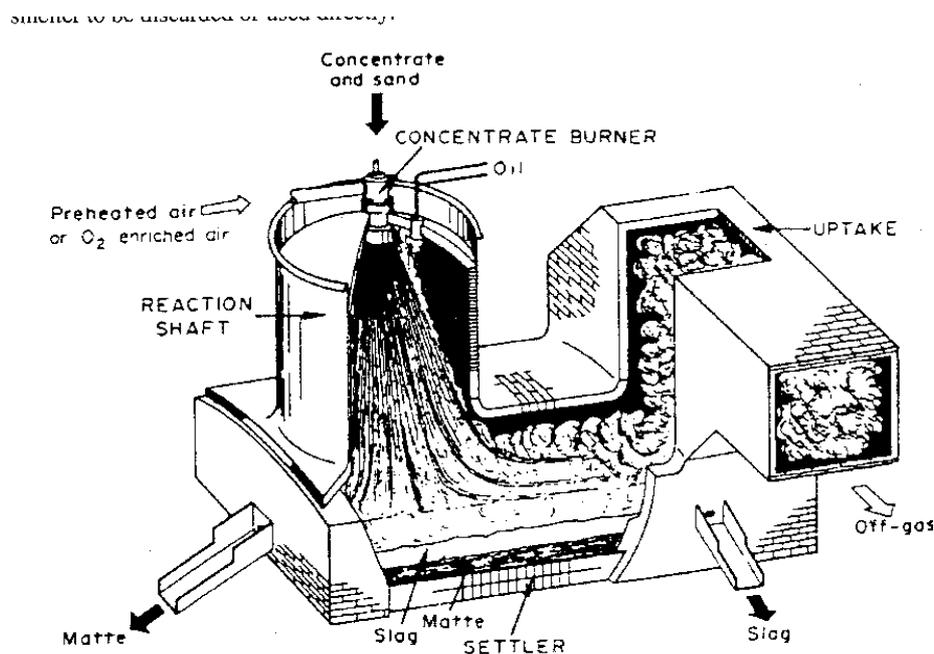


Abb. B.1: Schema des Outokumpu-Ofens, aus [80].

Sand und vorgewärmte Luft den Konzentratbrennern zugeführt. Nach anfänglicher starker Turbulenz stellt sich im Reaktionsschacht, der gleichzeitig dem Rösten und Schmelzen dient, allmählich eine gleichmässige abwärts gerichtete Strömung ein. Im Absetzherd wird der Gas-Strom aus dem Reaktionsschacht von mitgeführten schmelzflüssigen Tröpfchen befreit und in den Abgasschacht umgelenkt. Die Schmelze trennt sich im Absetzherd in eine Matte- und Schlackenschicht. Die Schlacke kann bei geeigneter Zusammensetzung als Schotter für Bahn- und Wegebauten oder zur Herstellung von Pflastersteinen grosser Härte und Festigkeit verwendet werden. Die Matte mit Kupfer-Gehalten zwischen 45-65% wird anschliessend in Konvertern verblasen. Die Schlacke durchläuft zur Verminderung des hohen Kupfer-Gehalts (0.8-1.5%) entweder eine Flotation oder einer Behandlung im Elektroofen^[b] (Schlackenentkupferung, „Armmachen“). Im Outokumpu-Ofen werden ca. 20-24 GJ pro Tonne Kupfer aufgewendet und das Abgas mit 15% SO₂ wird nach Durchlaufen eines Abhitzekeessels zur Nutzung der Abwärme einer Schwefelsäure-Kontaktanlage zugeführt.

INCO-Verfahren Die INCO (The International Nickel Co. of Canada, LTD) benutzte als erstes Unternehmen auf dem Gebiet der Nichteisen-Metallurgie technisch reinen Sauerstoff im Grossbetrieb. Für das Schwebeschmelzen wurden von INCO in den aufeinanderfolgenden Jahren 1952 und 1953 je ein Ofen mit 500 t/d und 1000 t/d Durchsatz an Konzentraten in Betrieb genommen. Trotz der guten Ergebnisse der INCO in ihrer Anlage in Ontario, arbeiten nur wenige weitere Werke in der westlichen Welt nach diesem Prinzip. Der INCO-Ofen ist ähnlich wie ein Erzflammenofen konstruiert, der zusätzlich mit Sauerstoff-Konzentratbrennern ausgestattet ist. Der besondere Vorteil des Verfahrens zeigt sich beim Abgas, das 75 – 80 vol-% SO₂ enthält, so dass eine effiziente Verflüssigung mit anschliessender Schwefelsäureproduktion möglich ist. Allerdings ist wegen dieser hohen SO₂-Konzentrationen eine gute Abdichtung des Ofens nach aussen bei hohen Temperaturen notwendig. Der gesamte Reaktor ist daher mit einem Stahlmantel gekapselt. Bisher werden mit dem INCO-Prozess nur Konzentrate mit relativ geringen Gehalten an Verunreinigungen wie Zink und Blei verarbeitet. Der Energiebedarf ist mit ca. 17 GJ/t Cu im Vergleich zu den anderen Verfahren relativ gering.

KIVCET-Verfahren 1963 wurde in Kasachstan zum ersten Mal im KIVCET-Prozess ein Schmelzzyklon eingesetzt. Gegenüber dem eigentlichen Schwebeschmelzverfahren wird im KIVCET-Ofen durch die intensive Durchmischung der Reaktanden in dem Zyklon eine sehr hohe Leistungsdichte erzielt. Dieser Prozess ist für die Behandlung von Kupfersulfid-Konzentraten ausgelegt, die grosse Mengen anderer Wertme-

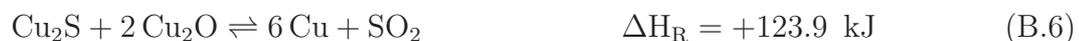
^[b] Die Wahl des Verfahrens hängt von wirtschaftlichen Überlegungen ab: Die Flotations-Abgänge erfordern eine Deponie und den Transport dorthin, ausserdem bleibt das Material ungenutzt. Die Behandlung im Elektroofen hängt vor allem vom Strompreis ab, doch lässt sich die Absetzschlacke meist als gutes Baumaterial für den Strassen- oder Wasserbau und als granulierten Schlacke für verschiedene Verwendungszwecke praktisch nutzen.

talle enthalten, die neben dem Kupfer gewonnen werden können. Der KIVCET-Ofen arbeitet mit technischem Sauerstoff, der horizontal zur vertikal zugeführten Konzentrat/Sand-Mischung einströmt. Dieses Verfahren kann zwischen dem klassischen Bad- und dem moderneren Schwebeschmelzprozess angesiedelt werden, da der Ofenraum durch eine in das Schmelzbad hereinragende Trennwand in eine unter dem Zyklon befindliche Trennkammer (oxidierende Atmosphäre) und einen Absetzherd (reduzierende Atmosphäre) aufgeteilt ist. Mit dem KIVCET-Verfahren werden zwar ein hochkupferhaltiger Stein (mindestens 50% Cu), eine direkt absetzbare Schlacke (weniger als 0.5% Cu) und ca. 80% SO₂-haltiges Abgas erzeugt, allerdings auf Kosten des Energieverbrauchs, der mit ca. 31 GJ/t Cu sogar höher als beim Erzflamofen liegt.

Konvertieren (Converting) im Peirce-Smith-Konverter

Der aus den Schmelzreaktionen erhaltene Stein wird meist in einem Peirce-Smith-Konverter zu Blisterkupfer verblasen („Verblaserösten“). Heutzutage sind etwa tausend der im Vergleich zum Schmelzofen wesentlich kleineren Peirce-Smith-Konverter (PS-Konverter) weltweit in Betrieb. Der PS-Konverter besteht aus einem horizontalen, drehbaren, mit Magnesiasteinen ausgekleidetem Zylinder, der mit einer Reihe von Düsen zum Einblasen von Wind versehen ist. Der Konverter wird so gedreht, dass der Wind ständig in die Steinphase bläst und der zweistufige Konverterprozess stattfinden kann.

In der ersten Stufe des Verblasens wird noch vorhandenes Eisensulfid aus dem Kupferstein zum Oxid abgeröstet (Reaktion B.2), welches mit zugeschlagenem Quarz verschlackt (Reaktion B.5). In der zweiten Stufe wird das Kupfersulfid teilweise zu Kupferoxid oxidiert (Reaktion B.3), welches sich mit unverändertem Kupfersulfid unter Bildung von metallischen Kupfer und SO₂ umsetzt (Reaktion B.6).



Die Reaktionen B.2 und B.3 liefern die Wärme für den Verblaseprozess, wobei zu Beginn des Verblasens der Konverter stark angewärmt werden muss. Das erhaltene Konverterkupfer heisst *Rohkupfer* oder *Blisterkupfer* und wird in einer Raffinationsanlage elektrolytisch gereinigt.

Kontinuierliche Verfahren zur Kupfergewinnung

Mitsubishi-Verfahren Bestrebungen, kontinuierliche Verfahren zu entwickeln, die eine Kupfergewinnung direkt aus den Konzentraten zumindest bis zum Blisterkupfer

erlauben, haben zum Mitsubishi-Verfahren geführt, das 1974 zum ersten Mal in Betrieb ging. Bei diesem Verfahren sind die drei Teilvorgänge Steinschmelzen, Schlackeverarmen und Konvertieren in drei miteinander verbundenen Öfen gekoppelt. Das Mitsubishi-Verfahren ist das einzige kontinuierliche Verfahren zur Erzeugung von Blisterkupfer, welches sich grosstechnisch durchgesetzt hat. In Abbildung B.2 ist der Mitsubishi-Prozess schematisch dargestellt.

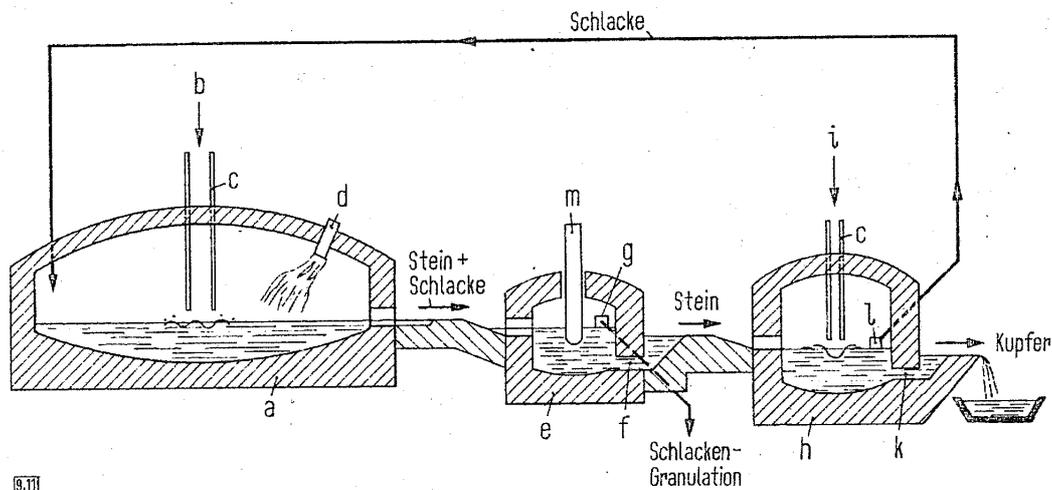


Abb. B.2: Ofen-Schema des Mitsubishi-Verfahrens, aus [104]. *a* Schmelzofen, *b* Zufuhr von Erz und Zuschlägen, *c* Aufblaslanzen, *d* Brenner, *e* Schlackenbehandlungs-ofen (Elektroofen), *f* Syphon zum Abfluss der Matte, *g* Schlacken-Überlauf, *h* Verblaseofen, *i* Zufuhr von Kalk, *k* Syphon zum Abfluss des Blisterkupfers, *l* Schlacken-Überlauf und deren Rückführung in den Schmelzofen, *m* Anode.

Im ersten Ofen (Schmelzofen) werden getrocknete Konzentrate, Quarzsand und Kalk sowie die basische Rücklaufschlacke aus dem Verblaseofen zugeführt, während die sauerstoffangereicherte Luft durch gekühlte Lanzen zuströmt, wobei Brenner zusätzliche Energie liefern. Es laufen eine Matte von ca. 65% Cu sowie eine Schlacke mit über 1% Cu gemeinsam in den zweiten Ofen ab. Im zweiten Ofen (Elektroofen) findet die Schlackenbehandlung (Phasentrennung von Matte und Schlacke sowie Armaturen der Schlacke) statt. Während die Matte in den dritten Ofen überläuft, wird die Schlacke mit ca. 0.5% Cu abgesetzt. Im dritten Ofen (Verblaseofen) wird wieder sauerstoffangereicherte Luft durch gekühlte Lanzen aufgeblasen. Eine Besonderheit ist, dass an dieser Stelle nur Kalk als Zuschlag zugesetzt wird, wodurch einerseits der reichlich gebildete Magnetit eine wesentliche Schmelzpunktniedrigung erfährt (System $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CaO} - \text{Cu}_2\text{O}$), andererseits die Schlackenmengen gering bleiben. Ausserdem wird der Schwefel-Gehalt des ablaufenden Blisterkupfers weit unter 1% gedrückt. Die basische Schlacke weist einen Gehalt von 10-15% Cu

auf und geht nach Granulation in Wasser in den Schmelzofen zurück. Die Abgase kommen nach Abkühlung in Abhitzekesseln mit einer Konzentration von ca. 15% SO_2 in eine Kontaktanlage. Während der Energieverbrauch etwa den Verhältnissen beim Outokumpu-Verfahren entspricht (ca. 22 GJ/t Cu), liegen die Investitions- und Personalkosten deutlich niedriger. Ausserdem ist beim Mitsubishi-Verfahren in begrenztem Mass auch der Einsatz von Schrott möglich.

Noranda-Verfahren Auch das *Noranda-Verfahren*, 1973 erstmals in Betrieb gegangen, war ursprünglich dafür ausgelegt, direkt aus dem Konzentrat ohne zusätzlichen Konverter, Blisterkupfer zu erzeugen.

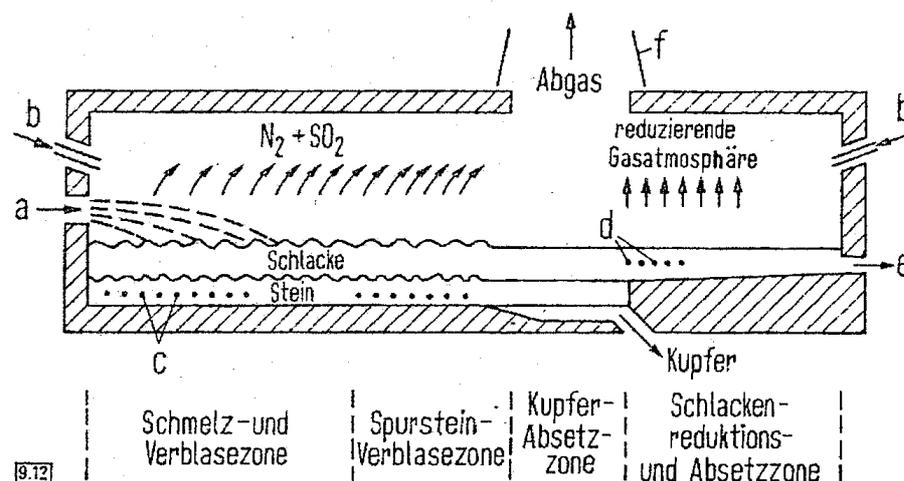


Abb. B.3: Ofen-Schema des Noranda-Verfahrens, aus [104]. *a* Zufuhr von Konzentrat und Zuschlägen, *b* Brenner, *c* Luftdüsen, *d* Düsen für reduzierende Gase, *e* Schlackenaustritt, *f* Abgashaube.

Die beim Mitsubishi-Verfahren noch getrennten Reaktionszonen sind hier in einem einzigen Reaktionsraum, bestehend aus einem grossdimensionierten drehbaren Zylinder, vereinigt (Abbildung B.3). Im vorderen Teil des Reaktors sind eine Reihe von Düsen angeordnet, die mit O_2 -angereicherter Luft gespeist werden. Der Ofen wird mit den rohen (feuchten) Erzkonzentraten und den Zuschlägen beschickt und die Schmelzprodukte Matte und Schlacke bewegen sich im Gleichstrom, wodurch die Schlacke einen sehr hohen Anteil an Cu (bis zu 12%) erhält und durch Flotation aufgearbeitet werden muss. An der tiefsten Stelle des Ofens sammelt sich das Blisterkupfer als Endprodukt. Da dieses aber sehr schwefelreich war (bis 2% S) und hohe Gehalte an Antimon, Bismut und Blei enthielt, wird heutzutage mit dem Noranda-Ofen nur bis zum Spurstein (annähernd Cu_2S) verblasen, der anschlies-

send im Peirce-Smith-Konverter auf Blisterkupfer verblasen werden muss. Die SO_2 -Konzentration der Abgase liegt zwischen 8 und 15%, abhängig vom Sauerstoffgehalt des Windes und von der Heizgasmenge der Brenner. Das Noranda-Verfahren zeichnet sich vor allem durch seine hohe Flexibilität hinsichtlich unterschiedlicher Rohstoffe aus. Auch komplexe Schrotte mit hohem Kunststoffanteil (z.B. Elektronikschrott) werden zusammen mit dem Konzentrat verarbeitet, der Energieverbrauch beträgt 22 GJ/t Cu.

Raffination

Das nach dem Verblasen im Peirce-Smith-Konverter erhaltene Roh- oder Blisterkupfer enthält etwa 94-97% Kupfer, sowie die Verunreinigungen Zink, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Bismut, Eisen, Cobalt, Nickel, Schwefel, Selen, Tellur und gegebenenfalls die Edelmetalle Silber, Gold und Platin. Zur Befreiung von diesen Fremdstoffen wird das Rohkupfer zuerst einer Raffinationsschmelze und dann einer elektrolytischen Raffination unterworfen.

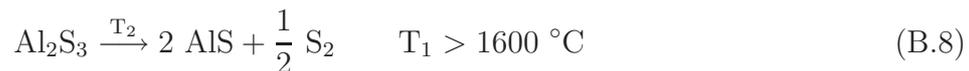
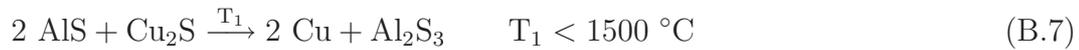
Das Raffinationsschmelzen besteht ebenfalls aus einem oxidierenden und reduzierenden Schmelzen. Das Rohkupfer wird dabei in kleinen Flammöfen zunächst mit schlackenbildenden Zuschlägen geschmolzen und unter Luftzutritt erhitzt, wobei sich z.B. Zn, Pb, As und Sb verflüchtigen und Fe und Ni verschlacken. Nach einigen Stunden reagiert entstandenes Kupfer(I)oxid (Cu_2O) mit noch vorhandenem Kupfersulfid gemäss Reaktion B.6 unter SO_2 -Entwicklung. Zur Beseitigung des noch vorhandenen Kupferoxids wird schliesslich noch mit Holzkohle oder Anthrazit reduziert. Das so erhaltene *Garkupfer* besteht zu über 99% aus Kupfer und enthält noch die gesamten Edelmetalle.

Zur elektrolytischen Raffination giesst man das Garkupfer in die Form grosser, 3 cm dicker Anodenplatten, welche man in einer als Elektrolyt dienenden schwefelsauren Kupfersulfatlösung mit Feinkupferblech-Kathoden zusammenschaltet. Beim Einschalten des Stromes (wenige Zehntel Volt Spannung mit einem Energieverbrauch von 0.20-0.25 kWh je kg Elektrolytkupfer) geht Kupfer an der Anode in Lösung, während sich an der Kathode aus der Kupfersulfatlösung reines Kupfer (Reinheit 99.95%) als hochroter, dichter Niederschlag abscheidet. Von den Beimengungen gehen die unedleren Metalle (Eisen, Nickel, Cobalt, Zink), die ein negativeres Potential als Kupfer besitzen, mit dem Kupfer anodisch in Lösung, ohne sich mit ihm kathodisch abzuscheiden, während die edleren Metalle (Silber, Gold, Platin), die ein positiveres Potential als Kupfer aufweisen, als Staub von der sich auflösenden Anode abfallen und mit anderen festen Abfallstoffen den Anodenschlamm bilden, der als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der enthaltenen Edelmetalle dient und sich nicht mehr am elektrolytischen Vorgang beteiligt. Der Erlös der Edelmetalle ist ein wesentlicher Aktivposten für die Kosten der Kupferraffination.

B.2 Alternative Vorschläge zur Kupfer-Gewinnung

B.2.1 Bildung von elementarem Schwefel

Anknüpfend an die Idee von Todd und Warner für die Zink-Produktion (Kapitel A.2.5) schlägt Anderson in einem Patent die Reduktion von Metallsulfiden aus komplexen Erzen mit Hilfe einer Aluminiumsulfid-Schmelze vor [127]. Als Beispiel ist die Reduktion von Kupfersulfid mit Aluminiumsulfid bei einer Temperatur T_1 (Reaktion B.7) und dessen Regenerierung bei einer höheren Temperatur T_2 (Reaktion B.8) aufgeführt. Der ursprünglich im Kupfersulfid gebundene Schwefel wird dabei als elementarer Schwefel freigesetzt.



Bei genauerer Betrachtung erscheint dieses Reaktionsschema allerdings nicht ganz einfach. Die in Reaktion B.7 benötigte und in Reaktion B.8 entstehende Aluminiumsulfid-Verbindung „AlS“ liegt in der Gasphase vor (es wurden keine Daten über die Existenz einer kondensierten Phase gefunden), was die Durchführbarkeit eines solchen Prozesses mindern dürfte. Möglicherweise wurden aus diesem Grund keine weiteren Untersuchungen im Hinblick auf die experimentelle oder technische Weiterentwicklung des Verfahrens vorgenommen.

B.2.2 Autogene Kupfer-Produktion

Eine Methode zur autogenen Kupfer-Herstellung unter Vermeidung von SO_2 -Bildung stellte Norman Anfang der 1970er Jahre vor [132, 133]. Sein Verfahren basiert auf Überlegungen, die schon Ende des 19. Jahrhunderts von Stickney patentiert wurden [134–136]. Norman beschreibt Experimente, in welchen Kupferkies (CuFeS_2) in einem Festbett mit Sauerstoff/Wasserdampf-Gemischen autotherm zu den entsprechenden binären Oxiden und elementarem Schwefel umgesetzt wurden. Die Produkte müssen aber anschliessend noch hydrometallurgisch zu den Metallen reduziert werden. Um die Anwendbarkeit des Verfahrens abzuklären, haben wir thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen durchgeführt [113]. Aus diesen Rechnungen ging hervor, dass die von Norman erwähnten Produkte unter den angegebenen Bedingungen thermodynamisch nicht die stabilsten sind. Möglicherweise ist die ausgeprägte Pfropfenströmung im Festbett eine entscheidende Voraussetzung für das Nicht-Entstehen von SO_2 . Man kann sich vorstellen, dass unter diesen Bedingungen in einer ersten Phase am Reaktoreingang die Reaktion von CuFeS_2 mit O_2 zu CuO und Fe_2O_3 bzw. CuFe_2O_4 und SO_2 abläuft. Der verbleibende Wasserdampf reagiert auf dem weiteren

Weg durch den Reaktor nur mit dem Eisenanteil des CuFeS_2 , so dass H_2S und H_2 neben Fe_3O_4 und Cu_2S entstehen. Die gasförmigen Produkte H_2S und H_2 reagieren mit dem vorher gebildeten SO_2 in einer Art Claus-Reaktion zu elementarem Schwefel und Wasser. Die festen Produkte Fe_3O_4 und Cu_2S reagieren dann selektiv mit Sauerstoff aus dem nachströmenden frischen Sauerstoff/Wasserdampf-Gemisch.

Obwohl bei diesem Verfahren kein Schwefeldioxid entsteht und es autotherm gefahren werden kann, wurde es bis heute nicht technisch realisiert. Möglicherweise ist ein Hinderungsgrund dafür, dass die streng einzuhaltende Pfropfenströmung nicht mit dem Einsatz von Wirbelschichtreaktoren (mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten) vereinbar ist.

B.2.3 „Abgasfreie“ Kupferproduktion

Im konventionellen Prozess konnte durch Ausnutzen der überschüssigen Abwärme durch effizientes Rezirkulieren der Abgase (SO_3 , SO_2 , O_2) die Produktivität sowie die O_2 -Ausnutzung gesteigert werden, ohne schwefelhaltige Abgase zu emittieren. Die Voraussetzung dazu ist allerdings immer ein in der Nähe verfügbarer Schwefelsäuremarkt. Warner schlägt eine weitere Option zur abgasfreien Kupferproduktion vor [137], für den Fall, dass kein Schwefelsäuremarkt, aber eine der weitverbreiteten Kalkstein- oder Dolomit-Lagerstätten in der Nähe der Hütte verfügbar ist. Laut Warner verspräche die Gas-Feststoff-Reaktion von reichhaltigem SO_2 -Gas mit Kalkstein oder Dolomit bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer hohen Exothermie bei Nutzung der Abwärme eine zukunftssträchtige Niedrig-Energie-Schmelz-Technologie. Für die grossen Mengen CO_2 , die dabei freigesetzt würden, schlägt Warner eine Verflüssigung mit anschliessender Sequestrierung unter dem Ozean vor. Das zuvor von Verunreinigungen befreite Produkt (CaSO_4) könnte in den abgebauten Kalkstein-Lagerstätten wieder deponiert werden.

Trotz der guten Idee, einen abgasfreien Prozess zu entwickeln, erscheint dieser Ansatz nicht optimal. Statt das Problem der SO_2 -Produktion zu lösen wird ein Verfahren vorgeschlagen, dass neben zusätzlichen enormen CO_2 -Emissionen auch noch grosse Mengen von Feststoff-Abfällen erzeugt. Ausserdem entspricht die Sequestrierung des verflüssigten CO_2 eher eine Verlagerung des Problems als eine Lösung.

B.2.4 Solare Produktion von Kupfer

In der Literatur konnten bisher keine wissenschaftlichen Arbeiten über eine solare Produktion von Kupfer ausfindig gemacht werden. Einzig ein Bericht über Untersuchungen liegt vor, die im Rahmen einer Semesterarbeit im Departement Maschinenbau und Verfahrenstechnik der ETH Zürich in der Professur für erneuerbare Energieträger zur solaren Produktion von Kupfer durchgeführt wurden [138]. Dort wurde synthetischer Kupferkies (CuFeS_2) in einem Reaktor im Sonnensimulator der

ETH Zürich auf Temperaturen oberhalb 1300 K geheizt, um, wie ursprünglich geplant, Kupfer aus der Gasphase zu gewinnen. Die eventuell mitverdampften Verunreinigungen sollten durch fraktionierte Destillation vom Hauptprodukt abgetrennt werden. Der dazu verwendete Reaktor wurde nicht explizit für diese Untersuchungen konstruiert, sondern aus umgebauten älteren Solarreaktoren so gut wie möglich an die Anforderungen angepasst. Dadurch sind eventuell die vielen Fehlversuche zu erklären, und die Tatsache, dass nur relativ wenige erfolgreiche Experimente durchgeführt wurden. Eine kupferfarbene dünne Schicht, die sich während eines Experiments am Eingang des verwendeten CPC^[c] gebildet hatte, deutete darauf hin, dass Kupfer tatsächlich aus der Gasphase dort kondensierte. Für einen genauen Beweis habe aber nicht genügend Probenmaterial zur Verfügung gestanden. Nach Umbau des Reaktors wurde die Extraktion von Kupfer aus Chalkopyrit auf schmelzflüssigem Weg angestrebt, wobei das Produkt nach einem 7-minütigen Experiment mit kaltem Gas schnell abgekühlt wurde. In diesem Versuch sei Kupfer qualitativ mittels Röntgendiffraktometrie im gequenchten Produkt nachgewiesen worden. Die Aussagekraft der Diffraktogramme ist allerdings dadurch eingeschränkt, dass sich die Reflexe mehrerer im Produkt enthaltener Phasen überlagern. Insbesondere hat ein Reflex für ein wichtiges Nebenprodukt (FeS) dieselbe Lage wie der wichtigste Kupfer-Reflex. Sicher kann dem Diffraktogramm nur entnommen werden, dass nur ein geringer Anteil an metallischem Eisen entstanden ist.

^[c] CPC steht für *compound parabolic concentrator*. Ein CPC ist ein nichtabbildender Konzentrador mit spekulär reflektierender Innenwand. Damit lässt sich z.B. die in einem primären Konzentrador gesammelte solare Bestrahlung noch verstärken.

*C. Ergebnisse der Zersetzungsexperimente in Tabellen
zusammengefasst*

Tab. C.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Cu₂S-Zersetzungsexperimente

Im Strahlungssofen				Phasenanalyse mit XRD ^[a]			Chemische Analyse mit RFA ^[b]		
Exp. Nr.	Edukt	Masse [mg]	Zeit [min]	Cu: Cu _{1.96} S	Cu: Cu _{1.92} S	Cu: Cu ₂ S	S [wt-%]	Cu [wt-%]	Cu:S molar ratio
	Synthetischer Chalkosin Cu ₂ S						21.13	78.87	0.53
IF_010	Cu ₂ S	142	2.25	0	0	kein Cu ₂ S	18.59	81.41	0.45
IF_012	Cu ₂ S	130	2.25	0	kein Cu _{1.92} S	0	18.10	81.90	0.44
IF_011	Cu ₂ S	144	4	0	0	kein Cu ₂ S	18.90	81.10	0.46
IF_014	Cu ₂ S	142	5.5	10	0.91	10	17.49	82.51	0.42
IF_013	Cu ₂ S	146	6	1.89	0.81	1.13	17.60	82.40	0.42
IF_016	Cu ₂ S	139	6	kein Cu _{1.96} S	0.39	0.61	18.59	81.41	0.45
IF_015	Cu ₂ S	139	12	kein Cu _{1.96} S	1.00	2.13	16.34	83.66	0.39
IF_018	Cu ₂ S	152	24	3.18	1.52	2.33	16.37	83.63	0.39
IF_004	Cu ₂ S	138	27.5	3.40	2.62	4.86	16.06	83.94	0.38
IF_005	Cu ₂ S	142	43.5	13.67	3.73	5.13	14.24	85.76	0.33

^[a] Die Phasenanalyse der gequenchten Produkte wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Hier sind die Intensitätsverhältnisse der Reflexe der jeweiligen Phasen angegeben. Dazu wurden folgende Reflexe ausgewertet: Cu (200), Cu_{1.96}S (215), Cu_{1.92}S (312), Cu₂S(101).

^[b] Die chemische Analyse zur Bestimmung der Gehalte an Schwefel (S) und Kupfer (Cu) wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt.

Tab. C.2: Zusammenfassung der Ergebnisse der CuFeS₂-Zersetzungsexperimente

Im Strahlungssofen				Phasenanalyse mit XRD ^[a]				Chemische Analyse mit RFA ^[b]				
Exp-Nr.	Edukt Edukt	Masse [mg]	Zeit [min]	Cu: Cu _{1.96} S	Cu: Cu ₅ FeS ₄	Cu: FeS	Cu: Fe	S [wt-%]	Cu [wt-%]	Fe [wt-%]	S:Cu molar ratio	Fe:Cu molar ratio
	Synthetischer Kupferkies CuFeS ₂							34.46	35.45	30.09	1.93	0.97
IF_022	CuFeS ₂	125	2	1.20	0.06	0.11	kein Fe	26.70	40.27	33.04	1.31	0.93
IF_023	CuFeS ₂	124	2	0.86	0.08	0.11	kein Fe	26.75	43.74	29.51	1.21	0.77
IF_020	CuFeS ₂	124	4	2.00	0.28	0.26	3.00	24.73	43.36	31.91	1.13	0.84
IF_021	CuFeS ₂	125	4	2.00	0.20	0.28	1.00	24.77	43.36	31.87	1.13	0.84
IF_024	CuFeS ₂	130	4	1.75	0.07	0.17	kein Fe	26.88	42.85	30.27	1.24	0.80
IF_008	CuFeS ₂	192	6	1.60	0.16	0.13	2.67	27.00	40.66	32.34	1.32	0.90
IF_006	CuFeS ₂	170	8	4.00	0.31	0.29	1.71	25.71	42.86	31.43	1.19	0.83
IF_007	CuFeS ₂	163	8	3.67	0.31	0.23	1.22	24.71	40.68	34.61	1.20	0.97
IF_009	CuFeS ₂	150	12	8.00	0.39	0.32	kein Fe	25.45	43.09	31.46	1.17	0.83

^[a] Die Phasenanalyse der festen gequenchten Produkte wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Hier sind die Intensitätsverhältnisse der Reflexe der jeweiligen Phasen angegeben. Dazu wurden folgende Reflexe ausgewertet: Cu (200), Cu_{1.96}S (104), Cu₅FeS₄ (440), FeS (112), Fe (110).

^[b] Die chemische Analyse zur Bestimmung der Gehalte an Schwefel (S), Kupfer (Cu) und Eisen (Fe) wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt.

Tab. C.3: Zuordnung der identifizierten Reflexe einer Cu_2S -Probe, die 24 min im Strahlungsofen reduziert wurde. Ein Ausschnitt des zugehörigen Röntgendiffraktogramms ist in Abbildung 8.2(d) abgebildet.

Reflexe der XRD-Messung 2θ [°] ^[b]	Intensität [%]	^[a] Ref:	Zugeordnete Phase und hkl der Netzebene			
			4-836 Cu [hkl]	29-578 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ [hkl]	30-505 $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ [hkl]	24-057 Cu_2S [hkl]
33.8250	16					002
34.4338	37			102	212	
35.5919	26				301	
36.9250	15					101
38.2991	26				114 (evtl.)	
39.9250	13			110	220	
41.4051	72			103		
42.9520	17				303	
45.0295	23				312	
46.0711	20				400	
47.5664	75				223	102
49.1250	11	^[c]				
49.7192	48			104	402	
50.9250	16			113	320	
51.9917	25				321	
55.3082	81		111		305	
57.9576	47			114	323	
58.7245	100			201	500	110
62.0213	91			202	502	
64.8330	35		200			
69.1839	26			212	512	112
78.6500	12	^[c]				
87.4250	11			215		
98.4250	13		220			

^[a] Die 2θ -Werte sind für die Messung mit einer Fe-Röhre bei $\lambda = 1.9636\text{Å}$ gültig. Die Referenzwerte sind unter der angegebenen PDF-Nummer in der ICDD-Datenbank der XRD-Pattern zu finden [139].

^[b] Die Reflexe wurden ohne internen Standard gemessen und sind daher nicht korrigiert.

^[c] Diese Reflexe konnten nicht zugeordnet werden.

Tab. C.4: Zuordnung der identifizierten Reflexe einer CuFeS_2 -Probe, die 8 min im Strahlungssofen reduziert wurde. Ein Ausschnitt des zugehörigen Röntgendiffraktogramms ist in Abbildung 8.4(c) abgebildet.

Reflexe der XRD-Messung 2θ [°] ^[b]	Intensität [%]	^[a] Ref:	Zugeordnete Phase und hkl der Netzebene				
			4-836 Cu [hkl]	24-080 FeS [hkl]	83-985 Cu_5FeS_4 [hkl]	6-696 α -Fe [hkl]	29-578 $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ [hkl]
34.3689	7				311		102
35.9403	17				222		
37.8574	38			110			
38.4961	8			004			
39.9891	2						110
41.250	4						103
41.6912	12				400		
42.6868	42			112			
45.0250	3			201			
45.4750	3				331		
49.8530	3						104
53.3572	5			203			
55.1466	100		111	114			
57.1025	7					110	
60.4812	39			211	440		
64.8379	12		200				
67.2473	6			213			
68.3786	20			300			
72.5157	6			116			
82.5649	7			008			
84.1250	2			222			
90.8500	1				800		
93.4981	4			224			
94.6250	3			118			
98.6045	7		220				

^[a] Die 2θ -Werte sind für die Messung mit einer Fe-Röhre bei $\lambda = 1.9636\text{Å}$ gültig. Die Referenzwerte sind unter der angegebenen PDF-Nummer in der ICDD-Datenbank der XRD-Pattern zu finden [139].

^[b] Die Reflexe wurden ohne internen Standard gemessen und sind daher nicht korrigiert.

D. Input-File für VeGaS-Rechnung

Für die Ray Tracing Rechnungen wurden die verschiedenen vorhandenen Flächen, deren Geometrien sowie optische Eigenschaften in Form des `geometry.mc`-Files eingegeben. Für den Fall des vertikalen Reflektors, mit der Bogenlampe parallel zur optischen Achse ist diese Datei im folgenden wiedergegeben. Für die Rechnung wurden mehr Flächen als notwendig eingegeben. Darunter einige Kontrollflächen (Zähler- oder Absorptionsflächen), um die gesamte Strahlungsleistung zu erfassen.

`geometry.mc`

```
DIM=3
DAT=N
NO_R=10000000 ..... Anzahl Lichtstrahlen
SMALL=1.e-7
HUGE= 1.e6
SEED=26759 ..... Start-Zufallszahl
POWER=600.e-6 ..... Leistung der Lichtquelle in MW
NO_C_SOURCE=0
NO_R_SOURCE=0
NO_P_SOURCE=0
NO_S_SOURCE=1
NO_TRIANG=0
NO_RECTANGLE=1
NO_RING=3
NO_SPHERE=1
NO_SD=1
NO_CONE=2
NO_CPC=0
NO_PD=0
NO_ELLT=0
NO_ROTCT=1 ..... Anzahl Rotationsflächen
ALPHA0=0.
SIGMA0=0.
RGO=N
WRITE_CHANCE=0.000001

S_SOURCE 1: ..... Lichtquelle
TYPE=L
xNAME=ldv.sp1 ..... Stützpunkte der relativen Lichtstärkeverteilung in Datei ldv.sp1
X_V=0. ..... Ausrichtungsvektor der Lichtstärkeverteilung
Y_V=0.
Z_V=1.
X_P=0 ..... Koordinaten des Zentrums der Lichtstärkeverteilung
Y_P=0.
Z_P=0.232379
RAD=0.001 ..... Radius der Lichtquelle
REL_STREN=1.
```

1) RECTANGLE_zma: Absorptionsfläche an oberer Reflektoröffnung
X_1=-0.03
Y_1=-0.03
Z_1=0.479
X_2=-0.03
Y_2=0.03
Z_2=0.479 Positionierung an oberer Reflektorkante
X_V=1.
Y_V=0.
Z_V=0.
H=0.06 Seitenlänge des Quadrats
EPS=1.
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=D
NO_SEG1=7
NO_SEG2=7

2) RING_absorbierend: Absorptionsfläche an unterer Reflektoröffnung (Brennebene)
X_C=0.
Y_C=0.
Z_C=-0.232379 Positionierung in unterer Brennebene
X_N=0.
Y_N=0.
Z_N=-1.
R_1=0.
R_2=0.43 Radius ist grösser als derjenige des Reflektors auf dieser Höhe
EPS=1.
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=D
NO_SEG1=18
NO_SEG2=25

3) RING_Anode Zählerfläche in Anodennähe
X_C=0.
Y_C=0.
Z_C=0.252379
X_N=0.
Y_N=0.
Z_N=1.
R_1=0.
R_2=0.05
EPS=0.

RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=Z
NO_SEG1=9
NO_SEG2=9

4) RING_Kathode Zählerfläche in Kathodennähe

X_C=0.
Y_C=0.
Z_C=0.212379
X_N=0.
Y_N=0.
Z_N=-1.
R_1=0.
R_2=0.05
EPS=0.
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=Z
NO_SEG1=9
NO_SEG2=9

5) SPHERE_Lampe Zählerfläche um Lichtquelle herum

X_C=0.
Y_C=0.
Z_C=0.232379
R=0.0025
EPS=0.
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=Z
NO_SEG1=10
NO_SEG2=12

```
6) SD_Probe ..... Probenhalbkugel
X_C=0. .... Koordinaten des Halbkugelzentrums
Y_C=0.
Z_C=-0.232379
X_N=0. .... Ausrichtungsvektor der Halbkugel
Y_N=0.
Z_N=-1.
R=0.0025 ..... Radius
H=0.0025 ..... Höhe der Halbkugel, hier gleich dem Radius
EPS=1.0 ..... Emissivität der Halbkugeloberfläche
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=D ..... Reflexionseigenschaft: diffus streuend
NO_SEG1=10 ..... Zählersegmente
NO_SEG2=12

7) CONE_Cylinder1 ..... Horizontales Rohr des Γ-förmigen Lampenhalters
X_F=0.
Y_F=0.
Z_F=0.114879
X_V=1.
Y_V=0.
Z_V=0.
R_1=0.0175 ..... Radius
R_2=0.0175
H=0.207 ..... Länge
EPS=1.
RER=N
RR1=N
RR2=N
AL1=0.0
AL2=0.0
SG1=0.0
SG2=0.0
REF=D
NO_SEG1=10
NO_SEG2=12

8) CONE_Cylinder2 ..... Vertikales Rohr des Γ-förmigen Lampenhalters
X_F=0.207
Y_F=0.
Z_F=-0.232379
X_V=0.
Y_V=0.
Z_V=1.
R_1=0.0175
R_2=0.0175
H=0.347258
EPS=1.
```

RER=N
 RR1=N
 RR2=N
 AL1=0.0
 AL2=0.0
 SG1=0.0
 SG2=0.0
 REF=D
 NO_SEG1=10
 NO_SEG2=12

9) ROTC: Ellipsoide Rotationsfläche
 F_X=0. Koordinaten des Ellipsoidzentrums
 F_Y=0.
 F_Z=0.
 V_X=0. Vektor parallel zur Rotationsachse
 V_Y=0.
 V_Z=1.
 ZMI=-0.479 Unterkante der Reflexionsfläche^[a]
 ZMA=0.479 Oberkante der Reflexionsfläche
 PHI=0. Startwinkel
 DPH=6.2831853 Winkel nach der Rotation
 CTY=S
 FNAME=spline.spl Stützpunkte der zu rotierenden Ellipse in Datei `spline.spl`
 RBD=.43 Maximaler Radius der Rotationsfläche
 LBSTEPS=100 Parameter zur Nullstellenberechnung
 ITSTEPS=100 Anzahl Iterationsschritte
 RES=1.e-8 Abbruchkriterium
 EPS=0.1 Emissivität der Spiegeloberfläche
 RER=N
 RR1=N
 RR2=N
 AL1=0.0
 AL2=0.0
 SG1=0.0
 SG2=0.0
 REF=M Reflexionseigenschaft: Mischung aus diffus und spekulär
 D/T=0.2 Anteil diffuse Streuung
 NO_SEG1=29
 NO_SEG2=19

^[a] Es wurde ein nahezu „ganzes“ Ellipsoid als Rotationsfläche eingegeben. Durch „Abschneiden“ des Reflektors mittels Absorptionsfläche (2) wurde gewährleistet, dass keine Strahlung unterhalb der Brennebene auf den Reflektor trifft.

E. Bedienungsanleitung des Strahlungsovens

Probe im Brennpunkt plazieren

1. Wassergekühlter Probenträger (Innenteil) im Probenstisch so montieren, dass der Innenspalt gleichmässig und konzentrisch ist. Pfeilmarkierungen gegeneinander positionieren wie in Abbildung E.1 zu sehen ist. Ein ungleichmässiger Ringspalt resultiert in einem schlechten Strömungsprofil wodurch die Kondensation vom Schwefel auf dem Dom nicht verhindert wird.

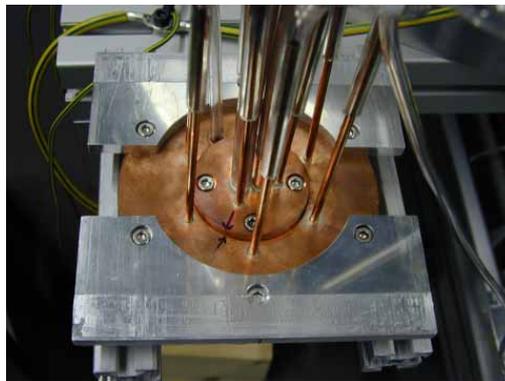


Abb. E.1: Pfeilmarkierungen des Innen- und Aussenteils gegeneinander, so dass die Teile nicht verkanten und ein gleichmässiger Innen-Ringspalt resultiert.

2. Probenmaterial (gepresstes Pulver) einwiegen und in der Mulde im Probenträger plazieren (Abbildung E.2).
3. Gasstrom (Argon) auf ca. $10\% \simeq 3 \text{ lmin}^{-1}$ einstellen.
4. Glasdom Nr. 5 (94.5 mm Innendurchmesser) einsetzen und mit den O-Ringen festschrauben. Wichtig ist hierbei die resultierende Spaltbreite zwischen Probenstisch und Glasinnenwand, die maximal ca. 0.1 mm sein darf. Falls es keinen passenden Glasdom mehr gibt, so kann man mit Aluminiumklebeband den Durchmesser des Probenstisches vergrössern und dann auch Dome mit grösserem Innendurchmesser als 94.5 mm nehmen.
5. Den komplett angeschlossenen, verschraubten und mit Probenmaterial gefüllten Probenträger vorsichtig auf die Schiene unterhalb des Reflektors stellen. Damit die Probe sich auf der optischen Achse befindet muss der Probenstisch linksbündig (siehe Abbildung E.3) und bis zum Anschlag geschoben werden.

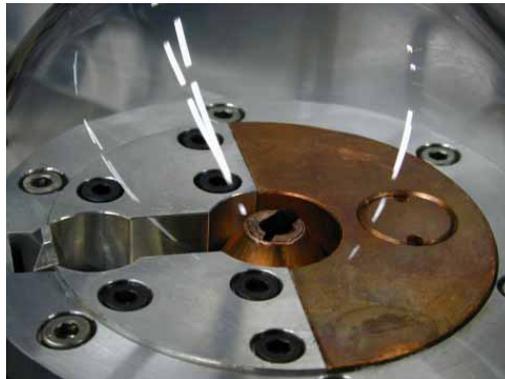


Abb. E.2: Ein Stück gepresstes Pulver wird in der Mulde auf dem Probenträger plaziert.



Abb. E.3: Probentisch muss linksbündig an der Schiene und bis zum Anschlag geschoben werden, damit die Probe auf der optischen Achse positioniert ist.

6. Die Schiene mitsamt dem Probentisch wird mittels Kurbel nach oben gehoben. (Markierungen an der Kurbelstange markieren die Höhe der Oberkante Probenträger bzw. der Probenoberfläche relativ zur Brennebene.)
7. Die PE-Schläuche für die 6 Inertgaseingänge im äusseren zur Vakuumpumpe im inneren Teil des Probenträgers an den jeweiligen Kupferrohr-Enden befestigen (erwärmten PE-Schlauch überstülpen und mit Kabelbindern befestigen).

Starten der Lampe

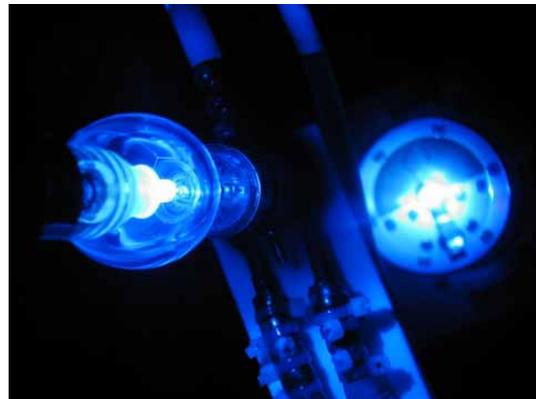
1. Staubschutz (zur Zeit Alufolie) von der oberen Öffnung des Reflektors und Ledertuch, das um die Lampe gewickelt ist, vorsichtig entfernen (Klammer lösen, Tuch nach oben abziehen, die Lampe dabei nicht berühren).
2. Überprüfen, ob Lampe gut angeschlossen ist: keine Wassertropfen, besonders an den Verbindungen Kupferleitung – Polyethylen-Schlauch, alle Leitungen müssen gut aussehen (nicht schwarz, angeschmort, die Teflon-Ummantelung ist weiss).
3. Wasserkühlung für die Elektroden an (deionisiertes Wasser).
4. (Wasserwächter ein.)
Der Wasserwächter ist z.Z. noch nicht angeschlossen. Er soll aber so geschaltet werden, dass die Lampe nur gestartet werden kann, wenn die Elektroden-Kühlung läuft.
5. Wasserkühlung für den Probenträger an (normaler Hauswasserkreislauf).
6. Stromversorgung zum Experimentierwagen einschalten. Damit sind dann der Massflowcontroller (Inertgas im Dom) und die Steuerungsbox (Netzteil, Hammer, Not-Aus) mit Strom versorgt. Zum Experimentieren müssen der „Lampenschalter“ (gelb) **ein-** (nach unten gedrückt), der „Hammer-“ (blau) und der „Not-Aus-Schalter“ **ausgeschaltet** sein. (Dadurch, dass der Hammer nur manuell in seine Ruheposition gebracht werden kann, sollte der Schalter für den Hammer beim Einsetzen der Probe auf „aus“ geschaltet werden.
7. Lampenspannung auf 0 V, Power Supply (Netzteil) für die Lampe ein, dann den Spannungsregler auf halbe Leistung drehen (Mitte).
8. Experiment durchführen, evtl. mit folgender Aufheizprozedur:
Da die Sulfidpresslinge bei zu schnellem Aufheizen zerplatzen, habe ich die Proben wie folgt „langsam“ aufgeheizt:
 - i) Probentisch zunächst 12 mm (4 Kurbel-Umdrehungen) unterhalb der Brennebene plazieren.
 - ii) Lampe starten: Spannungsregler halb aufdrehen, die Vorspannung beträgt dann ca. 54 V. Jetzt Lampenstarter-Knopf drücken (Vorspannung steigt an) und so lange gedrückt halten, bis Lampe mit einem 30 kV-Puls zündet (bei ca. 150 V), dann loslassen.
 - iii) Während 60 s weiterhin bei „halber“ Leistung (ca. 500 W) brennen lassen.
 - iv) Dann bei gleicher Position (Höhe) für 30 s auf volle Leistung drehen (50 V x 20 A entsprechend ca. 1000 W).

- v) Erst jetzt (nach ca. 90 s) die Probe in die Brennebene fahren (4 Umdrehungen nach oben) und das Experiment weiterlaufen lassen.
9. Druckluft für das Ventil zum Auslösen des Hammers ein (3 - 4 bar) (nach Möglichkeit erst zum Ende des Experiments, kurz vor dem Auslösen, damit der Schlauch nicht während des Experiments unter Druck steht).
 10. Zum Beenden des Experiments den „Hammer“ auslösen, die Lampe direkt über das Netzteil ausschalten, sowie den Spannungsregler zurückdrehen. Damit wird die gesamte Stromversorgung zur Lampe unterbrochen.
 11. Probentisch herunterkurbeln, Probentisch herausnehmen, aufschrauben, Dom abnehmen, Inertgas und Vakuumpumpe abschalten, Druckluft für Hammer schliessen.
 12. Der Hammer-Schalter muss wieder „ausgeschaltet“ werden, damit der Hammer zurückgelegt werden kann.
 13. Probenrückstand entnehmen, wägen (später analysieren), alles reinigen, (auch den inneren wassergekühlten Probenträger abschrauben und vom Kondensat befreien, um Verstopfung des Innenspalts zu vermeiden).

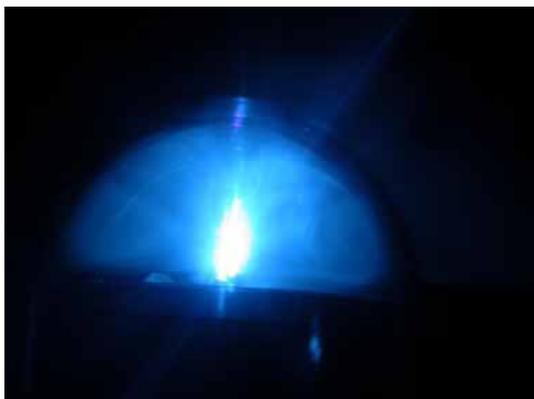
*F. Illustration eines Experiments zur Zersetzung von
Cu₂S im Strahlungsofen*



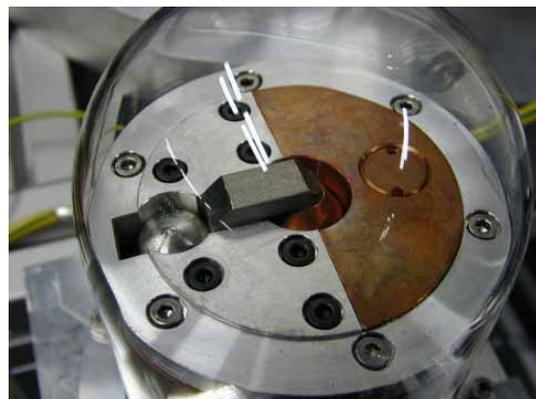
Gepresstes Stück Cu_2S auf dem Proben­träger



Blick von oben in den Strahlungs­ofen während des Betriebs



Rauchentwicklung im Proben­träger während des Betriebs



Die Reaktion wird durch Auslösen des Hammers gestoppt



Gequencht­es Produkt (kupferfarben) im Proben­träger



Äusserlich kupferfarbene gequencht­e Probe

Abb. F.1: Illustration eines Experiments zur Zersetzung von Cu_2S im Strahlungs­ofen.

Literaturverzeichnis

- [1] Wellmer, F.H., Wagner, M. Rohstofftrends am Beginn des 3. Jahrtausends. *Erzmetall*, 53(10):569–582, 2000.
- [2] Kippenberger, C. *Materials flow and energy required for the production of selected mineral commodities – Summary and conclusions*. Geologisches Jahrbuch – Sonderhefte. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Staatlichen Geologischen Diensten in der Bundesrepublik Deutschland. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung in Stuttgart, Hannover, 2001.
- [3] Breaking New Ground — The Report of the Mining, Minerals and Sustainable Development Project. International Institute for Environment and Development, 2002. <http://www.ied.org/mmsd/finalreport/>.
- [4] <http://www.nrcan.gc.ca/ms/efab/mmsd/wmf/>. World nonferrous metal statistics 1992 - 2001. Natural Resources Canada, Minerals and Metals Sector, 2002.
- [5] Weltmarktpreise wichtiger Rohwaren. *Neue Zürcher Zeitung, Börsen und Märkte*, 2002-2004.
- [6] <http://www.bmo.com/economic>. Metals & Minerals – Commodity Price Report. Bank of Montréal Financial Group, 2004.
- [7] Yazawa, A. Thermodynamic evaluations of extractive metallurgical processes. *Metallurgical Transactions B*, 10B:307–321, 1979.
- [8] Yazawa, A. Thermodynamic Considerations of Copper Smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(3):443–453, 1974.
- [9] Yazawa, A., Nakazawa, S. Comparisons between copper, lead and nickel smelting processes from thermodynamic viewpoints. In Asteljoki, J.A., Stephens, R.L., editor, *Sulfide Smelting '98 - Current and future practices*, pages 39–48, San Antonio, Texas, Feb. 16-19, 1998, 1998. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).
- [10] Richardson, F.D., Jeffes, J.H. The Thermodynamics of Substances of Interest in Iron and Steel Making from 0 °C to 2400 °C III–Sulphides. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 171(June):165–175, 1952.
- [11] Grübler, A. Rohstoffe und Gesellschaft. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 145(10):386–394, 2000.

- [12] Douglas, I. Sediment transfer and siltation. In Turner, B.L., editor, *The earth as transformed by human action: global and regional changes in the biosphere over the past 300 years. Symposium held October 25-30, 1987*, pages 215–234, Worcester, Massachusetts, USA, 1990. Cambridge University Press.
- [13] <http://www.bp.com>. BP Statistical Review of World Energy June 2004. British Petroleum, 2004. http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/publications/energy_reviews/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2004.pdf.
- [14] <http://www.ipcc.ch>. Climate Change 2001: The Scientific Basis. – Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, 2001. http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/wg1/index.htm.
- [15] IEA. World Energy Outlook 2000. Economic Analysis Division (EAD) of the International Energy Agency, 2000. <http://www.iea.org>.
- [16] Wokaun, A. *Erneuerbare Energien*. Studienbücher Chemie. B.G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [17] <http://www.ipcc.ch>. Climate Change 2001 – IPCC Third Assessment Report. Summary for Policymakers. A Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2001. http://www.grida.no/climate/ipcc_tar/vol4/english/pdf/wg1spm.pdf.
- [18] Heller, A., Dietrich, A. Sorry, leider beginnt schon die zweite Halbzeit. Gespräch mit dem Geologen Colin Campbell. *NZZ-Folio*, 2004(9):42–47, 2004.
- [19] Rechsteiner, R. *Grün gewinnt*. Orell Füssli Verlag AG, Zürich, 2003.
- [20] Campbell, C.J. Erschöpfung der Welterdölreserven. <http://www.oilcrisis.com/de/vortrag.html>, 2000.
- [21] Hubbert, M.K. Energy from fossil fuels. *Science*, 109(February):103–109, 1949.
- [22] Mouchot, A. *Die Sonnenwärme und ihre industriellen Anwendungen - Aus dem französischen Original „La chaleur solaire et ses applications industrielles“*, 2. Auflage, 1879. Olynthus, Oberbözingen, Schweiz, 1. Auflage, 1987.
- [23] Kreith, F., Kreider, J.F. *Principles of solar engineering*. Hemisphere Publishing Corporation – McGraw-Hill Book Company, Washington, London, 1978.
- [24] Becker, M., Funken, K.H., Herausgeber. *Solarchemisches Kolloquium. Band 1: Grundlagen der Solarchemie*, Band 1 von *Solarchemische Technik – Solarchemisches Kolloquium 12. und 13. Juni 1989. Tagungsberichte und Auswertungen*. Springer Verlag, Köln-Porz, 1989.

- [25] Böhmer, M. Anlagen und Komponenten der Solarthermie. In Becker, M., Funken, K.H., Herausgeber, *Solarchemische Technik – Solarchemisches Kolloquium 12. und 13. Juni 1989. Tagungsberichte und Auswertungen*, Band 2, Seiten 91–121, Köln-Porz, 1989. Springer Verlag.
- [26] Steinfeld, A., Palumbo, R. *Solar thermochemical process technology*. In Meyers, R.A., editor, *Encyclopedia of Physical Science & Technology*, volume 15, pages 237–256. Academic Press, 2001.
- [27] Glaser, P.E. Imaging-Furnace Developments for High-Temperature Research. *Journal of the Electrochemical Society*, 107(3):226–231, 1960.
- [28] Benford, F. Studies in the projection of light. Part II. Parabolic cylinder and ellipsoidal reflector. *General Electric Review*, 26(3):160–167, 1923.
- [29] Holloway, F.P., Bushong, R.M., Lozier, W.W. Recent developments in carbons for motion-picture projection. *Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers*, 61:223–240, 1953.
- [30] Laszlo, T.S. Solar furnace in high-temperature research. *Science*, 124:797–800, 1956.
- [31] Simon, L.E.M.G. On high temperatures and new materials. *Solar Energy*, 1(2-3):3–8, 1957.
- [32] Trombe, F. Solar furnaces and their application. *Solar Energy*, 1(2-3):9–15, 1957.
- [33] Hiester, N.K., Tietz, T.E., De La Rue, R.E.j. Economic factors in furnace design. *Solar Energy*, 1(2-3):28–43, 1957.
- [34] Tuddenham, W.M. A Solar Furnace for Research in Nonferrous Metallurgy. *Solar Energy*, 1(2-3):48–51, 1957.
- [35] Glaser, P.E. A solar furnace for use in applied research. *Solar Energy*, 1(2-3):63–67, 1957.
- [36] Laszlo, T.S. Temperature and flux vs. geometrical perfection. *Solar Energy*, 1(2-3):78–83, 1957.
- [37] Archibald, P.B. A method for manufacturing parabolic mirrors. *Solar Energy*, 1(2-3):102–103, 1957.
- [38] Null, M.R., Lozier, W.W. Carbon Arc Image Furnaces. *Review of Scientific Instruments*, 29(2):163–170, 1958.
- [39] Glaser, P.E., Walker, R.F., editor. *Thermal Imaging Techniques - Proceedings of a Conference held October 4-5, 1962, at Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts*. Plenum Press, New York, 1964.

- [40] Foex, M. Concerning several devices for the utilization of imaging furnaces. In Glaser, P.E., Walker, R.F., editor, *Thermal Imaging Techniques - Proceedings of a Conference held October 4-5, 1962*, pages 141–162, Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts, 1962. Plenum Press New York 1964.
- [41] Laszlo, T.S. Image furnace techniques survey. *Solar Energy*, 7(4):195–201, 1963.
- [42] Laszlo, T.S. *Image furnace techniques*, volume V of *Technique of inorganic chemistry*. Interscience Publishers, 1965.
- [43] Laszlo, T.S., Sheehan, P.J. Investigation of thermal imaging techniques. In Glaser, P.E., Walker, R.F., editor, *Thermal Imaging Techniques - Proceedings of a Conference held October 4-5, 1962*, pages 33–49, Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts, 1962. Plenum Press New York 1964.
- [44] Rue, R.E.d.l., Halden, F.A. Arc-Image furnace for growth of single crystals. *Review of Scientific Instruments*, 31(1):35–38, 1960.
- [45] Poplawsky, R.P., Thomas, J.E.J. Floating zone crystals using an arc image furnace. *Review of Scientific Instruments*, 31(12):1303–1308, 1960.
- [46] Halden, F.A., Sedlacek, R. Verneuil crystal growth in the arc-image furnace. *Review of Scientific Instruments*, 34(6):622–626, 1963.
- [47] Kestigian, M., Goldsmith, G.J., Hopkins, M. Carbon arc imaging furnace and its application to single-crystal growth. In Glaser, P.E., Walker, R.F., editor, *Thermal Imaging Techniques - Proceedings of a Conference held October 4-5, 1962*, pages 201–208, Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Massachusetts, 1962. Plenum Press New York 1964.
- [48] Eyer, A., Nitsche, R., Zimmermann, H. A double ellipsoid mirror furnace for zone crystallization experiments in spacelab. *Journal of Crystal Growth*, 47:219–229, 1979.
- [49] Riveros, H.G., Cory, W.K., Toca, R., Cabrera, E. High efficiency melting furnace. *Review of Scientific Instruments*, 51(4):528–532, 1980.
- [50] Benz, K.W. Crystal growth under reduced gravity. *Progress in crystal growth and characterization of materials : an international journal*, 26:267–284, 1993.
- [51] Lan, C.W., Tsai, C.H. Modeling of ellipsoid mirror furnace for floating-zone crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 173:561–573, 1997.
- [52] Suresh, D., Rohatgi, P.K., Coutures, J.P. Use of Solar Furnaces - I - Materials Research. *Solar Energy*, 26(5):377–390, 1981.
- [53] Lorenz, G., Neder, R.B., Marxreiter, J., Frey, F., Schneider, J. A Mirror Furnace for Neutron-Diffraction up to 2300-K. *Journal of Applied Crystallography*, 26:632–635, 1993.

- [54] Stecura, S. Evaluation of an imaging furnace as a heat source for X-Ray diffractometry. *Review of Scientific Instruments*, 39(5):760–765, 1968.
- [55] Watanabe, A., Shimazu, M. High-Temperature X-ray diffraction furnace using a thermal-image technique. *Journal of Applied Crystallography*, 9:466–469, 1976.
- [56] Proffen, T., Frey, F., Plockl, H., Krane, H.G. A Mirror Furnace for Synchrotron Diffraction Experiments up to 1600 K. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2:229–232, 1995.
- [57] Guillard, T. *Synthèse de fullerènes et nanotubes de carbone par énergie solaire. Mécanismes de formation et procédés d'élaboration*. PhD thesis, Université de Perpignan, 2000.
- [58] Guillard, T., Flamant, G., Laplaze, D. Heat, mass, and fluid flow in a solar reactor for fullerene synthesis. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123(May):153–159, 2001.
- [59] Guillard, T., Flamant, G., Robert, J.-F., Rivoire, B., Giral, J., Laplaze, D. Scale up of a solar reactor for fullerene and nanotube synthesis. *Journal of Solar Energy Engineering*, 124(1):22–27, 2002.
- [60] Laplaze, D., Alvarez, L., Guillard, T., Badie, J.M., Flamant, G. Carbon nanotubes: dynamics of synthesis processes. *Carbon*, 40(10):1621–1634, 2002.
- [61] Tofighi Niaki, A.A. *Contribution à l'étude de la Décomposition des Oxydes de Fer au Foyer d'un Four Solaire*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), 1982.
- [62] Tofighi Niaki, A.A., Sibieude, F. Dissociation of Magnetite in a Solar Furnace for Hydrogen Production Tentative Production Evaluation of a 1000 kW Concentrator from Small Scale (2 kW) Experimental Results. *Int. J. Hydrogen Energy*, 9:293–296, 1984.
- [63] Frey, T., Steiner, E., Wuillemin, D., Sturzenegger, M. Tremper — A Versatile Tool for High-Temperature Chemical Reactivity Studies under Concentrated Solar Radiation. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123:147–152, 2001.
- [64] Glaser, P.E. High radiation-flux, absolute, water-flow calorimeter. *Review of Scientific Instruments*, 28(12):1084–1086, 1957.
- [65] Beyer, R.B., Evans, M.W., McCulley, L. Measurement of Energy Flux Density Distribution in Focus of Arc Image Furnace. *Applied Optics*, 3(1):131–135, 1964.
- [66] Tschudi, H.R., Schubnell, M. Measuring temperatures in the presence of external radiation by flash assisted multiwavelength pyrometry. *Review of Scientific Instruments*, 70(6):2719–2727, 1999.

- [67] Tschudi, H.R., Schubnell, M., Müller, C. Measuring temperatures on absorbers irradiated in a solar furnace by flash assisted multi-wavelength pyrometry (FAMP). *Journal de Physique IV France*, 9:Pr3 629–634, 1999.
- [68] Tschudi, H.R., Morian, G. Pyrometric temperature measurements in solar furnaces. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123(May):164–170, 2001.
- [69] Frey, T., Steiner, E., Wüllemmin, D., Sturzenegger, M. Investigations on the Solar Thermal Reduction of Manganese Oxide. *Solar Paces*, 2000.
- [70] Frey, T., Guesdon, C., Sturzenegger, M. Kinetics on a second-scale at temperatures up to 2300 K – The reduction of manganese oxide in a solar furnace. *Journal of the American Ceramic Society*, submitted, 2004.
- [71] Itschner, H. OSRAM, Winterthur. Emissionsspektrum, Leuchtdichteverteilung und Lichtstärkeverteilung der Xenon-Kurzbogenlampe XBO 1000W HS/OFR, 2002.
- [72] Petrasch, J. *Thermal modeling of solar chemical reactors. Transient behavior, radiative transfer*. Diploma thesis, ETH Zürich, 2002.
- [73] Petrasch, J. VeGaS for optimizing reflector geometries – Manual. ETH Zürich, 07. Mai 2002.
- [74] Alxneit, I. Vegas Version 3, 2002.
- [75] Haueter, P., Seitz, T., Steinfeld, A. A new high-flux solar furnace for high-temperature thermochemical research. *Journal of Solar Energy Engineering*, 121:77–80, 1999.
- [76] Holleman, A.F., Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 91.-100. Auflage, 1985.
- [77] Gaballah, I., Allain, E., Kanari, N., Malau, K. Abatement of SO_x emissions in relation with basic metal sulfides processing. In Mishra, B., editor, *Proceedings of Sessions and Symposia sponsored by the Extraction and Processing Division of The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 743–762, San Diego, California, 1999. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
- [78] Barin, I. *Thermochemical Data of Pure Substances*, volume 1-2. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.
- [79] Schreiber, H., Noske, S., Herausgeber. *Zink*, Band 2 von *Die Welt der Metalle*. Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1994.
- [80] <http://eippcb.jrc.es/pages/FAbout.htm>. Reference document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industry. European Commission – Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), 2001. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/nfm_bref_1201.pdf.

- [81] Wuth, W. Energieverbrauch zur Herstellung von NE-Metallen. *Erzmetall*, 34(7/8):375–380, 1981.
- [82] Antrekowitsch, H., Paschen, P., Antrekowitsch, J. Mengen- und Energiebilanz bei der Herstellung von Zink. *Erzmetall*, 54(6):301–310, 2001.
- [83] Yoshiki-Gravelsins, K.S., Toguri, J.M., Choo, T.C. Metals production, energy, and the environment, part II: Environmental impact. *Journal of Metals*, 45(8):23–29, 1993.
- [84] Yazawa, A. Role of metal processing industry for global environmental problem. In Sohn, H.Y., editor, *Metallurgical processes for the early twenty-first century*, volume II, pages 625–640, San Diego, California, 1994. The Minerals, Metals & Materials Society.
- [85] Weidenkaff, A., Reller, A., Steinfeld, A. Solar production of zinc from the zinc silicate ore willemite. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123:98–101, 2001.
- [86] Wieckert, C., Steinfeld, A. Solar thermal reduction of ZnO using CH₄ : ZnO and C : ZnO molar ratios less than 1. *Journal of Solar Energy Engineering*, 124(1):55–62, 2002.
- [87] Steinfeld, A. Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:611–619, 2002.
- [88] Kräupl, S., Steinfeld, A. Experimental Investigation of a Vortex-Flow Solar Chemical Reactor for the Combined ZnO-Reduction and CH₄-Reforming. *Journal of Solar Energy Engineering*, 123(3):237–243, 2001.
- [89] Weidenkaff, A., Reller, A., Sibieude, F., Wokaun, A., Steinfeld, A. Experimental investigations on the crystallization of zinc by direct irradiation of zinc oxide in a solar furnace. *Chemistry of Materials*, 12(8):2175–2181, 2000.
- [90] Murray, J.P., Steinfeld, A. Clean metals production using high-temperature solar process heat. In Mishra, B., editor, *Proceedings of Sessions and Symposia sponsored by the Extraction and Processing Division of The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 817–830, San Diego, California, 1999. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
- [91] Haueter, P., Moeller, S., Palumbo, R., Steinfeld, A. The production of zinc by thermal dissociation of zinc oxide - solar chemical reactor design. *Solar Energy*, 67(1-3):161–167, 1999.
- [92] Palumbo, R., Ledesma, J., Boutin, O., Elorza Ricart, E., Steinfeld, A., Moeller, S., Weidenkaff, A., Fletcher, E.A., Bielicki, J. The production of Zn from ZnO in a high-temperature solar decomposition quench process - I. The scientific framework for the process. *Chemical Engineering Science*, 53(14):2503–2517, 1998.

- [93] Steinfeld, A., Kuhn, P., Reller, A., Palumbo, R., Murray, J.P., Tamaura, Y. Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters. In *Hydrogen Energy Progress XI*, pages 601–609, Stuttgart, Germany, 23-28 June, 1996.
- [94] Mori, G., Antrekowitsch, H., Paschen, P. Verminderung des Energieverbrauchs in der Metallurgie. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 142(1):4–11, 1997.
- [95] Morianz, M. *Alternative Zinkgewinnungsverfahren in der primären Pyrometallurgie*. Diploma thesis, Montanuniversität Leoben, 2000.
- [96] Guesdon, C., Frey, T., Frei, A., Sturzenegger, M. Solar thermal extraction of zinc from zinc sulfide - An assessment. In *11th SolarPACES International Symposium on Concentrated Solar Power and Chemical Energy Technologies. September 4-6, Zürich, Switzerland, 2002*.
- [97] Bodek, P., Alxneit, I. Rekin, an experiment to study the kinetics of the oxidation of zinc vapor — Conceptual overview and design. *PSI - Scientific Report 2001*, V:25–26, 2002.
- [98] Karlsson, M., Tschudi, H.R., Alxneit, I., Musella, M. A conceptual study on the homogeneous nucleation of zinc. *PSI - Scientific Report 2002*, V:21–22, 2003.
- [99] Bodek, P., Alxneit, I. REKIN – Characterization of the experiment, first results of the flow visualization. *PSI - Scientific Report 2003*, V:37–38, 2004.
- [100] Karlsson, M., Tschudi, H.R., Alxneit, I. The design of an experimental setup to study the homogeneous nucleation of zinc. *PSI - Scientific Report 2003*, V:35–36, 2004.
- [101] Schreiber, H., Noske, S., Herausgeber. *Kupfer*, Band 1 von *Die Welt der Metalle*. Metallgesellschaft AG, Frankfurt am Main, 1. Auflage, 1993.
- [102] Rosenqvist, T. *Principles of extractive metallurgy*. McGraw Hill, New York, 2. Auflage, 1978.
- [103] Kammel, R. *Nichteisen-Schwermetalle – Kupfer*. In Winnacker, K., Küchler, L., Herausgeber, *Chemische Technologie - Metallurgie*, Band 6, Seiten 215–367. Carl Hanser Verlag, München, 1973.
- [104] Fabian, H. *Kupfer*. In Bartholomé, E., Biekert, E., Hellmann, H., Ley, H., Weigert, M., Weise, E., Herausgeber, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 15, Seiten 487–545. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, 1978.
- [105] Mori, G., Paschen, P. Energieverbrauch in der Kupfermetallurgie - Teil I: Pyrometallurgie (klassisch). *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 136(1):18–23, 1991.

- [106] Mori, G., Paschen, P. Energieverbrauch in der Kupfermetallurgie - Teil II: Direktreduktionsverfahren. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 136(1):99–104, 1991.
- [107] Mori, G., Paschen, P. Energieverbrauch in der Kupfermetallurgie - Teil III: Hydrometallurgie. *Berg und Hüttenmännische Monatshefte*, 136(1):180–183, 1991.
- [108] Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M. Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals Engineering*, 16:893–919, 2003.
- [109] <http://www.kennecott.com/>. 2003 Social and Environmental Report for Kennecott Utah Copper Corporation. Kennecott Utah Copper Corporation, 2003. http://www.kennecott.com/env_report_2003/.
- [110] Borgelt, B.V. Management of Sulfur Dioxide at Mount Isa. Environmental Protection Agency, Queensland, Australia, 1998. <http://www.epa.qld.gov.au/>.
- [111] Newman, C.J., Probert, T.I., Weddick, A.J. Kennecott Utah copper smelter modernization. In Asteljoki, J.A., Stephens, R.L., editor, *Sulfide Smelting '98 - Current and future practices*, pages 205–215, San Antonio, Texas, Feb. 16-19, 1998, 1998. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).
- [112] Winkel, L. Dissertation in Vorbereitung. Institut für Mineralogie und Petrographie (ETH Zürich) und Labor für Hochtemperatur Solartechnik (Paul Scherrer Institut), 2004.
- [113] Winkel, L., Guesdon, C., Sturzenegger, M. Decomposition of Sulfide Concentrates Under Concentrated Solar Radiation – A Novel Approach to Effect the Direct Decomposition of Sulfides. In Kongoli, F., Itagaki, K., Yamauchi, C., Sohn, H.Y., editor, *Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing*, volume 1, pages 603–612, San Diego, USA, 2003. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
- [114] Massalski, T.B. *Binary alloy phase diagrams*, volume 1-3. ASM International, 2nd edition, 1990.
- [115] <http://www.ucte.org>. UCTE Power Balance – Retrospect 2001. Union for the Co-ordination of Transmission of Electricity (UCTE), 2002. http://www.ucte.org/pdf/Publications/2001/Retrospect_2001.pdf.
- [116] Li, R.-Q., Peacey, J.G., Hancock, P. *Direct zinc smelting in an iron oxysulfide bath*. In Dutrizac, J.E., Gonzalez, J.A., Henke, D.M., James, S.E., Siegmund, A.H.-J., editor, *Lead-Zinc 2000*, pages 637–658. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2000.
- [117] Kanari, N., Allain, E., Gaballah, I. Low-temperature chlorination of chalcopyrite concentrates. In Asteljoki, J.A., Stephens, R.L., editor, *Sulfide Smelting*

- '98 - *Current and future practices*, pages 177–186, San Antonio, Texas, Feb. 16-19, 1998, 1998. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).
- [118] Allain, E., Gaballah, I., Kanari, N., Mugica, J.-C., Solozabal, R. Recovery of elemental sulfur from its chlorides. In Asteljoki, J.A., Stephens, R.L., editor, *Sulfide Smelting '98 - Current and future practices*, pages 187–196, San Antonio, Texas, Feb. 16-19, 1998, 1998. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).
- [119] Abramowitz, H., Rao, Y.K. Direct reduction of zinc sulphide by carbon and lime. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, pages C180–C188, 1978.
- [120] Davey, T.R.A., Turnbull, A.G. The direct smelting of zinc sulfide concentrate. In *Australia Japan Extractive Metallurgy Symposium*, pages 23–29, Sydney, Australia, 1980. Australiasian Institute of mining and metallurgy.
- [121] Todd, L.S. Process for producing zinc and related materials, 1969. Patent Number US3463630.
- [122] Todd, L.S., Robertson, D.G.C., Li, H. A direct reduction zinc process. In Mishra, B., editor, *Proceedings of Sessions and Symposia sponsored by the Extraction and Processing Division of The Minerals, Metals & Materials Society*, pages 865–879, San Diego, California, 1999. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society).
- [123] Warner, N.A. Method of recovering non-ferrous metals from their sulphide ores, 1982. Patent Number US4334918.
- [124] Warner, N.A. *Towards polymetallic sulfide smelting*. In Zunkel, A.P., Boorman, R.S., Morris, A.E., Wesely, R.J., editor, *Complex sulfides - Processing of ores, concentrates and by-products*, pages 847–865. The Metallurgical Society, San Diego, California, USA, 1985.
- [125] Warner, N.A., Davis, M.W., Holdsworth, M.L., Turner Jones, M.D. Direct zinc smelting with virtually zero gas emission. In Sohn, H.Y., editor, *Metallurgical processes for the early twenty-first century*, volume II, pages 333–349, San Diego, California, 1994. The Minerals, Metals & Materials Society.
- [126] Talonen, T.T., Eorola, H.J. Method for producing easily volatile metals, such as zinc, lead, mercury and cadmium, of sulfidic raw materials, 1995. Patent Number US5403380.
- [127] Anderson, R.N. Reduction of metal sulfides, 1981. Patent Number US4243411.
- [128] McCabe, C.L. Equilibrium pressure measurements above ZnS from 680 °C to 825 °C. *Journal of Metals*, 6(9):969–971, 1954.

- [129] Richards, A.W. Discussion: Autumn General Meeting 1952. *Journal of Iron and Steel Institute*, 173(March):270, 1953.
- [130] Roine, A. *Outokumpu HSC Chemistry 5.11 for Windows*. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 1997. <http://www.outokumpu.com/hsc>
- [131] Hanniala, P., Kojo, I.V., Kytö, M. Kennecott-Outokumpu flash converting process - Copper by clean technology. In Asteljoki, J.A., Stephens, R.L., editor, *Sulfide Smelting '98 - Current and future practices*, pages 239–247, San Antonio, Texas, Feb. 16-19, 1998, 1998. The Minerals, Metals & Materials Society (TMS).
- [132] Norman, T.E. Smelting of copper-iron or nickel-iron sulfides, 1973. Patent Number US3849120.
- [133] Norman, T.E. Non-polluting autogenous desulphurizing process recovers metals, elemental sulphur. *Engineering & Mining Journal*, 176(1-4):92–97, 1975.
- [134] Stickney, C.W. Process of roasting ores, 1892. Patent Number US475824.
- [135] Stickney, C.W. Process of and apparatus for roasting ores, 1894. Patent Number US512235.
- [136] Stickney, C.W. Process of and apparatus for roasting ores, 1897. Patent Number US587068.
- [137] Warner, N.A. Copper and nickel smelting with virtually zero gas emission - A vision for the future. *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 93(1031):119–123, 1999.
- [138] Cetrefli, C., Kurtcuoglu, V. Solar production of copper – Term Paper SS 2001. Prof. Dr. Aldo Steinfeld. Professorship for Renewable Energy Carriers, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2001.
- [139] JCPDS. Powder Diffraction File (PDF-Number). ICDD – International Centre for Diffraction Data®, 1997– 2004. www.icdd.com.

Danksagung

Herrn Prof. Armin Reller vom Institut für Festkörperchemie der Universität Augsburg danke ich besonders für die Betreuung dieser Arbeit und das Anfertigen des Erst-Gutachtens.

Herrn Prof. Alexander Wokaun vom Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich danke ich für die Möglichkeit, die vorliegende Arbeit im Bereich Allgemeine Energien am Paul Scherrer Institut anzufertigen und die spontane Bereitschaft, das Koreferat zu übernehmen.

Diese Dissertation wurde im Labor für Hochtemperatur-Solartechnik am Paul Scherrer Institut angefertigt. Ohne die aktive Hilfe, die fachliche und/oder moralische Unterstützung, die spannenden Diskussionen von und mit den permanenten sowie temporären Mitgliedern des Labors, Piotr Bodek, Max Brack, Mathias Corboz, Tina Daum, Lawrence D'Souza, Stefan Eckhoff, Frank Ernst, David Forde, Ulrich Frommherz, Dr. Karl Heinz Funken, Peter Häberling, Philipp Haueter, Mattias Karlsson, Stefan Kräupl, Wojciech Lipinski, Dr. Anton Meier, Reto Müller, Christoph Müller, Manuela Musella, Prof. Robert Palumbo, Juraj Pecho, Beatrice Schaffner, Esther Schmid, Christian Schneider, Prof. Aldo Steinfeld, Dr. Christian Wieckert, wäre diese Arbeit nicht so wie sie jetzt ist. Vielen Dank euch allen!

Besonders für ihren persönlichen Einsatz möchte ich mich herzlich bedanken bei

Dr. Marcel Sturzenegger für die Betreuung und Unterstützung im Allgemeinen und auch in kritischen Situationen, das Anregen zum kritischen Denken, die lockere Atmosphäre,...

Dr. Ivo Alxneit für seine positive Ausstrahlung, die vielen motivierenden Worte, die viele spontane Hilfe bei/an/im/mit dem Strahlungssofen, der Optik, die vielen kleinen UNIX-Tricks und Programme (die mich eindeutig überzeugt haben, das Betriebssystem demnächst zu wechseln),...

Alwin Frei für die wirklich unzähligen Pulver-Röntgen-Diffraktogramme und Thermoanalysen, für die gute Atmosphäre in unserem Büro, für die stete Bereitschaft, meine vielen Fragen zu beantworten und zu erklären, wie all die Analysen-Geräte funktionieren und bedient werden,...

Daniel Wuillemin für die Kreativität beim Konstruieren des Strahlungssofens, die vielen schönen Zeichnungen, die Zeit, sie mir zu erklären,...

Lenny Winkel für die gute Zusammenarbeit beim Thema Sulfide, für die sämtlichen Röntgenfluoreszenz-Analysen meiner Strahlungssofenproben,...

Dr. Hans-Ruedi Tschudi für die Hilfe bei der Auswertung der Flussdichtemessungen im Strahlungssofen, die kritischen Sichtweisen,...

Yvonne Brunner für die unermüdliche Hilfe beim Auf- und Zusammenbau des Strahlungssofens, für die angenehme Zeit in unserem Büro inkl. Kaffee, Milch und Zucker,...

Thomas Frey für die Einarbeitung in das Experimentieren mit TREMPER im Solarofen, das Massenspektrometer, und die Bereitschaft, auch nach seinem Verlassen des PSI's, mir in technischen, chemischen Fragen behilflich zu sein,...

Andreas Inauen, Sabine Schenker, Niklas Tylli für die Bereitstellung der ICCD-Kamera und die hilfreichen Erklärungen dazu,...

Holger Kuhn für die tolle Hilfe bei Matlab und die immer daseiende Fröhlichkeit, das strategisch günstige Gästezimmer,...

Patrik Erichsen für die hilfreichen Tips zur Optik, insbesondere zu Ellipsen und dem Auffinden ihrer Brennpunkte,...

Stefanie Mayet für das offene Ohr und die moralische Unterstützung während schwieriger Zeiten und für die Übernachtungsmöglichkeit in der Nähe von Augsburg,...

Marco Haumann für die überzeugende Entscheidungshilfe, nach meiner Diplomarbeit in die Schweiz zu kommen,...

Und für die unzähligen interessanten Unterhaltungen, Kaffee- und Mittagspausen, gemeinsame Nutzung der ÖV's von und zum PSI während dieser Zeit möchte ich mich auch ganz herzlich bedanken bei Bernhard Andraeus, Christoph Appel, Claude Bailat, Leonardo Barreto, Andrea Ciani, Marco Cometto, Pedro De Almeida, Lorenz Gubler, Matthias Hahn, Fia Hajbolouri, Frank Holzgrewe, Cezarina Negreanu, Celestino Padeste, Cathérine Pralong Fauchere, Francis Putz, Timo Rager, Klaus Reichlin, Andreas Reiner, James Ritchie, Thierry Sengstag, Hans Sigg, Marco Simiano und sicher noch vielen anderen, die ich hier vielleicht vergessen habe.

Dafür, dass sie mich in den einfachen und aber auch in den schwierigeren Zeiten ertragen, mit Putzplänen versorgt aber auch ab und zu bekocht haben, danke ich meinen ehemaligen Mitbewohnern Gerda, Daniel H., Timmy, Janine, Adrian, Daniel C., Petra, Xavier, Jaydee, René, Mino und Till.

Und Toni, dir danke ich für die Unterstützung in jeder Hinsicht und dein Verständnis während dieser Zeit. Danke, dass du da bist.