

GEWINNUNG VON KUPFER AUS METALLURGISCHEN SCHLACKEN

S. Maurell-Lopez¹, J. Böhlke², B. Friedrich¹,

¹ IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen University, Intzestr. 3, Aachen

² Aurubis AG, Kupferstr. 23, Lünen

1 Einleitung

Schlacken können schon lange nicht mehr als lästige Abfallprodukte betrachtet werden, sondern müssen bzgl. einer Verwertung gezielt „designed“ werden. Als Rohstoff für werthaltige Metalle sind sie allerdings selten anerkannt. Durch eine gezielte Abreicherung derartiger Metalle aus Produktionsschlacken können Ressourcen effizient eingespart werden, was einen wertvollen Beitrag zur Nachhaltigkeit leistet. Nachteile von Schlacken gegenüber vielen Erzen sind a) der oxidische Charakter, der eine Aufkonzentrierung unmöglich macht; b) die gleichmäßige Verteilung in einer zuvor schmelzflüssigen, oft glasartigen Phase und c) der hohe Anteil an unerwünschten Begleitmetallen, der die Prozessführung erschwert. Das Wertmetall liegt in der Regel in der Schlacke in einer nichtmetallischen Verbindung, selten als fein verteilte metallische Tröpfchen vor.

Am Beispiel der Kupferindustrie wird gezeigt, welchen Stellenwert dieses Thema heute einnimmt. Die niedrigen Kupfergehalte, mit der eine Schlacke die Kupfererzeugung verlässt, sind eine große Herausforderung für anschließende Behandlungsschritte. In der Vergangenheit wurde an einem Lichtbogenofen des IME eine weitergehende Kupferabreicherung durch intensiviertere Reduktionsbedingungen (Kohleinjektion) erreicht. In einem aktuellen BMBF-Projekt, das in Kooperation mit der Aurubis AG und SMS Siemag stattfindet, wird ein Reaktor entwickelt, in dem durch elektromagnetische Rührung gleichzeitig ideale Reduktionsbedingungen geschaffen werden und eine Agglomeration der gebildeten Feinstropfen erfolgt, wodurch die Absetzeffizienz optimiert wird..

2 Problemstellung und Methoden zu Verbesserung

Im Folgenden wird einführend der Prozess des Schlackenarmschmelzens beschrieben, der in der Kupferindustrie „Stand der Technik“ zum Einstellen des geforderten Kupfergehaltes ist. An-

schließlich werden Forschungsprojekte vorgestellt, mit denen eine weitergehende Senkung des Kupfergehaltes in einer Kupferschlacke erreicht wurde.

2.1 Problemstellung

Eine Vor-Abreicherung der Metallgehalte der Schlackenphase erfolgt in der Regel in einem Elektroofen unter neutralen bis schwach reduzierenden Bedingungen und flüssiger Beschickung direkt aus dem Schwebeschmelzofen [1]. Die für den Elektroofen-Prozess notwendige Wärme wird über Elektroden dem Verfahren zugeführt. Abb. 1 zeigt den Querschnitt eines konventionellen Elektroofens. Zur Vermeidung einer Reaktion mit der Atmosphäre und ggf. leichter Reduktion der oxidierten Zielmetalle wird eine Koksschicht aufgegeben. Im Elektroofen erfolgt daher überwiegend nur eine physikalische Abreicherung durch Dichtentrennung der schwereren Sulfidtröpfchen und damit einiger Wertmetalle. Diese werden als Steinphase abgestochen und über den Konverter in den Kupfergewinnungs-Prozess zurückgeführt. Die Reduktionsbedingungen, die Verweilzeit sowie die Strömungsverhältnisse im Elektroofen limitieren die Bildung und Koaleszenz der Metalltröpfchen und damit die Abreicherungsrate der Wertmetalle aus der Schlackenphase [2].

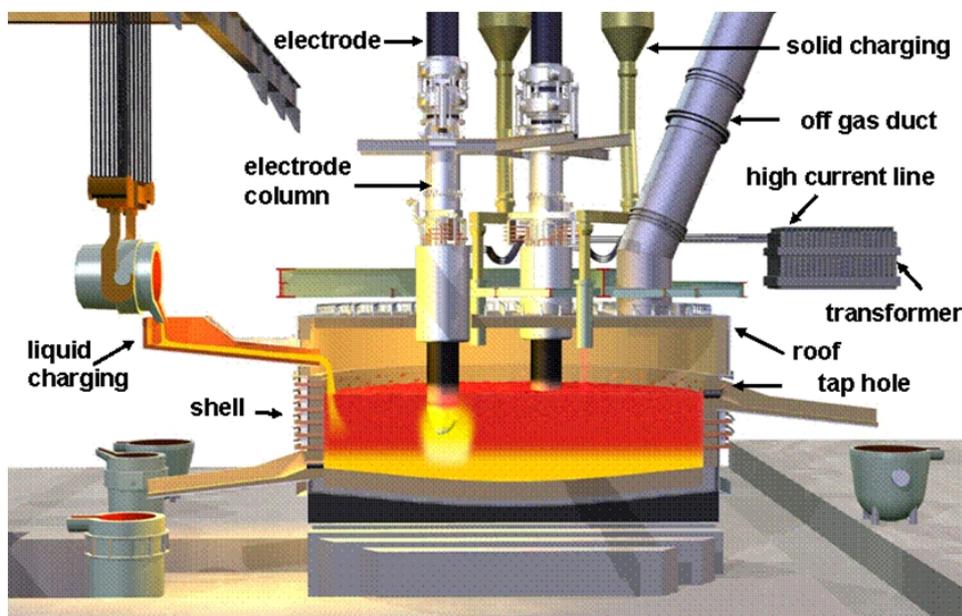


Abb. 1: Querschnitt eines konventionellen Elektroofens

Die aus dieser Behandlung entstehende Schlacke enthält in der Regel immer noch 0,7 bis 1,2 % Kupfer und wurde mit Hilfe einer Elektronenstrahl- Mikrosonde untersucht, die Ergebnisse zeigt Abb. 2. Das Wertmetall Kupfer liegt überwiegend phasentrennt in sulfidischer Form als Kup-

ferstein (Cu_2S) und kaum homogen verteilt in der Hauptschlackenphase als Oxid vor. Eisen dagegen liegt im Wesentlichen oxidisch, in geringen Anteilen auch sulfidisch vor.

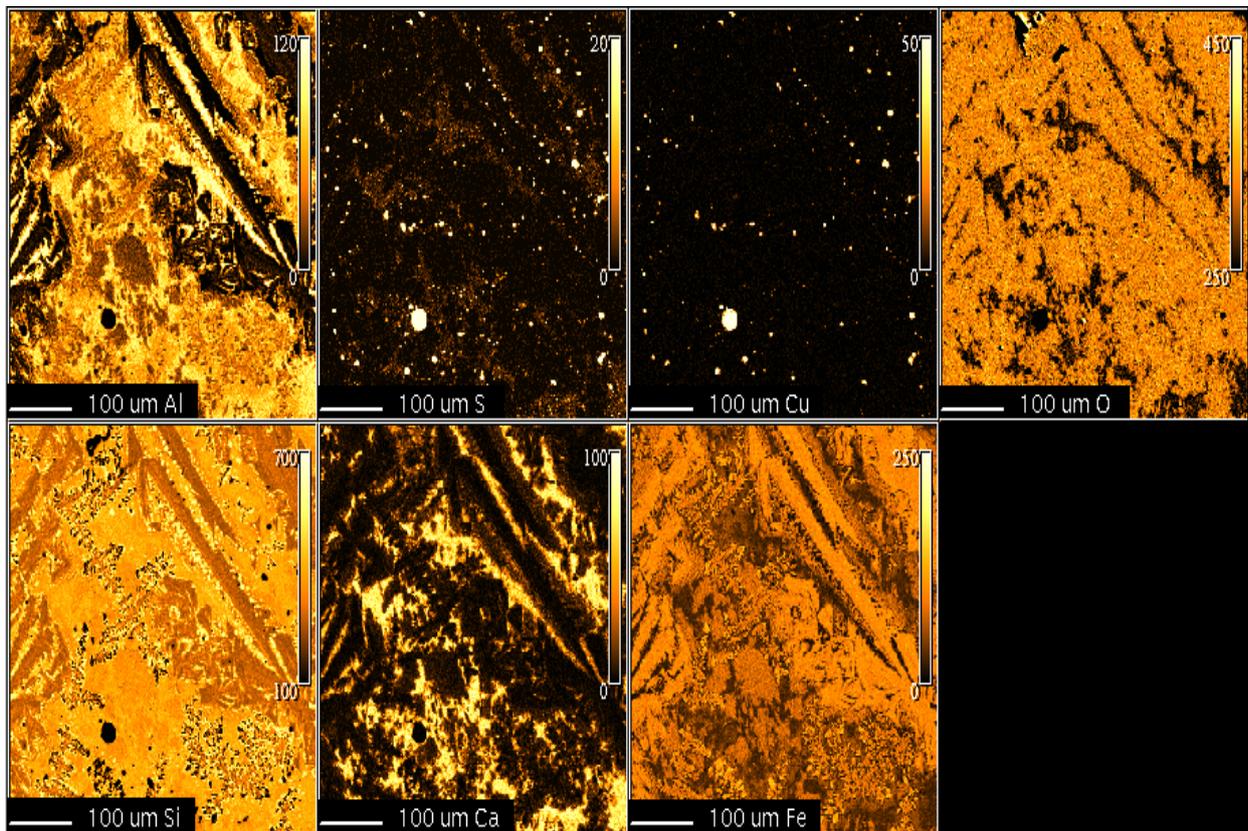


Abb. 2: Untersuchungsergebnis einer Prozessschlacke

Mit dieser Methode werden nur qualitative Ergebnisse erreicht, da nur ein kleiner und oberflächlicher Teil der Probe analysiert wird. Mittels einer Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die quantitativen Gehalte der Elemente ermittelt. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Elemente aufgeführt.

Tabelle 1: Schlackenzusammensetzung nach dem Armschmelzprozess

Element	Gehalt in Mass.-%
SiO_2	32,7 %
CaO	3,5 %
Al_2O_3	5,2 %
Fe	32,7 %
Cu	0,8 %
S	0,4 %

Der Betrieb eines Elektrolichtbogenofens ist mit vergleichsweise hohen Kosten für die erforderliche elektrische Energie, aber auch die Elektroden, verbunden. Eine Verkürzung der Behandlungsdauer erzielt auch immer eine Verringerung der Prozesskosten. Der aufgrund des Produktivitätsdruckes verbliebende Kupfergehalt in der Schlacke ist mit 0,8 % aus Sicht der Ressourcenschonung noch deutlich zu hoch. Eine weitere Absenkung dieses Gehaltes sollte aus ökonomischen und ökologischen Gründen durchgeführt werden, nicht zuletzt, um langfristig auch eine sichere „stoffliche Verwertung“ sicherzustellen zu können.

2.2 Methoden 1: Einblasen von Reduktionsmitteln

Dem IME steht seit Mai 2005 durch großzügige Spende der Firma Stein, Gevelsberg, eine Einblasanlage (Abb. 3) zur Verfügung, mit der die Intensivierung des Schlackenarmschmelzens durch pneumatisches Ein- und/oder Aufblasen von Koks in bzw. auf Kupferschlacke untersucht wurde. Die Versuchsreihe fand in einem 380 kW-Lichtbogenofen im 200-L-Maßstab statt. Die Anlage besitzt einen Sendebehälter mit einem Volumen von 45 L mit einer Gewichtserfassung, die eine Genauigkeit von 0,1 kg besitzt. Das Kugelventil ermöglicht eine stufenlose Dosierung des Material Förderstroms. Der Förderdruck der pneumatischen Förderung beträgt maximal 3 bar.



Abb. 3: Einblasanlage am IME Elektroofen (links) mit Kugelventil (rechts)

Bei der Versuchsreihe wurden jeweils 300 kg Kupferschlacke mit einem Kupfergehalt von 1,1 Mass.-% eingeschmolzen. Anschließend erfolgte die Behandlung durch Kokseinblasen. In kurzer Zeit (etwa 5 bis 10 Minuten) werden in bis zu 5 Blasphasen etwa 5 kg Koks injiziert. Abb. 4 zeigt den Temperaturverlauf des Abgases und die absolute Menge an eingeblasenem Koks. Bei jedem Einblasvorgang findet eine stark exotherme Reaktion statt, im wesentlichen

durch Nachverbrennung mit eingezogener Luft oberhalb des Schmelzbades. Die Abgastemperatur sinkt daher auch direkt nach dem Einblasen wieder.

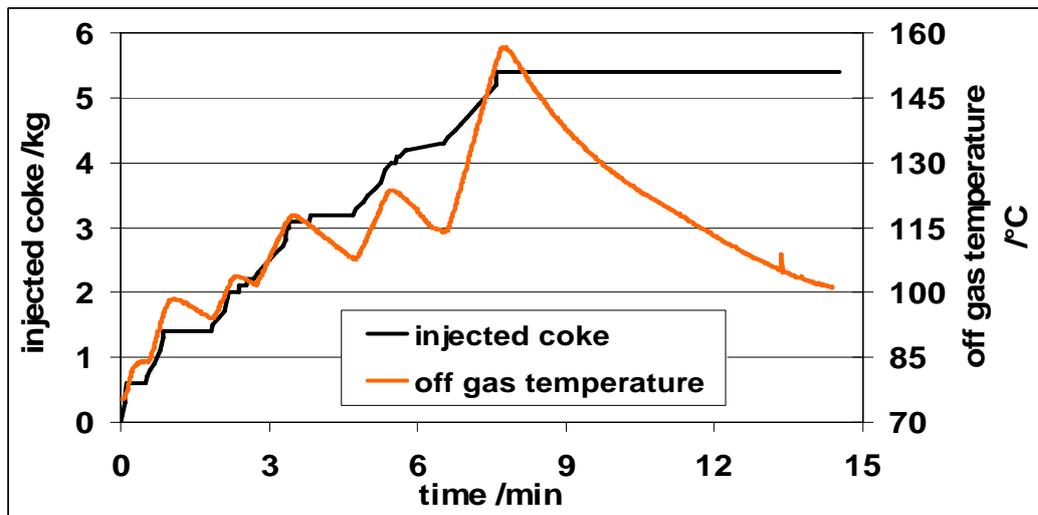


Abb. 4: Verläufe der eingeblasenen Koksmenge und der Abgastemperatur

Mit dem Prozess konnten Restkupfergehalte in der Schlacke von 0,4 % Kupfer erreicht werden.

Abb. 5 zeigt den erzeugten Kupferstein mit Ausscheidungen an metallischem Kupfer.



Abb. 5: Erzeugter Kupferstein mit metallischen Kupfereinschlüssen

2.3 Methode 2: Koagulation im Magnetfeld

Am IME wird derzeit in Zusammenarbeit mit SMS Siemag und Aurubis AG ein Reaktor entwickelt und praktisch erprobt, der dem Elektrolichtbogenofenprozess nachgeschaltet werden soll, ohne dessen Kapazität zu beeinträchtigen. Der Reaktor, der in Abb. 6 schematisch dargestellt ist, soll kontinuierlich von Kupferschlacke durchflossen werden. Durch gleichzeitiges Einbringen

von Reduktionsmitteln werden chemisch gebundene Metalle weitestgehend reduziert. Ein außen angelegtes Magnetfeld führt dazu, dass die erzeugten und in der Schlacke verbliebenen Metall-/Steintröpfchen koagulieren, wodurch deren optimales Absetzen ermöglicht wird. Mit diesem innovativen Ansatz sollen wirtschaftlich mindestens 90 % der metallischen Wertstoffe aus der Kupferschlacke als verwertbares Konzentrat oder Rohmetall rückgewonnen werden.

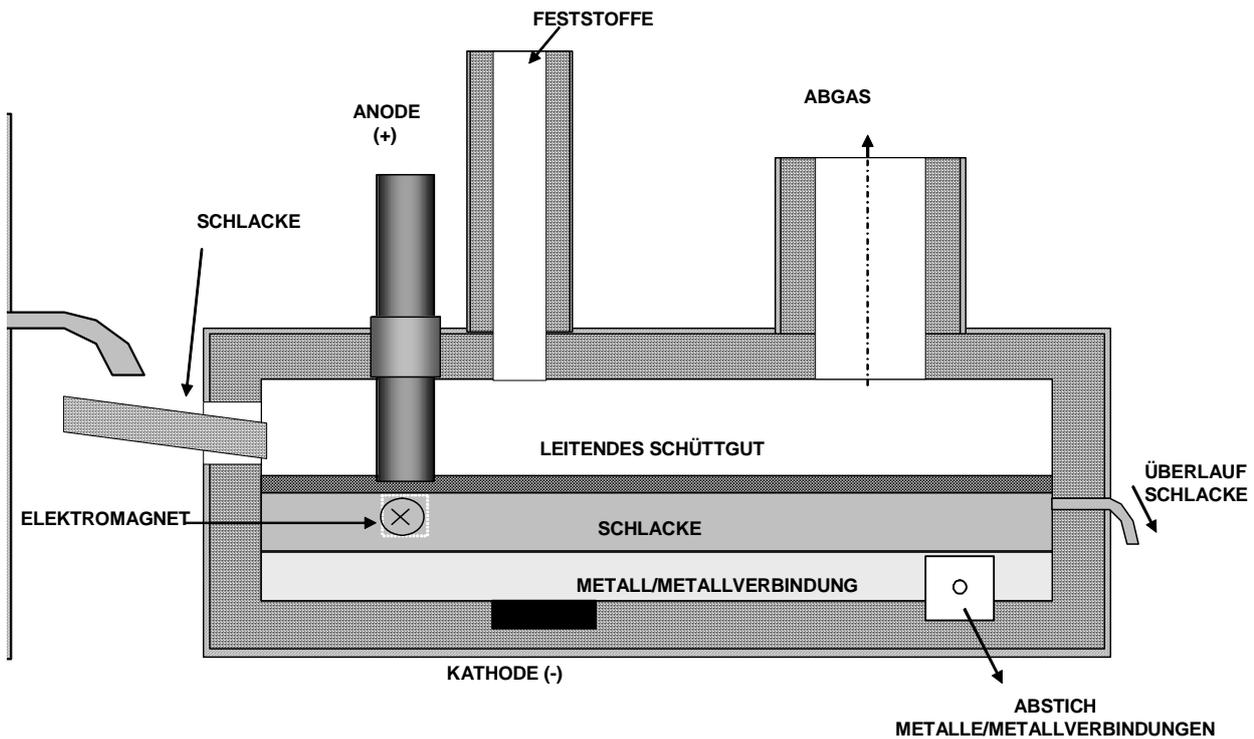


Abb. 6: Schematischer Aufbau des Rührreaktors

Durch das Rühren einer Dispersion wird die Tröpfchengröße der sog. diskontinuierlichen Phase durch Koagulation und Koaleszenz vergrößert, wodurch sich das Absetzverhalten der Tröpfchen aus der sog. kontinuierlichen Phase (Matrix) deutlich verbessert. Basierend auf dieser Erkenntnis erfolgte auf Anregung von SMS Siemag Design und Entwicklung eines geeigneten Rührreaktors. Eine erste, sehr kleine Testeinheit konnte im Labormaßstab geringe Mengen Kupferschlacke behandeln. Abb. 7 (links) zeigt diesen Reaktor während des Versuchs, aus Abb. 7 (rechts) ist ersichtlich, dass während der Versuchsreihe der Kupfergehalt von 4,4 auf 0,8-1,0 % gesenkt werden konnte. Jedoch ist diese Anlagengröße viel zu klein, um Rückschlüsse insbesondere auf das für eine mögliche Industrieanlage wichtige Gleichgewichtsverhalten zu gewinnen.

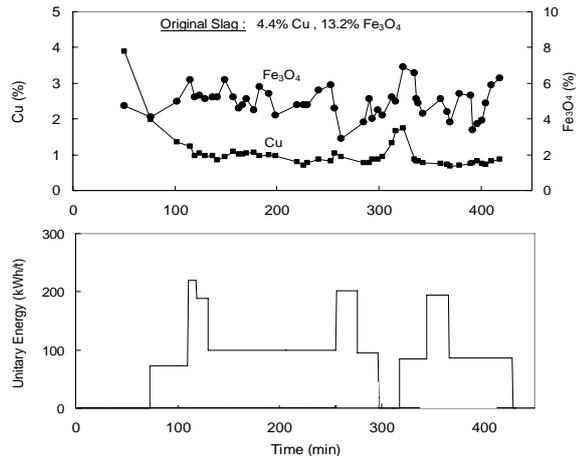
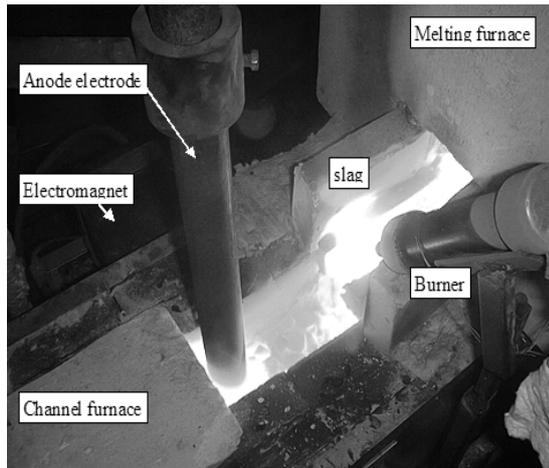


Abb. 7: Test-Rührreaktor zur elektromagnetischen Behandlung

Aus diesem Grunde erfolgt aktuell Auslegung und Bau einer Technikumsanlage im 0,2 m³ Maßstab, die an den 1MW Elektroofen des IME angedockt werden wird und im kontinuierlichen Durchfluss die technische Machbarkeit dieser Idee nachweisen wird. Im Erfolgsfalle ist der Bau eines Demonstrators bei der AURUBIS in Hamburg bereits im Projektrahmen vorgesehen.

3 Literatur

- [1] Gorai B., Jana R.K.: “Characteristics and utilisation of copper slag – a review”, *Resources Conservation & Recycling*, Vol. 39, pp. 299 – 313, 2003
- [2] Degel, R., Kunze, J.: “Advanced submerged arc furnace technology for non-ferrous metal industry”, *1st International conference on plant and process Technologies for Non Ferrous Metals*, June 16-21, Düsseldorf, Germany, 2003

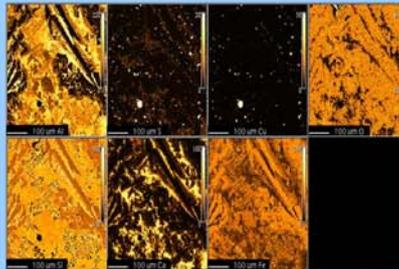
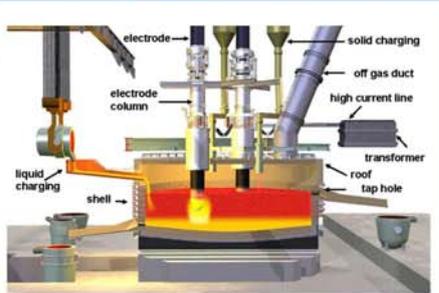
4 Danksagung

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danken wir für die finanzielle Unterstützung. SMS Siemag und Aurubis AG danken wir für die Erlaubnis für die frühe Veröffentlichung. Einen zusätzlichen Dank gilt SMS Siemag für die Bereitstellung der Abb. 1.

Gewinnung von Kupfer aus metallurgischen Schlacken

Problemstellung:

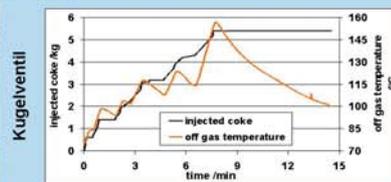
- Ein Großteil der erzeugten Metalle wird schmelzmetallurgisch mit hohem Wirkungsgrad gewonnen, doch die begleitend entstehende Schlacke enthält noch stets einen geringen Teil der Wertmetalle
- Das Armschmelzen von Cu-Schlacken muss aus ökonomischen und ökologischen Gründen durchgeführt werden, um eine sichere Stoffliche Verwertung sicherzustellen
- An der RWTH Aachen erfolgen Entwicklungen, durch direktes Einblasen von Reduktionsmitteln oder nachfolgend durch Koagulation die Prozesseffizienz zu erhöhen



Microsonden-Scan der Schlacke

Element	Gehalt
SiO ₂	32,7 %
CaO	3,5 %
Al ₂ O ₃	5,2 %
Fe	32,7 %
Cu	0,8 %
S	0,4 %

Methode 1: Einblasen von Reduktionsmitteln



Erzeugte Schlacke mit Cu-Restgehalten von 0,4%



Abgesetzter Cu-Stein mit Cu-Ausscheidungen

Hauptmerkmale der IME-Einblasanlage:

- Pneumatische Förderung mit bis zu 3 bar Förderdruck
- Volumen des Sendbehälters: 45 l
- Vollautomatische Bedienung über S7-Steuerung
- Steuerung über Gewichtserfassung mit 0,1 kg Genauigkeit
- Stufenlose Dosierung des Material-Förderstroms über Kugelventil

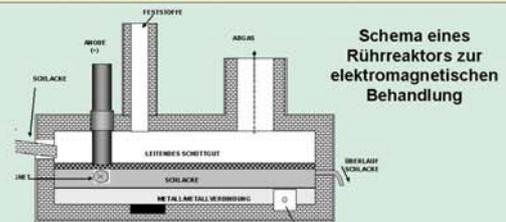
Methode 2: Koagulation im Magnetfeld

Ziel:

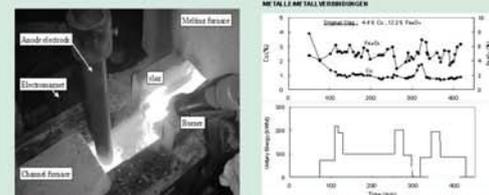
Entwicklung und praktische Erprobung eines kontinuierlichen Behandlungsprozesses, der dem Elektroofen nachgeschaltet ist ohne Kapazitätsverringering des Prozesses

Anlagenprinzip:

- Der Rührreaktor wird kontinuierlich betrieben, d.h. die Behandlung erfolgt während die Schlacke durch den Ofen fließt
- Die Metallabtrennung erfolgt durch Koagulation, die durch ein Magnetfeld begünstigt wird
- Durch Schlackenzuschlagsstoffe können die physikalischen Eigenschaften der Schlacke beeinflusst werden.



Schema eines Rührreaktors zur elektromagnetischen Behandlung



Chilenischer Test-Rührreaktor zur elektromagnetischen Behandlung