



Optimierung der Feuerraffination in einer Kupfer-Sekundärhütte

Dipl.-Ing. Bernhard Hanusch

Hüttenwerke Kayser AG

Kupferstraße 23

D-44532 Lünen

Prof. Dr.-Ing. Joachim Krüger

IME der RWTH Aachen

Intzestraße 3

D-52072 Aachen

Die Raffinierarbeit in einem stationären Cu-Flammofen soll intensiviert und optimiert werden. Zu diesem Zweck soll auf Lanzen-Einblasttechnologie umgerüstet werden. Dies ermöglicht das direkte Einblasen von Luft, Erdgas und Feststoffen in die Kupferschmelze, wie dies beim Anodenkippen- und Trommelofen praktiziert wird. Es werden Versuchsergebnisse der neuen Raffinierarbeit vorgestellt, die zeigen, daß die Durchmischung und die Sauerstoffaufnahme der Schmelze sowie wichtige Verschlackungsreaktionen deutlich verbessert werden. Damit wird die Qualität des Anodenkupfers erhöht, die Chargendauer verkürzt und die Ofenleistung gesteigert. Die Ergebnisse werden untermauert durch Versuche zum Mischverhalten bei der früheren und heutigen Arbeitsweise.

1 Kupferrecycling bei den Hüttenwerken Kayser AG, Lünen

Die Hüttenwerke Kayser AG in Lünen gewinnen aus Recycling-Rohstoffen ca. 180 000 t/a (1999) Kathodenkupfer. Im Schmelzbetrieb werden über die Linie Schachtofen, Konverter, Anodenofen und Gießbetrieb ca. 212 000 t/a (1999) Anoden für die Elektrolyse produziert.

In der Anodenhütte werden in einem Kippofen (ca. 390 t Anoden/Charge) und in einem stationären Herdflammofen (ca. 300 t bis 340 t Anoden/Charge) Altkupfer und Konverterkupfer raffiniert.

Ab 2001 werden drei Schachtöfen und zwei Konvertoren durch einen ISA-Smelter ersetzt. Die Anodenöfen bleiben bestehen.

2 Der stationäre Anodenofen

Für einen stationären Anodenofen kennzeichnend ist die aus Feuerfeststeinen gemauerte feststehende Wanne mit den darüber befindlichen aufgehängten Seiten- und Stirnwänden sowie einer Gewölbedecke (Bild 1).

Der Ofenraum wird mit Ölbrennern (mit Sauerstoffunterschichtung) befeuert. Die Recyclingmaterialien werden über zwei seitliche Türen in den Ofen eingebracht. Die Schlacke wird über eine weitere Tür abgezogen. Das Anodenmetall wird aus einem mit Feuerfestmasse verschlossenen Stich abgestochen.

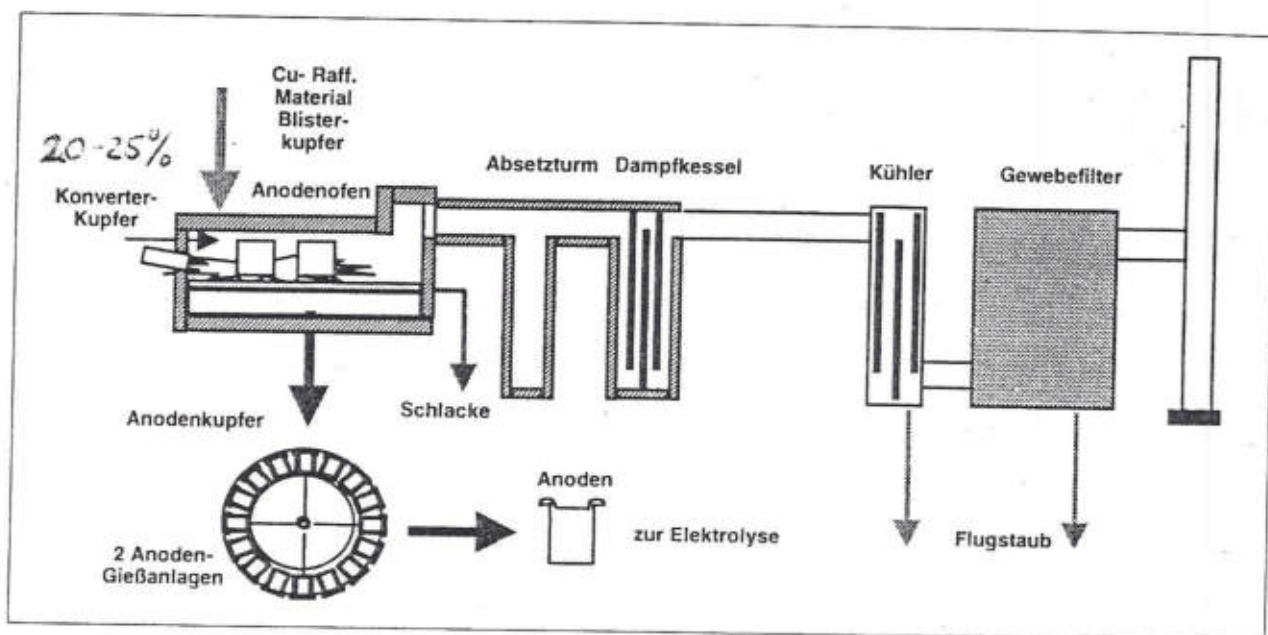


Bild 1: Prinzipskizze des stationären Anodenofens

Die Prozeßgase werden, nachdem sie eine Schlackenabsetzkammer passiert haben, zur Dampferzeugung in einen zweizügigen Kessel geleitet. Schließlich gelangen sie über Kühler und Gewebefilter nach der Flugstaubabtrennung zur Esse.

2.1 Eintrag und Austrag eines Anodenofens

Der stationäre Herdflamofen benötigt für eine Charge ca. 24 Stunden. Dieser Zyklus unterteilt sich in

• Besetzen	8 h
• Einschmelzen	2 h
• Oxidation und Abschlacken	6 h
• Reduktion	2 h
• Anodengießen	5 h
• Rüstzeit	1 h

Die Rohstoffe des Anodenofens setzen sich vornehmlich aus Altkupfer-Schrotten und dem Vorlauf aus der Linie Schachtofen und Konverter zusammen. Außerdem werden neben Anodenresten aus der Elektrolyse die Eigenkreisläufe des Anodenofens (Tabelle 1) aufgegeben. Blisterkupper aus Primärhütten wird je nach Marktsituation verarbeitet.

Der Austrag des Anodenofens ist das Anodenmetall (98,5 % bis 99 % Cu), die Raffinierschlacke (ca. 40 % Cu) sowie geringe Mengen Flugstaub. Des weiteren fallen beim Raffinierprozeß Eigenkreisläufe wie Könige (Metall vom Abschlacken), Gießbrinnenausbrüche und Überläufe sowie gebrauchte Anodenformen des Gießbetriebes an (alle über 98 % Cu). Eintrag – Austrag siehe Tabelle 1.



Tabelle 1: Anodenofen Ein- und Austrag (Quelle Betriebsbuchhaltung HK, Abweichungen im Ein- und Austrag durch anhaftende Fremdstoffe, Feuchte sowie Korrekturgrößen)

Eintrag	[t]	[%]
Altkupfer	175	51
Konvertermetall (flüssig)	64	19
Blister	55	16
Anodenreste	10	3
Schlackenbildner	4	1
Sonstige ^{*)}	32	9
Gesamt	340	100
Austrag	[t]	[%]
Anoden	284	4
Raffinierschlacke	31	9
Flugstaub u. ä.	3	1
AO-Eigenkreislauf ^{**)}	19	6
Gesamt	337	100

^{*)} KV-Blöcke, A-Schlamm, AO-Eigenkreislauf etc.

^{**)} Könige, Gießabfall, A-Formen etc.

2.2 Arbeitsweise: Oxidation und Reduktion, Gießen

Nach dem Besetzen und Einschmelzen der Rohstoffe beginnt die pyrometallurgische Raffination (Oxidation) der Verunreinigungen. Die Verschlackung der Begleitelemente erfolgt nach der herkömmlichen Arbeitsweise durch Aufblasen von Niederdruck-Blaswind mit Aufblasrohren von der Brennerstirnseite her auf die Schmelze (Bild 2).

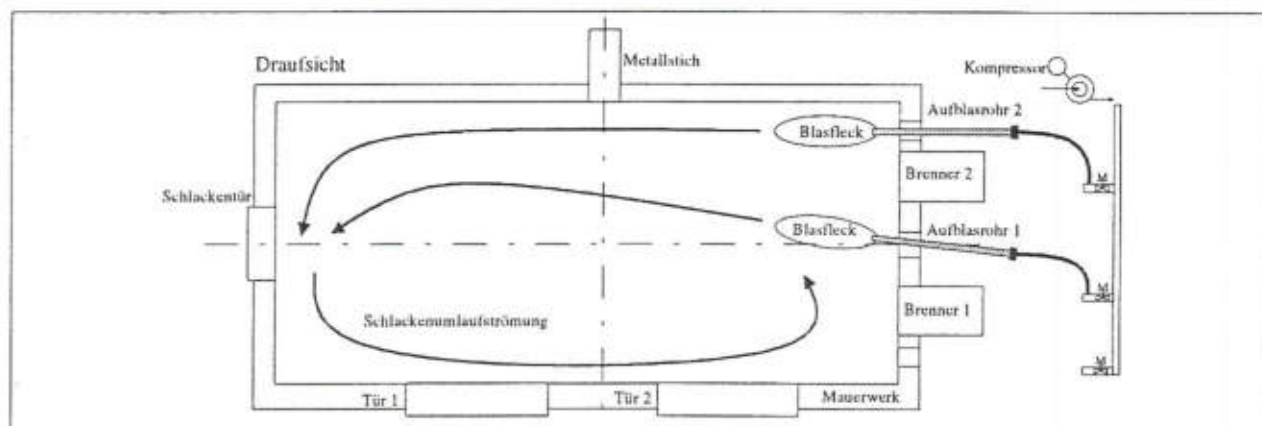


Bild 2: Draufsicht: Oxidation und Verschlacken mit Aufblasrohren – herkömmliche Arbeitsweise

Die sich bildende Schlacke wird in mehreren Schritten in Schlackentöpfe abgezogen (Bild 3).

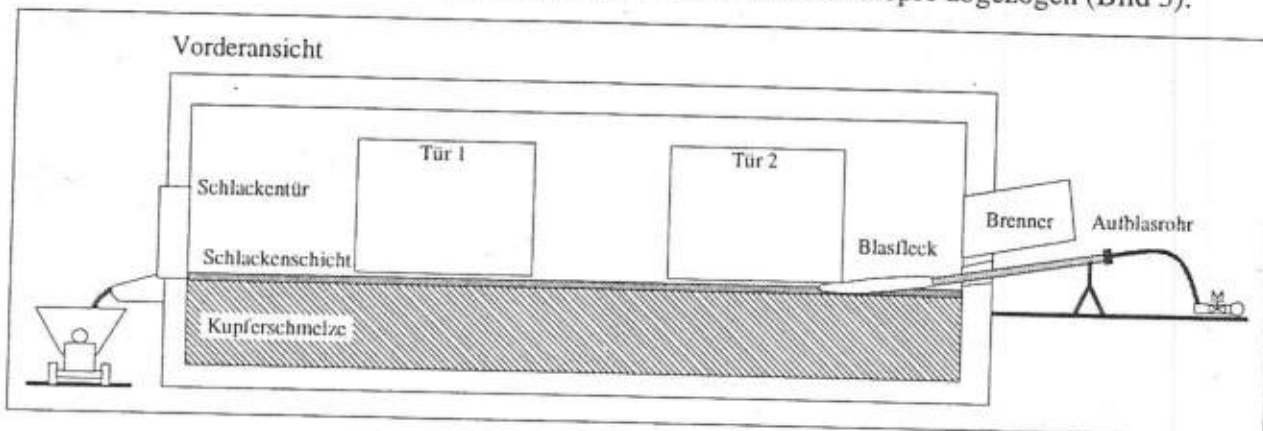


Bild 3: Vorderansicht: Oxidation und Verschlacken mit Aufblasrohren – herkömmliche Arbeitsweise

Während der Oxidation löst die Kupferschmelze beträchtliche Mengen Sauerstoff (1), der für die Verschlackungsreaktionen mit den Verunreinigungselementen Me (2) benötigt wird.



Der Raffinationsverlauf, wie er auch schon 1909 durch WANJUKOFF [1] detailliert beschrieben wurde, läuft im stationären Anodenofen bei den Hüttenwerken Kayser beispielhaft wie in Bild 4 gezeigt ab.

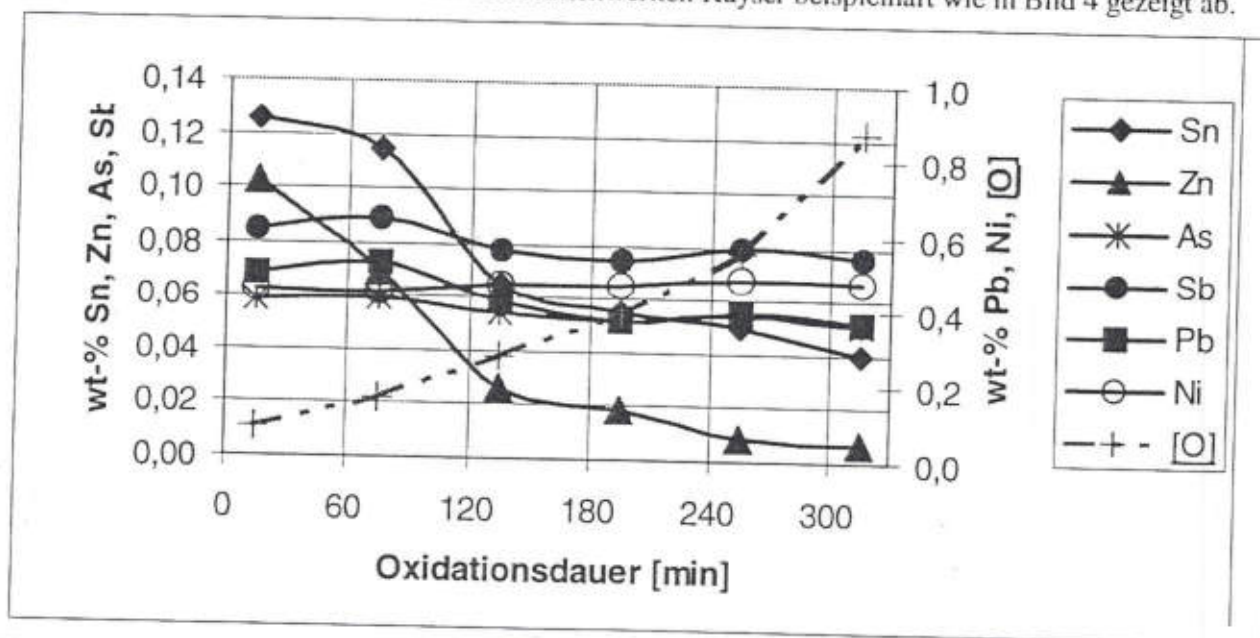


Bild 4: Verlauf der Entfernung der Verunreinigungen und der Sauerstoffaufnahme

Während der in der Schmelze gelöste Sauerstoff [O] zunächst langsam, mit zunehmender Oxidationsdauer stärker ansteigt, werden die leicht zu verschlackenden Elemente wie Zinn, Zink und Blei ausgehend von hohen Gehalten kontinuierlich verschlackt. Eisen verschlackt schneller, ist hier aber nicht dargestellt. Nickel, Arsen und Antimon zeigen keine Neigung zur Verschlackung.



Der während der Oxidation im Kupfer gelöste Sauerstoff wird nach dem Abschlacken wieder entfernt (3a-d). Dies ist erforderlich, damit die Anoden mechanisch stabil sind und im Elektrolyten der Elektrolyse möglichst wenig einwertiges Kupfer in Lösung geht. Die Desoxidation (Polen) erfolgt noch durch das Eintauchen frischer Baumstämme (Bild 5).

Desoxidationsreaktionen:

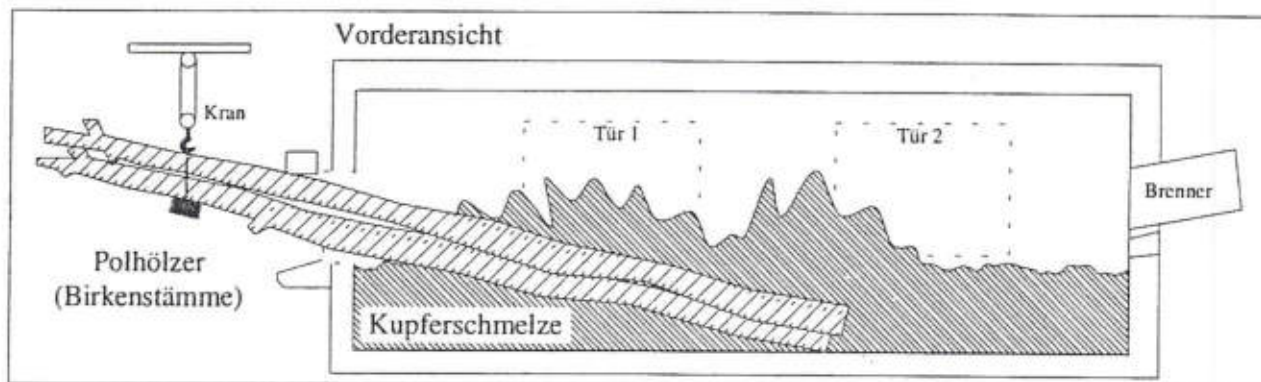


Bild 5: Reduktion der Schmelze mit Birkenstämmen – herkömmliche Arbeitsweise

Das raffinierte und desoxidierte Anodenkupfer wird anschließend zu Anodenplatten vergossen, die in der Elektrolyse zu Elektrolytkupfer raffiniert werden.

3 Verbesserungsbedarf der herkömmlichen Arbeitsweise

Der herkömmliche Raffinierofenbetrieb mit Aufblasrohren weist folgende Unzulänglichkeiten auf:

- Unzureichende Baddurchmischung (BENDIEK [2]), da mit Niederdruckblaswind aufgeblasen wird, dadurch
- Ungleichmäßige Sauerstoffverteilung in der Schmelze mit unvollständiger Raffinationswirkung auf Verunreinigungselemente.
- Als Folge des Reduzierens mit Baumstämmen stark schwankende Reduktionszeiten mit Zeitverlusten.

Daher wurden Untersuchungen angestellt, die herkömmliche Arbeitsweise mit Aufblasrohren durch ein neues Verfahren mit Einblaslanzen zu verbessern.

Bereits im Jahre 1927 wurden von WAEHLERT [3] die Probleme der Raffinierofenarbeit ähnlich betrachtet wie heute und das Einblasen von Luft positiv bewertet:



Ist der Einsatz niedergeschmolzen, so macht man ihn durch weiteres kräftiges Feuern dünnflüssig. ... Zur eigentlichen Oxidation ... läßt man Gebläsewind durch zwei Düsen, welche durch die Seitenwände in der Nähe der Feuerung eingeführt werden, in kräftigem Strom auf die Badoberfläche blasen. ... Die Bestrebungen der Kupferhüttenleute haben zwar nie geruht, ... Verbesserungen herbeizuführen; umstürzende Erfolge sind aber in der Praxis bisher noch nicht erzielt worden. Bei der Oxydationsperiode erreicht man schon durch Einblasen von Wind unter die Badoberfläche gewisse Vorteile. ... Auch der Reduktionsprozeß erscheint bei dem hochentwickelten Stand unserer Technik recht unzeitgemäß, denn die Reduktion geschieht durch Eintauchen von Baumstämmen, wobei der größte Teil der reduzierenden Destillationsprodukte unbenutzt verloren geht.

Der Anodentrommelofen, der üblicherweise mit ein bis zwei Blasdüsen arbeitet, weist hinsichtlich Durchmischung immer noch Schwächen auf, wie Krag, Imrie und Berkoe [4] 1993 beschreiben. Reaktionsgleichgewichte werden nur dort allenfalls erreicht, wo der Gasstrahl durch die Schmelze geleitet wird. Die weiter von der Einleitstelle entfernten Bereiche des Reaktors sind bezüglich Temperatur- und Konzentrationsausgleich benachteiligt. Die Bedingungen sollten derart gestaltet werden, daß sich rezirkulierende Strömungen ausbilden, die jenen Ausgleich schaffen, denn nur ein verbessertes Rühren im Anodenofen hilft, den eingebrachten Sauerstoff gleichmäßig zu verteilen und damit effektive Reaktionen im ganzen Reaktor zu unterstützen.

Wenn diese Nachteile für einen mit Düsen arbeitenden Anodentrommelofen genannt werden, wie schlecht muß dann ein stationärer Raffinierofen bewertet werden, der mit Aufblasteknik arbeitet und zudem mit weitaus höheren Verunreinigungsgehalten arbeiten muß als die Trommelöfen der Erzhütten.

3.1 Umrüsten auf Lanzen-Einblasteknologie

Im Vergleich zu einem Anodenkippen, einem Trommelofen oder Konverter ist die Durchmischung der Schmelze in einem stationären Herdflammenofen aufgrund der Verwendung von Aufblasrohren ungenügend.

Die erstgenannten Aggregate sind in der Lage, Reaktionsgase durch die Schmelze zu leiten und dadurch eine Zwangskonvektion zu erzeugen. Als Folge dieser Konvektion werden Einschmelzverhalten, Sauerstoffaufnahme und Verschlackungsreaktionen begünstigt und gelöste Gase können schneller ausgetragen werden.

Zur Verbesserung der beschriebenen Zustände (Bilder 2 und 3) ist eine Lanzentechnologie zur Betriebsreife entwickelt worden (Bilder 6 und 7).

Die Lanzen werden mit Preßluft (6 bar) während der Oxidation bzw. Erdgas (6 bar) während der Reduktion betrieben. Damit tritt das Gas als Strahl aus, es kommt nicht zur Einzelblasenablösung. Im folgenden sollen die Vor- und Nachteile der beiden Verfahren dargestellt werden.

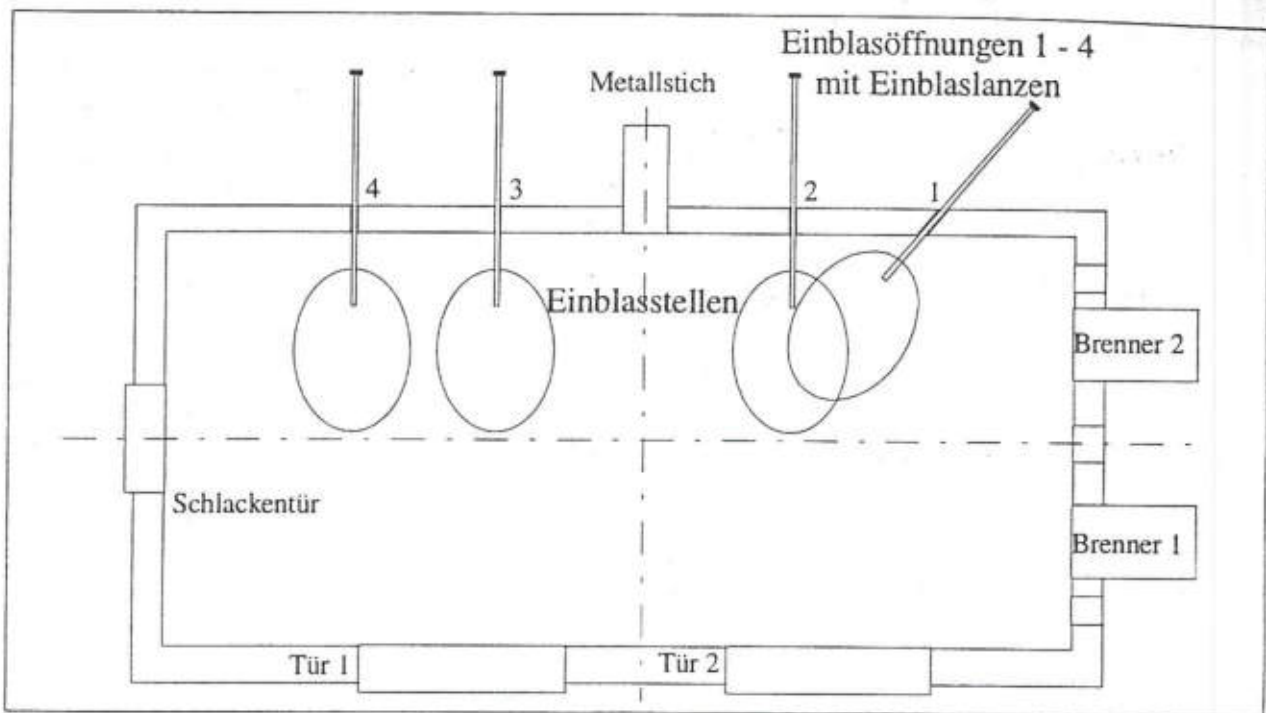


Bild 6: Oxidation mit Einblasrohren, Draufsicht

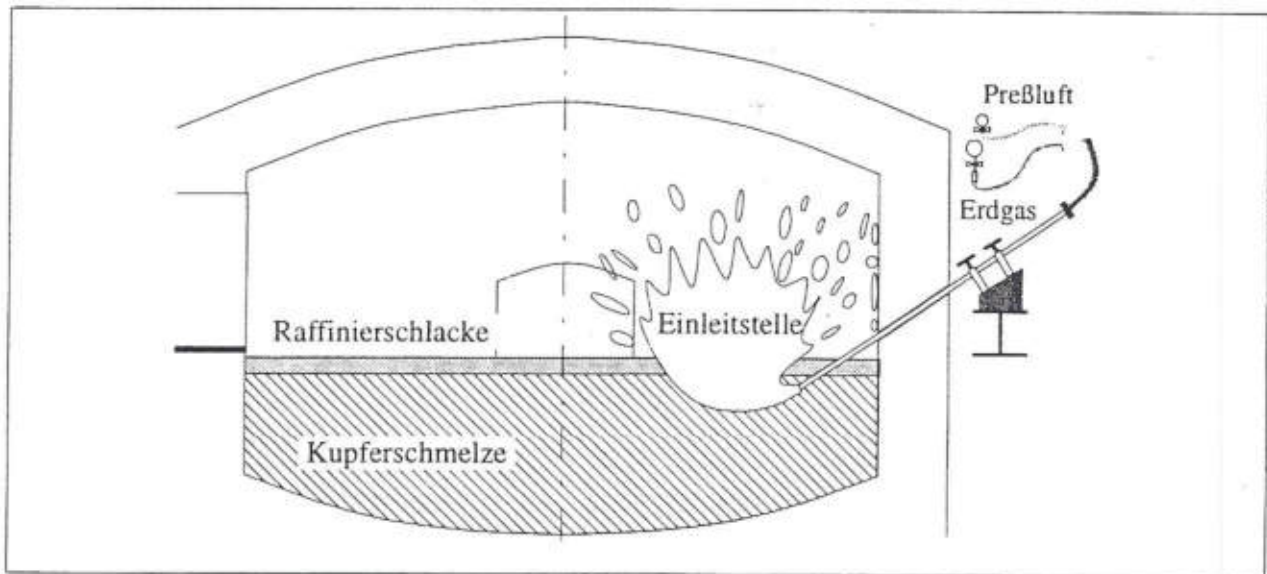


Bild 7: Oxidation mit Einblasrohren, Queransicht

3.2 Verteilungsversuche mit Tracern

Untersuchungen zum Durchmischungsverhalten mit Tracermetallen sollen für den stationären Raffinierofen zunächst die Unterschiede zwischen Aufblas- und Einblasverfahren aufzeigen, bevor betriebliche Vorteile diskutiert werden.

Konverterkupfer hat im Vergleich zum Anodenkupfer hohe Gehalte an Nickel, Arsen und Antimon (Tabelle 2). In den Anodenöfen wird während der Oxidation in den Vorderöfen flüssiges Konverterkupfer (Tracer) eingegossen (Vergleich Bild 8). Während und nach dem Einfüllen von flüssigem Konvertermetall erfolgen in der Schmelze Konzentrationsänderungen jener Elemente nach dem in Bild 8 dargestellten Prinzip.

Werden an verschiedenen Meßstellen im Ofen (Vorderofen, Hinterofen, s. Bild 9) die Konzentrationsänderungen über die Zeit gemessen, so lassen sich Rückschlüsse über das Mischungsverhalten im Ofen für die beiden verschiedenen Arbeitsweisen (Aufblasen und Einblasen) ziehen.

Tabelle 2: Gehalte von Verunreinigungen im Konverter- und Anodenkupfer *)

Gehalte in wt-%	Cu	Ni	As	Sb
Anodenkupfer	94	2.8	0.3	0.3
Konverterkupfer	98	0.35	0.06	0.04

*) zu Beginn der Refination

Wird ein Tracer in ein Gefäß eingebracht, so liegt zunächst eine örtlich stark begrenzte Konzentrationswolke vor, die sich unter dem Einfluß der Umlaufströmung verdünnt (Bild 8, links). Wird an einer geeigneten Stelle im Gefäß (Reaktor) die Konzentrationsänderung gemessen, so resultiert eine Konzentrations-Zeit-Kurve in der Form einer gedämpften Schwingung (Bild 8 rechts). Derartige Kurven wurden für den stationären Anodenofen aufgenommen.

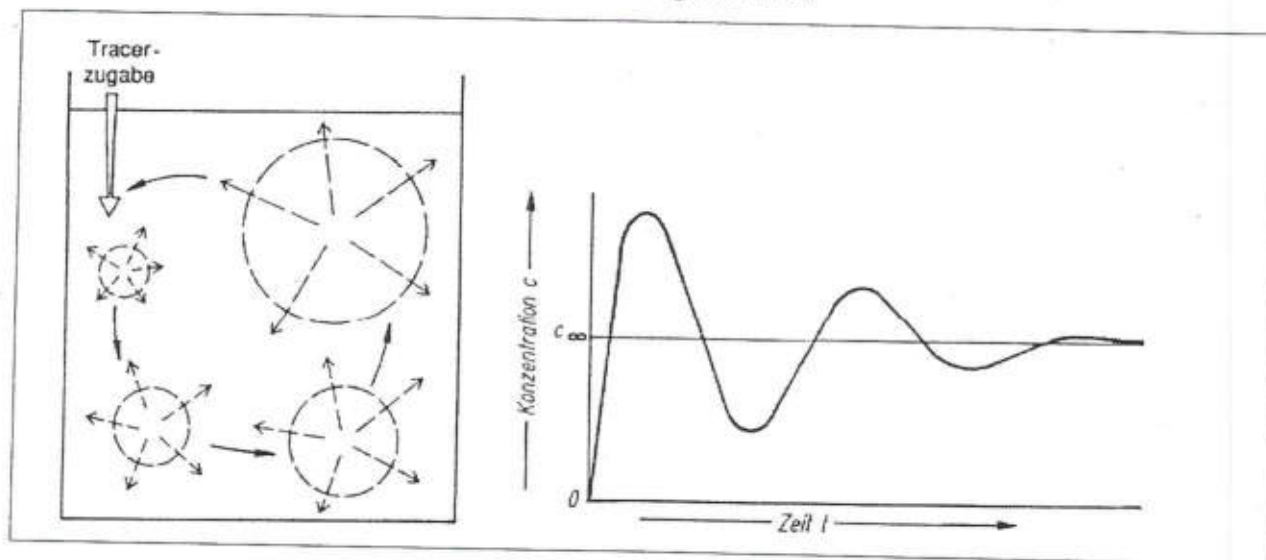


Bild 8: links: Verteilung der Tracerwolke in einem Reaktorgefäß (Prinzipskizze);
rechts: Im Reaktor gemessene Tracerkonzentration in Form einer gedämpften Schwingung nach OETERS [5].

Über die bekannten Tracerkonzentrationen c_{KV} im Konvertermetall und die gemessenen Konzentrationsänderungen im Ofen (c_{Bad} , c_{misch}) lassen sich für beide Oxidationsverfahren die an den Mischvorgängen (Bild 9) beteiligten Massen m bzw. Volumina V berechnen.

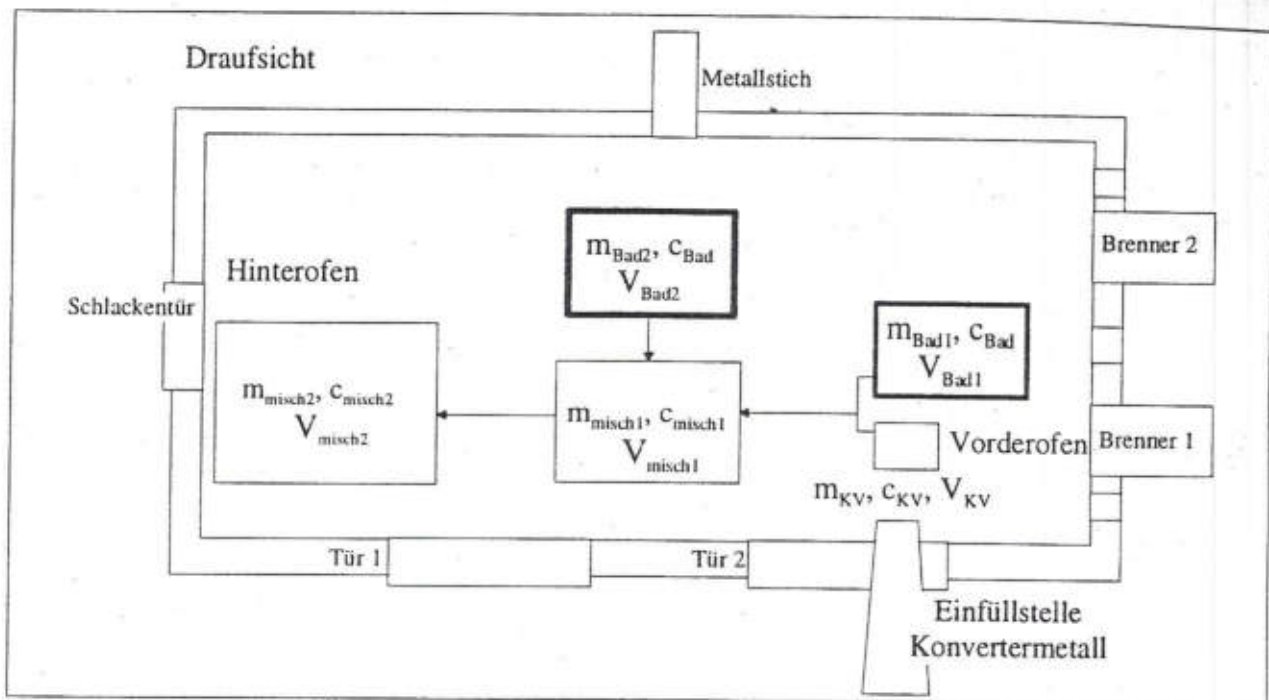


Bild 9: Blockbild der Vermischung im Raffinierofen (m [t], c [wt-%], V [m³])

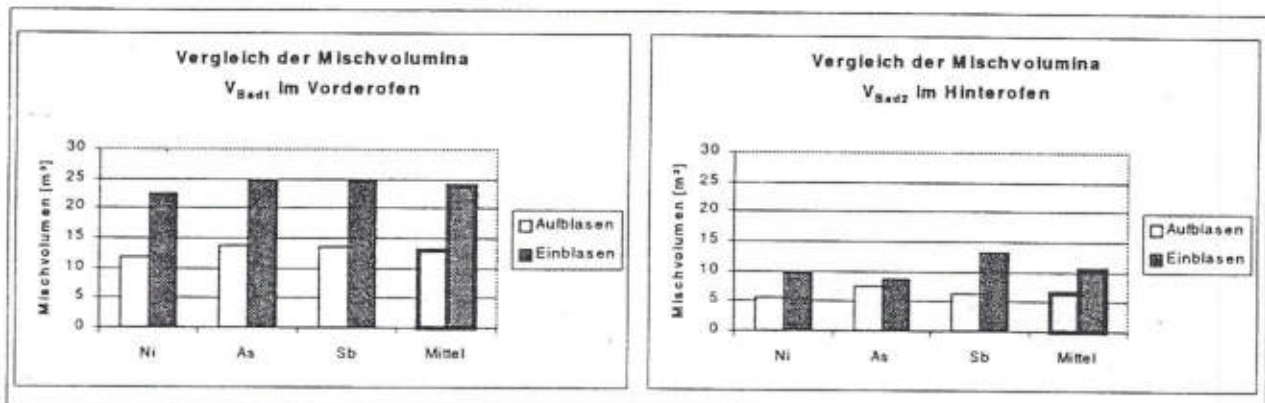


Bild 10: Am Mischungsvorgang beteiligte Teilvolumina für die beiden Oxidationsverfahren im Vergleich jeweils für den Vorder- und Hinterofen

Bild 10 läßt erkennen, daß der Ofen dort, wo das Konvertermetall aufgegeben wird (Vorderofen), aufgrund der damit verbundenen Zwangskonvektion besser mischt als in weiter entfernten Ofenbereichen (Hinterofen). Für beide untersuchten Ofenbereiche wird erkennbar, daß die Lanzen-Einblastechnologie größere Teilvolumina an den Mischungsvorgängen beteiligt als das Aufblasverfahren.

Das Gesamtvolumen der Schmelze V_{ges} beträgt ca. 38 m³. Den Anteil des bei einem Umlauf im Ofen erfaßten Volumens (Verhältnis Mischvolumen zu Gesamtvolumen) beim Ein- und Aufblasen zeigt Tabelle 3. Der Anteil des Mischvolumens am Gesamtvolumen ist für die betrachteten Ofenbereiche für das Einblasverfahren deutlich größer als für das Aufblasverfahren.



Tabelle 3: Anteil des bei einem Umlauf erfaßten Gesamtvolumens

Metall	Aufblasen		Einblasen	
	$V_{\text{Bad1A}}/V_{\text{ges}} [\%]$	$V_{\text{Bad2A}}/V_{\text{ges}} [\%]$	$V_{\text{Bad1E}}/V_{\text{ges}} [\%]$	$V_{\text{Bad2E}}/V_{\text{ges}} [\%]$
Ni	31	14	59	25
As	36	20	65	23
Sb	36	17	65	35
Mittel	34	17	63	28

3.3 Bedeutung der Verteilungsversuche für die Metallurgie

Die neue Arbeitsweise mit Einblaslanzen zeigt, daß eine bessere Mischung der Schmelze erfolgt. Nun sind die metallurgischen Vorteile zu benennen und die Bedeutung für die tägliche Praxis zu diskutieren.

3.3.1 Oxidation

Zeitaspekt

Während eines Versuchszeitraums von etwa einem Monat wurden im Wechsel Ein- und Aufblasversuche gefahren. Der Einfluß der Materialeinsatzstruktur auf die Oxidationsdauer kann dadurch praktisch ausgeschaltet werden.

Für die Raffinationsdauer maßgeblich ist das Erreichen folgender Zielgrößen:

1. Schmelzentemperatur 1190 °C bis 1210 °C,
2. Sauerstoffgehalt 8000 ppm bis 10 000 ppm,
3. eine ausreichend saubere Kupferschmelze und das
4. vollständige Entfernen der Schlacke.

Um diese Ziele zu erreichen, benötigt das Aufblasverfahren im Schnitt 374 Minuten, das Einblasverfahren lediglich 325 Minuten. Das Einblasen bewirkt demzufolge einen Zeitvorteil von einer halben Stunde bzw. einen Vorteil von 13 % gegenüber dem Aufblasen (Bild 11).

Sauerstoffaufnahme

Das wichtigste Kriterium bei der Refination im Anodenofen ist der Temperaturanstieg der Schmelze (über 80 % der Einsatzmaterialien sind kalt !). Die Temperatur am Ende der Refination sollte zwischen 1190 °C und 1210 °C liegen. Die Sauerstoffaufnahme muß so beeinflußt werden, daß die Schmelze am Raffinationsende zwischen 8000 ppm und 10 000 ppm Sauerstoff gelöst hat. Beide Größen steigen mit der Raffinationsdauer an und sollten möglichst zeitgleich im Zielbereich liegen.

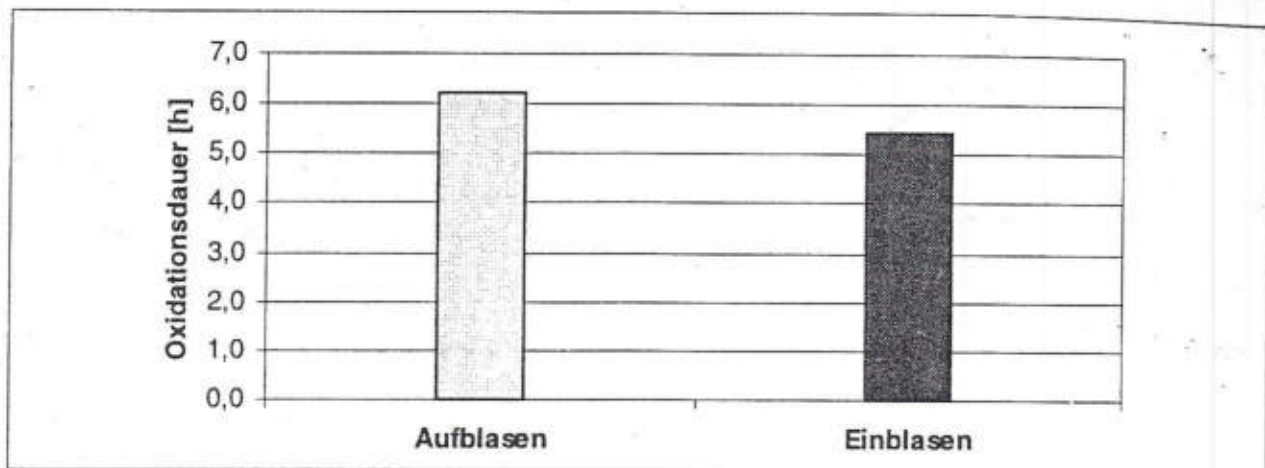


Bild 11: Zeitbedarf der beiden Oxidationsverfahren

Nach Tabelle 4 erreicht das Aufblasverfahren mit einer Blasrate von 2375 Nm³/h einen Sauerstoffanstieg von rund 1450 ppm/h. Mit ca. 2200 Nm³/h Preßluft über die Einblaslanzen wird ein Anstieg von fast 2300 ppm/h erzielt (59 % Beschleunigung). Demnach ist es mit der Lanzentechnologie möglich, die Sauerstoffaufnahme der Schmelze im Vergleich zur Aufblasteknik deutlich zu beschleunigen. Dieser Vorteil kann jedoch in der Praxis insofern nicht ausgenutzt werden, da der Temperaturanstieg der Schmelze nicht in gleichem Maße gewährleistet werden kann.

Tabelle 4: Vergleich der Meßergebnisse, Bedeutung für die Praxis

	Meßergebnisse			Praxisanwendung		
	Blasdauer [min]	Blasrate BL [Nm ³ /h]	[O]-Anstiegsrate [ppm/h] _{gemessen}	Blasdauer [min]	Blasrate BL [Nm ³ /h]	[O]-Anstiegsrate [ppm/h] _{gemessen}
Aufblasen	374	2375	1444	374	2375	1444
Einblasen	207	2188	2294	325	1345	1420
Abw. %	-45	-8	59	-13	-43	-2

Ziel muß es demzufolge sein, die Einblasluft dem Temperaturanstieg entsprechend geringfügiger zu dosieren. In der Praxis wird daher mit einer verminderten Blasrate der Einblasluft von ca. 1350 Nm³/h gearbeitet. Diese Blasrate bewirkt einen Sauerstoffanstieg von ebenfalls 1450 ppm/h. Die Zieltemperatur wird zusammen mit dem Zielsauerstoffgehalt erreicht, im Vergleich zum Aufblasverfahren jedoch etwa 30 min früher.

Der Zusammenhang zwischen der Blasrate der Einblasluft und dem Sauerstoffanstieg der Schmelze sind ebenso wie der Arbeitsbereich der Aufblasrohre Bild 12 zu entnehmen.

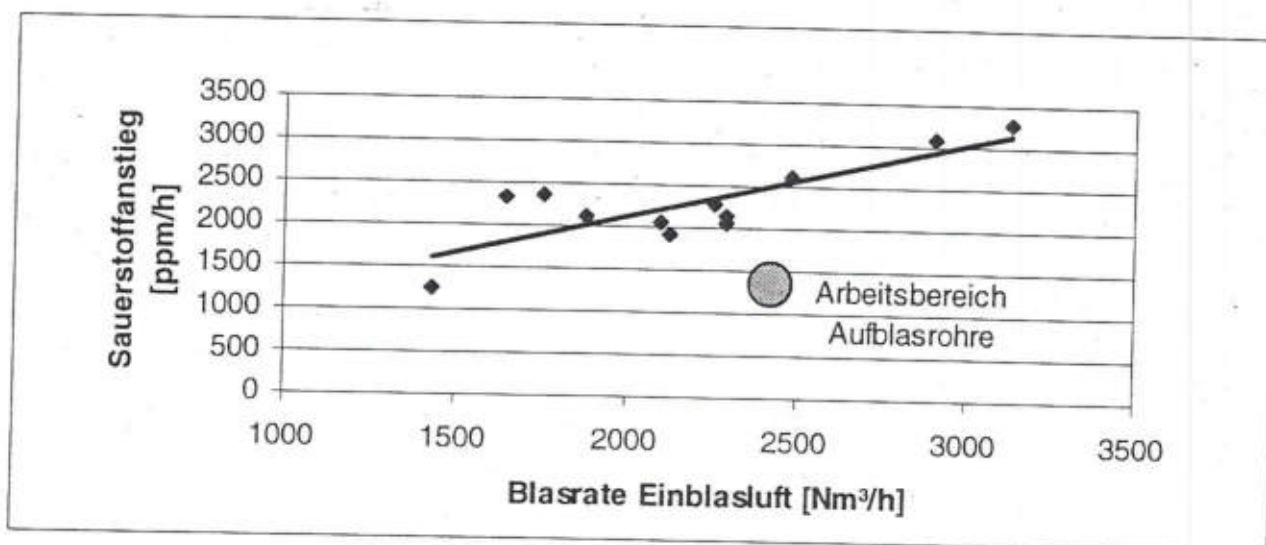


Bild 12: Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Einblasrate

Oxidation der Verunreinigungen

Das Einblasverfahren eignet sich gut, um Sauerstoff in der Schmelze zu lösen und die Schmelze schnell und gleichmäßig zu durchmischen. Diese Tatsachen sind die Grundvoraussetzung für effiziente Verschlackungsreaktionen.

Für den Versuchszeitraum wurden die erzeugten Anodenqualitäten betrachtet. Die Anoden aus den Einblasversuchen enthalten über 11 % weniger Zinn als diejenigen aus der herkömmlichen Raffination. Elemente wie Blei und Zinn, die zur Verflüchtigung neigen, werden durch den Gasstrom, der durch die Schmelze geleitet wird, verflüchtigt, oxidiert und in die Schlacke bzw. den Flugstaub überführt. Hier liegt der Vorteil gegenüber der alten Arbeitsweise bei 33 % bzw. 35 % (Bild 13).

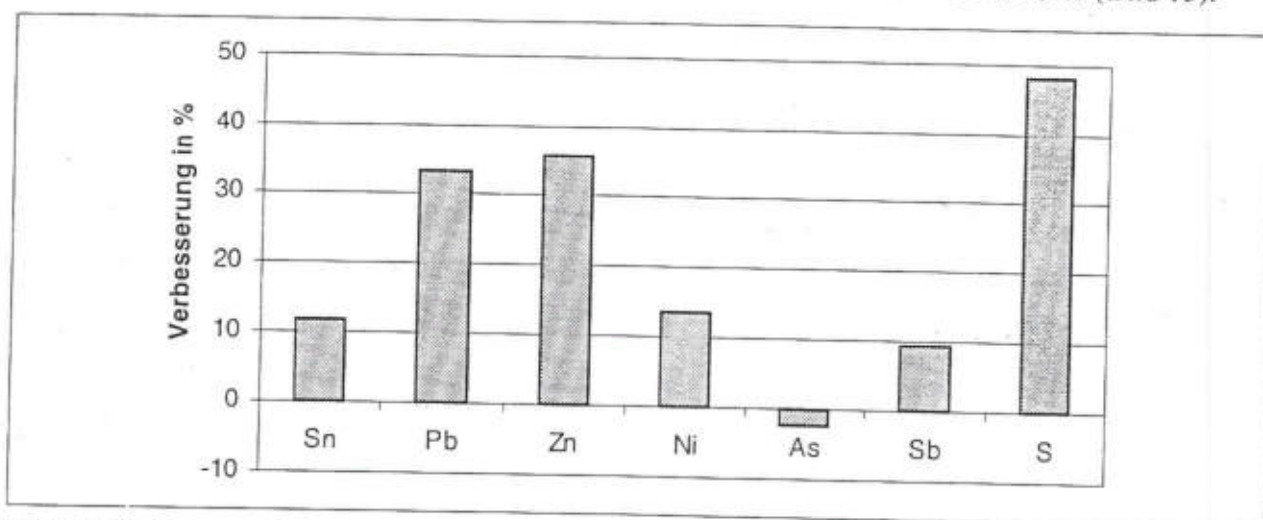


Bild 13: Verbesserung der Anodenqualität durch Einblasen

Die Einblasteknik erzeugt Anoden mit 13 % weniger Nickel. Dies ist unerwünscht, da das Nickel als verkaufsfähiges Nickelsulfat aus der Laugenaufarbeitung der Elektrolyse gewonnen wird. Um das Nickel auf kurzem Weg dieser Gewinnung zuzuführen, sollte es in der Anode verbleiben. Bei



einer dauerhaften Anwendung des Einblasverfahrens muß dieser Aspekt berücksichtigt und gegen die bislang genannten Vorteile abgewogen werden.

Der Einfluß des Verfahrens auf das Arsen ist unerheblich. Antimon wird um 9 % besser entfernt. Schwefel wird beim Einblasen effizient durch den Gasstrom ausgetragen, jedoch haben bei Endgehalten von 0,001 % Schwefel bereits geringste Meßungenauigkeiten einen starken Einfluß auf den ausgewiesenen Vorteil.

Sämtliche Ergebnisse aus den Einblasversuchen weisen die gleichen Vorteile auf, die der Anodenkippen gegenüber dem stationären Raffinierofen hat.

Oxidation des Kupfers, Kupferverluste

Da der Anodenkippen, der mit Einblasdüsen arbeitet, deutlich niedrigere Kupfergehalte in der Schlacke aufweist, ist die gleiche Tendenz auch für einen stationären Raffinierofen wahrscheinlich, der mit Lanzentechnik arbeitet. Zur Zeit liegen noch keine Untersuchungen vor, die diese Vermutung bestätigen. Wie Tabelle 5 zu entnehmen ist, liegt der Kupfergehalt des Kippofens mit 22 % Cu in der Schlacke wesentlich niedriger als beim stationären Ofen (38,2 % Cu). Die Kupferverluste sind damit beim Kippfen um 45 % niedriger.

Tabelle 5: Vergleich der Raffinierschlacken eines stationären Anodenofens und eines Anodenkippen

Vergleich Raffinerieschlacke AO III ↔ AO V in wt-%											Anoden	Schlacke	Kupferverlust	
	Cu	Sn	Pb	Zn	FeO	Ni	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃		[t]	[t]	[t]	[%]
Station. Ofen	38,2	2,7	1,7	5,1	19,0	2,5	14,4	3,5	5,8		300	35	13,4	4,5
Kippfen	22,0	2,8	3,7	5,5	16,3	2,6	24,5	7,8	6,3		390	45	9,9	2,5

Feststoffeinblasen

Im raffinierten Anodenkupfer dürfen bestimmte Restgehalte von Zinn, Blei, Arsen und Antimon nicht überschritten werden. Kommt es trotz sorgfältiger Charginplanung zur Überschreitung der geforderten Analysengrenze, so kann eine Nachraffination der Schmelze erforderlich werden.

Die effizienteste Form der Zugabe von Schlackenbildnern ist die pneumatische Injektion in die Schmelze [6]. Auf diese Weise kann das Flußmittel sofort mit der größtmöglichen Reaktionsoberfläche mit der Schmelze in Kontakt treten. Außerdem ist der Verlust an Reagenzien durch Flugstaubausttrag niedriger, als wenn die Schlackenbildner lediglich auf die Schmelze aufgegeben werden [7].

In der Literatur finden sich viele Hinweise auf die einschlägigen Schlackenbildner für Blei, Zinn, Arsen und Antimon (KOJO [8], TOUBARTZ [9], BENDIEK [2], STRAKE [10], STAPUREWICZ u. THEMELIS [7]) und deren Auswirkung auf den Raffinationsprozeß.

Mit Versuchen zum Einblasen von Feststoffen (Schlackenbildnern) in die Schmelze wird nachgewiesen, daß Sn, Pb, As und Sb in vertretbarer Zeit aus dem Raffinierofen gezielt verschlackt werden und somit Analysenkorrekturen vorgenommen werden können.

Das Injizieren von Schlackenbildnern mit einer Fördermaschine (Bild 14) findet **nach** der herkömmlichen Oxidation und dem Abschlacken statt. Blei wird mit Quarzsand bzw. Gießereialsand als Bleisilikat in die Schlacke überführt. Um Zinn, Arsen und Antimon aus der Schmelze zu entfernen, wird feiner Kalkstein oder Soda eingeblasen. Die sich sofort bildende Schlacke wird in gewohnter Weise abgezogen.

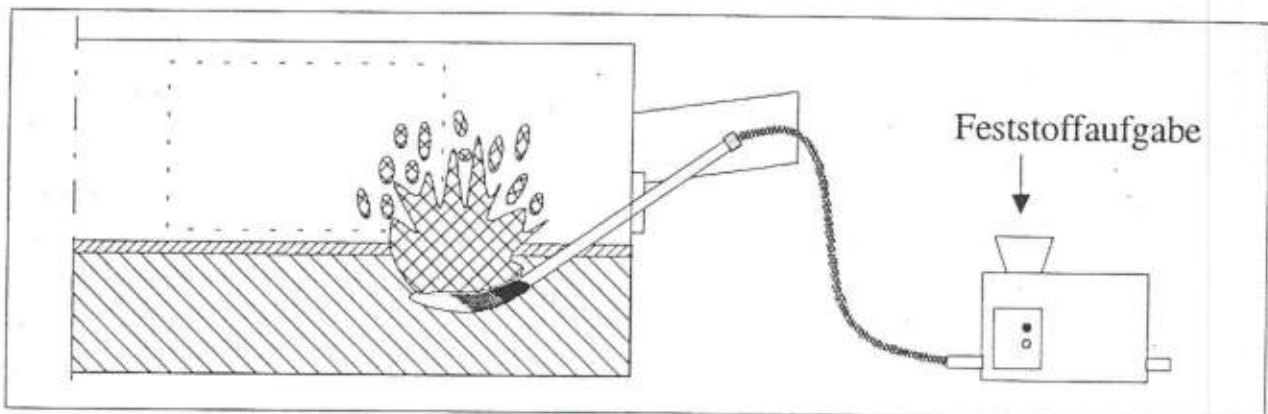


Bild 14: Feststoffeinblasen von der Brennerstirnseite

Durch das Einblasen von Feststoffen (im Versuchsrahmen max. eine Stunde) konnte für die Elemente folgende Analysenverbesserung erzielt werden:

- Blei: bis 20 % mit saurem Schlackenbildner SiO_2
- Zinn: bis 46 % mit basischen Schlackenbildnern CaCO_3 , Na_2CO_3
- Arsen: bis 67 % „
- Antimon: bis 28 % „

Die Darstellung in Bild 15 zeigt, daß die Nachraffination deutliche Analysenverbesserungen bewirkt. Das Einblasverfahren kombiniert mit Feststoffinjektion eignet sich hervorragend, um die geforderten Qualitätskriterien einzuhalten.

Die Verteilungszahl L wird benutzt, um die Verteilung eines Elementes Me auf Schlacke und Metall zu beschreiben. Sie wird definiert als

$$L = \frac{(Me)_{\text{Slag}}}{[Me]_{\text{Cu}}} \quad (4)$$

Je größer der Betrag von L , desto besser die Verschlackungswirkung. Für die betriebliche Raffinierschlacke, die Silikatschlacke (Sandeinblasen) und für die Sodaschlacke (Sodaeinblasen) sind die Verteilungszahlen für Blei, Zinn, Arsen und Antimon in Tabelle 6 aufgeführt.

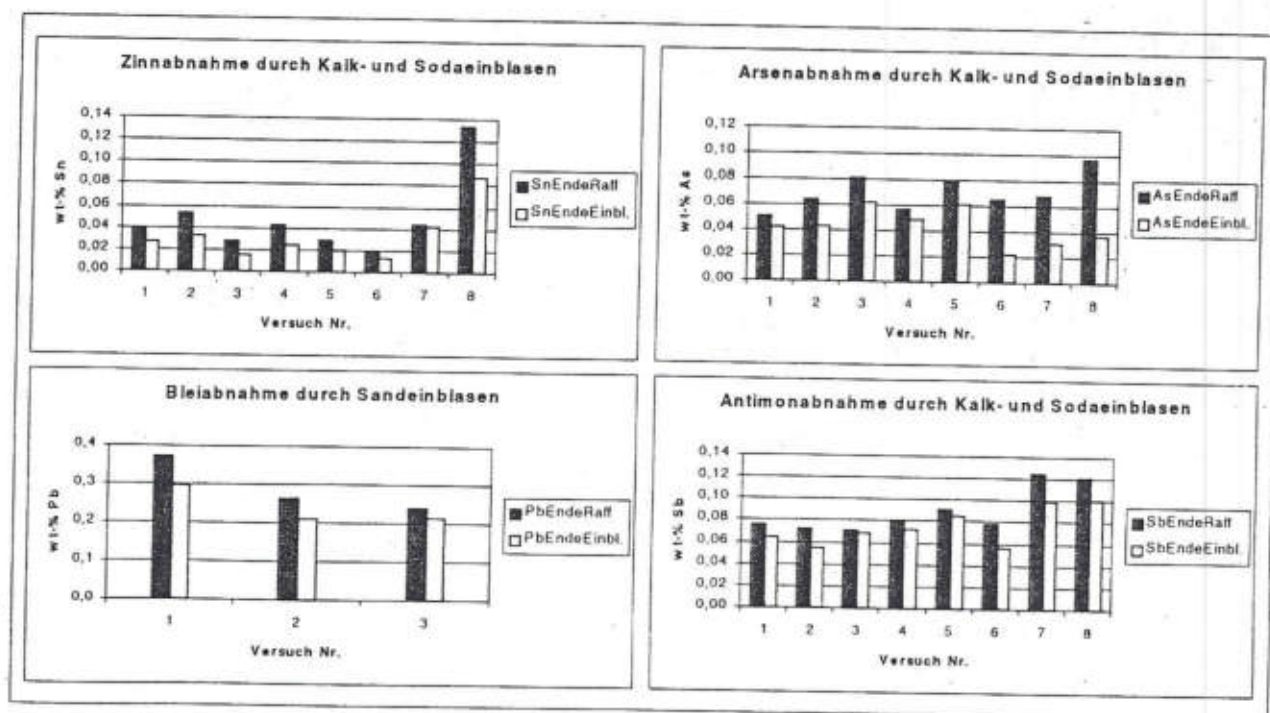


Bild 15: Analysenverbesserung durch eingeblasene Schlackenbildner

Tabelle 6: Vergleich der Verteilungszahl L_{Me} für Blei, Zinn, Arsen und Antimon in verschiedenen Anodenofenschlacken

	L_{Pb}	L_{Sn}	L_{As}	L_{Sb}
Raff. Schlacke	7	70	2	4
Silikatschlacke	100	—	—	—
Sodaschlacke	—	140	170	30

3.3.2 Reduktion

Bislang wurden Reduktionsversuche von bis zu einer Stunde Dauer durchgeführt. Dies erfolgt in der gleichen Weise, wie in den Bildern 6 und 7 dargestellt ist. Örtlich konnten bereits hervorragende Desoxidationsergebnissen erzielt werden (bis zu -4000 ppm/h). Im Vergleich dazu kann der Kippofen bis zu -6000 ppm/h erreichen.

Während der Versuche ergaben sich jedoch Probleme mit unverbranntem Prozeßgas. Die Haltbarkeit der Einblaslanzen war trotz stärkerer Temperaturbelastung (fehlende Schlacken-Schutzschicht) gegeben. Der Grund hierfür ist die Strahlbildung.

In der nächsten Zukunft werden die Versuche mit Einblaslanzen fortgesetzt, um den in der Schmelze gelösten Sauerstoff mit Erdgas zu entfernen.



4 Zusammenfassung

Die alte und die neu entwickelte Oxidationsmethode zur Verbesserung des Betriebes in einem stationären Raffinierofen für Kupfersekundärmaterialien werden vorgestellt. Untersuchungen mit Tracermetallen haben gezeigt, daß das Mischungsverhalten des Raffinierofens im Betrieb mit Einblasen deutlich verbessert wird. Die Oxidationsperiode wird um ca. 13 % verkürzt. Die Sauerstoffanstiegsrate für beide Verfahren wurde untersucht und auf betriebliche Belange abgestimmt. Die erzeugten Anodenqualitäten weisen Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Verfahren auf. Das Einblasen von festen Schlackenbildnern läßt Analysenkorrekturen auf Zinn, Blei, Arsen und Antimon zu. Reduktionsversuche mit Erdgas zeigen erste Erfolge, auf denen aufbauend weitergearbeitet wird.

5 Literatur

- [1] WANJUKOFF, W.: Über den Verbrennungsprozeß der Verunreinigungen bei der Kupferraffination im Flammofen, *Metallurgie (heute ERZMETALL)* 6 (1909), S. 749-759
- [2] BENDIEK, B.: Raffination ausgewählter Kupferschrotte im HTM-Reaktor, Verlag Mainz, Wissenschaftsverlag, Aachen ISBN3-89653-398-3 (1998)
- [3] WAEHLERT, M.: Die Kupferraffination, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) (1927)
- [4] KRAG, P., IMRIE, W., BERKOE, J.: Anode Furnace Practice For High-Sulfur Blister, MCKAIN, FLOYD: Converting, Fire-Refining And Casting, The Minerals, Metals And Materials Society (1993), p. 255-267
- [5] OETERS, F.: Metallurgie der Stahlherstellung, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1989), S. 393
- [6] RIVEROS, G. A., LURASCHI, A. A.: Advances In The Copper Fire Refining Process In Chile, MCKAIN, FLOYD: Converting, Fire-Refining And Casting, The Minerals, Metals And Materials Society (1993), p. 237-253
- [7] STAPUREWICZ, T., THEMELIS, N.: Removal of Antimony from Copper by Injection of Soda Ash, *Metallurgical Transactions B*, 21 B (1990)
- [8] KOJO, I. V.: The Thermodynamics of As, Sb, Cu, Bi, Pb, Ni, Se, Te and Sn in the Fire-Refining of Copper by Sodium Carbonate Slag, *Acta Polytechnica Scandinavica, Chemical Technology and Metallurgy Series No. 161* (1985)
- [9] TOUBARTZ, F. E.: Blei-Schlacken-Verteilungsgleichgewichte unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen, Dissertation RWTH Aachen (1991)
- [10] STRAKE, B.: Entfernung von Arsen und Antimon aus Kupfer durch eine Soda-Schlackenbehandlung in der Rührpfanne, VDI Reihe 3 Nr. 115 Düsseldorf: VDI-Verlag (1986)