

Gewinnung von Kupfer aus metallurgischen Schlacken

Sebastian Maurell-Lopez*, Marco Zander, Jörn Böhlke, Rolf Degel und Bernd Friedrich

Schlacken können nicht länger als Abfallprodukt betrachtet werden, sind aber selten als Rohstoff werthaltiger Metalle anerkannt. Am Beispiel von Kupfer wird gezeigt, wie eine Abreicherung von Produktionsschlacken erfolgen kann. Durch eine verbesserte Einbringungsmethode von Reduktionsmitteln und eine magnetische Rührung der Schmelze mit einem verbesserten Absetzverhalten werden niedrigere Endgehalte in den Produktionsschlacken erzielt.

Schlagwörter: Schlacke, Schlackenbehandlung, Kupfer, Metallgewinnung

Eingegangen: 15. Juni 2010; *revidiert:* 12. Juli 2010; *akzeptiert:* 29. Juli 2010

Copper Winning from Metallurgical Slags

Slags can not longer be treated as waste. But they are not recognized as raw material for getting valuable materials. Using copper as an example it is shown in which way a production slag can be cleaned. It is possible to obtain lower amounts of residual materials in the slags by injection of reducers in the slag or by increment of the precipitation through coagulation by magnetic stirring of slag melt.

Keywords: Slags, Slag treatment, Copper, Extractive metallurgy

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 und so ein wertvoller Beitrag zur Nachhaltigkeit geleistet werden. 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 denen eine Schlacke die Kupfererzeugung verlässt, sind eine große Herausforderung für anschließende Behandlungsschritte. Hydrome-

tallurgische Behandlungsschritte sind die Flotation oder die Laugung einer gemahlene Schlacke. Für die Flotation ist eine langsame Abkühlung erforderlich, die mit einem hohen Platzbedarf einhergeht. Zudem wird sie nur in Gegenden eingesetzt, die eine starke Aufarbeitungsindustrie besitzen und nicht durch Wasserknappheit bedroht sind [1]. Die pyrometallurgische Schlackenbehandlung erfolgt in einem Elektrolichtbogenofen unter Zugabe von Reduktionsmitteln.

An einem Lichtbogenofen des IME wurde bereits eine weitergehende Kupferabreicherung durch intensiviertere Reduktionsbedingungen (Kohle-Injektion) erreicht. In einem aktuellen BMBF-Projekt und in Kooperation mit der Aurubis AG und SMS Siemag 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.

Im Folgenden wird einführend der Prozess des Schlackenarmschmelzens beschrieben, der in der Kupferindustrie Stand der Technik zum Einstellen des geforderten Kupfergehaltes

Durch die gezielte Abreicherung werthaltiger Metalle aus Produktionsschlacken können Ressourcen effizient eingespart und so ein wertvoller Beitrag zur Nachhaltigkeit geleistet werden.

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

2 Problemstellung

Eine Vor-Abreicherung der Metallgehalte der Schlackenphase erfolgt in der Regel in einem Elektroofen bei neutralen bis schwach reduzierenden Bedingungen und mit flüssiger Beschickung direkt aus dem Schwebeschmelzofen [2]. Die für den Elektroofen-Prozess

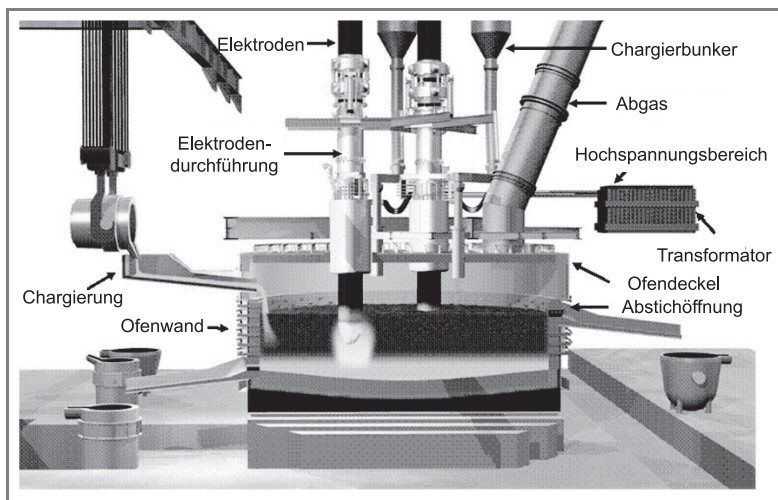


Abbildung 1. Querschnitt eines konventionellen Elektroofens.

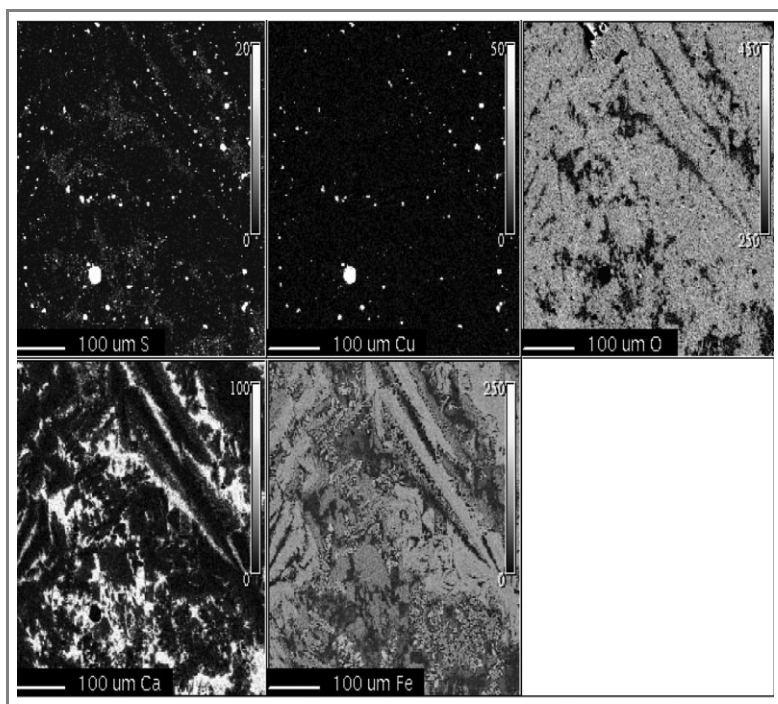


Abbildung 2. Untersuchungsergebnis einer Prozessschlacke.

notwendige Wärme wird dem Verfahren über Elektroden 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 Kupfergewinnungsprozess 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 [3].

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. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse. Das Wertmetall Kupfer liegt überwiegend phasentrennt in sulfidischer Form als Kupferstein (Cu_2S) und kaum homogen verteilt als Oxid in der Hauptschlackenphase vor. Eisen dagegen ist im Wesentlichen oxidisch und in geringen Anteilen auch sulfidisch gebunden.

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

Der Betrieb eines Elektrolichtbogenofens ist mit vergleichsweise hohen Kosten für die erforderliche elektrische Energie und auch für die Elektroden verbunden. Eine Verkürzung der Behandlungsdauer erzielt auch immer eine Verringerung der Prozesskosten. Der aufgrund des Produktivitätsdruckes verbleibende 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 die stoffliche Verwertung, z. B. als Baustoff, auch zukünftig sicherstellen zu können.

Tabelle 1. Schlackenzusammensetzung nach dem Armschmelzprozess.

Element	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe	Cu	S
Gehalt in Ma.-%	32,7	3,5	5,2	40,3	0,8	0,4

3 Methode 1: Einblasen von Reduktionsmitteln

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

Bei der Versuchsreihe wurden jeweils 300 kg Kupferschlacke mit einem Kupfergehalt von 1,1 Ma.-% eingeschmolzen. Anschließend erfolgte die Behandlung durch Kokseinblasen. In kurzer Zeit (etwa 5 bis 10 Minuten) wurden in bis zu fünf Blasphasen etwa 5 kg Koks injiziert. Abb. 3 zeigt den Temperaturverlauf des Abgases und die absolute Menge an eingeblasenem Koks. Bei jedem Einblasvorgang findet eine stark exotherme Reaktion statt, die im Wesentlichen aus der Nachverbrennung mit eingezogener Luft oberhalb des Schmelzbades resultiert. Die Abgastemperatur sinkt daher direkt nach dem Einblasen wieder.

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

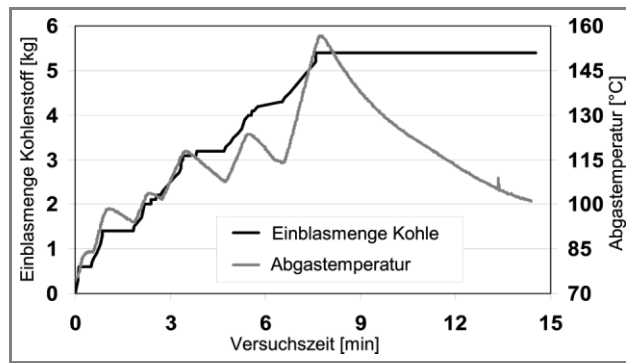


Abbildung 3. Verläufe der eingeblasenen Koks menge und der Abgastemperatur.

und erprobt, der dem Elektrolichtbogenofen-Prozess nachgeschaltet werden soll, ohne dessen Kapazität zu beeinträchtigen. Der Reaktor, der in Abb. 4 schematisch dargestellt ist, wird kontinuierlich von Kupferschlacke durchflossen. 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/Steinröpfchen koagulieren, wodurch deren optimales Absetzen ermöglicht wird. Mit diesem innovativen Ansatz sollen mindestens 90 % der metallischen Wertstoffe aus der Kupferschlacke als verwertbares Konzentrat oder Rohmetall wirtschaftlich zurückgewonnen werden.

Durch das Rühren einer Dispersion wird die Tröpfchengröße der sog. diskontinuierlichen Phase durch Koagulation und Koaleszenz vergrößert. Hierdurch verbessert sich das Absetzverhalten der Tröpfchen aus der sog. kontinuierlichen Phase (Matrix) deutlich. Basierend auf dieser Erkenntnis erfolgten Design und

Ein außen angelegtes Magnetfeld führt dazu, dass die erzeugten und in der Schlacke verbliebenen Metall/Steinröpfchen koagulieren und so deren optimales Absetzen ermöglicht wird.

4 Methode 2: Koagulation im Magnetfeld

Derzeit wird in Zusammenarbeit mit SMS Siemag und Aurubis AG ein Reaktor entwickelt

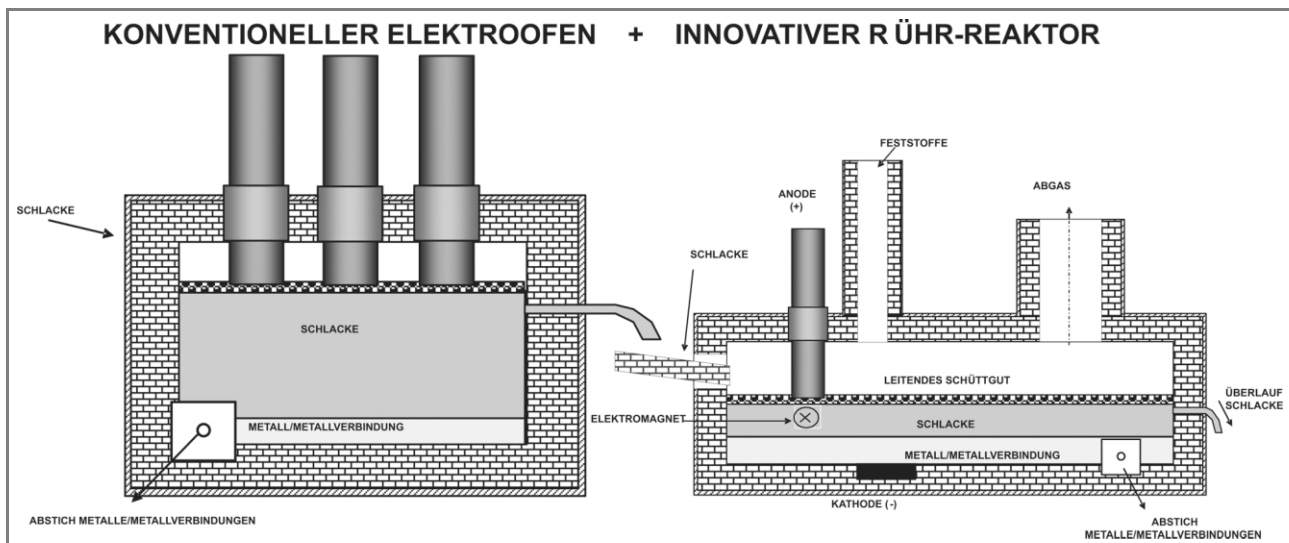


Abbildung 4. Schematischer Aufbau des Rührreaktors.

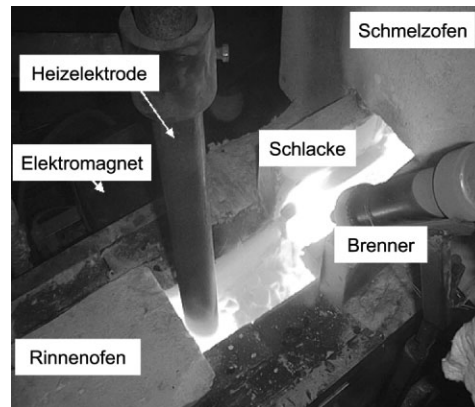


Abbildung 5. Test-Rührreaktor zur elektromagnetischen Behandlung.

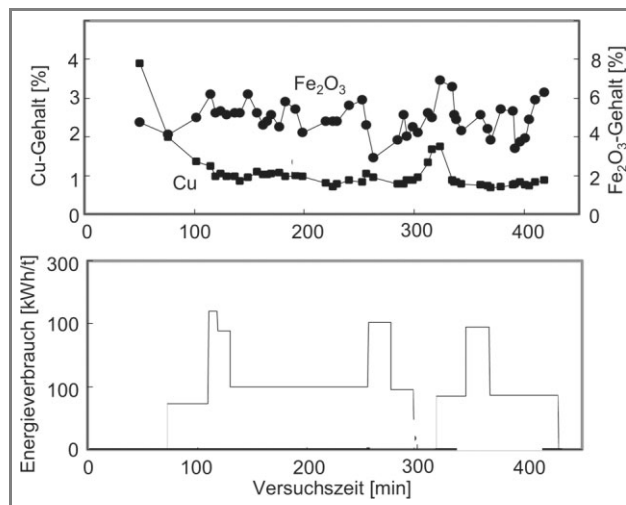


Abbildung 6. Erste Versuchsergebnisse des Test-Rührreaktors.

Entwicklung eines geeigneten Rührreaktors. Eine erste, sehr kleine Testeinheit konnte im Labormaßstab geringe Mengen Kupferschlacke behandeln. Abb. 5 zeigt den Reaktor während des Versuchs. Aus Abb. 6 ist zu erkennen, dass während der Versuchsreihe der Kupfergehalt von 4,4 auf 0,8–1,0% gesenkt wurde.

Die Anlagengröße ist jedoch viel zu klein, um Rückschlüsse auf das, insbesondere für eine mögliche Industrieanlage wichtige,

Gleichgewichtsverhalten zu ziehen. Aus diesem Grund erfolgen aktuell die Auslegung und der Bau einer Technikumsanlage im 0,2-m³-Maßstab, die an einen 1-MW-Elektroofen angedockt wird und im kontinuierlichen Durchfluss die technische Machbarkeit dieser Idee nachweisen soll. Im Erfolgsfall ist der Bau einer Demonstrationsanlage bei der Aurubis AG in Hamburg vorgesehen.

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. Ein zusätzlicher Dank gilt SMS Siemag für die Bereitstellung der Abb. 1.

S. Maurell-Lopez

(smaurell-lopez@ime-aachen.de),

M. Zander,

Prof. Dr. B. Friedrich,

RWTH Aachen University,

IME Metallurgische Prozesstechnik und

Metallrecycling, Intzestraße 3,

D-52072 Aachen, Germany;

J. Böhlke,

Aurubis AG, Hovenstraße 50,

D-20539 Hamburg, Germany;

Dr. R. Degel,

SMS Siemag AG, Eduard-Schloemann-Straße 4,

D-40237 Düsseldorf, Germany.

Literatur

- [1] C.M. Acuna, M. Sherrington, *Mater. Sci. Forum* **2005**, 475 – 479, 2745.
- [2] B. Gorai, R. K. Jana, *Resour., Conserv. Recycl.* **2003**, 39, 299.
- [3] R. Degel, J. Kunze, in *1st Int. Conf. on Plant and process Technologies for Non Ferrous Metals*, Düsseldorf, Juni 2003.