

## Rückgewinnung von Kupfer und Kobalt aus Schlacken der NE-Metallurgie

Bernd Friedrich, Marco Zander und Christoph Kemper

1.	Wertmetallverschlackung.....
2.	Optimierung der Kupferrückgewinnung aus vorbehandelten Primärschlacken .....
2.1.	Herkunft und Charakterisierung der Schlacke .....
2.2.	Einflussfaktoren auf die Cu-Rückgewinnung.....
2.3.	Laborversuche zur Wertmetallrückgewinnung am IME.....
2.4.	Schlackenbehandlung im Technikums-Rührreaktor .....
3.	Rückgewinnung von Kobalt aus einer Deponieschlacke .....
3.1.	Entstehung und Charakterisierung der Schlacke zur Rückgewinnung von Kobalt .....
3.2.	Rückgewinnung von Kobalt aus der Rokana Schlacke .....
3.3.	Beurteilung und Zusammenfassung der Wertmetallrückführung aus Industrieschlacken .....
4.	Literaturverzeichnis.....

Aufgrund der erwarteten hohen Nachfrage und des angestrebten Wachstums der asiatischen und ehemaligen GUS Staaten wird in Zukunft ein hohes Preisniveau des Industriemetalls Kupfer erwartet. Dies führt dazu, dass die Abbauwürdigkeit bei Kupfererzen teilweise auf Kupferanteile von 0,3 Gew.-% gesunken ist. Zudem werden aufgrund der komplexen Erzzusammensetzungen bei der Gewinnung von Kupfer auch andere Metalle mitgewonnen, wie beispielsweise Kobalt oder Silber. Ökologische Auflagen und die Gewährleistung der Wettbewerbsfähigkeit im Zeitalter der Globalisierung erfordern sukzessive Prozessoptimierungen der Produktionsverfahren. Deshalb steigt auch das Interesse vieler Produzenten mit der Verfügbarkeit neuer Technologien ihre konventionellen Verhüttungsprozesse der vergesellschafteten Erze (z.B. Co und Cu) zu modernisieren und zu verbessern. Die Gewinnung und Raffination von Metallen in der pyrometallurgischen Prozesstechnik ist ohne den gezielten Einsatz von Schlacken kaum durchzuführen. Die Betrachtung dieses Kuppelproduktes, welches bei

der Produktion von Kupfer in etwa doppelter Menge anfällt ist aus vielerlei Hinsicht unumgänglich. Metallurgische Schlacken enthalten heute je nach Konzentratqualität und Prozesshistorie Restwertmetallgehalte bis zu einigen Gew.-%. Eine Rückführung dieser Wertmetalle, die die Konzentrationen von Erzen um ein vielfaches übersteigen, stellt also eine wichtige Aufgabe der Zukunft dar. Ein weiterer, wesentlicher Aspekt ist, dass durch die Verringerung der Schwermetallgehalte die Qualität des Schlackenproduktes enorm angehoben wird und auf diese Weise vielfältigere Anwendungen generiert werden können. Da auch für das Metall Kobalt das Anwendungspotenzial in Zukunft steigen wird dürfte die Nachhaltigkeit eines hohen Preisniveaus für Kobalt ebenfalls außer Frage stehen. In Bild 1 sind der historische Kobalt- und der Kupferpreis von 1970 an in US\$/t dargestellt.

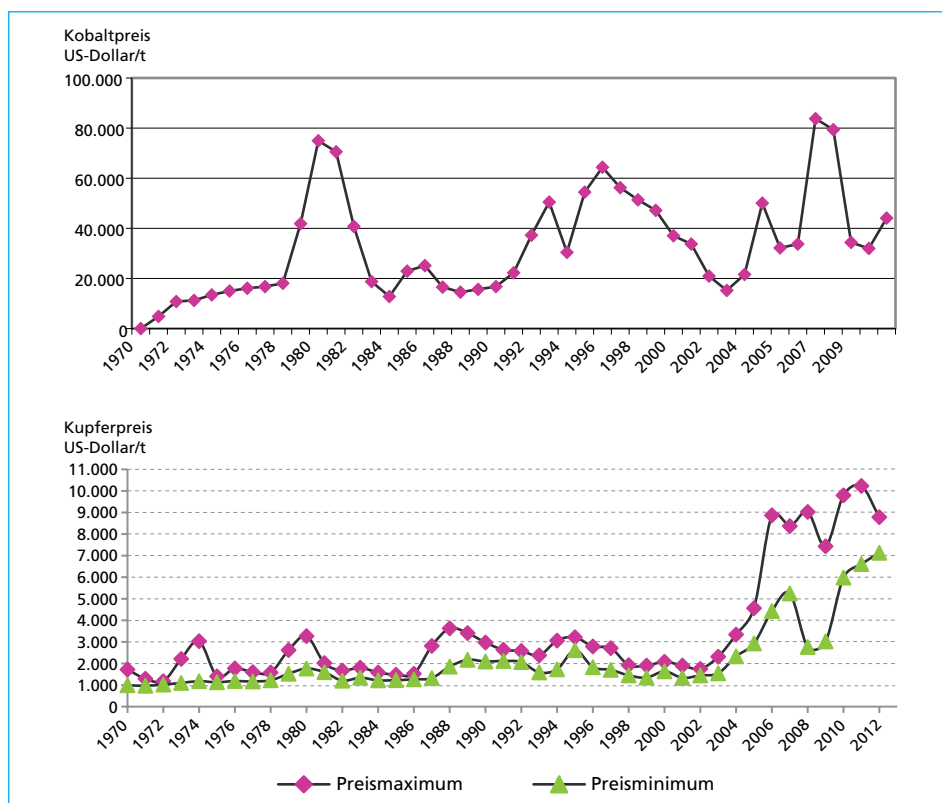


Bild 1: Historischer Kobalt- und Kupferpreis

Für eine Nach- bzw. Folgebehandlung der während des primären Gewinnungsprozesses produzierten Ausschussschlacke gibt es aus technologischer Sicht drei grundverschiedene Ansätze, welche sich mit der Wertmetallrückgewinnung befassen:

1. Pyrometallurgische Prozesse
2. Mechanische Aufbereitung und Flotation
3. Hydrometallurgische Prozesse

Im Rahmen dieses Beitrags wird die Vielzahl und Bedeutung der Schlackennachbehandlung für die Elemente Kupfer und Kobalt anhand von zwei pyrometallurgischen Prozessbeispielen exemplarisch beleuchtet. Als Ausgangsmaterial dienen zwei Kupferschlacken aus völlig unterschiedlichen, primären Produktionsprozessen. Zum einen wird die Optimierung der Kupferrückgewinnung aus einer bereits industriell vorbehandelten Kupferschlacke vorgestellt. Die Ergebnisse sind im Rahmen eines öffentlich geförderten Projektes am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling in den Jahren 2009 bis 2013 entstanden. Als Grundlage für das Fallbeispiel zur Kobalt-rückgewinnung aus Schlacken dient die Dissertation von H. P. Singh, die am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen University im Jahr 2012 abgeschlossen wurde [1].

### 1. Wertmetallverschlackung

Während der pyrometallurgischen Verhüttung von Erzen bzw. Konzentraten sind Wertmetallverluste durch die Schlackenphase nicht zu vermeiden. Die Konzentration der Wertmetalle in der Schlacke und die Möglichkeit zur Rückgewinnung einzelner Metalle sind generell stark abhängig von der Art des Einsatzmaterials/Konzentrates und der Prozessführung.

Grundsätzlich lassen sich zwei Arten von Metallverlusten in Schlacken unterscheiden:

1. Mechanische/physikalische Metallverluste: In Form von Stein (MeS), sowie als metallische Phase aus dem Konzentrat. Diese setzen sich nicht vollständig ab und verbleiben in der Schlacke. Über die Größe der Einschlüsse gibt es verschiedene Angaben. Sie reichen von 5 bis 1.000  $\mu\text{m}$ , wobei das granuliert Cu-Schlackenprodukt aus dem Elektroofen hauptsächlich/vorwiegend Tröpfchendurchmesser von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  besitzt. [2] Eine in der Literatur genannte Erklärung ist der Transport bzw. die Verschleppung über  $\text{SO}_2$  Blasen aus dem Stein und Konzentrat [3]
2. Chemische Metallverluste: Gelöste Verluste in der Schlacke in Form von  $\text{Me}^+$  und  $\text{Me}^{2+}$  Kationen, die als Kupferoxid und/oder Kupfersulfid vorliegen

Die allgemeine Ursache der Metallverluste gilt für die im Folgenden erörterten beiden Metallrückgewinnungsbeispiele aus Schlacken.

### 2. Optimierung der Kupferrückgewinnung aus vorbehandelten Primärschlacken

#### 2.1. Herkunft und Charakterisierung der Schlacke

Bei der im Folgenden betrachteten Kupferschlacke handelt es sich um ein industrielles Produkt, welches der klassischen, pyrometallurgischen Kupferprozessroute entsprungen ist:

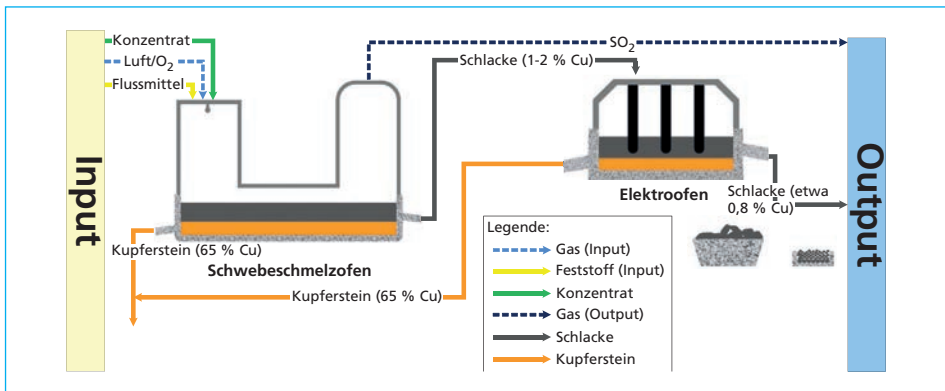


Bild 2: Herkunft der Schlacke aus dem Produktionsbetrieb

Als Kuppelprodukt entstehen verschiedene Schlackenqualitäten in Form von wassergranulierter und in Spitzkübel abgegossener und somit langsam und kristallin erstarrter Schlacke. Deren chemische Zusammensetzung ist wie in Bild 1 ersichtlich sehr stark vom Konzentrat, der Prozessführung im Schwebesmelzofen sowie im bereits bestehenden Schlackenarmschmelzaggregat, dem Elektroofen abhängig.

Bild 3 zeigt die für die folgenden Untersuchungen granulierten Schlacke aus dem Elektroofen mit einer Körnung von 1 bis 2 mm sowie Elementverteilungsbilder, welche mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) für die Hauptschlackenkomponenten Fe, Si, Al, O, Cu und S durchgeführt wurden.

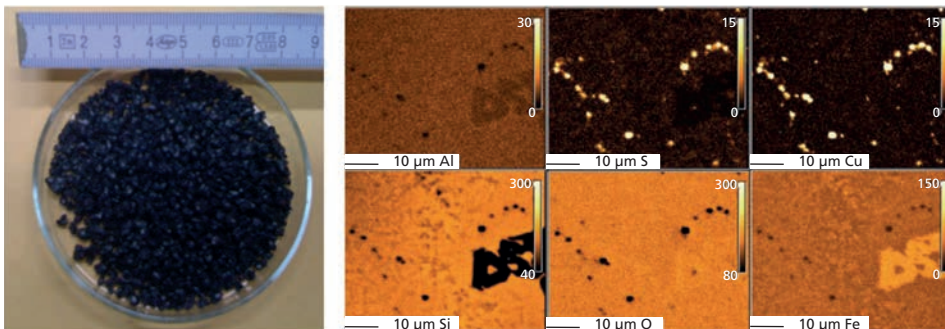


Bild 3: Granulierte Industrieschlacke (links), Elementverteilungsbilder (rechts)

Mittels der Elementverteilungsbilder kann für einen gleichen, detektierten Bereich die Konzentrationsänderung verschiedener Elemente analysiert werden. Abhängig von Intensität (Skala) und Helligkeit wird die Konzentration der jeweiligen Elemente dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die drei Hauptphasen der Schlacke. Zum einen die Hauptschlackenmatrix als Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), die Kupfersulfidtropfen ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) und die Magnetitphase ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Eine quantitative Zusammensetzung der Hauptelementphasen wird in Tabelle 1 gegeben:

Gehalte Gew.-%							
$Fe_xO_y$	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	Zn	Cu	Pb	Mo
40-43	31-33	2,5	3-5	1,5	0,7-1,3	0,3	0,2

Tabelle 1:

Chemische Schlackenzusammensetzung

Der Magnetitanteil, welcher in Tabelle 1 zusammen mit den anderen Eisenoxiden zusammengefasst wird, ist stark abhängig von den Abkühlbedingungen und beträgt bei der granulierten Schlacke im festen Zustand etwa 2 bis 3 Gew.-%.

Der Anteil an physikalischen und chemischen Kupferverlusten im Elektroofen hängt von verschiedenen Faktoren ab. Hierbei sind insbesondere der Cu-Gehalt im Stein sowie der Cu-Gehalt in der Schlacke zu nennen. Die folgende Bild zeigt die Ausprägungen der verschiedenen Kupferverluste in Abhängigkeit der genannten Parameter:

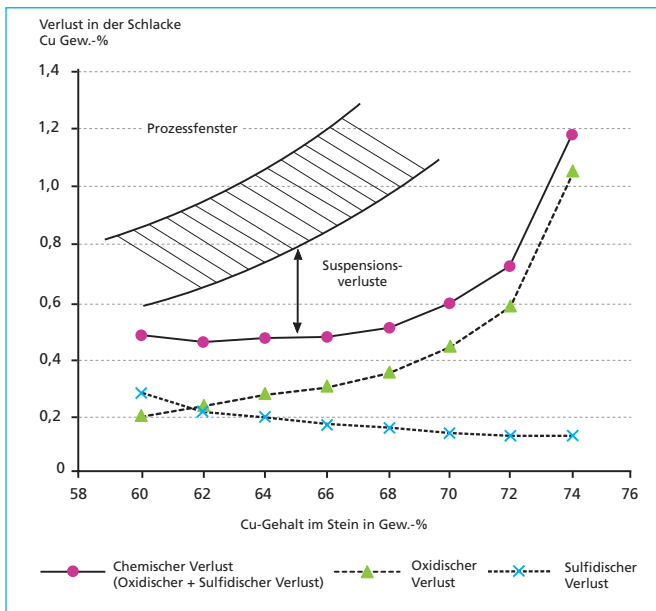


Bild 4:

Arten der Kupferverluste in der Schlacke

Quelle: Schlesinger, M.; Davenport, W.: Extractive Metallurgy of Copper. Oxford: Elsevier Ltd, 2011

Im Folgenden werden die Möglichkeiten einer intensiven Schlackenbehandlung des bereits vorbehandelten Schlackenproduktes diskutiert.

## 2.2. Einflussfaktoren auf die Cu-Rückgewinnung

Zur Verringerung der Wertmetallverluste, insbesondere der mechanischen, spielen wesentliche Schlackeneigenschaften eine Rolle. Das Problem der feinen Kupfertröpf-

chen, welche zusätzlich bei der Abkühlung durch eine Reaktion des Kupferoxids mit dem Eisensulfid der Schlacke weiter ausfallen können, ist, dass sich diese aufgrund ihrer geringen Größe nur sehr langsam, teilweise auch gar nicht absetzen. Die Sedimentation der kleinen Metall- bzw. Steintröpfchen kann mithilfe der Gleichung von Stokes beschrieben werden: [4]

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{g \cdot (\rho_D - \rho_S) \cdot r_D^2}{\mu_S} \quad (1)$$

v: Absetzgeschwindigkeit [m/s], g: Erdbeschleunigung [m/s<sup>2</sup>],  $\rho_D$ : Dichte der Partikel [kg/m<sup>3</sup>],  $\rho_S$ : Dichte des umgebenden Fluids [kg/m<sup>3</sup>],  $r_D$ : Radius der Partikel [m],  $\mu_S$ : Viskosität des umgebenden Fluids [kg/m · s]

Die Gleichung zeigt deutlich die wesentlichen Einflussparameter auf die Absetzgeschwindigkeit, die Größe der Kupferpartikel, die Schlackenviskosität und Dichte der beteiligten Phasen. Hierbei bestehen diverse Prozessstellschrauben die Parameter zu beeinflussen, sodass die Absetzgeschwindigkeit erhöht wird. Beispielhaft sind hier die Zugabe von Additiven zur Senkung der Schlackenviskosität, eine Verbesserung der Koaleszenz durch gezielte Anregung, Badbewegung der Schlacke oder auch höhere Prozesstemperaturen, die unmittelbaren Einfluss auf die Viskosität der Phase haben, zu nennen. Eine Möglichkeit um die Dichte zu beeinflussen ist die Umwandlung zu rein metallischen Tropfen. Hier bietet sich die Zugabe von chemischen Reduktionsmitteln an.

Die chemische Reduktion bei der Kupferschlackenbehandlung ist von großer Bedeutung und erfüllt verschiedene Aufgaben. Ein Ziel ist es den Magnetitgehalt auf ein Niveau von unter 5 Gew.-% zu senken da sonst eine hochschmelzende und hochviskose Phase entsteht, was prozessbedingt unerwünscht ist. Zum anderen hat der meist kohlenstoffhaltige Reduktionsträger die Aufgabe insbesondere die gelösten Kupferoxide in der Schlacke in metallisches Cu umzuwandeln.

Da es sich bei Industrieschlacken um Multielementsysteme handelt, sind eine Vielzahl an Elementen beteiligt, die sich gegenseitig beeinflussen und den Reduktionsablauf äußerst komplex gestalten.

Das folgende Bild 5 zeigt die wichtigsten Transportphänomene in der Schlacke. Neben den makroskopischen Mechanismen wie dem Absetzen von Metalltröpfchen, dem Aufsteigen von Gasblasen oder dem Aufschwimmen des Reduktionsmittels werden auch mikroskopische Transportphänomene wie beispielsweise die Diffusion an den Phasengrenzen, insbesondere der Kontakt von Reduktionsmittel mit Schlacke und entstehender Metallphase dargestellt:

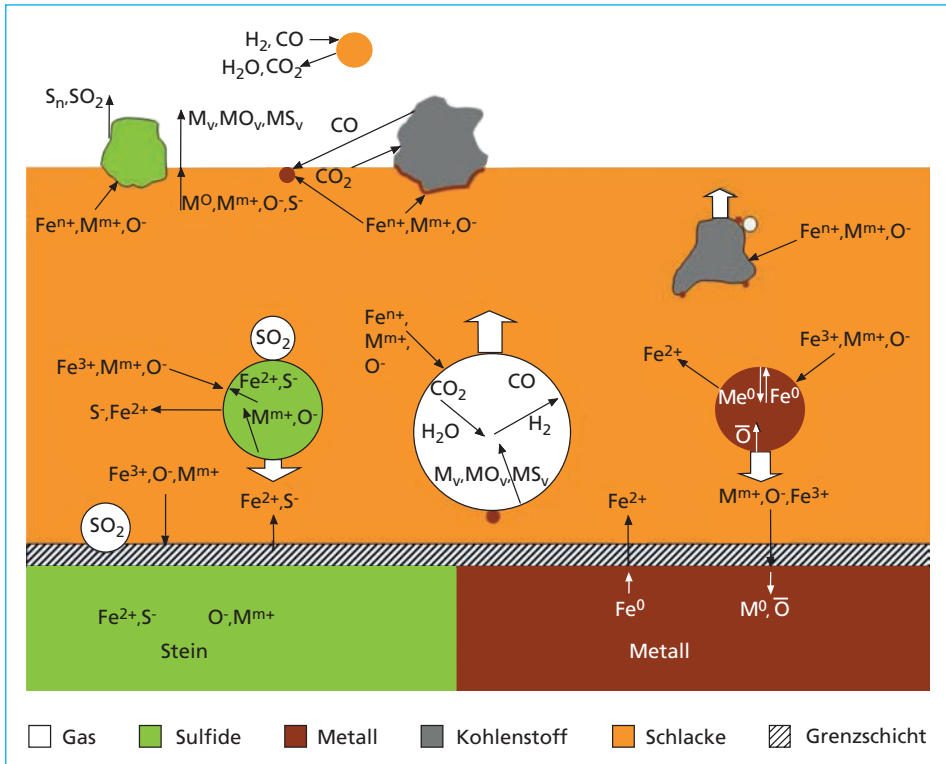
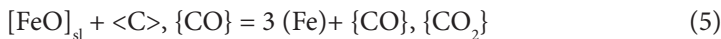
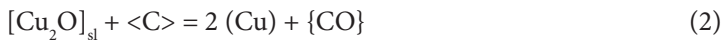


Bild 5: Schematische Darstellung der Transportmechanismen im System Stein- Schlacke-Metall

Quelle: Floyd, J. M.; Mackey, P. J.: Developments in the pyrometallurgical treatment of slag: a review of current technology and physical chemistry. Extraction Metallurgy '81, I.M.M, London, 1981, S. 345 ff., bearbeitet

Das Bild zeigt auch die Reduktion und das entstehende Metall samt Gasphase an der Kontaktfläche Reduktionsmittel - Schlacke. Folgende Reaktionen können für die Schlackenreduktion vereinfacht zusammengefasst werden.

Carbothermische Reduktion:



Ferrothermische Reduktion:



[ ]<sub>sl</sub> = in Schlackenmatrix gelöst, ( ) = flüssig, { } = gasförmig, < > = fest

Die Gleichungen (2) und (5) beschreiben die direkte Reduktion mit festem Kohlenstoff sowie die indirekte Reduktion mit Kohlenstoffmonoxid, dargestellt in den Gleichungen (3) und (4). Es ist zu erkennen, dass aufgrund der hohen Eisenkonzentration in der Schlacke neben dem Kupfer auch metallisches Eisen mit reduziert wird. Dieses unterstützt wiederum die Reduktion des Kupferoxides.

### 2.3. Laborversuche zur Wertmetallrückgewinnung am IME

Zur Ausnutzung der Phänomene und der Erhöhung der Wertmetallrückgewinnung aus der Schlacke sind am IME verschiedene experimentelle Laborversuchsreihen durchgeführt wurden, die die folgenden Schwerpunkte hatten:

- Untersuchung der unterschiedlichen Strömungsbewegungen flüssiger Schlacken bei variablen Wärmeeinträgen
- Hinzufügen unterschiedlicher Fluss- und Reduktionsmittel
- Ermittlung des maximal möglichen Armschmelzgrades

Die Versuche sind in diversen Laboröfen/Versuchsanlagen durchgeführt worden, die in Bild 6 dargestellt sind.



Bild 6: Eingesetzte Laboröfen am IME

Der Versuchsablauf aller Schmelzen ist vergleichbar (Bild 7). Die granulierten Schlacke wird in einer Labortiegelkombination aufgeheizt und anschließend behandelt. Je nach Untersuchung wird die Kupferschlacke verschiedenen Badbewegungen ausgesetzt und/oder diverse Additive der Schlacke hinzugefügt. Nach einer Behandlungsdauer von einer Stunde bei 1300°C wird die Schlacke im Tiegel unter Luft erstarrt und anschließend in drei Schichten unterteilt. Diese werden auf Ihren Kupfergehalt untersucht.



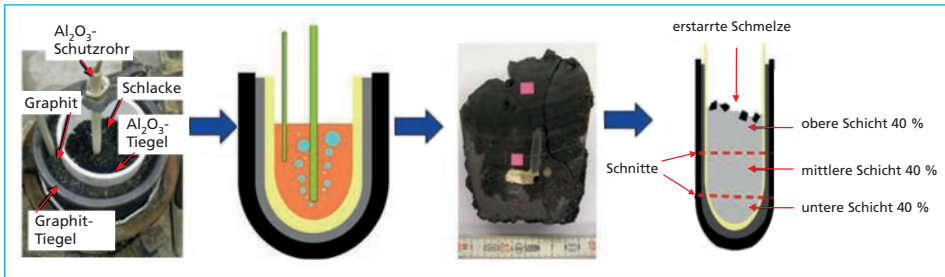


Bild 7: Genereller Ablauf der Laborversuche

Im Rahmen der Laborversuche sind die folgenden Ergebnisse erzielt wurden:

- Merklich positiven Einfluss auf den Kupferertrag hat eine Temperaturerhöhung (Armschmelzgrad von fünfzig Prozent)
- Fluss- (MgO, CaO) und Reduktionsmittel ( $\text{Fe}$ ,  $\text{FeS}_x$ , C,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CaC}_2$ ) verbessern die Schlackenreinigung ebenfalls (Armschmelzgrad dreißig bis vierzig Prozent)
- Badbewegungen verbessern allgemein die Effizienz des Einsatzes von Zuschlägen
- Maximale Rate der Schlackenreinigung von 0,75 bis 0,9 Gew.-% auf einen Restgehalt von 0,35 Gew.-% Cu Für einen Anfangsgehalt von 0,55 bis 0,65 Gew.-% Cu wurden nach dem Armschmelzen minimale Gehalte von 0,2 Gew.-% Cu erreicht

### 2.4. Schlackenbehandlung im Technikums-Rührreaktor

Gemeinsam mit SMS Siemag AG und der Aurubis AG wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projektes Versuche im IME Research Recycling Center durchgeführt. Schwerpunkt war das experimentelle untersuchen der von SMS Siemag patentierten Rührreaktorelektroofentechnologie:

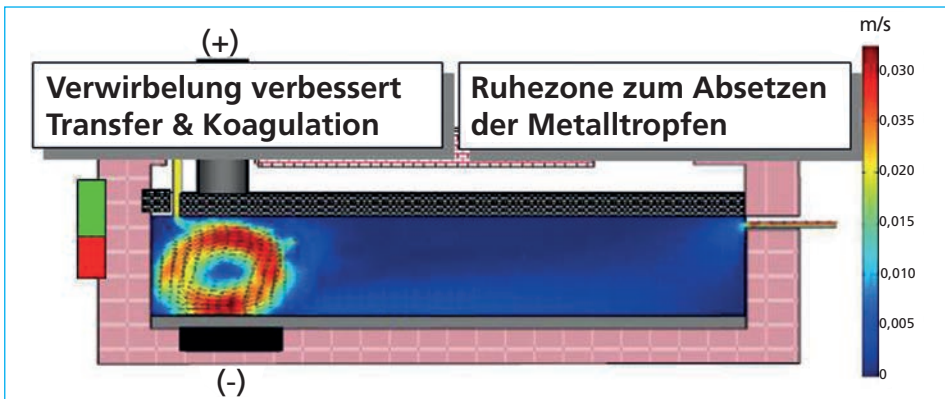


Bild 8: Prinzipbild der SMS Siemag Rührreaktortechnologie

Quelle: Warzok, A.; Riveros, G.; Marin, Degel, T., Kunze, J. et al.: Intensive electrodynamic slag celaning. Cu 2007 – Volume 3 (Book 2), The Carlos Diaz Symposium on Pyrometallurgy, Toronto, Canada, 2007, S. 351-363, bearbeitet

Die flüssig chargierte Schlacke wird durch die Kombination eines Elektromagneten mit dem DC Elektrodenfeld einer Zwangsbewegung ausgesetzt, die den Transfer zur Reduktionsfläche verbessert und zudem aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeit der Phasen die Koaleszenz der Metall/Steintropfen verbessert. Im zweiten Teil des Ofens wird in der sogenannten Ruhezone den Partikeln genug Zeit zum Absetzen gegeben.

Im Aachener Technikums-Rührreaktor wurde die Schlacke in mehreren Versuchen intensiv behandelt. Hierbei wurden pro Versuch etwa 1,5 t Schlacke durch die beiden Schmelzaggregaten Kippdrehtrommelofen (KDTO) und Rührreaktor geschickt.



Bild 9: Betrieb des Technikum-Rührreaktors in Kombination mit dem Kippdrehtrommelofen

Quelle: SMS Siemag AG

Im Rahmen der Versuche konnte der Kupfergehalt in der Schlacke um bis zu fünfzig Prozent gesenkt werden, sodass minimale Kupfergehalte von 0,4 Gew.-% erzielt wurden. Trotz teilweise erschwelter Reproduzierbarkeit konnten wesentliche Anlagenparameter am Aachener Rührreaktor untersucht werden.

### 3. Rückgewinnung von Kobalt aus einer Deponieschlacke

#### 3.1. Entstehung und Charakterisierung der Schlacke zur Rückgewinnung von Kobalt

Kobalt tritt in der Natur am häufigsten gebunden in Form von Kobalterzen und kobalthaltigen Erzen auf, wobei es überwiegend vergesellschaftet mit Nickel oder Kupfer vorzufinden ist. Der genaue Gewinnungsprozess orientiert sich stark an der Zusammensetzung des Ausgangserzes, weshalb einige unterschiedliche Methoden industriell eingesetzt werden. [7]

Kupfer- und Kobaltsulfidkonzentrate aus der Rokana Mine in Zambia sind vom Jahr 1952 an mit Hilfe des RLE Prozesses (roast-leach-electro-win) bei der Chambishi Metals Plc zu Kobalt verarbeitet worden. Für die Röstung des sulfidischen Erzes wurde ein Flammofen verwendet. Anstatt die anfallende Schlacke nachzubehandeln, wurde diese deponiert und die Kobaltproduktion lediglich auf den Einsatz der Erzvorkommen beschränkt. Der Kobaltgehalt der deponierten Schlacke ist sehr volatil und bewegt

sich in einem Bereich von 0,34 bis 4,5 % (Bild 10), während der Kupfergehalt relativ konstant bei etwa 1,1 % liegt. Diese Daten wurden anhand alter Produktionsaufzeichnungen abgeschätzt.

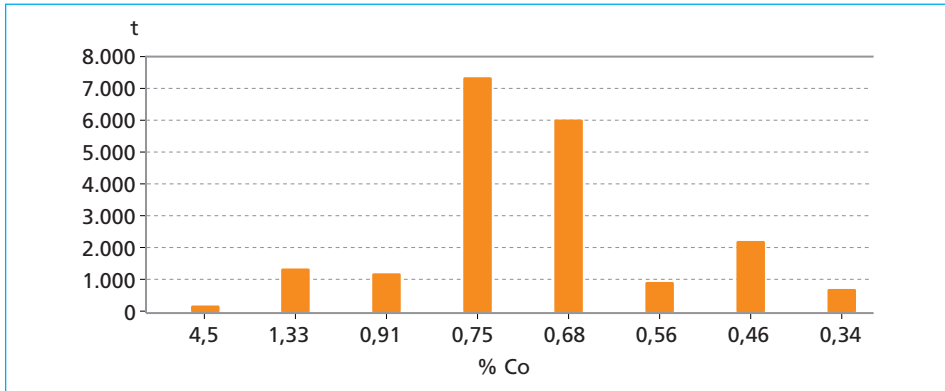


Bild 10: Geschätzte Tonnage und Co-Verteilung der Rokana Schlackendeponie

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012

Wie in Bild 10 erkennbar weist der überwiegende Anteil der Schlacken einen Co-Gehalt von durchschnittlich 0,7 Gew.-% auf. Die große Streuung liegt in den unterschiedlichen Mischungen der Konzentrate begründet.

Für eine erfolgreiche Kobaltrückgewinnung sind die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Rokana Flammofenschlacke von essentieller Bedeutung. Strukturanalysen der Schlacke (Tabelle 2) zeigen, dass Kobalt nahezu vollständig chemisch gelöst als Kobaltoxid (CoO) vorliegt und mit 94,6 Gew.-% in die silikatische Fayalitmatrix eingebunden ist und mit 5,2 Gew.-% in anderen Oxiden vorkommt.

Tabelle 2:

Mineralogische Zusammensetzung der Rokana Flammofenschlacke

Gruppe	Auftretende Phasen	Cu	Co
		Gew.-%	
Schlacke	Fe, Ca, Al (Mg, K, Co, Cu) - Silikate	46,6	94,6
Spinell	Fe(Al, Cr, Ti, Ca, Co, Cu) - Oxide	1,1	5,2
Sulfid	Cu(Co, Fe) – Sulfide	39,3	0,2
Metall	Cu(Co, Fe) – Metallisch	13,3	< 0,1

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012

Kupfer hingegen kommt mit mehr als fünfzig Prozent überwiegend in Verbindung mit Schwefel als Kupferstein oder in metallischer Form, aufgrund nicht abgesetzter Metall- und Steintröpfchen aus dem Flammofenprozess, vor. In Bild 11 sind zwei lichtmikroskopische Aufnahmen der Schlacke dargestellt, in welchen die metallischen Phasen m (weiß) und die umgebende Fayalitmatrix eindeutig zu unterscheiden sind.

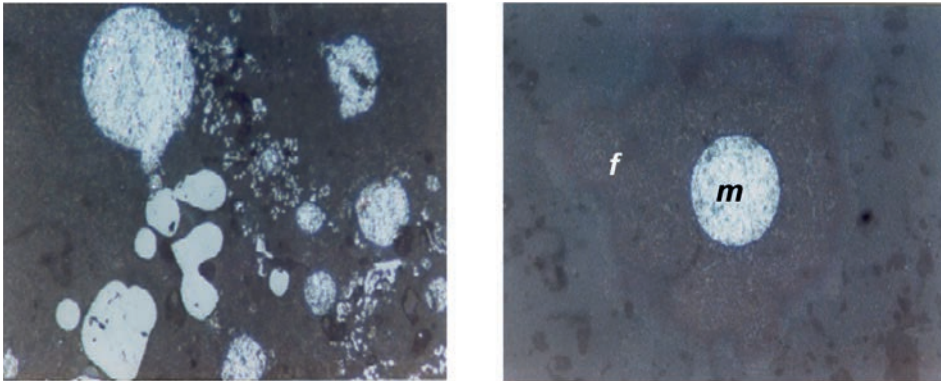


Bild 11: Metallische Phasen m umgeben von der Fayalitmatrix f in zwei lichtmikroskopischen Aufnahmen mit 200facher Vergrößerung

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012

Die Verteilung von Kobalt zwischen Schlacke und Stein wird von thermodynamischen Parametern bestimmt. Eine wichtige Rolle spielt der Aktivitätskoeffizient von Kobalt in der Schlacke. Unter der Annahme einer konstanten Temperatur und eines konstanten Sauerstoffpartialdrucks ist der Aktivitätskoeffizient von Kobaltoxid abhängig von der Schlackenzusammensetzung und beeinflusst die Löslichkeit von Kobalt im Stein. *Teague et al.* konnten in ihren Untersuchungen beobachten, dass der Aktivitätskoeffizient von  $\text{CoO}$  in Silikatschlacken vom  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  Gehalt abhängig ist. Der Aktivitätskoeffizient von  $\text{CoO}$  steigt wenn  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{CaO}$  substituiert wird und sinkt in  $\text{CaO}$  freien Eisensilikatschlacken. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Ansicht, dass die Aktivitätskoeffizienten von  $\text{FeO}$  und  $\text{CoO}$  konzentrationsabhängig sind. [8]

### 3.2. Rückgewinnung von Kobalt aus der Rokana Schlacke

Um Kobalt aus den oxidischen Phasen der Schlacke zurückzugewinnen ist eine chemische Reduktion unabdingbar. In vielen metallurgischen Prozessen werden kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel (z. B. Koks/Kohle) eingesetzt um Metalloxide zu reduzieren, da diese relativ günstig verfügbar sind. Durch ihre Flexibilität bei gleichzeitig hohen Produktivitäten und zu erreichenden Temperaturen zeichnen sich besonders Elektroöfen als Einsatzaggregate zur Nachbehandlung von Schlacken aus. Bei der carbothermischen Reduktion einer Schlacke mit elementarem Kohlenstoff ist der limitierende Faktor die Reaktion des Kohlenstoffs zu gasförmigen Komponenten ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), die zwei wichtige Aufgaben in dem Reduktionsprozess übernehmen:

- Die entstehenden Reaktionsgase begünstigen einen Massentransfer zwischen der Metall- und der Schlackenphase
- Die Reduktion der Oxide und das Einstellen einer reduzierenden Atmosphäre ( $\text{CO}$ ) über die Boudouard-Reaktion (Gleichung 10)

Die Dauer des Reduktionsprozesses wird durch den CoO Gehalt in der Schlacke bestimmt. Die folgenden Hauptreaktionen (1), (2) und (3) finden während der carbothermischen Reduktion statt, wenn elementarer Kohlenstoff als Reduktionsmittel verwendet wird.



Die runden Klammern () verweisen auf die Schlackenphase und die eckigen Klammern {} auf die Metall-/Steinphase

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012, bearbeitet

Kobaltoxid, was in der silikatischen/oxidischen Phase eingebunden ist, wird wie in Gleichung 1 dargestellt durch metallisches Eisen reduziert, wobei das Eisen dabei oxidiert wird und als FeO in die Schlackenphase übergeht. Die Reduktion von CoO findet immer an der Phasengrenzfläche zwischen Metall und Schlacke statt. Die Effizienz des Reduktionsprozesses zur Rückgewinnung von Wertmetallen kann durch eine Erhöhung der Kontaktfläche zwischen Metall und Schlacke, sowie durch eine Verlängerung der Kontaktzeit, sofern das ökonomisch vertretbar ist, gesteigert werden. Die Kobaltausbeute wird maßgeblich durch die Menge an zugegebenem Reduktionsmittel [9] und die eingetragene Leistung (bewirkt einen Durchmischungseffekt) [10, 11], beeinflusst.

Der Einfluss der Kohlenstoffzugabe auf die Rückgewinnung von Nickel, Kobalt und Eisen wurde näher von Jones et al [12, 13] untersucht. Ziel dieses Vorhabens war es, die optimalen Betriebsparameter hinsichtlich einer möglichst großen Kobaltausbeute bei gleichzeitig geringen und akzeptablen Eisengehalten in der Metallphase zu eruieren (Bild 12).

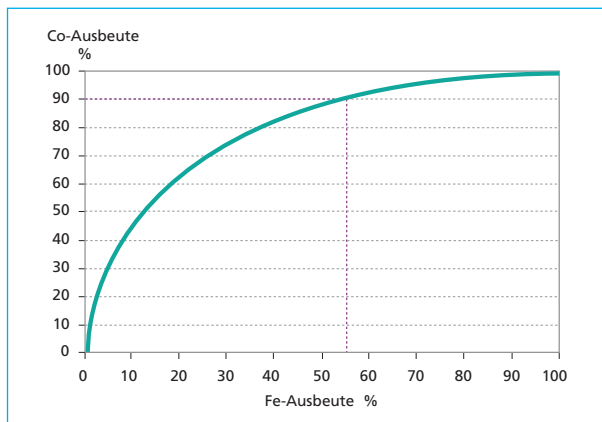


Bild 12:

Kobaltausbeute im Verhältnis zum prozentualen Anteil der Eisenreduktion

Quelle: Jones, R. T.; Denton, G. M.; Reynolds, Q. M.; Parker, J. A. L.; van Tonder, G. J. J.: Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia- Copper, Cobalt, Nickel and Zinc. Recovery conference, Victoria Falls, Zimbabwe, 16 – 18 July 2001

Wie aus Bild 12 hervorgeht wird die Kohlenstoffzugabe so eingestellt, dass 56 Prozent des Eisenoxids zu metallischem Eisen reduziert werden. Bei diesem Reduktionsgrad kann eine Kobaltausbeute von neunzig Prozent erreicht werden. [12, 13]

Nachdem erste Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab zur Rückgewinnung von Kobalt aus Kupferschlacken von der Firma Mintek durchgeführt wurden, ist ein 40 MW Gleichstrom-Lichtbogenofen von der Chambishi Metals Plc in Betrieb genommen worden. Ein vereinfachtes Fließbild der kompletten Prozesskette ist in Bild 13 veranschaulicht.

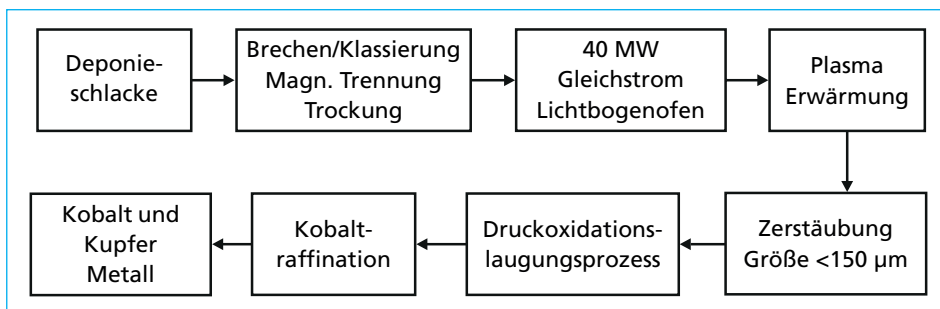


Bild 13: Vereinfachtes Fließbild der Kobaltrückgewinnung aus der Chambishi Kupferschlacke

Zunächst wird die Schlacke gebrochen und klassiert, über eine magnetische Trennung weiter angereichert und bis zu einem Feuchtegehalt < 1 % für die Chargierung in den Elektrofen getrocknet. Das Hauptprodukt aus dem Reduktionsprozess ist eine FeCoCu-Legierung, die schmelzflüssig bei etwa 1.650 °C abgestochen und durch eine Zerstäubereinheit auf eine Partikelgröße < 150 µm zerstäubt wird. Anschließend wird die Legierung einem nachgeschalteten Druckoxidations-Laugungsprozess zugeführt. Ziel dieses hydrometallurgischen Prozessschrittes ist es Kupfer und Kobalt in Lösung zu bringen und das Eisen in Form von Goethit aus dem Prozess auszuschleusen. Kobalt, Kupfer und andere Spurenelemente werden in einem abschließenden Raffinationsschritt voneinander separiert.

Der tatsächliche Erfolg der Kobaltrückgewinnung in dem 40 MW Gleichstrom-Lichtbogenofen wird in Bild 14 verdeutlicht. Die Kobaltausbeute konnte sukzessive gesteigert werden und lag im Jahr 2008 bei über achtzig Prozent, obwohl in der eingesetzten Flammofenschlacke zu Beginn deutlich mehr Kobalt enthalten war.

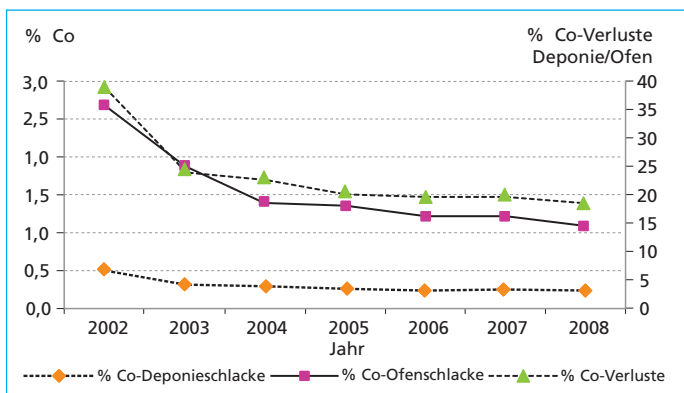


Bild 14:

Kobaltausbeute während des Schmelzprozesses

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012



Der verminderte Kobaltverlust korreliert relativ gut mit den Eisenverlusten in der Endschlacke in Bild 15 über die Jahre. Das bestätigt die Aussage von Jones *et al* [13], dass steigende Kobaltausbeuten durch einen zunehmenden Reduktionsgrad des Eisenoxids erzielt werden können.

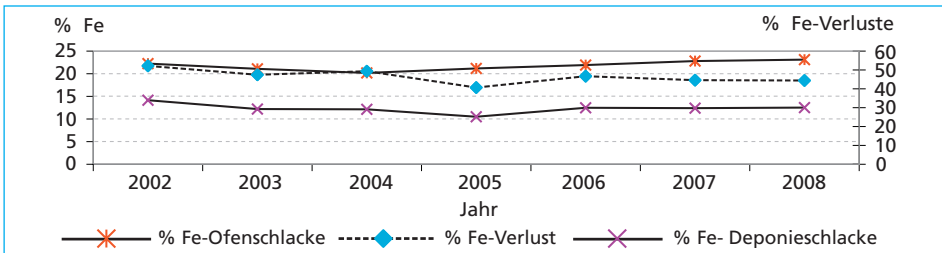


Bild 15: Eisenverluste in der Ausschussschlacke

Quelle: Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012

### 3.3. Beurteilung und Zusammenfassung der Wertmetallrückführung aus Industrieschlacken

Anhand der beiden aufgezeigten Fallbeispiele zur Rückgewinnung von Kupfer und Kobalt aus Schlacken unterschiedlicher Verhüttungsprozesse, soll veranschaulicht werden, dass viele Kriterien und Parameter entscheidenden Einfluss auf die Auswahl des Verfahrens und dessen erfolgreiche Durchführung haben.

Primäre Fayalitkupferschlacken werden durch bereits bestehende Technologien auf Kupfergehalte von 0,7 bis 1,3 Gew.-% Cu in der Schlacke industriell gesenkt. Durch weitere Verfahrensoptimierungen wurde im Labor- und Technikumsmaßstab am IME gezeigt, dass minimierte Restgehalte von 0,2 bis 0,4 Cu Gew.-% in Abhängigkeit vom Ausgangsgehalt erzielt werden. Eine weitere Verringerung erscheint schwierig da feinverteilte Cu-Sulfidtröpfchen in der Schlacke verbleiben und deren Absetzvorgang sehr viel Zeit in Anspruch nimmt. Der Vorteil die weiteren Optimierungen wie bisher in den primären Prozess zu integrieren ist, dass zum einen die Effizienz der Kupferproduktion erhöht wird und zum anderen eine erhebliche Qualitätssteigerung des Kuppelproduktes Schlacke erzielt wird. Zudem kann die gewonnene Metallphase unmittelbar im weiteren Primärprozess raffiniert werden.

Die Tatsache, dass das Kobalt in der Rokana Deponieschlacke nahezu vollständig in oxidischer Form vorliegt, macht seine Rückgewinnung deutlicher einfacher im Vergleich zum Kupfer, welches auch in sulfidischer Form gebunden ist. Über die carbothermische Reduktion werden die wertmetallhaltigen, oxidischen Komponenten reduziert und als Legierung ausgetragen, die weiter raffiniert wird. Der Reduktionsprozess konnte erfolgreich in den industriellen Maßstab überführt werden und es wurde eine Kobaltausbeute von mehr als 80 Gew.-% Prozent erzielt. Es besteht jedoch noch Verbesserungspotenzial in Bezug auf die Ofenauslegung und Betriebsweise des Ofens, da im Bereich der industriellen Rückgewinnung von Kobalt aus Kupferschlacken mit Hilfe von DC Elektroöfen der weltweite Erfahrungsschatz sehr begrenzt ist.

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des FoNa-Ressourceneffizienz-Programms und des Förderschwerpunkts  $r^2$  für das Projekt „Vermeidung von Metallverlusten in metallurgischen Schlacken am Beispiel von Kupfer“. Das Projektkonsortium bestand aus IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen University, Aurubis AG, SMS Siemag AG.

Zudem gilt der Dank der Chambishi Metals Plc. für die Freigabe der Daten zur Kobaltschlackenraffination.

## 4. Literaturverzeichnis

- [1] Singh, H. P.: Implementation of a Novel Technology for the Recovery of Cobalt from Copper Smelter Slags. PhD Thesis, Faculty of Georesources and Materials Engineering, RWTH Aachen, 2012
- [2] An, X.; Li, N.: Recovery of copper and cobalt from industrial slag by top-submerged injection of gaseous reductants. The Minerals, Metals & Materials Society, EPD Congress 1981
- [3] Schlesinger M.; Davenport W.: Extractive Metallurgy of Copper. Oxford: Elsevier Ltd, 2011
- [4] Wenzl, C.; Antrekowitsch, H.; Filzwieser, I.; Offenthaler, D.: Pyrometallurgical Refining of Copper in an Anode Furnace. The Minerals, Metals & Materials Society: 34th TMS Annual Meeting & Exhibition San Francisco, USA, 2005
- [5] Floyd, J. M.; Mackey, P. J.: Developments in the pyrometallurgical treatment of slag: a review of current technology and physical chemistry. Extraction Metallurgy '81, I.M.M, London, 1981, S. 345 ff.
- [6] Warzok, A.; Riveros, G.; Marin, Degel, T., Kunze, J. et.al.: Intensive electrodynamic slag celaning. Cu2007 – Volume 3 (Book 2), The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, Toronto, Canada, 2007, S. 351-363
- [7] Davis, J. R.: Nickel, Cobalt and their Alloys. ASM Specialty Handbook, ASM International, 2000
- [8] Teague, K. C.; Swinbourne, D. R.; Jahanshahi, S.: Thermodynamics of Cobalt Oxide in Iron Silicate based Slags. The AusIMM Proceedings, No1, 2000, S. 66-70
- [9] Jones, R. T., Deneys, A. C.: Using Direct Current arc furnace to recover Cobalt from Slags. JOM, 1998
- [10] Yucel, O.; Addemir, O.; Teking, A.; Nizamoglu, S.: Recovery of cobalt from copper slags – Mineral Processing and Extractive. Metallurgy Review, vol.10, 1992, S. 99-107
- [11] Acma, E.; Sesigur, H.; Arslan, C.; Addemir, O.; Teking, A.: Production of Copper, Cobalt and Magnetic Iron Oxide from the Ancient Copper Slags. The Paul E. Queneau International Symposium on Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, vol.1, TMS, 1993, S. 1.181-1.193
- [12] Jones, R. T.; Hayman, D. A.; Denton, G. M.: Recovery of Cobalt, Nickel and Copper from slags using DC-Arc Furnace Technology. Mintek Paper 8360, 1996
- [13] Jones, R. T.; Denton, G. M.; Reynolds, Q. M.; Parker, J. A. L.; van Tonder, G. J. J.: Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia- Copper, Cobalt, Nickel and Zinc. Recovery conference, Victoria Falls, Zimbabwe, 16 – 18 July 2001