



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 244 889 A3

4(51) C 22 B 7/00
C 22 B 11/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 22 B / 258 202 0	(22)	20.12.83	(45)	22.04.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Mansfeld-Kombinat Wilhelm Pieck, 4250 Lutherstadt Eisleben, Markt 57, DD

(72) Hesse, Jutta, Dr. Dipl.-Chem.; Isecke, Helmut, Dipl.-Ing.; Meier, Horst, DD

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch. Mit ihm soll eine verlustarme Aufarbeitung auf pyrometallurgischem Wege erreicht werden. Dazu wird der silberhaltige Glasbruch dem Möller eines dem Konverterprozeß vorlaufenden Schachtofens dergestalt zugefügt, daß das Glasbruch-SiO₂-Verhältnis zwischen 1:4...1:5 und das SiO₂-FeO-Verhältnis zwischen 1:1,3...1:1,6 liegt. Der Koksgehalt des Möllers beträgt 15...18 % beim Aufschmelzen von Rückständen um 4...6 % beim Aufschmelzen von Rohkupferstein; die Temperaturen der Schlacke liegen zwischen 1190 und 1250°C. Der mit Silber angereicherte Kupferstein wird während der zweiten Verblaseperiode in einen liegenden Trommelkonverter eingesetzt.

Patentanspruch:

Verfahren zur Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch in Schmelzaggregaten der Kupfermetallurgie unter Verwendung von SiO_2 als Schlackenbildner, **dadurch gekennzeichnet**, daß der silberhaltige Glasbruch dem Möller eines dem Konverterprozeß vorlaufenden Schachtofens dergestalt zugefügt wird, daß das Glasbruch- SiO_2 -Verhältnis zwischen 1:4... 1:5, das SiO_2 -FeO-Verhältnis zwischen 1:1,3... 1:1,6 liegt, der Koksgehalt des Möllers 15... 18% beim Aufschmelzen von Rückständen und 4... 6% beim Aufschmelzen von Rohkupferstein beträgt, die Temperaturen der Schlacke zwischen 1 190 und 1 250°C liegen und der mit Silber angereicherte Kupferstein während der zweiten Verblaseperiode in einen liegenden Trommelkonverter eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch auf pyrometallurgischem Wege.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist es (Kosicki, B.; Rychly, B.; Rudy i metale niez. 8 [1963] 6, S. 217–219), silberhaltigen Glasbruch mit Cyankali zu behandeln und dann mit Zink zu reduzieren. Jedoch treten hierbei relativ hohe Silberverluste auf. Auch bei einer gleichfalls beschriebenen Laugung mit Salpetersäure sind die Silberverluste unvermeidbar hoch. Zudem besitzen die Verunreinigungen des silberhaltigen Glasbruchs durch Lacke, Farben und Emaillen einen nachteiligen Einfluß auf naßmetallurgische Aufbereitungsverfahren. Außerdem müssen die Rückstände derartiger Verfahren in aufwendiger Weise deponiert werden, und die Beseitigung der Schadstoffe erfordert einen hohen technischen und ökonomischen Aufwand.

Bekannt ist auch ein Verfahren (DE-OS 32 03 826) zur Wiedergewinnung von Edelmetallen aus hochschmelzenden, feuerfesten, feinverteilten, keramischen Materialien in einem Plasmalichtbogenofen bei Temperaturen $\geq 1\,400^\circ\text{C}$, wobei Fe_2O_3 und SiO_2 als Flußmittel verwendet werden. Dazu sind ein Edelmetallgehalt von mindestens 2 Gew.-% und ein Kollektormetallgehalt bei 2 bis 10 Gew.-% erforderlich.

Kollektormetalle können aus der Gruppe Kupfer — Silber oder deren Mischungen ausgewählt werden.

Man erhält eine geschmolzene metallische Phase mit Anteilen der Edelmetalle und des Kollektormetalls und eine Schlackenphase mit den keramischen Rückständen und den restlichen Anteilen der Metalle. Die Nachteile dieses Verfahrens sind ein hoher Energieaufwand, ein zusätzliches Schmelzaggregat, die Notwendigkeit, das vorlaufende Material zu zerkleinern und ein unbefriedigender Trenneffekt zwischen der metallischen und der Schlackenphase. Grundsätzlich ist es auch möglich, silberhaltige Materialien über die üblichen Kupfer-Gewinnungsprozesse aufzuarbeiten. Jedoch treten auch hier hohe Silberverluste durch Bindung eines Teils des Silbers in der Schlacke auf.

Das Verhalten des Silbers und seine Verteilung zwischen den flüssigen Phasen dieser Prozesse sowie die Vielzahl der Randbedingungen, die auf diese Verteilung Einfluß nehmen, sind weitgehend unbekannt. Allgemein bekannt ist es weiterhin, im Konverterbetrieb Rohkupferstein, eigene Rückläufe aus anderen Prozeßstufen sowie Konzentrate unter Zugabe von Quarz als Zuschlagsstoff auf Schwarzkupfer zu verarbeiten. Konzentrate werden direkt eingeblasen, dagegen werden der Rohstein und die Rückläufe in flüssiger Form in den liegenden Trommelkonverter eingesetzt. Sie werden zu diesem Zweck in der Regel in einem Schachtofenprozeß eingeschmolzen, wobei der Kokeinsatz im Möller beim Aufschmelzen von Rückständen, zum Beispiel Krätzen, zwischen 20 und 30% und beim Aufschmelzen von Rohkupferstein zwischen 8 und 12% liegt. Dabei liegen die Temperaturen der Schlacke zwischen 1 000 und 1 160°C. In dem flüssig in den liegenden Trommelkonverter eingesetzten Material wird in einer ersten Verblaseperiode das Eisen dadurch verschlackt, daß infolge der größeren Affinität des Eisens zu Sauerstoff FeS vor dem Cu_2S reagiert, das gebildete FeO in status nascendi an zugeschlagenes SiO_2 gebunden wird. Die entstehende „Konverterschlacke“ wird abgegossen. Nachdem das Eisen verschlackt ist, beginnt in einer zweiten Verblaseperiode der Spurstein zu oxydieren, wobei gleichzeitig die Reaktion des zunächst gebildeten Cu_2O mit noch unverändertem Cu_2S unter Abscheidung von metallischem Kupfer einsetzt. Dabei wird entstehendes CuO durch Cu_2S zu Cu_2O reduziert. Die beschriebenen Teilprozesse führen dazu, daß das gesamte im Kupferstein enthaltene Kupfer, sofern es nicht verschlackt wird, in Metall in Form von Blisterkupfer übergeht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine verlustarme Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Aufarbeitung von silberhaltigem Glasbruch zu schaffen, das mit geringen Silberverlusten und niedrigem Energieaufwand unter Vermeidung eines hohen Anteils zu deponierender Abfallstoffe und zusätzlich zu reinigender Abwässer oder Abgase arbeitet und bei welchem Verunreinigungen des silberhaltigen Glasbruchs wie Lacke, Farben und Emaillen nicht störend wirken.

Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe dadurch gelöst, daß der silberhaltige Glasbruch dem Möller eines dem Konverterprozeß vorlaufenden Schachtofens eingesetzt wird, in dem entweder Rückstände oder Rohkupferstein für den Einsatz in einen liegenden Trommelkonverter geschmolzen werden. Dabei liegt das Glasbruch- SiO_2 -Verhältnis zwischen 1:4 und 1:5 und das SiO_2 -FeO-Verhältnis zwischen 1:1,3 und 1:1,6.

Der Möller weist weiterhin einen Koksgehalt von 15 bis 18% beim Aufschmelzen von Rückständen, zum Beispiel Krätzen, und einen Koksgehalt von 4 bis 6% beim Aufschmelzen von Rohkupferstein auf. Die Temperaturen der Schlacke liegen zwischen 1 190 und 1 250°C. Der mit Silber angereicherte Kupferstein wird während der zweiten Verblaseperiode in einen liegenden Trommelkonverter eingesetzt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, bei relativ geringen Silberverlusten den silberhaltigen Glasbruch pyrometallurgisch aufzuarbeiten, d. h. die Verteilung des Silbers zwischen den flüssigen Phasen ist so günstig, daß nur ein geringer Teil in der Schlacke gebunden wird. Es entstehen keine zu deponierenden Abfallstoffe, der Mehranfall an Schlacke ist gering. Auch zu reinigende, zusätzliche Abwässer oder Abgase fallen nicht an. Im silberhaltigen Glasbruch vorhandene Stoffe wie Lacke, Farben und Emailen stören den Prozeß der Aufarbeitung nicht.

Besonders günstig ist, daß die Glaskomponente des silberhaltigen Glasbruchs als Schlackenbildner und in der jeweiligen Menge den als Zuschlag benutzten Quarz ersetzt. Somit bedeutet der Einsatz des silberhaltigen Glasbruchs keine Aufnahme von dem ursprünglichen Prozeß artfremden Stoffen.

Hinzu kommen durch die niedrigere Schlackenschmelztemperatur und die geringere Viskosität der Schlacke ein gutes Trennvermögen der Schlacke vom Spurstein, ein geringerer Metallinhalt der Rücklaufschlacke und ein niedriger Koksseinsatz.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem Schachtofen wurde kontinuierlich folgendes Material eingesetzt:

stückiger Rohkupferstein:	1 986,3 t
Konverterschlacke:	60,9 t
silberhaltiger Glasbruch:	23,97 t.

Die Metallgehalte an Kupfer und Silber betrugen:

stückiger Rohkupferstein:	42,4 % Cu	0,181 % Ag
Konverterschlacke:	6,2 % Cu	0,0075 % Ag
silberhaltiger Glasbruch:	–	0,0444 % Ag.

Das Glasbruch-SiO₂-Verhältnis lag bei 1:4,5 und das SiO₂-FeO-Verhältnis bei 1:1,48.

Der Koksgehalt des Möllers betrug 5% und die Temperatur der Schlacke 1 250°C.

Vom vorlaufenden Silber gingen 92,40% in den Kupferstein und vom vorlaufenden Kupfer 99,55%. Im Flugstaub lag ein Silbergehalt von 7,55% vom Vorlaufen vor, und der Kupfer- und Silbergehalt der Rücklaufschlacke lag mit 0,06% und 0,002% vom Vorlaufen außerordentlich niedrig. Der Mehranfall von Rücklaufschlacke betrug 5 kg/t eingesetztem Rohkupferstein. Der derartig im Schachtofenprozeß gewonnene und mit Silber angereicherte, niedrigkonzentrierte Kupferstein ist während der zweiten Verblaseperiode in einen liegenden Trommelkonverter eingesetzt worden. In das Blisterkupfer wurden 85% des Gesamtsilbers ausgebracht.

Beispiel 2

In einem weiteren Schachtofen wurde kontinuierlich folgendes Material eingesetzt:

sulfidische Rückstände des	
Konverterprozesses:	6 258,0 t
Konverterschlacke:	329,7 t
silberhaltiger Glasbruch:	100,13 t.

Die Metallgehalte an Kupfer und Silber betrugen:

sulfidische Rückstände des		
Konverterprozesses:	32,4 % Cu	0,1786 % Ag
Konverterschlacke:	6,2 % Cu	0,0075 % Ag
silberhaltiger Glasbruch:	–	0,044 % Ag.

Das Glasbruch-SiO₂-Verhältnis hatte einen Wert von 1:4, das SiO₂-FeO-Verhältnis einen Wert von 1:1,35. Dabei wies der Möller einen Koksgehalt von 17,5% auf, und die Schlackentemperatur wurde bei 1 200°C gehalten.

Der hochkonzentrierte Kupferstein enthielt 93,75% des Kupfervorlaufens und 78,8% des Silbervorlaufens; die Rücklaufschlacke 2,58% des Kupfervorlaufens und 1,22% des Silbervorlaufens und der Flugstaub 3,67% des Kupfervorlaufens und 20,2% des Silbervorlaufens. Auch in diesem Fall war der Kupfer- und Silbergehalt in der Rücklaufschlacke überraschend gering. Der Mehranfall von Rücklaufschlacke betrug 12 kg/t eingesetzter sulfidischer Rückstände des Konverterprozesses. Der mit Silber angereicherte hochkonzentrierte flüssige Kupferstein wurde während der zweiten Verblaseperiode in einen liegenden Trommelkonverter eingesetzt.

Das Blisterkupfer enthielt 80% des Gesamtsilbers.

In beiden Beispielen war die Schlacke im Schachtofen sehr dünnflüssig und im Fluß kontinuierlich, der Trenneffekt zwischen Schlacke und Kupferstein in der Düsenenebene sehr gut, und die Magnetitbildung unterblieb in weitgehendem Maße. Der gesamte Ofenbetrieb verlief stabil und störungsfrei, überraschend sind auch die geringen Metallgehalte der Rücklaufschlacke. Zudem ist der Koksbedarf niedrig und der Mehranfall an Rücklaufschlacke unwesentlich.