



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 022 780 A1** 2006.12.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 022 780.8**

(22) Anmeldetag: **16.05.2006**

(43) Offenlegungstag: **21.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C22B 15/00** (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2005 026 590.1 08.06.2005

(71) Anmelder:

SMS Demag AG, 40237 Düsseldorf, DE

(74) Vertreter:

Hemmerich und Kollegen, 57072 Siegen

(72) Erfinder:

Borgwardt, Dieter, 46286 Dorsten, DE; Degel, Rolf, Dr., 40878 Ratingen, DE; Kunze, Jürgen, 46509 Xanten, DE; Riveros Urzula, Gabriel Angel, Nunoa, Santiago, CL; Warczoc, Andrej, Etobikoke, Ontario, CA; Caceres Rivera, Marco Antonio, Puente Alto, Santiago, CL; Parada Araya, Roberto Marcelo, San Felipe, CL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reduktion und/oder Reinigung einer ein Metall enthaltenden Schlacke**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion und/oder Reinigung einer ein Metall enthaltenden Schlacke. Um die Reaktion der Schlacke zu verbessern, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der Schlacke als Reduktionsmittel Kalziumkarbid (CaC_2) zugegeben wird.

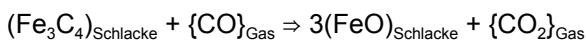
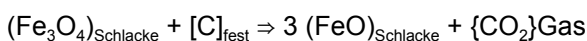
Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion und/oder Reinigung einer ein Metall enthaltenden Schlacke.

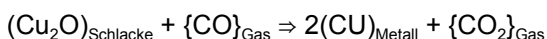
[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zur intensiven Reduktion einer Schmelze und der Umwandlung vor allem von Kupferschlacken sowie der Rückgewinnung von Kupfer aus diesen. Es kann aber genauso auch für Schlacken verwendet werden, die andere Metalle enthalten.

[0003] Das Schmelzen von Kupferkonzentraten erzeugt Stein und Schlacke. Kupferstein wird in Blisterkupfer umgewandelt und die Schlacke wird dem Schlackenreinigungsprozess zugeführt. Die Reinigung von Kupferschlacke wird mittels verschiedener Technologien wie etwa Reduktion und Sedimentation, hydrometallurgische Schlackelaugung oder Schlackenflotation nach langsamer Abkühlung, Zerkleinerung und Mahlen durchgeführt. Pyrometallurgische Verfahren basieren auf Schlackeverarbeitung in einem Elektroofen, einem Teniente-Schlackereinigungsöfen oder einem Ausmelt-Konverter.

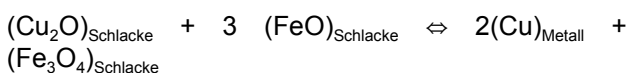
[0004] Kupfer liegt in der Schlacke in Form von Einschlüssen von Kupferstein in der Größe von 5 bis 1000 µm und gelöstem Kupfer(I)-oxid vor. Die Rückgewinnung von Kupferstein-Einschlüssen erfordert die Reduktion von Magnetit, um die Scheinviskosität von Schlacke zu reduzieren und eingeschlossene Einschlüsse durch Magnetitkristalle freizusetzen. Die Reduktion von Magnetit mit Kohlenstoff erfolgt zunächst mit Direktreduktion gefolgt von der Boudouard-Reaktion und indirekter Magnetitreduktion:



[0005] Die Rückgewinnung von gelöstem Kupfer aus der Schlacke erfordert die Reduktion von Kupfer(I)-oxid:

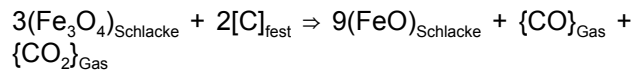


[0006] Die Reduktion von Kupfer(I)-oxid ist auf die Ko-Reduktion von Magnetit beschränkt. Die Bedingungen der Ko-Reduktion werden durch das Gleichgewicht der Reaktion bestimmt:



[0007] Die Reaktion der Magnetitreduktion mit Kohlenstoff ist stark endothermisch. Unter der Annahme,

dass das Verhältnis von $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$ im Abgas beträgt, gilt:



wobei für die Wärme der Reaktion gilt:

$$\Delta H^{1250^\circ\text{C}} = 128 \text{ kJ/mol Fe}_3\text{O}_4$$

[0008] Das bedeutet, dass zur Reduzierung des Magnetitgehalts von 20 auf 5 % Energie in Höhe von 89 MJ benötigt wird, die durch elektrischen Strom oder die Verbrennung von Brennstoff pro 1 t Schlacke zugeführt wird. Aufgrund der Boudouard-Reaktion in dem auf der Schlackeoberfläche aufschwimmenden Koks Bett ist das CO/CO_2 sehr hoch, was zu einem höheren Energiebedarf von etwa 138 MJ/t führt, was wiederum 38 kWh/t Schlacke entspricht. Aufgrund der notwendigen Erhöhung der Schlacketemperatur auf etwa 1300 °C und Wärmeverlusten im Ofen liegt der gesamte Einheits-Energieverbrauch in der Größenordnung von 100 kWh/t.

Stand der Technik

[0009] Aus der US 5,865,872 geht ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metall und Herstellung einer Sekundärschlacke aus dem Basismetall hervor, wo der Schlacke mindestens ein Reduktionsmittel zugegeben wird, wobei verschiedene Mittel ins Auge gefasst werden. Insbesondere kommt Kohlenstoff zum Einsatz, wobei ein Anteil von bis zu 40 % vorgeschlagen wird. Der Einsatz von Eisensilikat zur Rückgewinnung von Metallen aus Schlacken wird in der US 5,626,646 vorgesehen. Auch gemäß dem in der US 4,036,636 vorgeschlagenen Verfahren wird bei der Gewinnung von Nickel aus einer Schmelze die Zugabe eines festen Reduktionsmittels vorgesehen.

Aufgabenstellung

[0010] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Reduktion einer ein Metall enthaltenden Schmelze vorzuschlagen.

[0011] Die Lösung dieser Aufgabe durch die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Schlacke als Reduktionsmittel Kalziumkarbid (CaC_2) zugegeben wird. Das Kalziumkarbid (CaC_2) wird dabei bevorzugt in einer Menge zwischen 0,1 und 2,0 % der Schlackenmasse zugeführt, wobei besonders bevorzugt eine Menge zwischen 0,5 und 1,5 % der Schlackenmasse vorgesehen wird. Die Festlegung der Menge des zugeführten Kalziumkarbids (CaC_2) erfolgt dabei vorzugsweise in Abhängigkeit des Gehalts an Magnetit und/oder Kupfer(I)-oxid in der Schlacke.

[0012] Das Kalziumkarbid (CaC_2) kann der

schmelzflüssigen Schlacke zugeführt werden. Es kann in einen Ofen chargiert werden, bevor die schmelzflüssige Schlacke in den Ofen chargiert wird. Es kann aber auch vorgesehen sein, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) auf die Oberfläche der sich in einem Ofen befindlichen schmelzflüssigen Schlacke chargiert wird. Ferner kann vorgesehen sein, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) in das Innere der sich in einem Ofen befindlichen schmelzflüssigen Schlacke chargiert wird. In diesem Falle kann das Kalziumkarbid (CaC_2) mittels einer Einblasdüse oder mittels einer Lanze in das Innere der schmelzflüssigen Schlacke eingebracht werden.

[0013] Neben dem Kalziumkarbid (CaC_2) kann auch ein weiteres Reduktionsmittel zugegeben werden. Als weiteres Reduktionsmittel kommt einmal ein fester Stoff, insbesondere Koks, Holzkohle und/oder Roheisen, in Betracht. Es kann hierzu auch ein kohlenstoffhaltiger Stoff, insbesondere Bunkeröl, Dieselöl, Erdgas und/oder Kohlestaub, verwendet werden. Das weitere Reduktionsmittel kann dabei in die schmelzflüssige Schlacke eingeblasen werden.

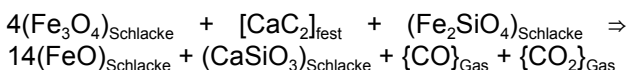
[0014] Die Schlacke enthält bevorzugt Kupfer (Cu). Es ist aber genauso auch möglich, dass die Schlacke Blei (Pb), Zink (Zn), Platin (Pt) oder Nickel (Ni) enthält.

[0015] Die Erfindung stellt also auf ein neues Verfahren der intensiven Schlackereduktion und -reinigung ab. Dabei handelt es sich um ein pyro-metallurgisches Verfahren der Schlackereduktion und -reinigung.

[0016] Gemäß der Erfindung kann die intensive Schlackenreduktion aufweisen:

- a) Die Zugabe von Kalziumkarbid auf eine flüssige Schlacke oder Einblasung in die Schlacke;
- b) Die wahlweise Einblasung von festen, flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmitteln durch Einblasdüsen;
- c) Die Schlackesedimentation.

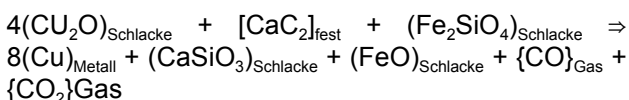
[0017] Kalziumkarbid reagiert mit Magnetit, das in Fayalit-Schlacke gelöst ist:



[0018] Die Reaktion ist exothermisch bei 1250 °C.

$$\Delta H^{1250^\circ\text{C}} = -11 \text{ kJ/mol Fe}_3\text{O}_4$$

[0019] Die Reduktion von Kupfer(I)-oxid aus einer flüssigen Fayalit-Schlacke ist stark exothermisch:



$$\Delta H^{1250^\circ\text{C}} = -184 \text{ kJ/mol Cu}_2\text{O}$$

[0020] Die erzeugte Wärme führt zu einem Anstieg der Temperatur am Übergang zwischen flüssiger Schlacke/Karbid, was zusammen mit einer Veränderung der Schlackenstruktur am Übergang durch CaO zu einer erheblichen Beschleunigung der Reduktionsrate führt.

[0021] Die vorliegende Erfindung hat folgende Vorteile gegenüber traditionellen Methoden der Schlackereduktion und -reinigung:

- a) Eine sehr hohe Rate der Schlackenreduktion führt zu einer Intensivierung des Prozesses, die Schlackenreduktionsdauer verkürzt sich und der Energieverbrauch aufgrund von Einheitsenergieverlusten verringert sich.
- b) Es ergibt sich eine Verringerung des Verbrauchs von elektrischer Energie oder Brennstoff aufgrund der exothermischen Wirkung der Magnetitreduktion und der starken exothermischen Wirkung der Reduktion von Kupfer(I)-oxid.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Schlackereinigung im Teniente-Schlackereinigungs-ofen.

[0022] Bevor eine flüssige Schlacke aus dem Schmelzofen chargiert wird, wird Kalziumkarbid durch die Öffnung in den Ofen zugeführt. Die Menge an Kalziumkarbid ist von der Zusammensetzung der Schlacke bestimmt, insbesondere durch den Magnetitgehalt, und schwankt von 0,5 bis zu 1,5 % der gesamten Schlackemasse. Danach wird die Schlacke langsam durch die Ofenmündung oder die Gießrinne in den Ofen gegossen. Eine intensive Reduktionsreaktionen während des Beschickens senkt den Magnetit-Gehalt auf das erforderliche Niveau von etwa 5%. Aufgrund der exothermischen Wirkung der Reaktion steigt die Schlackentemperatur während der Beschickung und Reduktion von 1250 auf 1263 °C, falls der verbrannte Brennstoff die Wärmeverluste des Ofens abdeckt.

[0023] Nach der Schlackenbeschickung ist die Schlackenreduktion abgeschlossen und der Absetzprozess beginnt, gefolgt von dem Abziehen der Schlacke und dem Abstecken der Kupfermatte, was identisch mit dem klassischen Prozess ist.

[0024] Der Zyklus der Schlackenreinigung kann im Teniente-Ofen um etwa 50 % verkürzt werden, was einer zweifachen Steigerung der Ofen-Schlackebehandlungskapazität entspricht.

Beispiel 2

Schlackereinigung im Elektroofen.

[0025] Schmelzschlacke wird im Elektroofen durch Reduktion mit Koks und dem Kohlenstoff aus Elektroden verarbeitet, wobei der Überhitzung die Sedimentation folgt.

[0026] Zu Beginn eines neuen Zyklus, bevor die flüssige Schlacke chargiert wird, wird das Kalziumkarbid in den Ofen chargiert. Die Zugabe von Kalziumkarbid ist abhängig von der Schlackenzusammensetzung und liegt im Bereich von 0,5 bis 1,5 der Schlackenmasse. Dann wird flüssige Schlacke in den Ofen gegossen. Während der Beschickung mit der flüssigen Schlacke findet die heftige, schnelle Schlackenreduktion durch den Kontakt von Karbidkörnern und dem Schlackenstrom statt. Kalziumkarbid beginnt auf der Schlackenoberfläche aufzuschwimmen und die Reduktion läuft mit eingetauchten Elektroden und Zuführung elektrischer Energie ab. Aufgrund der exothermischen Wirkung der Reduktionsreaktionen, sinkt die Schlackentemperatur nicht ab. Der elektrische Leistungseingang ist so geregelt, dass er die Wärmeverluste abdeckt und einen leichten Anstieg der Schlackentemperatur bewirkt. Der Grad der Magnetitreduktion und die Ko-Reduktion des Kupfer(I)-oxids ist höher und stellt so die Erhöhung der Kupferrückgewinnung sicher. Eine sehr intensive Schlackenreduktion ermöglicht die Verkürzung der Reduktionszeit unter Beibehaltung einer ähnlichen Sedimentationsdauer.

[0027] Dies führt aufgrund der intensiven Reduktion zu einem kürzeren Zyklus, was letztendlich wiederum zu einer Erhöhung der Produktivität des Ofens führt.

[0028] Das Ersetzen von Koks als Reduktionsmittel durch Kalziumkarbid verringert den Einheitsenergieverbrauch und verringert auch erheblich den Einheitsverbrauch von Reduktionsmittel.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion und/oder Reinigung einer ein Metall enthaltenden Schlacke, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Schlacke als Reduktionsmittel Kalziumkarbid (CaC_2) zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) in einer Menge zwischen 0,1 und 2,0 % der Schlackenmasse zugeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) in einer Menge zwischen 0,5 und 1,5 % der Schlackenmasse zugeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Festlegung der Menge des zugeführten Kalziumkarbids (CaC_2) in Abhängigkeit des Gehalts an Magnetit und/oder Kupfer(I)-oxid in der Schlacke erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) der schmelzflüssigen Schlacke zugeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) in einen Ofen chargiert wird, bevor die schmelzflüssige Schlacke in den Ofen chargiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) auf die Oberfläche der sich in einem Ofen befindlichen schmelzflüssigen Schlacke chargiert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) in das Innere der sich in einem Ofen befindlichen schmelzflüssigen Schlacke chargiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalziumkarbid (CaC_2) mittels einer Einblasdüse oder mittels einer Lanze in das Innere der schmelzflüssigen Schlacke eingebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass neben dem Kalziumkarbid (CaC_2) weitere Reduktionsmittel zugegeben werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als weiteres Reduktionsmittel ein fester Stoff, insbesondere Koks, Holzkohle und/oder Roheisen, verwendet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als weiteres Reduktionsmittel ein kohlenstoffhaltiger Stoff, insbesondere Bunkeröl, Dieselöl, Erdgas und/oder Kohlestaub, verwendet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Reduktionsmittel in die schmelzflüssige Schlacke eingeblasen wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlacke Kupfer (Cu) enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schlacke Blei (Pb), Zink (Zn), Platin (Pt) oder Nickel (Ni) enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen