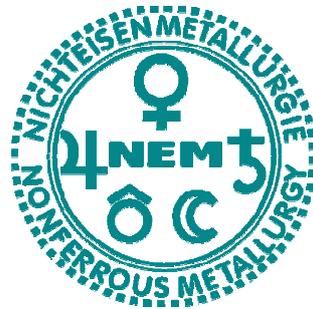


DIPLOMARBEIT

Thema:

Massenbilanzierung der Anodenöfen einer Kupferprimärhütte



Ersteller:

Boris Rohland

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dr. Helmut Antrekowitsch

Leoben, April 09

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Boris Rohland

Leoben, April 09

Massenbilanzierung der Anodenöfen einer Kupferprimärhütte

Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt die Ergebnisse, sowie die durchgeführten Versuchsreihen für eine Massenbilanz, welche für Anodenöfen einer Kupferprimärhütte aufgestellt wurden. Der Eintrag setzt sich aus Blisterkupfer und Schlacke zusammen. Ausgetragen wird Flugstaub, Anodenofenschlacke, Anodenkupfer, sowie Ofenrückstand und Kübelausbruch.

Im Ergebnisteil erfolgt im Besonderen die Erläuterung des Verhaltens von Kupfer. Weiterhin werden die Edelmetalle Silber und Gold, die Halbedelmetalle Arsen, Wismut, Nickel, Antimon und Zinn, sowie einige andere metallische und nichtmetallische Elemente beschrieben. Darüber hinaus sind die Phasen, welche sich in der Anodenofenschlacke befinden, aufgelistet und mittels REM-Aufnahme dargestellt. Auch die Verteilungszahlen Anodenofenschlacke/Anodenkupfer werden in den Ergebnissen angeführt.

Zusätzliche Untersuchungen ermittelten die zeitliche Konzentrationsentwicklung in der Kupferschmelze der metallischen Elemente Kupfer, Silber, Gold, Arsen, Wismut, Nickel, Antimon, Zinn, Eisen, Blei, Selen, Tellur und Zink, sowie der nichtmetallischen wie Sauerstoff und Schwefel während des Oxidierens, des Polens und des Gießens. Auch der Konzentrationsverlauf einiger Elemente im Flugstaub im Verlauf des Polprozesses wird analysiert und erläutert.

Mass balancing of anode furnaces of a copper primary smelter plant

Abstract

This paper describes the results, as well as the realized test series for a mass balance, which was generated for anode furnaces of a copper primary plant. The input is composed of blister copper and slag. The output is fly dust, anode furnace slag, anode copper as well as sow and pot breakout.

The results of the investigations describe the behavior of copper, the precious metals silver and gold, as well as some others metallic and non-metallic elements like arsenic, bismuth, nickel, antimony and tin. The different phases of the anode furnace slag are described and can be seen in a SEM micrograph. Also the distribution factor anode furnace slag/anode copper is indicated.

Further investigations determined the evolution of copper, silver, gold, arsenic, bismuth, nickel, antimony, tin, iron, lead, selenium, tellurium, zinc, oxygen and sulfur in the copper melt as a function of time during oxidation, poling and casting processes. Also the evolution of some elements in the fly dust in function of time during poling is analyzed and explained.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	KUPFERERZEUGUNG ALLGEMEIN	3
2.1	Hydrometallurgische Kupfererzeugung.....	3
2.2	Pyrometallurgische Kupfererzeugung.....	3
3.	KUPFERERZEUGUNG IN DER ROHHÜTTE WERK OST	5
3.1	Übersicht	5
3.2	Feuerraffination	10
3.2.1	Technische Daten der Anodenöfen der RWO.....	11
3.2.2	Chargenablauf in der RWO	12
3.2.3	Reaktionen im Anodenofen	13
3.3	Gießprozess	16
3.3.1	Technische Daten der Gießmaschine der RWO	16
3.3.2	Chargenablauf in der RWO	17
4.	PYROMETALLURGISCHE PRINZIPIEN	19
4.1	Verschlackung.....	19
4.2	Verflüchtigung	23
4.3	Kinetik	25
5.	MASSENILANZ	29
5.1	Probenahme.....	29
5.2	Analyseverfahren.....	31
5.3	Massenströme	33
5.4	Elemente	34
5.4.1	Kupfer.....	34
5.4.2	Edelmetalle.....	35
5.4.2.1	Silber	36
5.4.2.2	Gold.....	36
5.4.2.3	Quecksilber, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium.....	37
5.4.3	Halbedelmetalle.....	38
5.4.3.1	Arsen.....	38
5.4.3.2	Wismut	39
5.4.3.3	Nickel	40
5.4.3.4	Antimon	41
5.4.3.5	Zinn	42
5.4.4	Andere Metalle	43
5.4.4.1	Eisen	43
5.4.4.2	Blei	44
5.4.4.3	Selen	45
5.4.4.4	Tellur	46

5.4.4.5	Zink	47
5.4.4.6	Barium, Cadmium, Kobalt, Mangan	48
5.4.5	Schwefel.....	49
5.4.6	Sauerstoff.....	50
5.4.7	Kohlenstoff	50
5.4.8	Halogene (Brom, Chlor, Fluor, Jod)	50
5.4.9	Schlackenkomponenten (Magnetit, Sulfat, Siliziumdioxid)	50
5.5	Ablagerungen in der Abgasleitung.....	50
5.6	Untersuchungen der Anodenofenschlacke	51
5.6.1	Phasen in der Anodenofenschlacke	51
5.6.2	Elektronenbild der Anodenofenschlacke.....	52
5.7	Verteilungszahlen.....	53
6.	VERLAUF DER ELEMENTE IN DER SCHMELZE.....	54
6.1	Probenahme.....	54
6.2	Analyseverfahren.....	54
6.3	Elemente	55
6.3.1	Kupfer.....	55
6.3.2	Edelmetalle.....	56
6.3.2.1	Silber	56
6.3.2.2	Gold.....	57
6.3.3	Halbedelmetalle.....	57
6.3.3.1	Arsen.....	57
6.3.3.2	Wismut	58
6.3.3.3	Nickel	59
6.3.3.4	Antimon	60
6.3.3.5	Zinn	60
6.3.4	Andere Metalle	61
6.3.4.1	Eisen	61
6.3.4.2	Blei	62
6.3.4.3	Selen.....	63
6.3.4.4	Tellur	64
6.3.4.5	Zink	64
6.3.5	Schwefel.....	65
6.3.6	Sauerstoff.....	66
7.	DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	68
8.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	70
9.	LITERATUR	71
10.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A – Z	73
11.	TABELLEN- UND ABBILDUNGSVERZEICHNIS	74
11.1	Tabellenverzeichnis.....	74
11.2	Abbildungsverzeichnis.....	75
12.	ANHANG.....	I

1. Einleitung

Neben Gold, Silber und Zinn fand Kupfer schon bei den ältesten bekannten Kulturen vor etwa 10.000 Jahren Anwendung. Der Name Kupferzeit (5. - 3. Jahrtausend v. Chr.) bekundet seine große Bedeutung in der damaligen Zeit. Später ermöglichte das Legieren von Kupfer und Zinn (mit Bleianteilen) die Herstellung von Bronze, welcher der Bronzezeit (3. - 1. Jahrtausend v. Chr.) ihren Namen gibt [1].

Heutzutage liegt Kupfer mit einer Weltjahresproduktion von etwa 16,6 Mio. t (2007) hinter Eisen und Aluminium an dritter Stelle bei den Metallen, wobei sich die weltweite Recyclingquote auf etwa 13 % beläuft und damit weit hinter der Quote von Stahl liegt [2]. Dies ist auf die Langlebigkeit der Kupferprodukte zurückzuführen. Da Kupfer ein sehr edles Metall ist, müsste die Recyclingquote eigentlich viel höher sein. Seine Bedeutsamkeit ist auf die exzellenten chemischen und physikalischen Eigenschaften zurückzuführen. Dazu zählen die hohe Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme, hohe Korrosionsbeständigkeit, Recycling-Fähigkeit ohne Qualitätsverlust, sehr gute Umformbarkeit, rötliche Farbe, sowie gute und vielseitige Legierbarkeit [3]. Die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer wird nur durch die von Silber übertroffen. Ohne Reinstkupfer ist die Elektrotechnik und Elektronik nicht denkbar. Das Zusammentreffen von Elektrotechnik und Kupferelektrolyse läutet eine 2. Kupferzeit ein. Anwendung findet Reinkupfer etwa in Münzen, Stromkabeln, Schmuck, Besteck, Armaturen, Kesseln, Präzisionsteilen, Kunstgegenständen, Musikinstrumenten, Rohrleitungen und Dächern. Weiterhin ist es Bestandteil unterschiedlicher Legierungen, wie Messing, Bronzen, Neusilber und Konstantan [3].

Kupfer existiert sowohl in gediegener Form, als auch in Mineralien. Es wird zwischen oxidischen und sulfidischen Erzen unterschieden. Die größte Bedeutung besitzen der Kupferkies (Chalkopyrit, CuFeS_2) und der Kupferglanz (Chalkosin, Cu_2S), sowie das Rotkupfererz (Cuprit, Cu_2O). Die wichtigsten Lagerstätten befinden sich in Chile und den USA, sowie in Peru, Sambia, der Demokratischen Republik Kongo, Kanada, Mexiko, Australien, Panama, den Philippinen, Papua Neuguinea und Brasilien. In Europa liegen die Kupferreserven in Polen, dem ehemaligen Jugoslawien, Portugal und den skandinavischen Ländern [4]. Zu den größten Kupferproduktionsländern zählen neben Chile, auch die USA, Japan, China und Deutschland, welche, mit Ausnahme von Chile, auch gleichzeitig das meiste Kupfer verbrauchen [5].

Zur Optimierung der Prozesse ist die genaue Kenntnis dieser erforderlich. In der vorliegenden Arbeit sollen Herkunft und Verbleib der Elemente im Anodenofen für Kupfer untersucht werden. Hierfür erfolgt die Aufstellung einer Massenbilanz der Ein- und Austräge. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Element Kupfer, sowie Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te und Zn. Teilweise wird auch das Verhalten von Ba, Br, C, Cl, Co, F,

Hg, Ir, I, Mn, O, Pd, Pt, Rh und Ru, sowie der Schlackenkomponenten Fe_3O_4 , SO_4^{2-} und SiO_2 studiert. Weitere Einblicke soll die Ermittlung des zeitlichen Verlaufes der Elemente in der Kupferschmelze liefern.

Als Ausgangspunkt dient eine umfassende Literaturrecherche. Anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse erfolgt zunächst eine Verfahrensbeschreibung einer Kupferprimärhütte, insbesondere eines Anodenofens und einer Karussellgießanlage, sowie der dabei auftretenden pyrometallurgischen Mechanismen. Anschließend finden die Planung der Probenahme, sowie die Auswahl der zu analysierenden Chargen statt. Nach Durchführung und Auswertung der Versuche werden die Massenbilanzierung und der Elementeverlauf dargestellt und die daraus gewonnen Aspekte angeführt.

2. Kupfererzeugung allgemein

Für die Kupfergewinnung existiert eine Vielzahl von Herstellungsrouten. Es wird zwischen pyro- und hydrometallurgischen Verfahren unterschieden [6].

2.1 Hydrometallurgische Kupfererzeugung

Diese Technologie wird für Vorstoffe angewandt, welche nicht durch Flotation angereichert werden können. Dazu zählen u.a. arme oxidische, oxidisch-sulfidische Erze, Grubenhalden, Rückstände, Zwischenprodukte und Kiesabbrände. Etwa 15 % der Kupfergewinnung erfolgt auf diese Art. Im Wesentlichen setzt sich das Verfahren aus den Teilschritten Laugung (In-situ-, Halden- bzw. Haufen, Sicker- oder Drucklaugung), Solventextraktion und Gewinnungselektrolyse zusammen [6].

Dem einfacheren Aufbau der hydrometallurgischen Kupfergewinnung stehen die höheren Kosten für die Reduzierung des Kupfers aus der Lösung mit elektrischem Strom gegenüber. Ferner gehen die Edelmetalle bei der Laugung nicht in Lösung, so dass sie nicht ausgebracht werden können.

2.2 Pyrometallurgische Kupfererzeugung

Die Kupferherstellung erfolgt zu 75 - 80 % aus den durch Flotation hergestellten Konzentraten auf schmelzmetallurgischem Wege. Die beiden größtenteils angewandten Verfahren sind das Teilrösten-Steinschmelzen-Konvertieren und das Röstschnmelzen-Konvertieren [6].

Beim Teilrösten wird das Konzentrat mit Sauerstoff zu Oxiden bzw. Sulfaten umgesetzt. Die Röstung findet bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes in oxidierender Atmosphäre statt. Geeignete Reaktoren sind Mehretagen-, Wirbelschicht- und Sinterröstöfen. Beim anschließenden Schmelzen werden Kupfer und Edelmetalle in eine sulfidische Phase, dem Kupferstein überführt. Dazu eignen sich Schacht-, Flamm- und Elektroöfen [6].

Dieser Verfahrensweg hat zwei bedeutende Nachteile, die dazu führten, dass keine Anlagen dieses Typs mehr gebaut werden. Die Schacht-, Flamm- und Elektroöfen verbrauchen sehr viel Energie, so dass sowohl die Betriebskosten sehr hoch als auch die SO₂-haltigen Abgasströme groß sind. Diese Eigenschaften machen diese Verfahren heutzutage ökonomisch und ökologisch unmöglich.

Das Röstschnmelzverfahren gestattet das Abrösten und Schmelzen in einem einzigen Arbeitsschritt und gleichem Aggregat. Verwendete Reaktoren sind u.a. der INCO-Ofen, der

Sprinkler-Burner-Flammofen, der Kivcet-Ofen, der Outokumpu-Ofen, der Noranda-Ofen, das Mitsubishi-Verfahren, das Vanyukov-Verfahren und der TBRC-Konverter [6].

Diese Technologien haben alle gemeinsam, dass sie die im Kupferkonzentrat enthaltene Reaktionswärme als Prozesswärme nutzen und mehr oder weniger endotherm ablaufen, so dass kaum fossile Brennstoffe benötigt werden und das SO₂ im Abgas hochkonzentriert ist. Die hohen SO₂-Konzentrationen machen eine Schwefelsäuregewinnung wirtschaftlich.

Die Weiterverarbeitung des Kupfersteins erfolgt durch Verblasen im Konverter. Auch dieser Prozess setzt viel Wärme frei, so dass hier die Möglichkeit besteht, Kupferschrotte zuzusetzen. Danach bedarf es noch einer 2-stufigen Raffination: erst einer schmelzmetallurgischen im Herdflam- oder Drehtrommelofen mit anschließendem Anodengießen (auf Karussell- oder Bandgießmaschinen) und hinterher einer hydrometallurgischen, der Raffinationselektrolyse. Das erhaltene, sehr reine Kupfer, wird eingeschmolzen und in beliebige Formen gegossen [6].

Die weltweite Verteilung und erzielte Tonnage der Kupferherstellungsverfahren kann Tab. 2.1: entnommen werden.

Tab. 2.1: Häufigkeit und Kapazität der weltweit existierenden Verfahren zur Kupfergewinnung (2008) [7]

Anlagentyp	Anzahl	Kapazität [10 ⁶ t]
Baiyin Furnace	1	0,065
Blast Furnace	21	0,834
Boliden Process	1	0,050
Electric	10	0,816
Electrowinning	5	0,159
Flash Furnace	3	0,260
Inco Flash	2	0,345
Isasmelt	8	1,145
Kivcet	1	0,020
Mitsubishi	4	0,845
Noranda	4	0,635
Outokumpu	26	5,219
Reverberatory	29	2,342
Rotary Furnace	1	0,032
TBRC (S)	1	0,150
Teniente	5	1,090
Vanyukov	2	0,290
Σ	124	14,297

3. Kupfererzeugung in der Rohhütte Werk Ost

In der Rohhütte Werk Ost (RWO) werden Kupferanoden ausgehend von Konzentraten und durch Zugabe von Schrotten hergestellt. Im Folgenden wird diese Prozesskette im Detail beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk auf die pyrometallurgische Raffination und das Gießverfahren gelegt wird.

3.1 Übersicht

Der Verfahrensablauf in der RWO ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Erzschiffe liefern die Konzentrate. Mittels Kran werden die Schiffe entladen und ein Bandfördersystem befüllt die Konzentratlagerhalle. Diese besteht aus mehreren Boxen, welche ein Vermischen der Rohstoffe verhindern sollen. Anschließend werden die Konzentrate in einen der 6 Tagesbunker mit je etwa 220 t Fassungsvermögen überführt. Weiterhin ist ein zusätzlicher Bunker mit Sandfüllung vorhanden. Die Tagesbunker ermöglichen die Einstellung der gewünschten Konzentratmischung. Typischerweise besteht diese zu jeweils einem Drittel Schwefel, Eisen und Kupfer. Zusätzlich befinden sich noch Spuren an Begleitelementen, welche fast das ganze Periodensystem abdecken, darin.

Die Konzentratmischungen mit etwa 7 - 10 % Wasseranteil gelangen über Förderbänder in die 3 Trockner. Es existieren eine mit Erdgas befeuerte Trockentrommel sowie eine Trockentrommel und ein Multi-Coil-Trockner, welche beide mit Dampf betrieben werden. Nach der Trocknung soll die Mischung nur mehr eine Restfeuchte von etwa 0,2 % aufweisen. Es können maximal 225 t/h feuchtes Konzentrat getrocknet werden. Das getrocknete Material gelangt danach in einen Mischungsbunker mit einem Fassungsvermögen von 450 t, welcher sich über dem Schwebeschmelzofen befindet. Der Schwebeschmelzofen ist in Abb. 3.2 dargestellt.

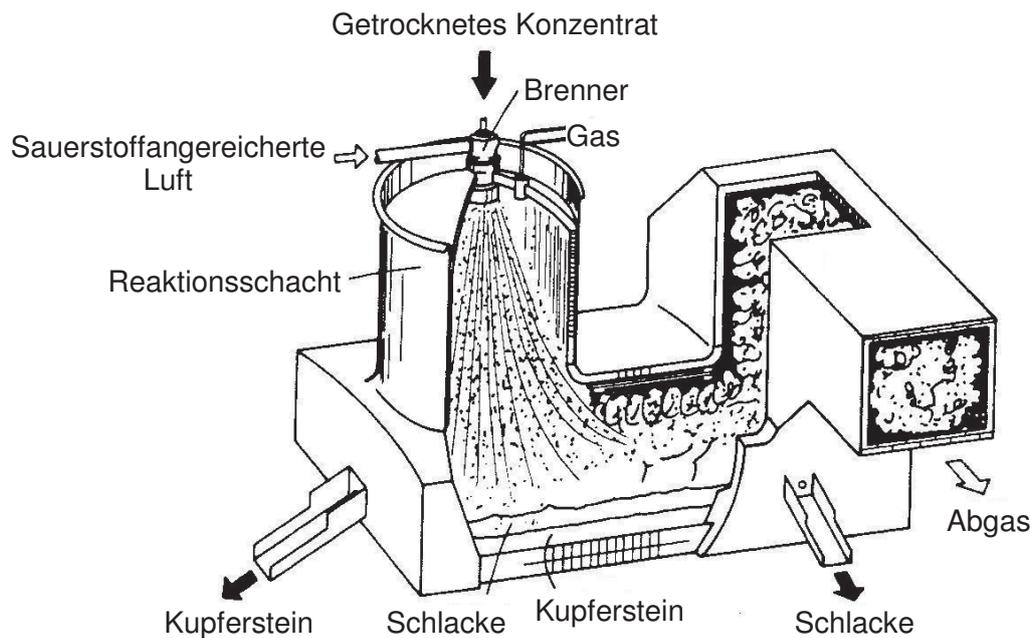
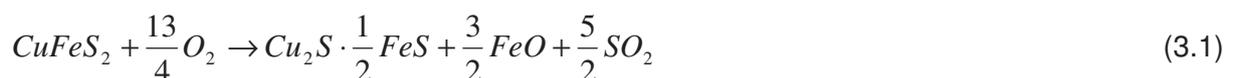


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Schwebeschmelzofens [8]

Vom Bunker aus erreicht das Konzentrat den Brenner, welcher sich zentral auf dem Gewölbe des Schachtes befindet. Schließlich gelangt das Konzentrat in den Reaktionsschacht des Schwebeschmelzofens, wo es mit der sauerstoffangereicherten Verbrennungsluft in Kontakt kommt. Wichtig ist die exakte Regelung der Luftmenge im Verhältnis zur eingesetzten Konzentratmenge, um die Kupferkonzentration des Steines genau einstellen zu können. Die Sauerstoffanreicherung verursacht höhere SO_2 -Gehalte im Abgas. Außerdem sinken Energieverbrauch, Flugstaubanfall und Abgasmenge. Die Verbrennungsreaktion erfolgt innerhalb weniger Sekunden. Die Schmelzvorgänge werden hingegen erst im Absetzherd beendet. Dieser dient zusätzlich zur Trennung von Kupferstein und Schlacke sowie als Puffer für den Konverterprozess [6]. Seine Grundfläche hat die Maße 20 x 6 m. Ziel ist es, einen Stein mit einem Kupfergehalt von 64 % zu produzieren.

Im Schwebeschmelzofen laufen hauptsächlich die Reaktionen (3.1) bis (3.4) ab [9]:



Das entstehende SO₂-haltige Abgas verlässt den Ofen über den Abgasschacht in den Abhitzekegel und wird nach einer elektrostatischen Gasreinigung (EGR) zur Doppelkontakanlage geleitet sowie in weiterer Folge zur Schwefelsäureherstellung verwendet. Der Flugstaub aus dem Abhitzekegel und der EGR gelangt wieder in den Schwebeschmelzofen zurück.

Ein weiteres Produkt des Schwebeschmelzofens ist die Schlacke mit einem Restgehalt von weniger als 1,5 % Kupfer. Man erhält etwa 600 kg Schlacke pro Tonne eingesetztem Konzentrat. Die Schlacke läuft über eine der beiden Rinnen, welche im Elektroofen münden. Der E-Ofen wird mit drei Graphitelektroden mit einer Leistung von 7 MW betrieben. Produkte sind Kupferstein und eine Endschlacke. Diese wird entweder mit Wasser granuliert und als Sandstrahlmittel verkauft oder in Spitztöpfe abgegossen und nach erfolgter Abkühlung gebrochen. Die erhaltenen Brocken finden Einsatz im Wasserbau.

Der Kupferstein wird in einen der drei Peirce-Smith-Konverter chargiert (siehe Abb. 3.3).

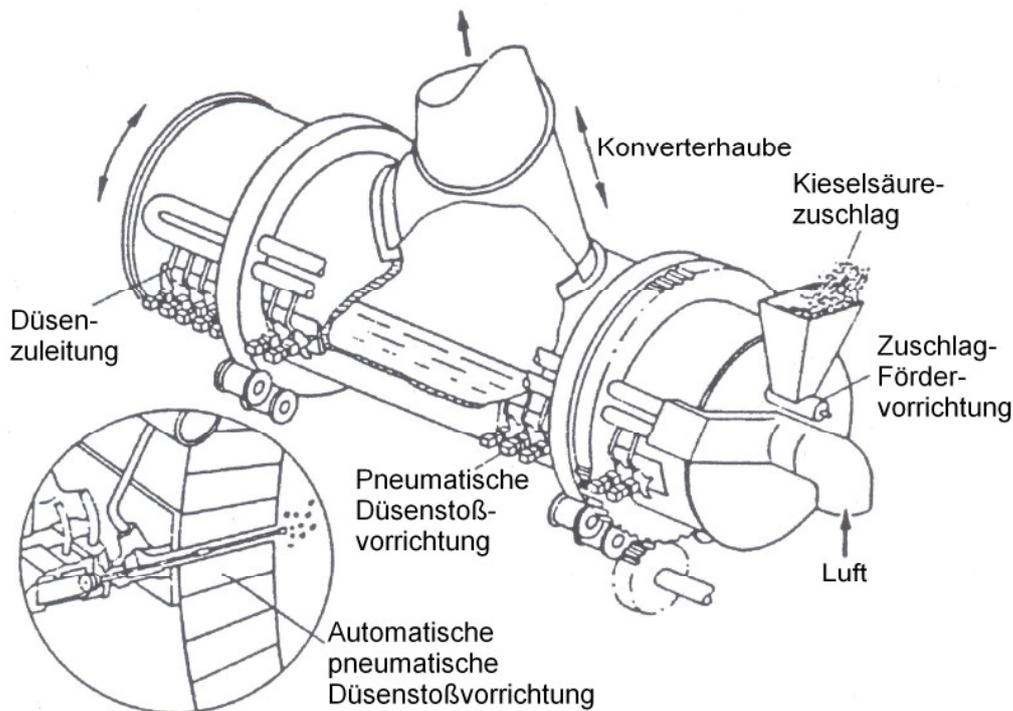
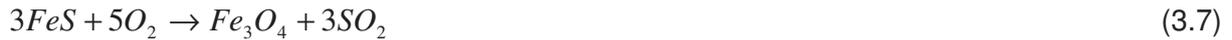


Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Peirce-Smith-Konverters [3]

Hinzu kommen noch weitere Rücklaufstoffe von unterschiedlichen Aggregaten. Der Konverter hat eine Länge von 12,3 m und einen Durchmesser von 4,6 m. Das Konverterverfahren erfolgt in zwei Stufen: dem Vorblasen und dem Fertigblasen. Beim Vorblasen soll das Eisen gänzlich entfernt werden. Dabei laufen die Reaktionen (3.5) bis (3.8) ab [3].





Sinkt der Eisengehalt im Spurstein unter 1 %, ist das Ende des Vorblasens erreicht. Der Cu-Gehalt des Spursteins liegt bei 79 %. Beim anschließenden Fertigblasen erfolgt die Konvertierung des Kupfersulfids zu Blisterkopper. Dies geschieht nach den Reaktionen (3.9) und (3.10) [3].



Bei Erreichen eines Kupfergehalts von 98 % im Blisterkopper wird der Prozess beendet und das Blisterkopper zum Anodenofen transportiert.

Die beim Vorblasen entstehende Schlacke geht in den Schwebeschmelzofen zurück. Jene, die beim Fertigblasen anfällt, wird vor dem Vorblasen der nächsten Charge in den Konverter chargiert. Das anfallende Abgas gelangt zur Kontaktanlage und dient zur Schwefelsäureherstellung.

Im Anodenofen erfolgt mittels Feuerraffination die Weiterverarbeitung des Blisterkoppers zu Anodenkopper. Dabei handelt es sich auch um einen 2-stufigen Prozess. Zuerst bewirkt die Oxidationsperiode durch Einblasen von Sauerstoff eine weitere Absenkung des Schwefelgehalts. Das anschließende Polen mit Erdgas führt zu einer Senkung des Sauerstoffgehalts. Die Anodenofenschlacke wird beim Vorblasen im Konverter wieder verwendet. Ein Anodenofen ist in Abb. 3.4 dargestellt.

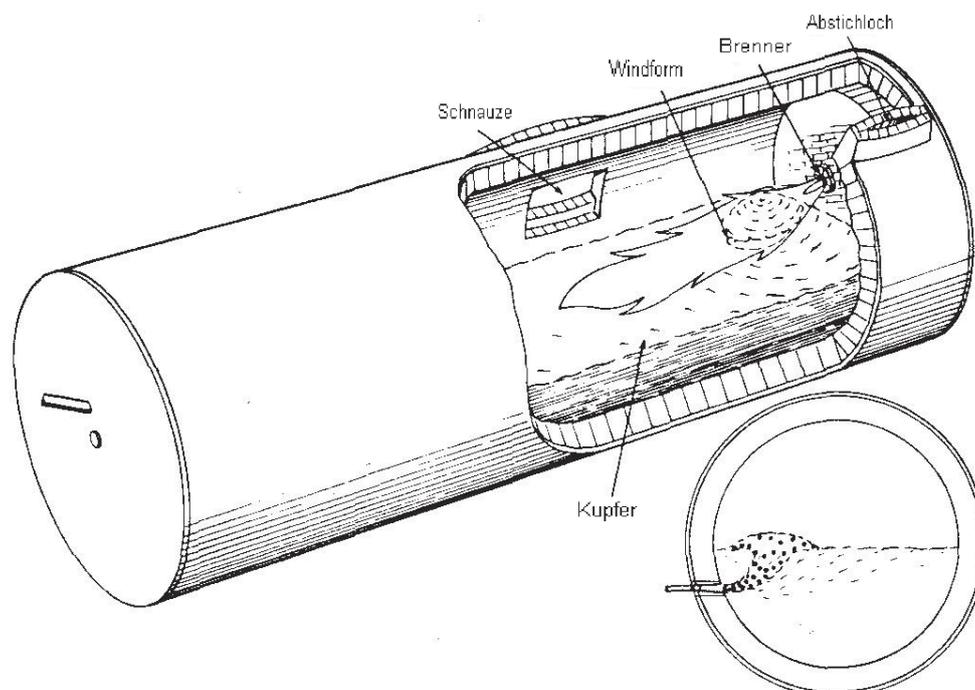


Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Anodenofens [10] [11]

Das fertige Anodenkupfer gelangt über Rinnen zur Anodengießmaschine, wo die Herstellung von Anoden mit einer Zielmasse von 408 kg erfolgt. Die gekühlten Anoden werden in der Raffinationselektrolyse weiterverarbeitet.

3.2 Feuerraffination

Im Allgemeinen verarbeitet die pyrometallurgische Raffination das Blasen- oder Blisterkupfer zu Anodenkupfer. Dieser 2-stufige Prozess besteht aus einer Oxidation mit anschließender Reduktion. Beim ersten Teilschritt werden durch selektive Oxidation Begleitelemente aus dem Blisterkupfer entfernt [12]. Die zweite Stufe bewirkt die Entfernung des im ersten Schritt eingebrachten Sauerstoffs durch Reduktion mit Kohlenwasserstoffen [6]. Ammoniak, Butanol, Kerosin, Naphtha, Erdgas, Öl, Flüssiggas, Propan, Propanol und Baumstämme sind die gängigsten Reduktionsmedien [9] [13] [14]. Die ablaufenden Reaktionen bewirken einen Temperaturanstieg in der Schmelze [15].

Mögliche Einsatzstoffe sind Blisterkupfer mit 96 - 99,5 % Cu, Schwarzkupfer mit 90 - 95 % Cu, Zementkupfer mit 60 - 90 % Cu [6], sowie Anodenreste aus der Raffinationselektrolyse und Kupferschrotte [5].

Der Oxidationsgrad des Blisterkupfers hängt stark von der Arbeitsweise der Hütte ab [16].

Die Feuerraffination ist die letzte Möglichkeit die Zusammensetzung des Kupfers vor seiner Erstarrung zu verändern [17] und hat folgende Aufgaben:

- Entfernung von Verunreinigungen durch Verschlackung und Verflüchtigung
- Sammlung der Edelmetalle im Anodenkupfer
- Absenkung des Schwefelgehaltes
- Absenkung des Sauerstoffgehaltes zur Einstellung eines optimalen Sauerstoff-Wasserstoff-Gleichgewichtes [3].

Das Prinzip der Feuerraffination ist in Abb. 3.5 graphisch dargestellt. Im Oxidationsschritt erfolgt im Wesentlichen eine Entfernung des Schwefels unter gleichzeitiger Anreicherung von Sauerstoff. Durch die anschließende Reduktion werden geringste SO_2 -Partialdrücke eingestellt, um ebene Anoden bei der nachfolgenden Erstarrung zu garantieren.

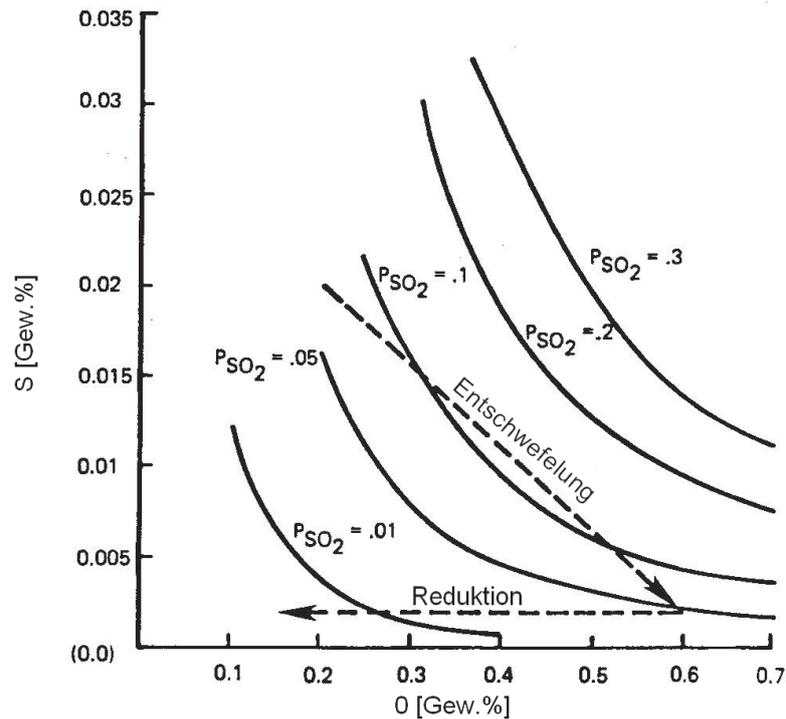


Abb. 3.5: Veränderung des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes während der Feuerraffination [10]

3.2.1 Technische Daten der Anodenöfen der RWO

Als Aggregate stehen in der RWO (Rohhütte Werk Ost) zwei Anodenöfen zur Verfügung, welche im Wechsel betrieben werden. Ein solcher Anodenofen ist in Abb. 3.6 dargestellt.

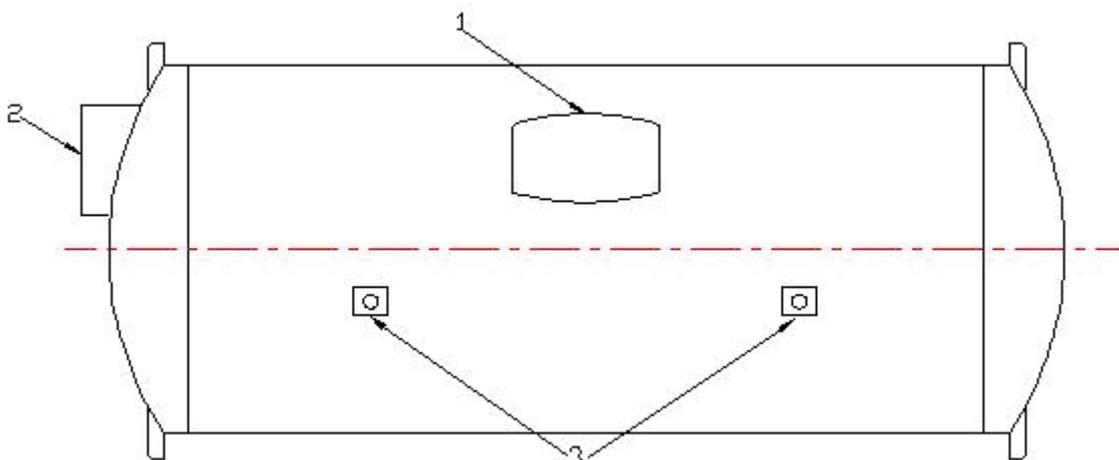


Abb. 3.6: Anodenofen (1: Eingussöffnung oder Schnauze, 2: Abgasleitung oder Fuchs, 3: Poldüsen)

Die beiden Anodenöfen sind baugleich und besitzen ein Fassungsvermögen von max. 350 t. Sie haben einen Durchmesser von 4,25 m und eine Länge von 10 m. Jeder Ofen verfügt

über zwei Düsen, welche längsseitig angebracht sind. Die Düsensteine haben eine Lebensdauer von 140 Chargen. Bei Anodenofen 8 werden die Ventile automatisch gesteuert, bei Anodenofen 9 sind diese von Hand aus zu betätigen. Die feuerfeste Ausmauerung besteht aus Chrom-Magnesia-Steinen. Die Haltbarkeit beträgt in etwa 2 Jahre, was 2.000 Chargen oder ca. 470.000 t Kupfer entspricht.

3.2.2 Chargenablauf in der RWO

Zu Beginn muss darauf geachtet werden, dass die Schnauze des Anodenofens frei ist, damit die Schlacke sauber gezogen werden kann. Andernfalls sind vorhandene Ansätze mit einem Rammbock zu entfernen. Nach Einschalten der Absaugung erfolgt die Chargierung des Anodenofens mit Blisterkupfer vom Konverter. Wenn sich die Düsen unter der Badoberfläche befinden, wird mit dem Oxidieren begonnen, ohne das Chargieren zu beenden. Die Durchflussrate der Oxidationsluft beträgt 350 Nm³/h. Das Abziehen eines Großteils der vom Konverter mitgelieferten Schlacke geschieht unmittelbar nach Beendigung des Chargiervorganges. Die Anodenofenschlacke geht zurück zum Konverter. Der Anodenofen wird so gedreht, dass gerade kein Kupfer aus der Öffnung fließt. Diese Stellung wird als Position I markiert. Die Position II kennzeichnet die Stellung, bei der die Düsen gerade aus dem Bad ragen. Nach der Temperaturmessung wird eine Blockprobe aus dem Anodenofen genommen und gebrochen. Diese dient zur Feststellung des Schwefelgehaltes. Wenn kaum mehr Schwefel zu erkennen ist, gilt der in etwa 20 - 30 min dauernde Oxidationsvorgang als beendet. Es erfolgt die Isolierung der Schaulöcher, die Umstellung der Düsen auf Polbetrieb, sowie ein Drehen des Anodenofens in Position I. Das Polen mit Erdgas (Hauptbestandteil ist Methan) kann damit beginnen. Die Durchflussrate beläuft sich auf 780 Nm³/h. Der Temperaturverlauf in der Nachverbrennungskammer (siehe Abb. 3.7) ermöglicht die Feststellung des Polendes, welches sich nach ungefähr 2 Stunden einstellt. Es ist durch einen signifikanten Temperaturanstieg gekennzeichnet, allerdings wird noch etwa 25 min weiter gepolt.

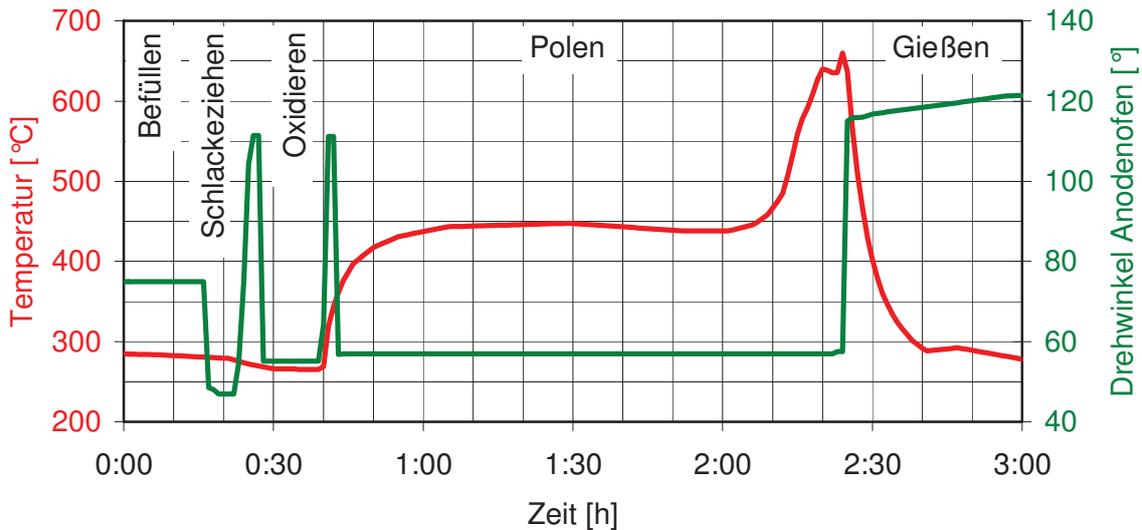


Abb. 3.7: Temperaturverlauf in der Nachverbrennungskammer während des Polens

Danach erfolgen eine neuerliche Messung der Temperatur und die Entnahme einer Blockprobe zur Kontrolle. Diese sollte eine glatte Oberfläche und die typische kupferbraune Farbe aufweisen. Nun werden die Düsen wieder auf Oxidationsbetrieb umgestellt, damit die Düsen beim Drehen des Ofens nicht volllaufen können. Zum Schluss erfolgt das Aufbrennen und Verschmieren des Stichloches. Nach 5 min Trocknungszeit kann der Gießvorgang beginnen.

3.2.3 Reaktionen im Anodenofen

Im ersten Teilschritt, der Oxidation, auch Entschwefeln oder Dichtpolen genannt, wird Luft durch die Düsen in die Kupferschmelze eingeblasen. Der Sauerstoff löst und verteilt sich aufgrund der Konvektion, welche durch das Einblasen entsteht, in der Schmelze. Verschlackung und Verflüchtigung der Verunreinigungen sind die bestimmenden Mechanismen. Einige Verunreinigungen verbleiben auch als Oxidphasen zurück, andere werden teilweise oder vollständig im Kupfer gelöst [6].

Die wichtigste Reaktion für das Entfernen des Schwefels mit Luft lautet [9]:



Durch die anfänglich hohen Schwefel- und Sauerstoffkonzentrationen ist der Sauerstoff der Luft für die SO_2 -Bildung gar nicht nötig. Die Bewegung des Bades durch die Blasen reicht aus, um die Reaktion (3.12) zu ermöglichen [11]:



Dies zeigt sich daran, dass auch zu Beginn des Polens mit Erdgas noch nennenswerte Mengen SO_2 aus der Schmelze entfernt werden (siehe Abb. 3.8).

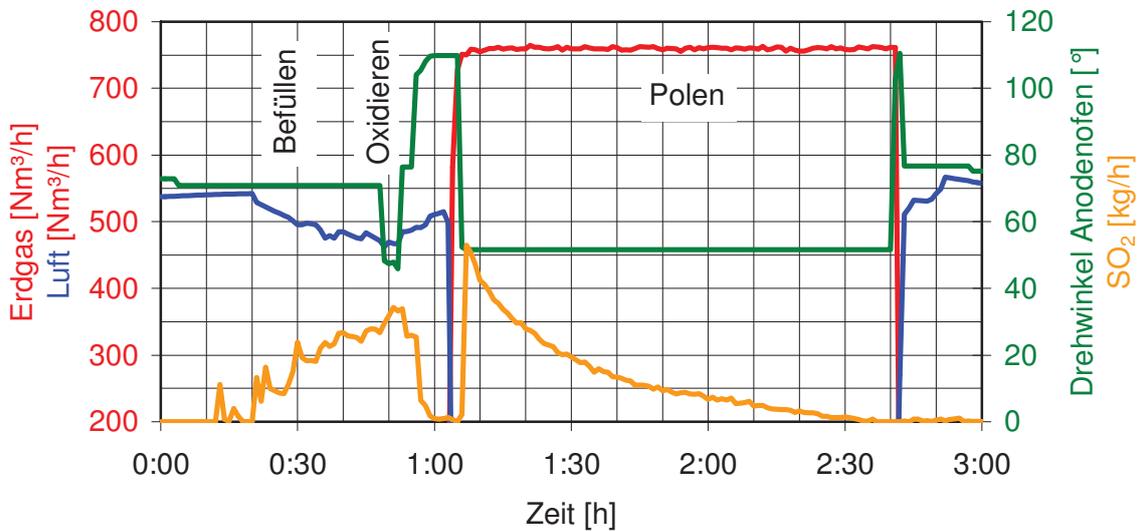


Abb. 3.8: Verlauf der SO_2 -Konzentration in der Schmelze

Weiterhin löst sich der Sauerstoff im Kupfer nach folgender Gleichung [9] [11]:



Dies ist auch im Phasendiagramm Cu-Cu₂O (siehe Abb. 3.9) ersichtlich.

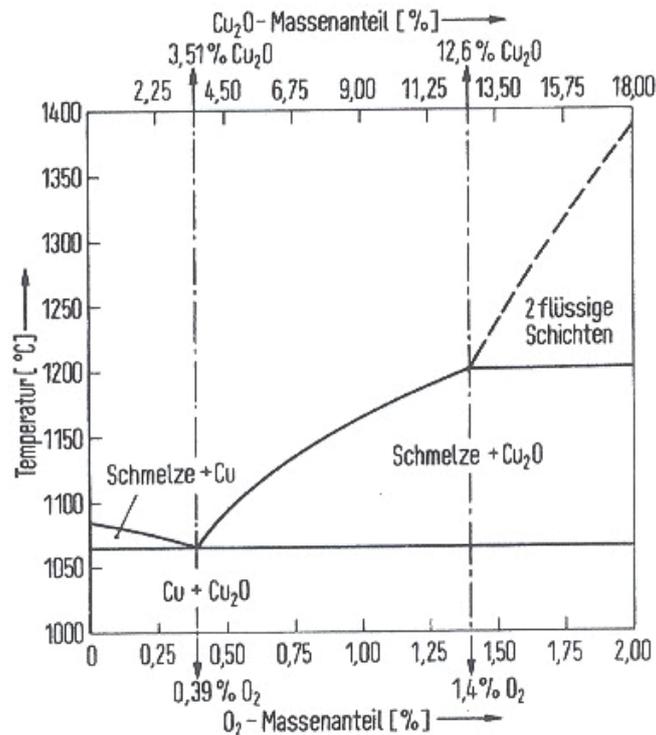


Abb. 3.9: Phasendiagramm Cu-Cu₂O [3]

Der zweite Teilschritt, das Polen, bewirkt eine Senkung des Sauerstoffgehaltes durch die Polgase. Das Entfernen des Sauerstoffs geschieht nach den Reaktionen (3.14) - (3.17) [9]:



Nach dem Polen erhält man Anodenkupfer. Seine typische Zusammensetzung ist in Tab. 3.1 ersichtlich.

Tab. 3.1: Zusammensetzung von Anodenkupfer

Element	Gehalt aus der Literatur [9] [%]	Gehalt in der RWO [22] [%]
Cu	99 – 99,8	> 99,4
Ag	0,001 – 0,5	0,025 – 0,1
As	< 0,2	0,04 – 0,13
Au	< 0,004	0,001 – 0,006
Bi	< 0,03	0,004 – 0,014
Fe	0,001 – 0,006	-
Ni	0,002 – 0,7	0,015 – 0,18
O	0,1 – 0,2	0,09 – 0,15
Pb	< 0,5	0,03 – 0,07
S	0,0005 – 0,005	-
Sb	< 0,1	0,01 – 0,05
Se	< 0,2	0,03 – 0,05
Sn	-	0,005 – 0,3
Te	< 0,03	0,007 – 0,012

Art und Anzahl der Begleitelemente des Kupfers haben entscheidenden Einfluss auf die Raffinationselektrolyse. Es treten unterschiedliche Effekte auf:

- Förderung der Passivierung durch Ag, Se, Ni + O, geringe As-Gehalte, Pb mit zu geringen O-Gehalten zur Bildung von Oxiden
- Bildung von Dendriten durch geringe As-Gehalte
- Abnahme der Kathodenqualität durch zu hohe Sb-, Bi-, Ag-, Se- und geringe As-Gehalte
- Schlechte elektrische Leitfähigkeit im Elektrolyten durch Ni
- Veränderte Eigenschaften des Anodenschlammes durch Ni, As, Se, Sn, O, sowie deren Oxide [18].

3.3 Gießprozess

Die physikalische Anodenqualität wird durch die Oberfläche, Geometrie, Gewicht, mechanische Stabilität und Struktur der Anoden charakterisiert. Sie besitzt ganz entscheidenden Einfluss auf das Auflösungsverhalten der Anoden bei der Raffinationselektrolyse. Der Gießprozess beeinflusst diese Eigenschaften maßgeblich [19].

Bei der Raffinationselektrolyse sollen sich die Anoden gleichmäßig auflösen. Die dünnste Anode bestimmt die Dauer der Anodenreise, das heißt die ganze Anodengarnitur im Becken muss ausgetauscht werden, auch wenn die restlichen Anoden noch nicht vollständig aufgelöst sind. Dies verursacht einen größeren Restanfall und somit höhere Umschmelzkosten [20].

Zum Gießen findet eine Karussellgießmaschine Anwendung. Diese hat folgende Nachteile:

- Schwankungen in Anodengewicht und –dicke
- Verschiedene Effekte an den Kristallisationsgrenzen, wie Poren und Oxidanhäufungen
- Schlechte Oberflächenqualität
- Cu_2O -Einschlüsse
- Unterschiedliche Oberflächenstrukturen an Luft- und Kokillenseite
- Erfordernis eines Trennmittels
- Notwendigkeit eines diskontinuierlichen Prozesses [19].

Jedoch überwiegen die Vorzüge wie:

- Wirtschaftlichkeit
- Einfacher und leicht zu überwachender Prozess
- Störungsresistenz
- Relativ niedrige Investitionskosten.

3.3.1 Technische Daten der Gießmaschine der RWO

Die Gießmaschine besteht aus 12 Kokillenpaaren. Eine Skizze ist in Abb. 3.10 dargestellt. Die Kokillen sind aus stranggegossenem und anschließend gefrästem Kathodenkupfer gefertigt. Ihre Lebensdauer beträgt in etwa 3000 t Kupferdurchsatz. Die begrenzte Lebensdauer lässt sich durch das Auftreten von Verschleißerscheinungen erklären. Diese sind auf thermisch induzierte Spannungen zurückzuführen, die interkristalline Risse verursachen, in welche Schmelze eindringen kann und mit den Formen verschmilzt [21].

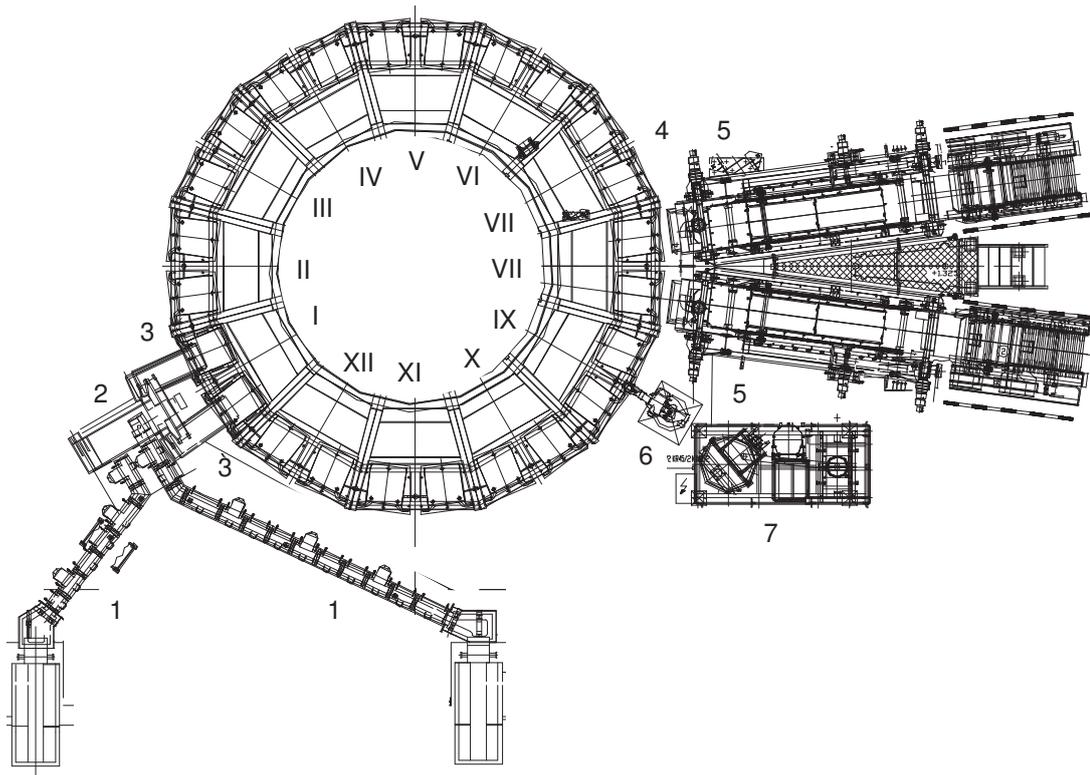


Abb. 3.10: Anodengießmaschine (1: Rinne, 2: Zwischenmulde, 3: Gießmulden und Wägevorrichtung, 4: Notentnahme-Roboter, 5: Aushebevorrichtung, 6: Sprühroboter, 7: Mixer für die Bariumsulfatlösung, I-XII: Nummer der Kokillenpaare) [22]

Die Gießgeschwindigkeit beläuft sich auf ca. 80 t/h. Der Tagesdurchschnitt liegt bei 5 Chargen zu je 200 - 300 t Anodenkupfer, wobei der Anodenausschuss 1,5 % beträgt.

3.3.2 Chargenablauf in der RWO

Das fertiggepolte Anodenkupfer fließt vom Anodenofen über eine Rinne (Abb. 3.10, 1) in eine Zwischenmulde (Abb. 3.10, 2). Diese hält mitgelaufene Schlacke zurück und dient gleichzeitig als Puffer. Sie lässt sich auf beide Seiten kippen, damit das Kupfer in eine der beiden Gießmulden (Abb. 3.10, 3) weitergeleitet werden kann. Diese befinden sich auf einer Wiegevorrichtung, welche die Herstellung von gleichschweren Anoden zu 408 kg ermöglicht. Durch das Senken der Gießmulden gelangt das Anodenkupfer direkt in eine der 24 Gießformen (Abb. 3.10, I-XII). Dieser Vorgang dauert 13 Sekunden pro Anode. Eine neue Gießform, deren Masse 3,4 t beträgt, ist in Abb. 3.11 zu sehen.

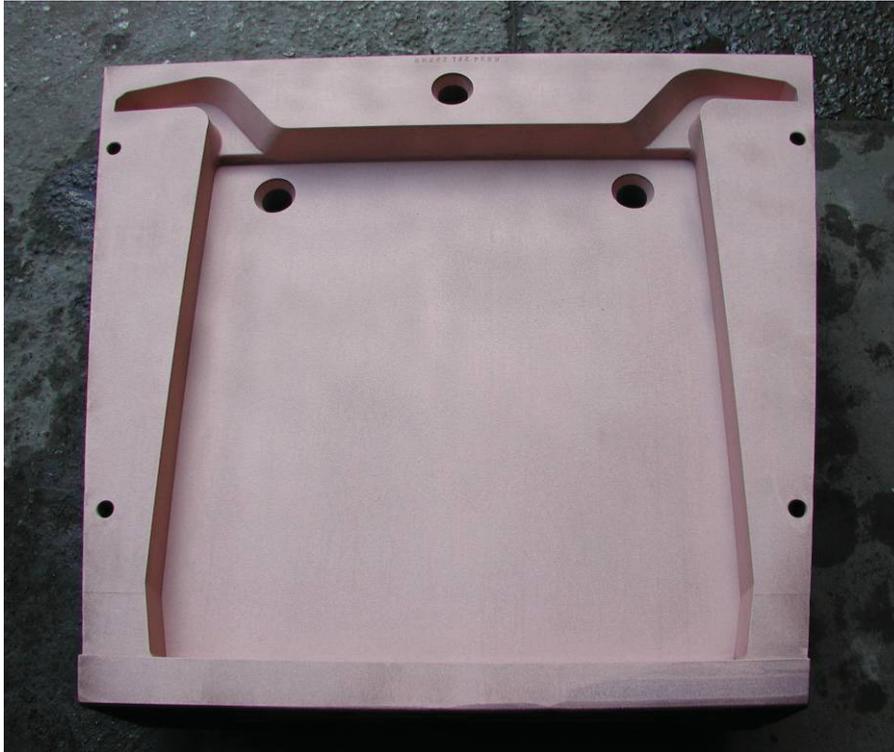


Abb. 3.11: Gießform aus Kupfer

Es besteht die Möglichkeit, die Anoden von oben und von unten mit Wasser zu kühlen. Die entstehenden Brüden gelangen in eine Absauganlage. Die Anoden werden durch Bolzen aus der Form gedrückt und mittels Aushebevorrichtung (Abb. 3.10, 5) in das Kühlbecken getaucht. Ein Sprühroboter (Abb. 3.10, 6) bedeckt die leeren Formen mit verdünntem Bariumsulfat, auch Schwerspat genannt. Dies verhindert ein Ankleben der Anoden in der Kokille. Danach sind diese wieder einsatzbereit. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Anoden werden wiederum aus dem Wasserbecken gehoben, etikettiert, kontrolliert und mit dem Gabelstapler zur Raffinationselektrolyse geführt. Sie besitzen eine Dicke von 54 mm, eine Breite von 910 mm und eine Höhe von 940 mm.

Das Gießen der Anoden erfolgt automatisch. Es besteht aber auch die Möglichkeit, alles manuell zu steuern, was allerdings eine schlechtere Anodenqualität zur Folge hat. Weiterhin kann man schlechte Anoden durch einen Roboter (Abb. 3.10, 4) vor dem Kühlbecken gesondert ausheben. Diese finden als Kühlschrott im Konverter Anwendung.

Während der Gießpausen können Zwischen- (etwa alle 20 Chargen) sowie Gießmulden (etwa alle 6 Chargen) und verschlissene Kokillen ausgetauscht werden. Die Entfernung der Ansätze und des Verschleißfutters der Mulden geschieht mit Meißeln und Pressluftschlämmern. Danach erfolgt eine Neuzustellung. Vor dem neuerlichen Einsätzen der Mulden müssen diese vorgewärmt werden, um einer vorzeitigen Zerstörung durch Thermoschocks und möglichen Verpuffungen entgegenwirken zu können.

4. Pyrometallurgische Prinzipien

Wie schon erwähnt, enthalten Kupferkonzentrate nicht nur Fe und S als Begleitelemente, sondern auch Spuren anderer Verunreinigungen, die fast das ganze Periodensystem abdecken. Um optimale Bedingungen in der Elektrolyse zu haben, sollten die Anoden eine homogene chemische Zusammensetzung aufweisen. Die Elementverteilung hat wesentlichen Einfluss auf das homogene Auflösungsverhalten der Anoden [18]. Chemische Zusammensetzung und Elementverteilung lassen sich im Laufe der pyrometallurgischen Kupferherstellung beeinflussen. Die Entfernung der Verunreinigungen der sulfidischen Kupferkonzentrate erfolgt in allen Verhüttungsstufen, hauptsächlich während der Konvertierung, Feuerraffination und der Raffinationselektrolyse. Hauptmechanismen sind Verschlackung und Verflüchtigung. Dabei haben thermodynamische Faktoren wesentlichen Einfluss auf die Effektivität dieser Prozesse. Auf jeden Fall bestimmen sie die theoretische Grenze für die Verschlackung und die Verflüchtigung [23].

Die Thermodynamik liefert lediglich eine Angabe über die Stabilität, aber weder über den zeitlichen Ablauf, noch über die Geschwindigkeit der Reaktion. Hierfür sind kinetische Betrachtungen notwendig [24].

4.1 Verschlackung

Die Bildung des Metalloxids (4.1) verursacht eine Änderung der freien Energie.



Dies ist die treibende Kraft einer Reaktion. Hochtemperaturprozesse finden bei konstantem Druck und gleichbleibender Temperatur statt. Deswegen können die Reaktionen durch die freie Reaktionsenthalpie ΔG nach (4.2) beschrieben werden [24]:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4.2)$$

ΔH beschreibt die Reaktionsenthalpie, ΔS die Reaktionsentropie und T die Temperatur. Für $\Delta G > 0$ findet keine Reaktion statt, für $\Delta G = 0$ herrscht thermodynamisches Gleichgewicht und für $\Delta G < 0$ läuft die Reaktion spontan ab [24].

Unter der Annahme, dass ΔH und ΔS nicht von der Temperatur abhängen, kann ΔG über der Temperatur als Gerade aufgetragen werden. Dies ermöglicht den Vergleich der freien Bildungsenthalpien unterschiedlicher Verbindungen. Diese Darstellung wird Richardson-Ellingham-Diagramm genannt und ist in Abb. 4.1 dargestellt [25].

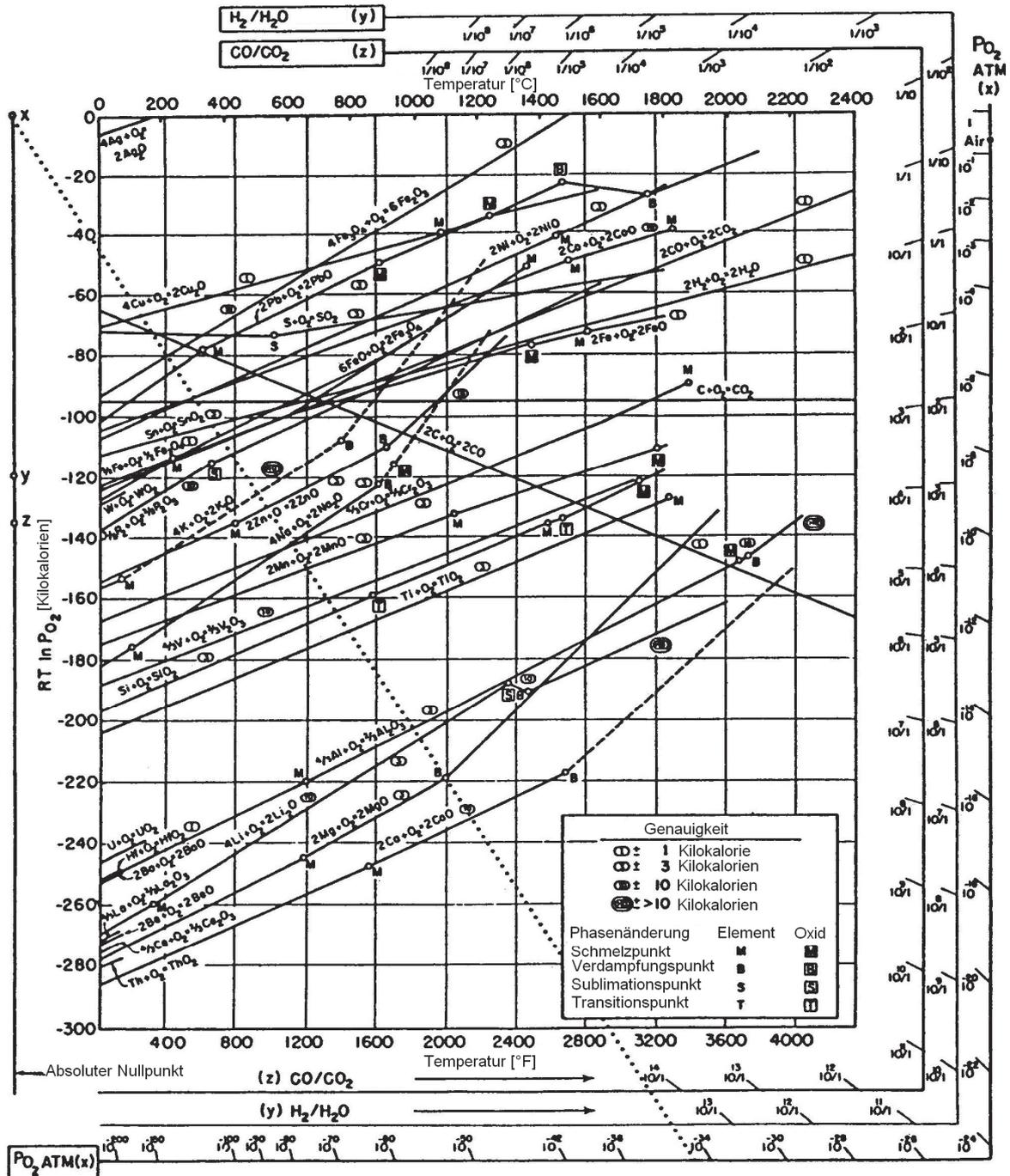


Abb. 4.1: Richardson-Ellingham-Diagramm für Oxide [26]

Das Richardson-Ellingham-Diagramm gilt bei idealen Bedingungen, das heißt alle flüssigen und festen Phasen liegen als reine Phasen vor. Somit beträgt deren Aktivität eins. Dadurch vereinfacht sich (4.2) zum so genannten Sauerstoffpotenzial (4.3) [25]:

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{MeO}}{a_{Me} \cdot P_{O_2}} = RT \ln p_{O_2} \quad (4.3)$$

Dabei steht R für die Gaskonstante, K für die Gleichgewichtskonstante, a_{MeO} für die Aktivität des Metalloxids, a_{Me} für die Aktivität des Metalls und p_{O_2} für den Sauerstoffpartialdruck.

Die Kurven der edleren Metalle liegen über denen der unedleren. Demnach haben die unedleren eine höhere Sauerstoffaffinität und sind als Reduktionsmittel prinzipiell gut geeignet, jedoch selber teilweise schwer zu reduzieren [25].

Weiterhin zeigt das Richardson-Ellingham-Diagramm, dass eine Phasenänderung großen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpotenzials besitzt. Es ist wichtig, darauf zu achten, dass diese Darstellungsform nur unter idealen Bedingungen gilt. Eine von 1 verschiedene Aktivität des Metalls und des Oxids, etwa durch Bildung von Mischphasen, kann zu einer Abweichung der dargestellten Zusammenhänge führen. Ein weiteres Problem ist, dass nur Aussagen über die theoretisch erreichbaren Gleichgewichtszustände möglich sind, während die Reaktionskinetik nicht berücksichtigt wird [25].

Die Verschlackung der Verunreinigungen erfolgt durch Bildung des Oxids. Die Begleitelemente sind entweder im Kupfer gelöst (4.4) oder als Sulfid (4.5) gebunden [23]:



Für diese Reaktion ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 :

$$K_1 = \frac{a_{Me_nO_m}}{a_{[Me]}^n \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}m}} \quad (4.6)$$

$$K_2 = \frac{a_{Me_nO_m} \cdot p_{SO_2}^x}{a_{[Me_nS_x]} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}m}} \quad (4.7)$$

Der Verteilungskoeffizient L gibt Auskunft über den Grad der Verschlackung eines Elementes. Er beschreibt das Verhältnis der Konzentration des Elementes in Schlacke und Metall und wird nach (4.8) angeschrieben [27] [28]:

$$L = \frac{\text{Metallgehalt der Schlacke}}{\text{Metallgehalt des Kupfers}} = \frac{\% (Me)}{\% [Me]} \quad (4.8)$$

Bei verdünnten Lösungen gelten die Aktivitätskoeffizienten f_i (siehe Tab. 4.1) als konstant und die Konzentrationen sind den Molenbrüchen x_i proportional [23]. Für die Aktivität a_i gilt (4.9) [29]:

$$a_i = f_i \cdot x_i \quad (4.9)$$

Daraus ergeben sich folgende Verteilungskoeffizienten [23]:

$$L_1 = K_1 \cdot \frac{f_{[Me]}}{f_{(Me_nO_m)}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2m}} \quad (4.10)$$

$$L_2 = K_2 \cdot \frac{f_{[Me_nS_x]}}{f_{[Me_nO_m]}} \cdot \left[\left(\frac{p_{O_2}^{\frac{1}{2m}}}{p_{SO_2}^x} \right) \cdot \left(\frac{p_{O_2}}{p_{S_2}} \right)^{\frac{1}{2x}} \right] \quad (4.11)$$

Bei der Feuerraffination von Kupfer sollen alle Verunreinigungen entfernt werden, welche eine höhere Affinität zu Sauerstoff haben, als Kupfer selbst. Luftsauerstoff oxidiert das Blisterkupfer, wobei die sauerstoffaffineren Begleitelemente in die Oxidform überführt werden. Die Oxidationsperiode gilt als beendet, wenn der Sauerstoffgehalt des Schmelzbades bei 0,6 - 0,9 % liegt. Eine weitere Erhöhung des Sauerstoffgehaltes würde zu keiner nennenswerten Verringerung der Verunreinigungskonzentration mehr führen, sehr wohl aber zu hohen Kupferverschlackungsverlusten. Die wichtigsten im Kupfer vorkommenden unedleren Verunreinigungen sind: Fe, Co, Ni, S, Te, Se, Pb, Sb, As und Sn. Außerdem hängt der Erfolg von der Raffination und von den physikalischen Eigenschaften der Oxide ab. Notwendige Voraussetzung ist die Unlöslichkeit der Oxide im Kupfer. Weiterhin sollte die Temperatur der Schmelze möglichst tief sein, da die Oxidlöslichkeit der Verunreinigungen mit steigender Temperatur zunimmt [30].

Tab. 4.1: Aktivitätskoeffizienten von Begleitelementen in geschmolzenem Kupfer bei 1200 °C [20]

Element	f_i
Al	0,008
As	0,0005
Bi	2,7
Co	10 ?
Fe	15
Ni	2,8
Pb	5,7
Sb	0,013
Se	<< 1
Si	0,1
Sn	0,11
Te	0,01 ?
Zn	0,11

4.2 Verflüchtigung

Die Verflüchtigung von Verunreinigungen erfolgt nach Reaktion (4.12) [23]:

$$n[Me] = \{Me_n\} \quad (4.12)$$

Der Partialdruck von Me_n unter Gleichgewichtsbedingungen lautet [23]:

$$p_{Me_n} = p_{Me_n}^0 \cdot a_{[Me]}^n = p_{Me_n}^0 \cdot f_{[Me]}^n \cdot x_{[Me]}^n \quad (4.13)$$

Hierbei steht $p_{Me_n}^0$ für den Partialdruck von Me_n über der reinen Komponente Me . Der Partialdruck des Moleküls über der verdünnten Lösung hängt also stark vom Polymerisationsgrad n und von der Aktivität der Komponente ab. Somit besitzen in verdünnten Lösungen nur die niedrigsten Polymere eine Bedeutung für die Verflüchtigung der Komponente [23]. Die Schmelz- und Siedepunkte ausgewählter Elemente und die deren Oxide mit geringstem Polymerisationsgrades sind in Tab. 4.2 dargestellt.

Tab. 4.2: Schmelz- und Siedepunkte einiger Elemente und deren Oxiden mit geringstem Polymerisationsgrad

Element	T _S [°C]	T _V [°C]	Element	T _S [°C]	T _V [°C]
	[31] [32]	[31] [32]		[33]	[33]
Ag	962	2162	Ag ₂ O	187	-
As	sublimiert	613	As ₂ O ₃	-	465
Au	1064	2856	Au ₂ O	200	-
Bi	271	1564	BiO	902	1647
Fe	1538	2861	FeO	1368	2427
Ni	1455	2913	NiO	1957	-
Pb	327	1749	PbO	886	1472
Sb	631	1587	Sb ₂ O ₃	655	1425
Se	217	685	SeO	1102	1802
Sn	232	2602	SnO	1042	1527
Te	450	990	TeO	747	1502
Zn	420	907	ZnO	1975	-

In Abb. 4.2 und Abb. 4.3 sind die Dampfdruckkurven von einigen Oxiden und Sulfiden zu sehen. Bei Erhöhung des Dampfdruckes durch Temperatursteigerung um eine Zehnerpotenz, nimmt die Verdampfungsgeschwindigkeit um die gleiche Größenordnung zu. Ein Dampfdruck von 0,1 bar bedeutet eine schnelle, von 0,01 bar eine langsame, von 0,001 bar eine geringe Verdampfungsgeschwindigkeit. Dampfdrücke unter 10^{-4} spielen für den Dampftransport keine Rolle [20].

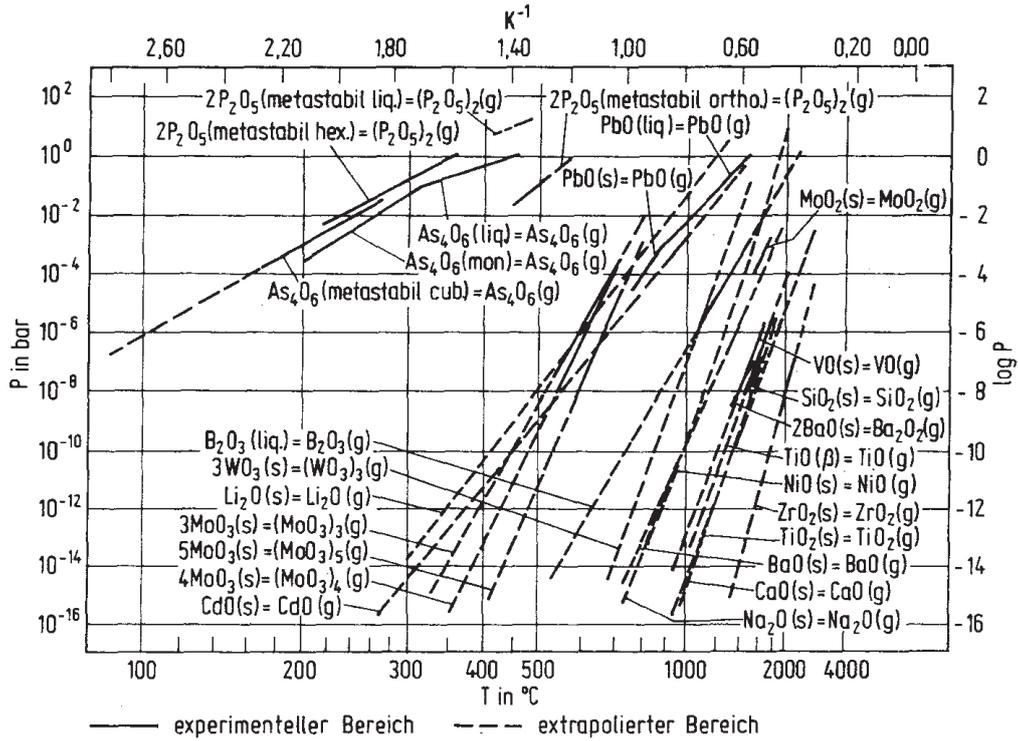


Abb. 4.2: Dampfdruckkurven von Oxiden [20]

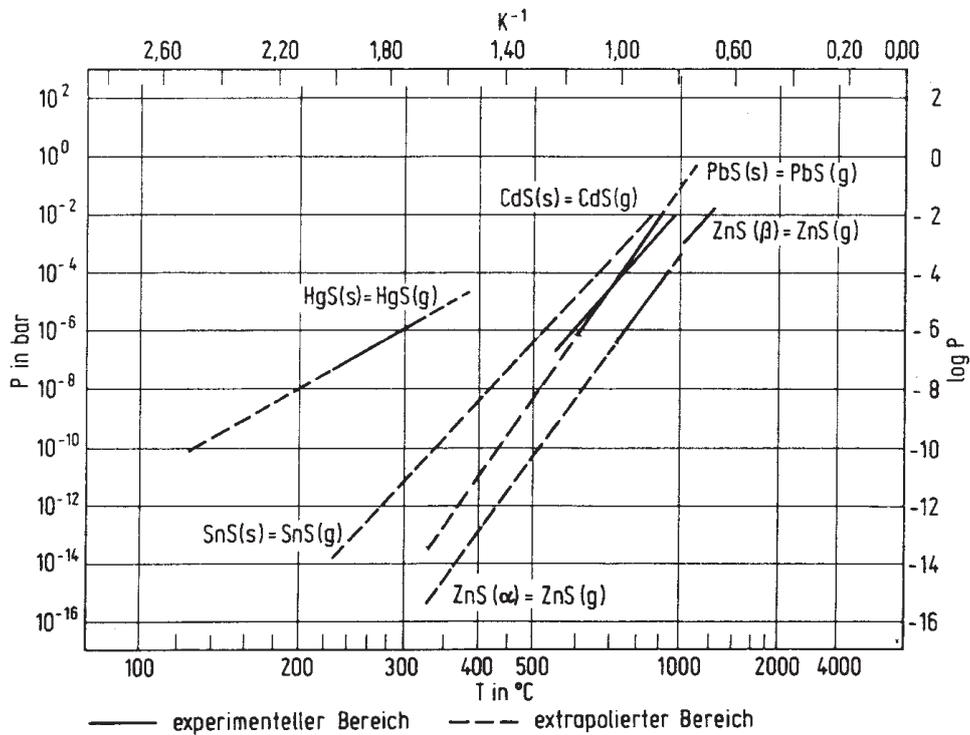


Abb. 4.3: Dampfdruckkurven von Sulfiden [20]

4.3 Kinetik

Die selektive Oxidation von Blisterkupfer ist hinsichtlich Kinetik ein relativ einfacher Vorgang. Die Sauerstoffaufnahme im flüssigen Kupfer lässt sich im kinetischen Sinne in folgende Teilschritte gliedern:

- Transport in der Gasphase
- Reaktion an der Phasengrenzfläche
- Transport in der flüssigen Phase.

Bei der selektiven Oxidation ist auch noch auf folgende Teilschritte zu achten:

- Reaktion mit den Verunreinigungen
- Keimbildungs- und Abscheidungsvorgänge der gebildeten Oxide [34].

Die Reaktion mit den Verunreinigungen verläuft sehr schnell, da es sich hinsichtlich der Ausgangsstoffe um Homogenreaktionen handelt. Auch die Keimbildungs- und Abscheidungsvorgänge der gebildeten Oxide sind nicht geschwindigkeitsbestimmend [34].

Die kinetische Untersuchung metallurgischer Reaktionssysteme beinhaltet im Allgemeinen die Messung von Umsatzgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit, von Konzentrationen oder Drücken und von der Temperatur. Die Zeitabhängigkeit transportgesteuerter Reaktionssysteme ist grundsätzlich immer mit Einflüssen des Diffusionskoeffizienten verbunden. Dabei unterscheidet man zwischen Diffusionsvorgängen in feststehenden und in bewegten Phasen. Bei Sauerstoffgehalten bis zu 21 % ergibt sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion des Sauerstoffs in der Gasphase [34].

Durch das Aufblasen, oder noch besser Einblasen, der Oxidationsluft auf das Bad kommt es zu einer Verbesserung der Bedingungen für die Sauerstoffzuführung zum Schmelzbad. Das Aufblasen der Oxidationsluft bewirkt eine Vergrößerung der Badoberfläche. Die Badbewegung beschleunigt die Transportvorgänge, so dass das an der Oberfläche gebildete Kupferoxydul schneller ins Schmelzbad gelangt. Außerdem erleichtert dies die Keimbildung der oxidierenden Verunreinigungen und den Transport der Oxide an die Badoberfläche. Beim Einblasen stellt sich innerhalb jeder aufsteigenden Gasblase rasch das Gleichgewicht ein, da die Blasen ständig mit neuen Flüssigkeitsschichten in Berührung kommen. Weiterhin fördern die aufsteigenden Gasblasen die Badbewegung. Bei Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff in der Schmelze läuft die Oxidation der Verunreinigungen bis zur thermodynamisch möglichen Grenze ihrer Entfernbarekeit sehr rasch ab [30].

Die Abscheidung der gebildeten Oxide kann Schwierigkeiten bereiten. Die vollständige Austreibung des SO_2 gelingt erst beim Polen, da die Polgase zu einer Partialdruckerniedrigung des SO_2 in der Schmelze führen. Auch die Entfernung des Zinns ist problematisch, da es die Form langer spießiger Kristalle aufweist, welche meistens noch Einschlüsse von Kupferschmelze enthalten. Eigentlich erfolgt die Oxidation innerhalb sehr

kurzer Zeit. Die Bedingungen für die Keimbildung und Abscheidung der einzelnen Oxide müssen deshalb von Fall zu Fall untersucht werden [30]. Eine wesentliche Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme ist durch erzwungene Konvektion im Bad zu erreichen [35].

Die Effekte der Durchflussrate Q und des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} auf die Entschwefelung sind in den Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zu erkennen [36].

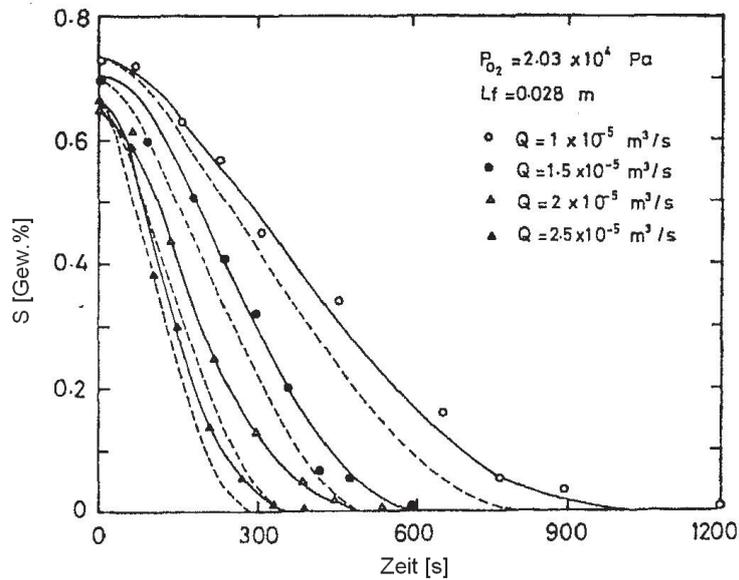


Abb. 4.4: Effekt der Durchflussrate auf die Entschwefelungsrate bei einem Sauerstoffpartialdruck von 20 kPa [36]

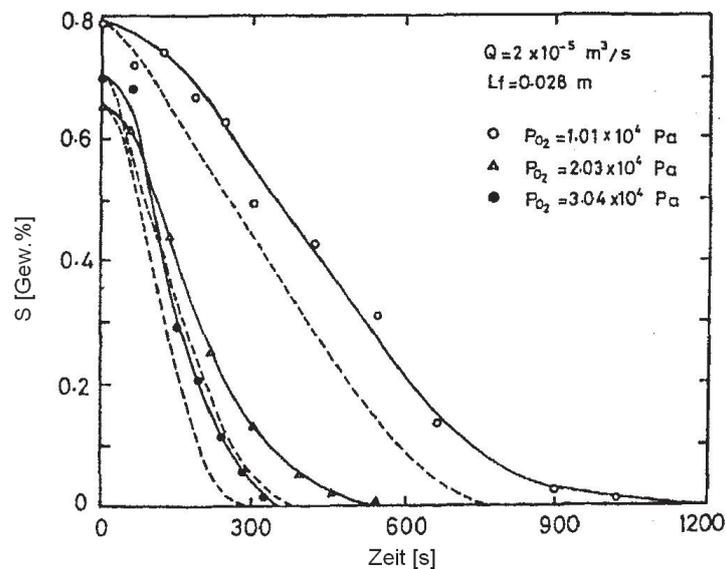


Abb. 4.5: Effekt des Sauerstoffpartialdrucks auf die Entschwefelungsrate bei einer Durchflussrate von $2 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3/\text{s}$ [36]

In diesen Kurven sind drei Bereiche zu erkennen. Zu Reaktionsbeginn verläuft die Entschwefelung relativ langsam. In der 2. Phase ist eine annähernd lineare Entschwefelungsrate festzustellen. Zum Schluss nimmt die Geschwindigkeit der Entschwefelung wieder ab. In Abb. 4.4 ist zu sehen, dass die Entschwefelungsrate in der 2. Phase mit steigender Durchflussrate und konstantem Sauerstoffpartialdruck zunimmt. Abb. 4.5 zeigt, dass die Entschwefelungsrate mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bei konstanter Durchflussrate merklich ansteigt [36].

Der Effekt der Durchflussrate und des Sauerstoffpartialdrucks auf die zeitliche Veränderung des SO_2 -Partialdrucks ist in Abb. 4.6 zu sehen [36].

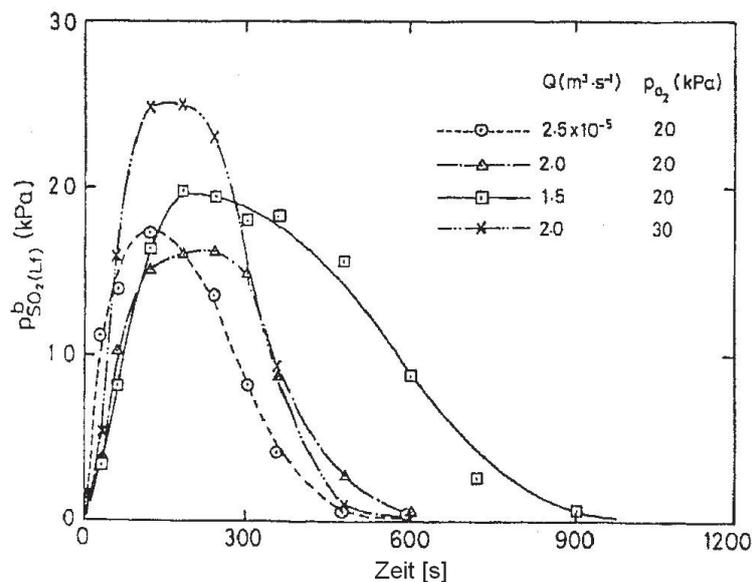


Abb. 4.6: Effekt der Durchflussrate und des Sauerstoffpartialdrucks auf den SO_2 -Partialdruck [36]

Der SO_2 -Partialdruck ist zu Reaktionsbeginn sehr niedrig. Er steigt jedoch rapide an und dies umso schneller, je höher Sauerstoffpartialdruck und Durchflussrate sind. Außerdem erreicht der SO_2 -Partialdruck ein größeres Maximum bei höherem Sauerstoffpartialdruck [36].

Beim Polen kommt es zu den höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Bis zu einem Sauerstoffgehalt von 0,5 % beschränkt die gasförmige Grenzschicht die Geschwindigkeit des Vorgangs. Darunter sind die Abläufe in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend. Dadurch wird der Abbau des Sauerstoffgehalts immer langsamer [37].

Aktuellere Untersuchungsergebnisse berichten, dass der kritische Sauerstoffgehalt nicht bei 0,5 %, sondern bei 0,1 % liegt. [38].

Beim Einblasen von Gasen in flüssige Phasen treten periodische Strömungsvorgänge vor den Düsen auf, die durch folgende Einzelschritte charakterisiert werden:

- Expansion des Gasstrahls in die Flüssigkeit unter Ausbildung eines rotationssymmetrischen Strahlraums vor den Düsen
- Degression des Gasstrahls und Umbildung zu einer Kappenblase
- Aufstieg der Kappenblase, teils mit zeitweiliger Nachspeisung durch den Gasstrahl [39].

Für den Stofftransport sind die periodisch verlaufenden Strömungsvorgänge von grundlegender Bedeutung. Bei einer hohen Frequenz und durch tiefes Eindringen des Gasstrahls kann eine hohe Oberflächenerneuerungsrate erzielt werden, wobei infolge der partiellen Oberflächenneubildung der Stofftransport unter Anlaufbedingungen stattfindet. Die Strahlkraft und die Auftriebskraft sind die vorherrschenden Kräfte im Reaktor. Sie bestimmen die Dynamik, das heißt den Verlauf der Flüssigkeitsströmung [39].

5. Massenbilanz

Die Bilanzierung des Massenstromes soll zu einem besseren Verständnis der Feuerraffination führen. Anhand der Ergebnisse der Massenbilanz können Aussagen über Herkunft und Verbleib der Begleitelemente des Kupfers getroffen werden. Weiterhin ist es möglich, die Verteilungskoeffizienten zwischen Anodenkupfer und Anodenofenschlacke zu berechnen.

5.1 Probenahme

Die Art der Probenahme beeinflusst die Qualität der Ergebnisse. Die Proben wurden an vier Stellen entnommen:

- Die Entnahme der Blisterkupferprobe erfolgte in Form einer Tauchprobe aus einem der letzten Kübel, welche das Blisterkupfer vom Konverter zum Anodenofen beförderten.
- Die Schlackenprobe wurde mittels einer Stange direkt aus dem Schlackenkübel nach dem Ziehen der Anodenofenschlacke entnommen.
- Das Absaugen des Flugstaubes aus der Abgasleitung während des Polens ermöglichte den Erhalt einer Flugstaubprobe und die Berechnung der erzeugten Flugstaubmenge.
- Die Entnahme der Anodenkupferprobe fand kurz nach Gießbeginn aus der Zwischenmulde in Form einer Tauchprobe statt.

Die Ein- (grüne Linien) und Austräge (rote Striche) in den Anodenofen sind in Abb. 5.1 dargestellt. Weiterhin zeigen blau gefüllte Kreise die Probenahmestellen an. Als Einträge sind Blisterkupfer und Schlacke II zu verzeichnen, als Austräge Flugstaub, Anodenkupfer, Anodenofenschlacke, Ofensau und Kübelausbruch.

Die Kranwaage ermöglicht die Feststellung der Gesamteintragsmasse. Bei der Flugstaubmessung wurde die Flugstaubkonzentration des Abgases gemessen. Die Kenntnis der Abgasmenge erlaubt die Berechnung der Flugstaubmasse. Die Wiegeeinrichtung an den Gießmulden gestattete die Bestimmung der Anodenkupfermasse. Es wird davon ausgegangen, dass beim Ziehen der Anodenofenschlacke 25 % Blisterkupfer mitabgezogen werden. Diese Menge wird von der Gesamteingangsmenge abgezogen und zur besseren Übersicht nicht in der Massenbilanz berücksichtigt. Die Wägung der Anodenofenschlackenmasse erfolgte durch die Kranwaage. Weiterhin bildete sich in den Schlackenkübeln ein Kübelausbruch aus Blisterkupfer, welcher mit durchschnittlich 4 t pro Charge errechnet wurde. An der Stelle, wo das Anodenkupfer aus dem Anodenofen auf die

Gießrinne trifft bildete sich eine Ofensau. Es wird angenommen, dass deren Masse 4 t beträgt.

Die Genauigkeit der Kranwaage beträgt $\pm 3\%$, die der Anodenwaage $\pm 0,2\%$. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Massen mit zwei verschiedenen Kranwaagen ermittelt wurden.

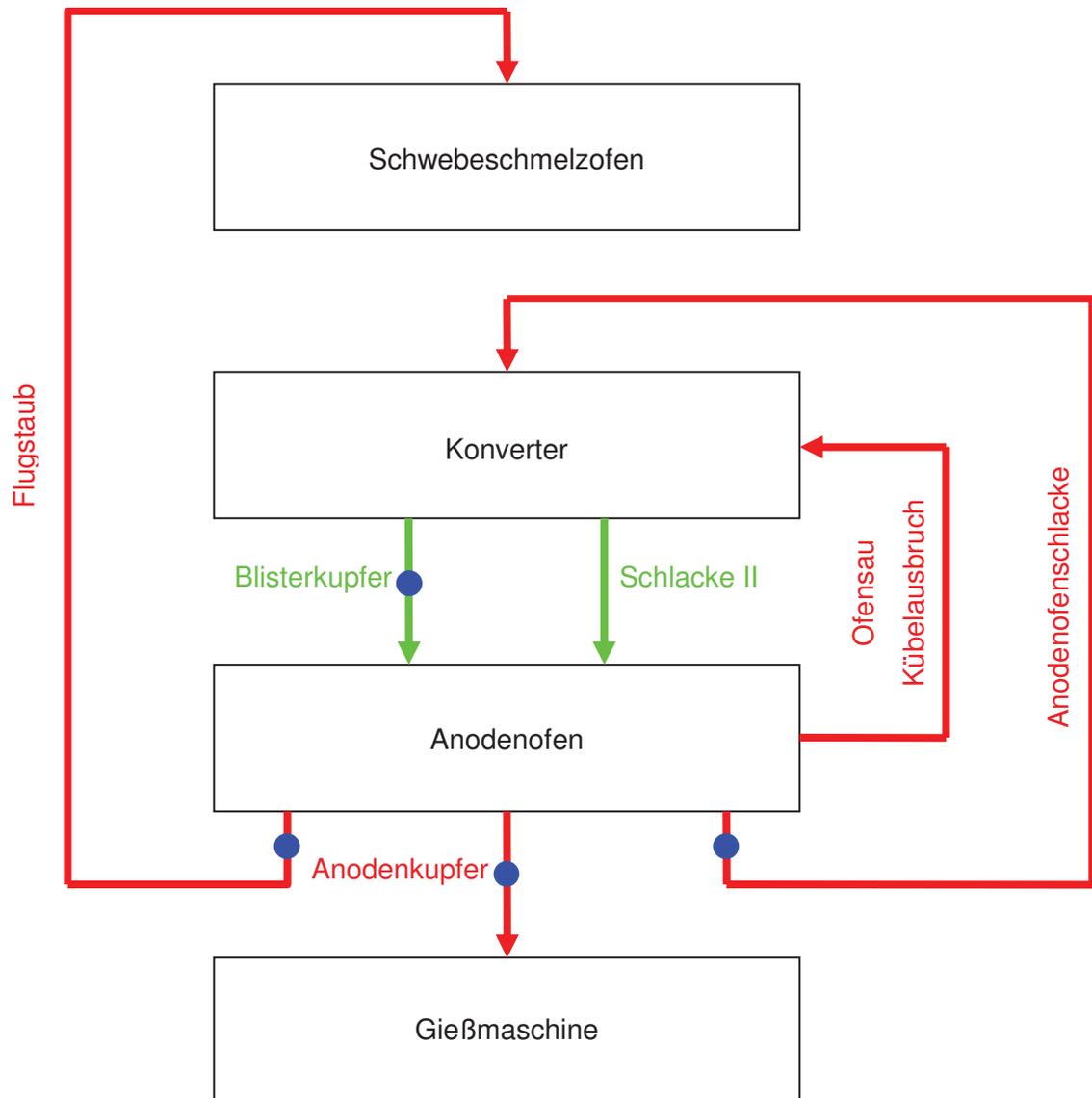


Abb. 5.1: Ein- und Austräge des Anodenofens und Probenahmestellen ●

Insgesamt hätten 20 Chargen analysiert werden sollen. Aufgrund von Zeitmangel seitens der F&E-Abteilung, welche mit der Durchführung der Flugstaubmessungen beauftragt war, ließ sich das Vorhaben nur für 14 Chargen realisieren. Davon lieferte bei vier Chargen die Flugstaubprobenahme keine brauchbaren Ergebnisse. Eine Charge fand aufgrund einer fehlenden Blisterkupferanalyse keine Berücksichtigung. Eine weitere konnte nicht verwendet werden, da die Datenübertragung der Kranwaage nicht funktionierte. Schließlich war noch

eine Charge auszusortieren, bei der keine Anodenofenschlacke gezogen werden konnte. Aus den verbliebenen sieben Chargen erfolgte die Berechnung des Fehlers aus Ein- und Austragsmassen. Diese sind in Tab. 5.1 zu sehen. Der Fehler der Charge 9498 fiel zu hoch aus, somit fand auch diese Charge keine Berücksichtigung. Der höhere Fehler könnte auf die Dickflüssigkeit der Schlacke zurückzuführen sein. Folglich basiert die Massenbilanz lediglich auf sechs Chargen (9478, 9485, 9493, 9503, 9528, sowie 8517).

Tab. 5.1: Fehler in den Massenbilanzen

Charge	9478	9485	9493	9498	8517	9503	9528
Fehler [%]	-1,66	5,82	1,58	-13,50	-0,46	-1,20	0,48

5.2 Analyseverfahren

Zur Bestimmung des Kupfergehaltes in der Blisterkupferprobe werden elektrogravimetrische Methoden angewandt. Die Untersuchung der Konzentrationen der übrigen Elemente erfolgt durch Funken-OES.

Die Analyse des Flugstaubes passiert mit RFA, nur die Ermittlung der Edelmetallgehalte geschieht über Dokimasie.

Die Erhebung des Platingehaltes im Anodenkupfer erfolgt mit ICP-Spektroskopie, die übrigen Elementgehalte werden durch Funken-OES ermittelt.

Bei der Untersuchung der Edelmetallgehalte in der Schlacke kommt die ICP-Spektroskopie zum Einsatz, bei der Bestimmung des Magnetitgehaltes die Magnetkraftmessung. Die Ermittlung der Konzentrationen der restlichen Elemente erfolgt durch RFA.

Die betriebsinternen analytischen Laboratorien garantieren eine Genauigkeit der Messergebnisse mit ± 1 der letzten Kommastelle bei Angabe in Massenprozenten. Weiterhin befanden sich in den Schlackenproben Kupferschmelzespritzer, welche bei der chemischen Analyse eventuell nicht alle herauszufiltern waren und somit die Ergebnisse der Schlackenanalyse beeinträchtigen können.

Kübelausbruch und Blisterkupfer, Ofensau und Anodenkupfer, sowie Schlacke II und Anodenofenschlacke werden jeweils als chemisch ident angenommen.

Die jeweils zu analysierenden Elemente sind in Tab. 5.2 mit einem x gekennzeichnet. Der Kupfergehalt im Anodenkupfer, mit * markiert, wurde als 100 weniger der Summe der restlichen Elementgehalte berechnet.

Tab. 5.2: In den Proben analysierten Elemente

Element	Blisterkupfer	Anodenkupfer	AO-Schlacke	Flugstaub
Ag	x	x	x	x
As	x	x	x	x
Au	x	x	x	x
Ba			x	
Bi	x	x	x	x
Br			x	
C				x
Cd	x	x	x	x
Cl			x	x
Co	x	x	x	
Cu	x	*	x	x
F			x	
Fe		x	x	x
Fe ₃ O ₄			x	
Hg	x		x	
Ir	x	x	x	
J			x	
Mn	x		x	
Ni	x	x	x	x
O	x	x		
Pb	x	x	x	x
Pd	x	x	x	
Pt	x	x	x	
Rh		x		
Ru		x		
S	x	x	x	x
SO ₄ ²⁻			x	x
Sb	x	x	x	x
Se	x	x	x	x
SiO ₂			x	
Sn	x	x	x	x
Te	x	x	x	x
Zn	x	x	x	x

Eine Gegenanalyse der Anodenkupfer-, Blisterkupfer- und Anodenofenschlackeproben an der Montanuniversität Leoben lieferte ähnliche Ergebnisse.

5.3 Massenströme

Es sind alle einzelnen Austragsmassen und die Gesamteintrittsmasse bekannt. Die Bestimmung der Schlacke II-Masse erfolgt über eine Bleibilanz. Die Blisterkupfermenge ist die Differenz zwischen den Massen des Gesamteintritts und der Schlacke II. Blei eignet sich am besten dafür, da es in eher größeren Menge und in allen Phasen vorkommt, sowie analytisch leichter zu bestimmen ist. Kupfer wäre hierfür problematisch, da minimale Analysefehler die Menge der übrigen Elemente zu stark beeinflussen würden und somit die prozentuellen Abweichungen zwischen Ein- und Austragsmenge der einzelnen Elemente sehr hoch wären.

Die prozentuelle Verteilung der verschiedenen Phasen bei Ein- und Austrag sind Tab. 5.3, Abb. 5.2 und Abb. 5.3 zu entnehmen. Etwa 9/10 des Gesamteintrags sind Blisterkupfer, der Rest ist Schlacke II. Dieses Verhältnis ist stark von der Arbeitsweise am Konverter abhängig, da dort nach dem Fertigblasen schon Schlacke II abgezogen wird. Deswegen schwankt die Schlackenmenge relativ stark von Charge zu Charge. Der Gesamtaustrag besteht wieder zu etwa 90 % aus Anodenkupfer, wobei 1,5 % die Ofensau bilden und nur der Rest zum Anodengießen Verwendung findet. Weitere 1,7 % stellt der Kübelausbruch dar, welcher zurück in den Konverter gelangt. Der Schlackenanteil beläuft sich auf knapp über 8 %. Auch dieser Wert variiert stark, da die Menge Anodenofenschlacke an die Quantität der Schlacke II gekoppelt ist. Der Flugstaubanteil ist mit 0,03 % massentechnisch vernachlässigbar.

Tab. 5.3: Massenbilanz der Chargen

Charge	9478	9485	9493	8517	9503	9528	Ø
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	86,91	95,72	94,01	86,98	87,99	92,55	90,69
Schlacke II	13,09	4,28	5,99	13,02	12,01	7,45	9,31
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	85,98	92,33	92,61	85,03	86,48	91,02	88,91
Ofensau	1,47	1,59	1,68	1,53	1,61	1,44	1,55
Kübelausbruch	1,61	1,73	1,83	1,67	1,76	1,57	1,69
AO-Schlacke	11,31	4,76	4,32	12,16	10,56	6,33	8,24
Flugstaub	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03
Σ	100	100	100	100	100	100	100

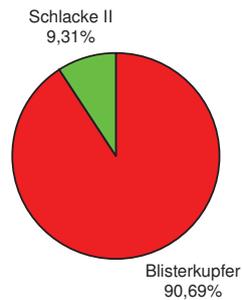


Abb. 5.2: Verteilung des Masseneintrages

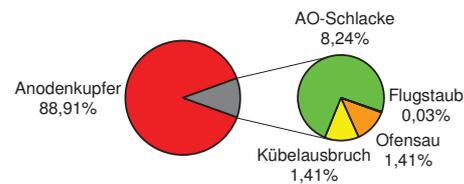


Abb. 5.3: Verteilung des Massenausstrages

5.4 Elemente

Auf Basis der Massenbilanz wird nachfolgend das Verhalten der Elemente während der Feuerraffination erklärt. Die detaillierten Massenbilanzen sind im Anhang (Tab. 12.1 - Tab. 12.6) zu finden. Die maximal zulässige Abweichung der einzelnen Elemente zwischen Ein- und Austrag wird auf 15 % festgelegt. Als Bewertungsgrundlage dient der relative Fehler bezogen auf den Gesamteintrag. Die Eintragsmasse eignet sich besser als die Austragsmasse, da die Mengen an Kübelausbruch und Ofensau mit großen Ungenauigkeiten behaftet sind. Die errechneten Abweichungen zeigt Tab. 5.4. Messunsicherheiten, Inhomogenitäten der Proben und zu geringe Konzentrationen können zu unzulässigen Abweichungen führen. Diese sind in roter Schrift gekennzeichnet.

Tab. 5.4: Prozentuelle Abweichungen der wichtigsten Elemente

Charge	Ag [%]	As [%]	Au [%]	Bi [%]	Cu [%]	Ni [%]	Sb [%]	Se [%]	Sn [%]	Te [%]	Zn [%]
9478	0,42	-0,11	15,28	5,58	-3,24	4,13	0,55	-17,32	-2,33	-12,37	10,11
9485	8,76	5,87	21,67	8,36	5,74	5,34	3,67	-10,92	7,49	-3,87	-4,35
9493	1,81	-7,24	21,16	2,42	0,03	7,99	0,34	-31,29	3,82	-21,49	20,12
8517	0,30	-0,95	13,93	1,34	-1,57	3,99	-8,75	-13,85	1,34	-13,26	2,68
9503	-4,70	0,16	-5,35	-0,09	-2,68	2,66	-11,11	-19,69	-5,41	-19,82	9,25
9528	6,19	-4,45	-3,51	1,98	-0,73	11,19	10,74	-20,79	-4,96	-19,64	-

5.4.1 Kupfer

In Tab. 5.5, Abb. 5.4 und Abb. 5.5 sind die Kupferverteilungen dargestellt. Etwa 96 % des Kupfers werden über die Schmelze eingebracht, die restlichen 4 % über die Konverterschlacke. 95 % des Kupfers verlassen den Anodenofen über die Schmelze, wobei

1,5 % in der Ofensau verloren gehen. Weitere 1,5 % gelangen als Ausbruch in den Schlackenkübel, genauso wie die 3,5 %, die sich in der Anodenofenschlacke befinden. Nur 0,02 % geraten in den Flugstaub. Also nimmt der Kupfergehalt in der Schlacke etwas ab und in der Schmelze leicht zu.

Tab. 5.5: Cu-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	94,47	98,58	97,65	94,27	94,35	96,73	96,01
Schlacke II	5,53	1,42	2,35	5,73	5,65	3,27	3,99
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	92,40	95,43	95,19	91,70	91,99	94,53	93,54
Ofensau	1,44	1,49	1,57	1,50	1,56	1,36	1,49
Kübelausbruch	1,43	1,48	1,56	1,49	1,55	1,35	1,48
AO-Schlacke	4,71	1,58	1,66	5,29	4,89	2,75	3,48
Flugstaub	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
Σ	100	100	100	100	100	100	100



Abb. 5.4: Verteilung des Cu-Eintrages

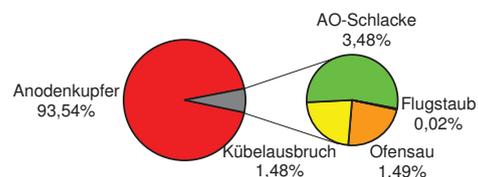


Abb. 5.5: Verteilung des Cu-Austrages

5.4.2 Edelmetalle

Die zwei wichtigsten Edelmetalle sind Silber und Gold. Weiterhin wird kurz auf das Verhalten von Quecksilber, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium und Ruthenium eingegangen.

5.4.2.1 Silber

Tab. 5.6, Abb. 5.6 und Abb. 5.7 zeigen das Verhalten des Silbers. Fast 99 % gelangen über das Blisterkupfer in den Anodenofen, lediglich 1 % über die Schlacke II. Davon erreichen schlussendlich an die 96 % die Anoden. 1,5 % gehen jeweils in der Ofensau, sowie als Kübelausbruch verloren. Das übrige 1 % bleibt in der Schlacke zurück. Lediglich 0,03 % finden sich im Flugstaub wieder. Folglich haben die Vorgänge im Anodenofen nur sehr geringen Einfluss auf das Silber.

Tab. 5.6: Ag-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	98,45	99,58	99,11	98,58	98,47	98,66	98,81
Schlacke II	1,55	0,42	0,89	1,42	1,53	1,34	1,19
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	95,56	96,44	96,13	95,46	95,49	95,91	95,83
Ofensau	1,49	1,51	1,58	1,56	1,62	1,38	1,52
Kübelausbruch	1,55	1,55	1,61	1,59	1,59	1,48	1,56
AO-Schlacke	1,37	0,48	0,64	1,34	1,30	1,21	1,05
Flugstaub	0,04	0,02	0,03	0,05	0,00	0,02	0,03
Σ	100	100	100	100	100	100	100

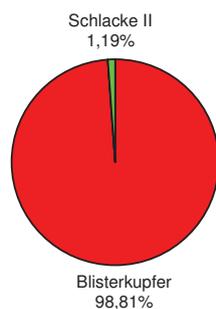


Abb. 5.6: Verteilung des Ag-Eintrages

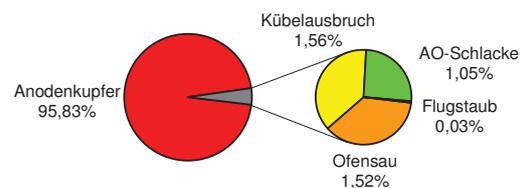


Abb. 5.7: Verteilung des Ag-Austrages

5.4.2.2 Gold

Der Verlauf des Goldes ist in Tab. 5.7, Abb. 5.8 und Abb. 5.9 zu sehen. Das Gold wird fast ausschließlich über das Blisterkupfer eingebracht, lediglich 0,06 % befinden sich in der Schlacke II. Der Anteil in der Anodenofenschlacke ist genauso hoch, der im Flugstaub fast

null. Als Verluste sind 1,5 % in der Ofensau und 1,75 % im Kübelausbruch zu verzeichnen. Der Rest gelangt in die Anoden. Die hohen Abweichungen sind auf den geringen Goldgehalt in Kombination mit Analysefehlern zurückzuführen. Es ist festzustellen, dass der Anodenofen keine Auswirkung auf das Verhalten des Goldes hat.

Tab. 5.7: Au-Bilanz der Chargen

Charge	9478	9485	9493	8517	9503	9528	Ø
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	99,93	99,95	99,90	99,95	100,00	99,89	99,94
Schlacke II	0,07	0,05	0,10	0,05	0,00	0,11	0,06
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	96,56	96,60	96,29	96,50	96,76	97,15	96,64
Ofensau	1,50	1,51	1,58	1,58	1,64	1,40	1,53
Kübelausbruch	1,85	1,81	2,02	1,86	1,60	1,36	1,75
AO-Schlacke	0,07	0,07	0,09	0,05	0,00	0,09	0,06
Flugstaub	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
Σ	100	100	100	100	100	100	100

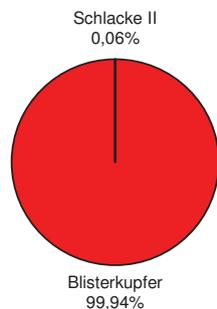


Abb. 5.8: Verteilung des Au-Eintrages

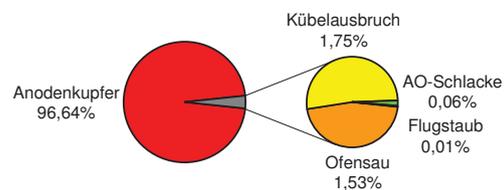


Abb. 5.9: Verteilung des Au-Austrages

5.4.2.3 Quecksilber, Iridium, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium

Die Gehalte von Quecksilber, Iridium und Rhodium liegen im nichtmessbaren Bereich der gewählten Analyseverfahren. Die Palladiumgehalte in Anoden- und Blisterkupfer, sowie in der Anodenofenschlacke betragen etwa 2 - 9 g/t. Sowohl im Blister-, als auch im Anodenkupfer kann kein Platin gefunden werden, in der Schlacke befinden sich etwa 0,6 - 2,3 g/t. Die Rutheniumkonzentration im Anodenkupfer beläuft sich auf 1 - 2 g/t. All diese Elemente haben keinen Einfluss auf die Massenbilanz. Aufgrund ihrer geringen Mengen und

den Grenzen der Analytik können keine Aussagen über das Verhalten dieser Elemente getroffen werden.

5.4.3 Halbedelmetalle

Die Auswertung der Halbmetalle umfasst die Elemente Arsen, Wismut, Nickel, Antimon und Zinn.

5.4.3.1 Arsen

Das Verhalten von Arsen ist Tab. 5.8, Abb. 5.10 und Abb. 5.11 zu entnehmen. Etwa 7/8 des Arsens gelangt über das Blisterkupfer in den Anodenofen, der Rest über die Schlacke vom Konverter. Wiederum 7/8 verlassen den Anodenofen im Anodenkupfer, wobei aber 1,4 % in der Ofensau zurückbleiben. Weitere 1,3 % entfallen auf den Kübelausbruch, 11 % auf die Schlacke und die restlichen 0,6 % auf den Flugstaub. Insgesamt verarmt die Schlacke geringfügig an Arsen.

Tab. 5.8: As-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	82,72	95,35	91,87	84,20	80,99	89,82	87,49
Schlacke II	17,28	4,65	8,13	15,80	19,01	10,18	12,51
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	81,95	91,24	90,86	82,30	80,18	88,17	85,78
Ofensau	1,27	1,43	1,50	1,34	1,36	1,27	1,36
Kübelausbruch	1,29	1,44	1,37	1,34	1,37	1,21	1,34
AO-Schlacke	15,17	5,18	5,38	14,68	16,94	8,25	10,93
Flugstaub	0,31	0,71	0,90	0,34	0,16	1,10	0,59
Σ	100	100	100	100	100	100	100

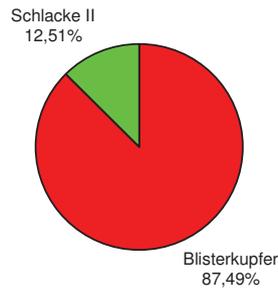


Abb. 5.10: Verteilung des As-Eintrages

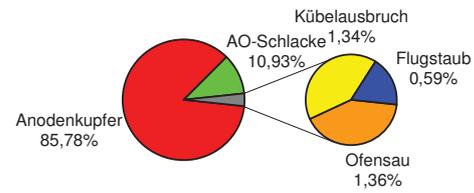


Abb. 5.11: Verteilung des As-Austrages

5.4.3.2 Wismut

Die Verteilung des Wismutgehaltes auf die einzelnen Komponenten ist in Tab. 5.9, Abb. 5.12 und Abb. 5.13 ersichtlich. 85 % des Wismuts gelangen über das Blisterkupfer in den Anodenofen, 15 % über die Schlacke II. Ebenfalls 85 % verlassen den Anodenofen mit dem Kupfer, davon gehen 1,3 % in der Ofensau verloren. Weitere 1,3 % bleiben als Ausbruch im Schlackenkübel zurück, genauso wie die 13,2 %, die sich in der Anodenofenschlacke befinden. Etwas mehr als 0,5 % werden mit dem Flugstaub ausgetragen. Auch die Bi-Menge in der Schlacke nimmt ein wenig ab.

Tab. 5.9: Bi-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	77,54	100,00	88,79	85,03	71,36	88,18	85,15
Schlacke II	22,46	0,00	11,21	14,97	28,64	11,82	14,85
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	76,24	95,93	88,22	82,64	71,95	86,58	83,59
Ofensau	1,19	1,50	1,45	1,35	1,22	1,25	1,33
Kübelausbruch	1,29	1,55	1,45	1,38	1,20	1,27	1,36
AO-Schlacke	20,90	0,00	8,14	14,24	25,46	10,21	13,16
Flugstaub	0,38	1,02	0,73	0,39	0,17	0,70	0,57
Σ	100	100	100	100	100	100	100

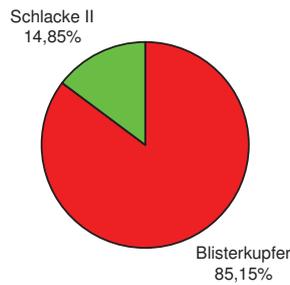


Abb. 5.12: Verteilung des Bi-Eintrages

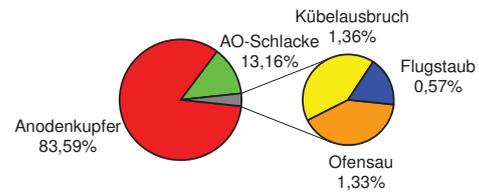


Abb. 5.13: Verteilung des Bi-Austrages

5.4.3.3 Nickel

Das Verhalten des Nickels veranschaulichen Tab. 5.10, Abb. 5.14 und Abb. 5.15. An die 57 % des Nickels gelangen über das Blisterkupfer in den Anodenofen, der Rest über die Schlacke II. Fast 59 % verlassen im Anodenkupfer den Anodenofen, wobei 1 % in der Ofensau zurückbleibt. Ein weiteres Prozent geht im Kübelausbruch verloren. Im Flugstaub befindet sich nur eine äußerst geringe Menge Nickel von 0,02 %. Demnach reichert sich die Schmelze minimal an Ni an, während die Schlacke an diesem Element etwas verarmt.

Tab. 5.10: Ni-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	40,64	69,62	63,07	47,19	48,80	71,63	56,83
Schlacke II	59,36	30,38	36,93	52,81	51,20	28,37	43,17
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	44,19	64,30	69,28	46,82	51,48	70,79	57,81
Ofensau	0,69	1,00	1,14	0,76	0,87	1,02	0,91
Kübelausbruch	0,66	1,04	1,09	0,79	0,85	1,14	0,93
AO-Schlacke	54,41	33,63	28,46	51,60	46,79	27,03	40,32
Flugstaub	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02
Σ	100	100	100	100	100	100	100

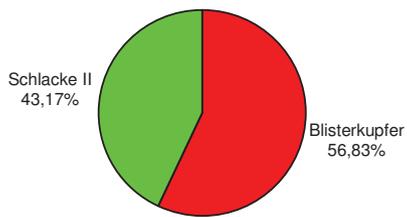


Abb. 5.14: Verteilung des Ni-Eintrages

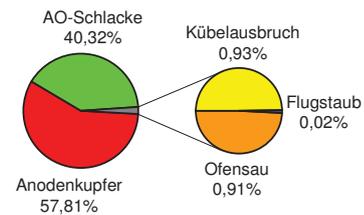


Abb. 5.15: Verteilung des Ni-Austrages

5.4.3.4 Antimon

Die Verteilungen von Antimon in den Ein- und Austragskomponenten dokumentieren Tab. 5.11, Abb. 5.16 und Abb. 5.17. Etwa 3/5 des Antimons liefert das Blisterkupfer, den Rest die Schlacke II. Das Kupfer reichert sich mit Antimon im Anodenofen an, welchen 64 % des Antimons über das Anodenkupfer verlassen, wobei 1 % als Ofensau endet. Ein weiteres Prozent geht als Kübelausbruch verloren. Die Anodenofenschlacke ist an Antimon verarmt, lediglich 35 % entweichen dem Anodenofen in dieser Form. Nur geringe Mengen von etwa 0,02 % finden sich im Flugstaub wieder.

Tab. 5.11: Sb-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	50,45	82,92	71,61	45,08	42,04	64,20	59,38
Schlacke II	49,55	17,08	28,39	54,92	57,96	35,80	40,62
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	54,57	78,92	77,33	51,12	52,08	64,12	63,02
Ofensau	0,85	1,23	1,27	0,83	0,88	0,92	1,00
Kübelausbruch	0,79	1,22	1,15	0,66	0,64	1,01	0,91
AO-Schlacke	43,79	18,58	20,20	47,38	46,40	33,94	35,05
Flugstaub	0,00	0,04	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02
Σ	100	100	100	100	100	100	100

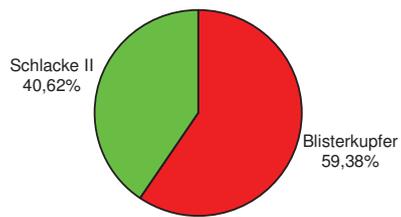


Abb. 5.16: Verteilung des Sb-Eintrages

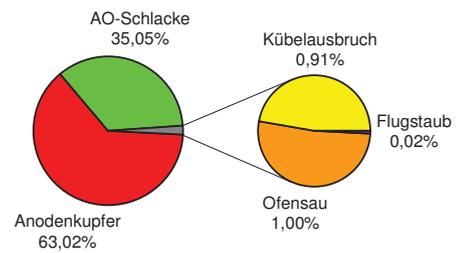


Abb. 5.17: Verteilung des Sb-Austrages

5.4.3.5 Zinn

Die Bilanz des Zinns ist in Tab. 5.12, Abb. 5.18 und Abb. 5.19 dargestellt. Mehr als 3/4 des Zinns werden über die Konverterschlacke eingebracht, lediglich 1/4 über das Blisterkupfer. Aber 31 % des Zinns strömen als Anodenkupfer aus dem Anodenofen, wobei 0,5 % in der Ofensau zurückbleiben. Das bedeutet, dass sich die Schmelze während der Anodenofenprozesse an Zinn anreichert, während die Schlacke an Zinn verarmt. Knappe 69 % des Zinns fließen als Schlacke in den Schlackenkübel, genauso wie 0,34 %, die darin als Kübelausbruch enden. Nur 0,07 % entweichen mit dem Flugstaub.

Tab. 5.12: Sn-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	11,95	43,52	30,80	11,70	9,74	25,04	22,13
Schlacke II	88,05	56,48	69,20	88,30	90,26	74,96	77,87
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	23,74	34,74	47,59	15,56	23,23	38,55	30,57
Ofensau	0,37	0,54	0,78	0,25	0,39	0,55	0,48
Kübelausbruch	0,18	0,67	0,51	0,19	0,16	0,34	0,34
AO-Schlacke	75,62	63,98	51,02	83,96	76,18	60,44	68,53
Flugstaub	0,09	0,07	0,10	0,03	0,04	0,11	0,07
Σ	100	100	100	100	100	100	100

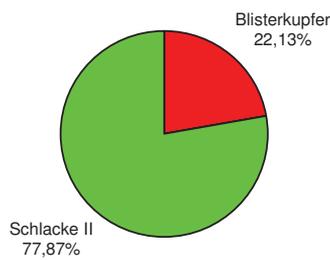


Abb. 5.18: Verteilung des Sn-Eintrages

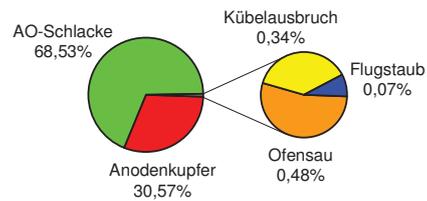


Abb. 5.19: Verteilung des Sn-Austrages

5.4.4 Andere Metalle

Dieser Abschnitt fasst die Ergebnisse der übrigen Metalle, insbesondere Eisen, Blei, Selen, Tellur und Zink zusammen. Zusätzlich wird noch kurz auf die Elemente Barium, Cadmium, Kobalt und Mangan eingegangen.

5.4.4.1 Eisen

Tab. 5.13, Abb. 5.20 und Abb. 5.21 veranschaulichen das Verhalten von Eisen. Der Eisengehalt im Blisterkupfer ist so gering, dass es analytisch nicht bestimmbar ist. Dies war zu erwarten, da das Vorblasen beim Konvertieren darauf zielt, das Eisen vollständig aus der Kupferschmelze zu entfernen. Also wird das Eisen gänzlich über die Schlacke II eingetragen. Während der Anodenofenprozesse gelangt ein geringer Teil des Eisens von der Schlacke zurück ins Kupfer, durchschnittlich 0,14 %. Auch geringe Mengen von 0,03 % werden mit dem Flugstaub ausgetragen, der Rest verlässt den Anodenofen in der Schlacke.

Tab. 5.13: Fe-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Schlacke II	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	0,06	0,13	0,25	0,12	0,08	0,17	0,14
Ofensau	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Kübelausbruch	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AO-Schlacke	99,87	99,86	99,74	99,86	99,90	99,77	99,83
Flugstaub	0,06	0,00	0,01	0,02	0,01	0,06	0,03
Σ	100	100	100	100	100	100	100

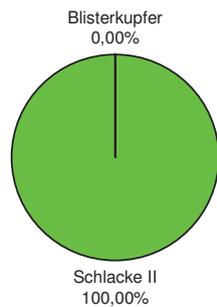


Abb. 5.20: Verteilung des Fe-Eintrages

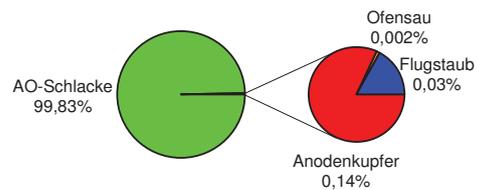


Abb. 5.21: Verteilung des Fe-Austrages

5.4.4.2 Blei

Das Verhalten des Bleis erklären Tab. 5.14, Abb. 5.22 und Abb. 5.23. Im Durchschnitt gelangen 84 % des Bleis über die Schlacke in den Anodenofen, die restlichen 16 % über das Blisterkupfer. Auch mit diesem Element reichert sich die Kupferschmelze während der Anodenofenprozesse an. Schlussendlich verlassen 25,4 % des Bleis über das Anodenkupfer den Anodenofen, davon bleiben 0,4 % in der Ofensau zurück. Weitere 0,24 % enden als Kübelausbruch. 74 % des Bleis strömen mit der Schlacke aus dem Anodenofen. Geringe Mengen von 0,17 % finden sich auch im Flugstaub wieder.

Tab. 5.14: Pb-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	7,87	33,98	22,20	7,54	7,46	16,43	15,91
Schlacke II	92,13	66,02	77,80	92,46	92,54	83,57	84,09
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	18,50	29,66	43,47	12,84	17,21	28,37	25,01
Ofensau	0,29	0,46	0,72	0,21	0,29	0,41	0,40
Kübelausbruch	0,12	0,48	0,35	0,12	0,13	0,23	0,24
AO-Schlacke	80,96	69,20	55,16	86,75	82,32	70,72	74,19
Flugstaub	0,13	0,20	0,30	0,08	0,05	0,26	0,17
Σ	100	100	100	100	100	100	100

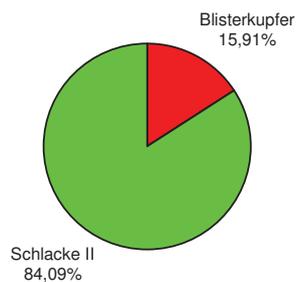


Abb. 5.22: Verteilung des Pb-Eintrages

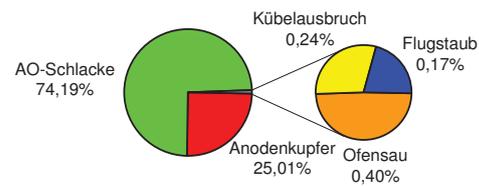


Abb. 5.23: Verteilung des Pb-Austrages

5.4.4.3 Selen

Die Selenbilanz ist in Tab. 5.15, Abb. 5.24 und Abb. 5.25 dargestellt. 89 % des Selens werden über das Blisterkupfer eingetragen, 11 % über die Konverterschlacke. 90,5 % verlassen den Anodenofen mit der Kupferschmelze, wobei 1,4 % in der Ofensau zurückbleiben. Nur etwa über 8 % entweichen mit der Anodenofenschlacke. Weitere 1,16 % enden als Kübelausbruch und 0,16 % im Flugstaub. Folglich sinkt der Se-Gehalt in der Schlacke geringfügig.

Tab. 5.15: Se-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	85,21	97,29	93,43	83,67	83,97	90,39	88,99
Schlacke II	14,79	2,71	6,57	16,33	16,03	9,61	11,01
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	86,31	94,58	93,60	83,78	85,39	90,67	89,05
Ofensau	1,34	1,48	1,54	1,37	1,45	1,30	1,41
Kübelausbruch	1,14	1,25	1,14	1,18	1,18	1,05	1,16
AO-Schlacke	11,08	2,56	3,55	13,46	11,91	6,73	8,22
Flugstaub	0,13	0,14	0,17	0,22	0,07	0,24	0,16
Σ	100	100	100	100	100	100	100

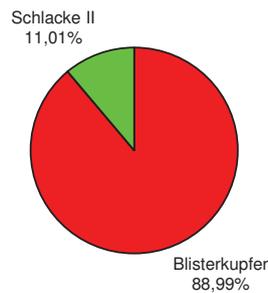


Abb. 5.24: Verteilung des Se-Eintrages

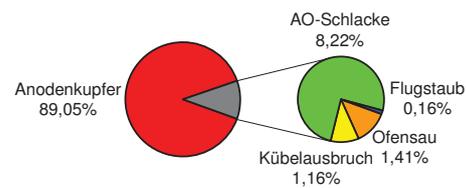


Abb. 5.25: Verteilung des Se-Austrages

5.4.4.4 Tellur

Tab. 5.16, Abb. 5.26 und Abb. 5.27 machen den Fortgang des Tellurs deutlich. Der Tellurgehalt in der Schlacke kann mit der Analytik nicht bestimmt werden. Somit gelangt das Tellur nur über das Blisterkupfer in den Anodenofen. Über 98 % fließen mit der Kupferschmelze aus dem Anodenofen, wobei 1,5 % als Ofensau verloren gehen. Etwa 1,35 % enden als Kübelausbruch. Ein weiteres halbes Prozent findet sich im Flugstaub wieder.

Tab. 5.16: Te-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Schlacke II	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	97,10	96,89	96,73	96,34	96,84	95,78	96,61
Ofensau	1,51	1,51	1,59	1,57	1,64	1,38	1,53
Kübelausbruch	1,39	1,37	1,31	1,42	1,41	1,18	1,35
AO-Schlacke	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Flugstaub	0,00	0,23	0,36	0,68	0,11	1,67	0,51
Σ	100	100	100	100	100	100	100

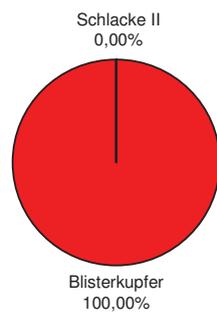


Abb. 5.26: Verteilung des Te-Eintrages

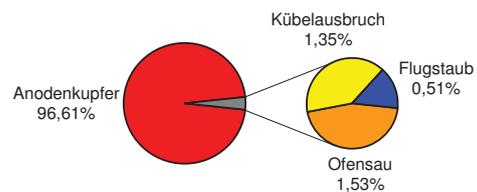


Abb. 5.27: Verteilung des Te-Austrages

5.4.4.5 Zink

Die Verteilungen des Zinks auf die einzelnen Komponenten sind Tab. 5.17, Abb. 5.28 und Abb. 5.29 zu entnehmen. Über 98 % des Zinks werden über die Schlacke II eingetragen, der Rest über das Blisterkupfer. Auch an diesem Element reichert sich die Kupferschmelze im Anodenofen an. Somit verlassen 5 % des Zinks mit dem Anodenkupfer den Anodenofen, wobei knapp 0,1 % in der Ofensau verbleiben. 0,03 % werden als Kübelausbruch ausgetragen, der Hauptanteil von etwa 95 % mit der Anodenofenschlacke. Lediglich 0,4 % des Zinks entweichen im Flugstaub.

Tab. 5.17: Zn-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	Ø [%]
EINTRAG						
Blisterkupfer	0,71	4,69	1,54	0,71	0,89	1,71
Schlacke II	99,29	95,31	98,46	99,29	99,11	98,29
Σ	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG						
Anodenkupfer	2,44	3,84	11,36	4,02	2,69	4,87
Ofensau	0,04	0,06	0,19	0,07	0,05	0,08
Kübelausbruch	0,01	0,06	0,03	0,01	0,02	0,03
AO-Schlacke	97,07	95,72	87,40	95,72	97,15	94,61
Flugstaub	0,44	0,32	1,02	0,19	0,09	0,41
Σ	100	100	100	100	100	100



Abb. 5.28: Verteilung des Zn-Eintrages

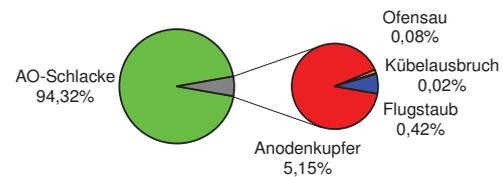


Abb. 5.29: Verteilung des Zn-Austrages

5.4.4.6 Barium, Cadmium, Kobalt, Mangan

In der Schlacke befinden sich etwa 0,05 - 0,23 % Barium. Es stammt wohl von Schwerspatanbackungen an den Anoden, die als Kühlschrott in den Konverter eingesetzt werden. Das Barium verschlackt und gelangt anschließend mit der Schlacke II in den Anodenofen.

Der Cadmiumgehalt in der Schlacke ist nicht messbar. In Blister- und Anodenkupfer können in manchen Chargen Gehalte von 10 -12 g/t festgestellt werden. Im Flugstaub befinden sich 0,01 - 0,06 %.

Im Blisterkupfer befindet sich keine erfassbare Kobaltmenge. Allerdings beträgt der Kobaltgehalt in der Anodenofenschlacke 0,04 - 0,23 %. Weiterhin werden 10 - 16 g/t Kobalt im Anodenkupfer gemessen. Anscheinend reichert sich die Kupferschmelze während der Anodenofenprozesse mit Kobalt aus der Schlacke an.

Die Mangankonzentration in der Anodenofenschlacke beläuft sich auf 0,02 – 0,04 %. Im Blisterkupfer kann kein Mangan nachgewiesen werden.

5.4.5 Schwefel

Das Verhalten des Schwefels ist in Tab. 5.18, Abb. 5.30 und Abb. 5.31 ersichtlich. Allerdings beträgt der Fehler zwischen Ein- und Austrag etwa 500 %. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Schwefel hauptsächlich als SO_2 entfernt wird, was hier keine Berücksichtigung findet. Der Eintrag des Schwefels erfolgt gänzlich über das Blisterkupfer. 71 % werden über das Anodenkupfer ausgetragen, wobei 1 % in der Ofensau zurückbleibt. Weitere 8,39 % enden im Kübelausbruch. Über 20 % befinden sich im Flugstaub.

Tab. 5.18: S-Bilanz der Chargen

Charge	9478 [%]	9485 [%]	9493 [%]	8517 [%]	9503 [%]	9528 [%]	Ø [%]
EINTRAG							
Blisterkupfer	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Schlacke II	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Σ	100	100	100	100	100	100	100
AUSTRAG							
Anodenkupfer	49,86	63,08	78,40	80,26	79,35	69,00	69,99
Ofensau	0,78	0,99	1,29	1,31	1,35	0,99	1,12
Kübelausbruch	9,64	11,83	4,68	7,53	7,22	9,43	8,39
AO-Schlacke	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Flugstaub	39,72	24,11	15,62	10,90	12,09	20,58	20,50
Σ	100	100	100	100	100	100	100

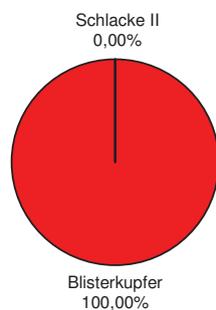


Abb. 5.30: Verteilung des S-Eintrages

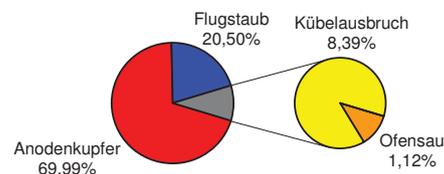


Abb. 5.31: Verteilung des S-Austrages

5.4.6 Sauerstoff

Das Verhalten des Sauerstoffes ist schwer zu erklären. Die Analytik ermöglicht keine gute Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der oxidischen Schlacke. Somit können lediglich der freie Sauerstoff im Blisterkupfer (0,50 - 0,75 %) und im Anodenkupfer (0,10 - 0,25 %) ermittelt werden. Der restliche Sauerstoff befindet sich entweder als Oxid in der Schlacke oder ist mit dem Abgas entwichen.

5.4.7 Kohlenstoff

Der Kohlenstoffgehalt wird nur im Flugstaub ermittelt. Die Werte schwanken sehr stark zwischen 0,6 und 9,6 %.

5.4.8 Halogene (Brom, Chlor, Fluor, Jod)

Schlussendlich wurden die Schlackenproben nicht auf Brom, Chlor und Jod analysiert. Der Fluorgehalt war unter dem messbaren Wert. Im Flugstaub befinden sich 0,04 - 3,80 % Chlor.

5.4.9 Schlackenkomponenten (Magnetit, Sulfat, Siliziumdioxid)

In der Anodenofenschlacke werden 10 - 35 % Magnetit, 11 - 18 % Siliziumdioxid und 0,1 - 0,2 % Sulfat bestimmt. Weiterhin beinhaltet der Flugstaub 1 - 5 % Sulfat.

5.5 Ablagerungen in der Abgasleitung

Die Ablagerungen in der Abgasleitung des Anodenofens wurden ebenfalls analysiert. Die Ergebnisse können der Tab. 5.19 entnommen werden. Demnach setzen sich die Ablagerungen hauptsächlich aus Kupfer, Sulfat und Schwefel zusammen. Weiterhin beinhaltet das Material geringe Mengen an Arsen, Eisen, Nickel, Blei, Selen und Zink, sowie Spuren an Silber, Gold, Wismut, Chlor und Zinn. Die chemische Zusammensetzung stimmt im Allgemeinen mit dem des Flugstaubes überein, lediglich die Werte von Schwefel und Sulfat sind deutlich höher. Dies liegt am SO_2 im Abgas, das in dem oberen Bereich der Abgasleitung abkühlt und zu Schwefel und Sauerstoff zerfällt.

Tab. 5.19: Zusammensetzung der Ablagerungen in der Abgasleitung

Element	Ag	Au	As	Bi	C	Cd	Cl	Cu	Fe
Gehalt [%]	0,0549	0,0021	1,60	0,04	-	-	0,02	54,70	0,90
Element	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	SO ₄ ²⁻	Te	Zn
Gehalt [%]	0,12	0,40	11,40	-	1,10	0,06	33,40	-	0,54

5.6 Untersuchungen der Anodenofenschlacke

Es erfolgten Untersuchungen der Anodenofenschlacke mittels XRD und Rasterelektronenmikroskop (REM).

5.6.1 Phasen in der Anodenofenschlacke

Mittels XRD-Analyse wurden die Anodenofenschlackenproben auf deren Phasen untersucht. Die Ergebnisse sind, qualitativ betrachtet, für alle sechs Proben ident. Die ermittelten Phasen, nach Intensität ihres Auftretens gegliedert, lauten:

- Cuprit (Cu₂O)
- Delafossit (CuFeO₂)
- Kupfer (Cu)
- Bunsenit (NiO)
- Eisen-Silikat-Oxid (Fe_{2,95}Si_{0,05}O₄)
- Eisen-Zink-Oxid (Fe_{0,85-x}Zn_xO)
- Blei (Pb)

Als Beispiel sind die Analyseergebnisse der Anodenofenschlacke der Charge 8517 in Abb. 5.32 dargestellt.

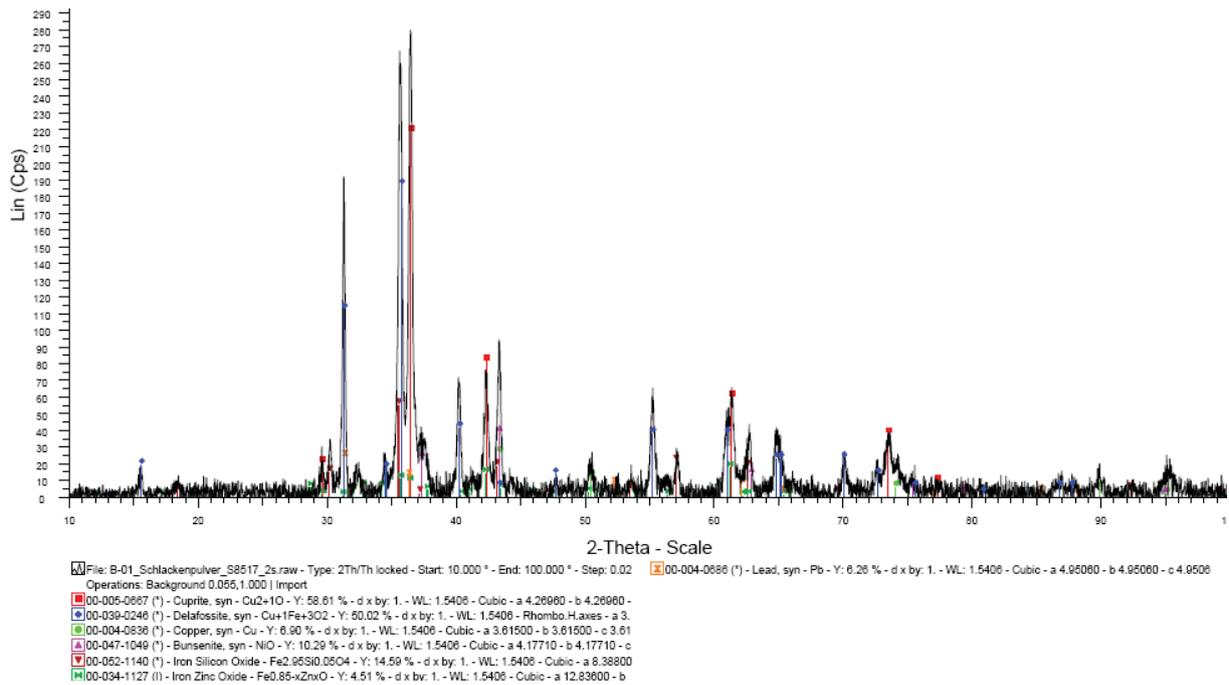


Abb. 5.32: XRD-Analyse der Anodenofenschlacke der Charge 8517

5.6.2 Elektronenbild der Anodenofenschlacke

Es erfolgte eine Begutachtung der Anodenofenschlackeproben am (REM) an der Montanuniversität Leoben. Die Erscheinungsbilder der verschiedenen Anodenofenschlackenproben stimmen in etwa überein. Deswegen ist als Beispiel nur ein Bild der Charge 8517 in Abb. 5.33 zu sehen.

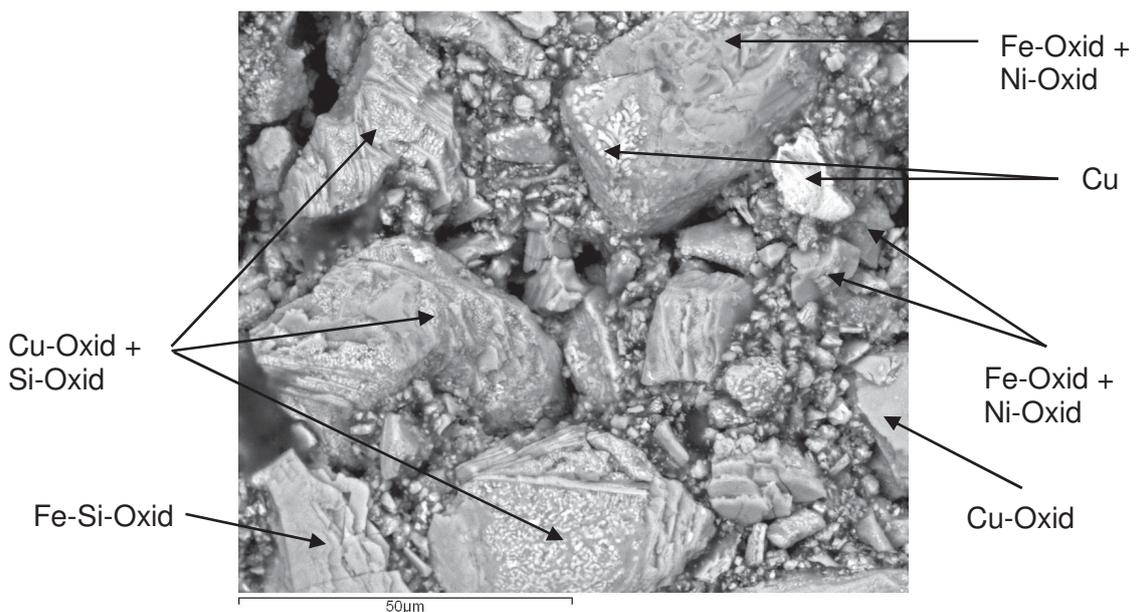


Abb. 5.33: Elektronenbild der Anodenofenschlacke der Charge 8517

5.7 Verteilungszahlen

Aus den chemischen Analysen werden die Verteilungszahlen Anodenofenschlacke zu Anodenkupfer berechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.20 aufgeführt. Die Verteilungszahl von Kupfer ist sehr gering, es soll auch nicht verschlackt werden. Jene der Edelmetalle Silber und Gold liegen, wie zu erwarten, bei 0, das heißt sie begleiten das Kupfer. Die Halbmetalle Arsen, Wismut, Antimon und Nickel sowie Selen befinden sich auch größtenteils in der Kupferschmelze. Blei, Zinn und Zink haben Verteilungszahlen über eins, sie tendieren somit eher zu verschlacken. Die Verteilungszahl von Eisen ist so hoch, dass davon ausgegangen werden kann, dass es sich fast ausschließlich in der Schlacke befindet und nur ein sehr geringer Anteil im Anodenkupfer enthalten ist.

Tab. 5.20: Verteilungszahlen Anodenofenschlacke/Anodenkupfer

Charge	9478	9485	9493	8517	9503	9528	Ø
L _{Ag}	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
L _{As}	0,19	0,06	0,06	0,18	0,21	0,21	0,15
L _{Au}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L _{Bi}	0,27	0,00	0,09	0,17	0,35	0,35	0,21
L _{Cu}	0,05	0,02	0,02	0,06	0,05	0,05	0,04
L _{Fe}	1579	770	407	810	1253	1253	1012
L _{Ni}	1,23	0,52	0,41	1,10	0,91	0,91	0,85
L _{Pb}	4,38	2,33	1,27	6,75	4,78	4,78	4,05
L _{Sb}	0,80	0,24	0,26	0,93	0,89	0,89	0,67
L _{Se}	0,13	0,03	0,04	0,16	0,14	0,14	0,11
L _{Sn}	3,19	1,84	1,07	5,40	3,28	3,28	3,01
L _{Zn}	39,8	24,9	7,7	23,8	36,1	36,1	28,1

6. Verlauf der Elemente in der Schmelze

Es wurde der Verlauf der Elemente Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Ni, O, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te und Zn in der Schmelze von drei Chargen ermittelt. Ausgangspunkt war das Blisterkupfer vom Konverter. Die Chargenverfolgung endete mit Gießschluss.

6.1 Probenahme

Die Kennzeichnung der Tauchproben geschah folgendermaßen:

- Probe „0“: Die Entnahme erfolgte direkt aus einem der letzten Kübel mit Blisterkupfer, welche der Kran vom Konverter zum Anodenofen transportierte.
- Probe „1“: Diese Probe wurde zwischen dem Oxidieren und dem Polen aus einem Schauloch des Anodenofens entnommen.
- Proben „2“ und „3“: Die Polzeit betrug 90 Minuten. Die Probenentnahme erfolgte nach 30 beziehungsweise 60 Minuten des Polprozesses aus einem Schauloch des Anodenofens, wofür teilweise das Polen für kurze Zeit unterbrochen werden musste.
- Probe „4“: Das Ziehen der Probe fand zu Gießbeginn aus der Zwischenmulde statt.
- Proben „5“ bis „n-1“: Diese Proben wurden alle 30 Minuten aus der Zwischenmulde entnommen.
- Probe „n“: Die Entnahme des letzten Probenkörpers erfolgte unmittelbar vor Gießende aus der Zwischenmulde.

Zwei Chargen durchliefen Anodenofen 8 (8582 und 8584) und eine Anodenofen 9 (9572).

6.2 Analyseverfahren

Die Auswertung der Proben 0 - 3 erfolgte als Blisterkupfer, die der restlichen Probenkörper als Anodenkupfer. Die verwendeten Analyseverfahren und untersuchten Elemente waren analog zu denen in der Massenbilanz (siehe 5.2).

Weiterhin wurde während des Polprozesses der Charge 8485 der Elementeverlauf im Flugstaub analysiert. Hierfür fanden sieben kleinere Filter zum Absaugen des Flugstaubs Anwendung. Neben der üblichen chemischen Analyse, wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte für jeweils drei Stellen des entnommenen Flugstaubes. Daraus ließ sich ein Mittelwert der Elementgehalte für jeden Filter berechnen. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die EDX-Analyse sehr ungenau ist und nur eine einzige Charge ausgewertet wurde. Die Zuordnung der Linien eines Elements

kann mitunter falsch sein, da es teilweise zu Peaküberlagerungen kommt. Die Darstellung des Verlaufs erfolgte nur für die Elemente As, Cu, Fe, Ni, O, Pb, S, Se und Zn.

6.3 Elemente

Im Folgenden sind die Ergebnisse des Elementeverlaufes für Kupfer, die Edelmetalle Silber und Gold, die Metalle Arsen, Wismut, Nickel, Antimon, Zinn, Eisen, Blei, Selen, Tellur und Zink, sowie Schwefel und Sauerstoff zu finden.

6.3.1 Kupfer

Der Fortgang des Kupfers ist Abb. 6.1 zu entnehmen. Wie zu erwarten, steigt der Kupfergehalt während des Oxidierens und des Polens auf einen Wert von 99,3 – 99,4 % an. Beim Gießprozess zeigt sich der Kupferanteil unveränderlich. Die zwei in orange umrandeten Punkte sind als Analysenfehler zu werten.

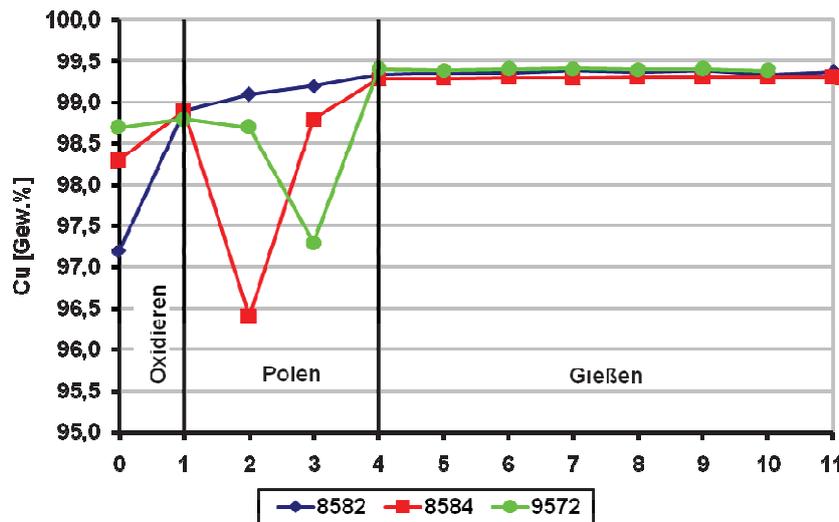


Abb. 6.1: Cu-Verlauf in der Schmelze

Abb. 6.2 zeigt den Verlauf des Kupfergehaltes im Flugstaub. Die Cu-Menge steigt von etwa 25 % zu Polbeginn auf 75 % zu Polende. Somit führt längeres Polen zu höheren Kupferverlusten im Flugstaub.

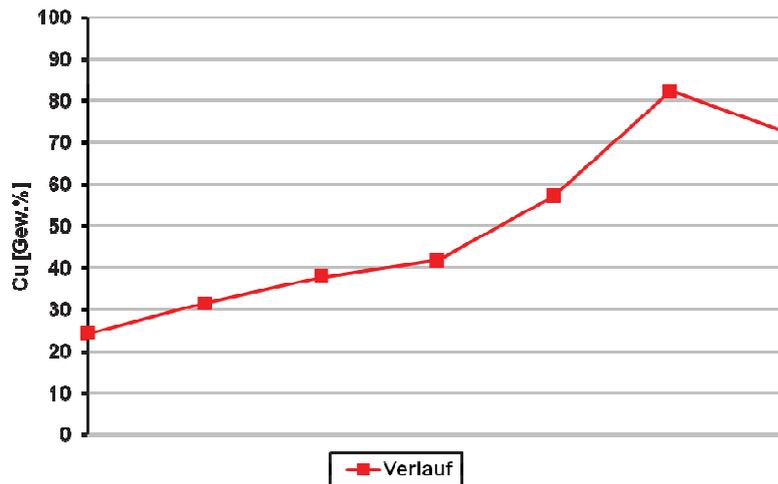


Abb. 6.2: Cu-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.2 Edelmetalle

In diesem Kapitel werden das Verhalten der Edelmetalle Gold und Silber während des Polens erläutert.

6.3.2.1 Silber

Der Verlauf des Silbers in der Schmelze ist in Abb. 6.3 dargestellt. Der Ag-Gehalt steigt während des Oxidierens und des Polens an. Die größte Zunahme erfolgt gegen Ende des Polens. Es ist davon auszugehen, dass ein wenig Silber aus der Schlacke reduziert wird. Während des Gießens sind keine signifikanten Schwankungen des Ag-Gehalts zu erkennen.

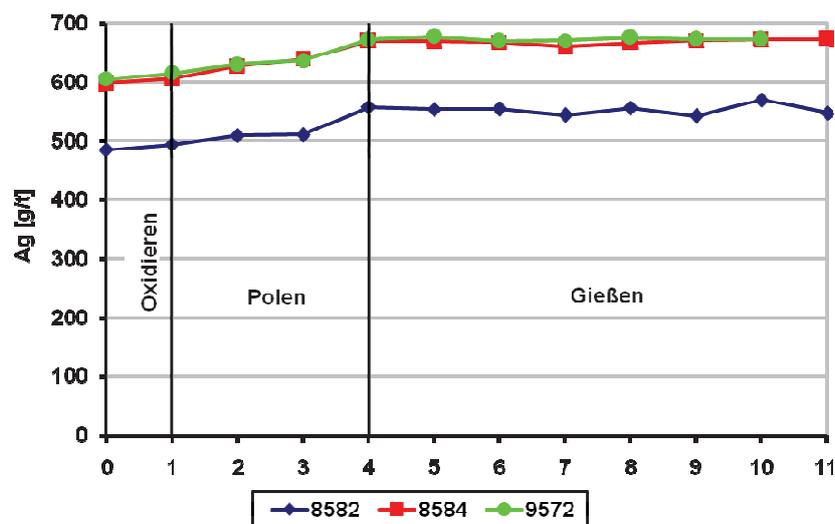


Abb. 6.3: Ag-Verlauf in der Schmelze

6.3.2.2 Gold

Die Entwicklung des Goldgehaltes in der Schmelze ist Abb. 6.4 zu entnehmen. Der Goldanteil bleibt über den gesamten Prozess mehr oder weniger konstant. Dies liegt am sehr edlen Charakter des Goldes. Beim Oxidieren ist ein leichter Anstieg der Goldmenge festzustellen.

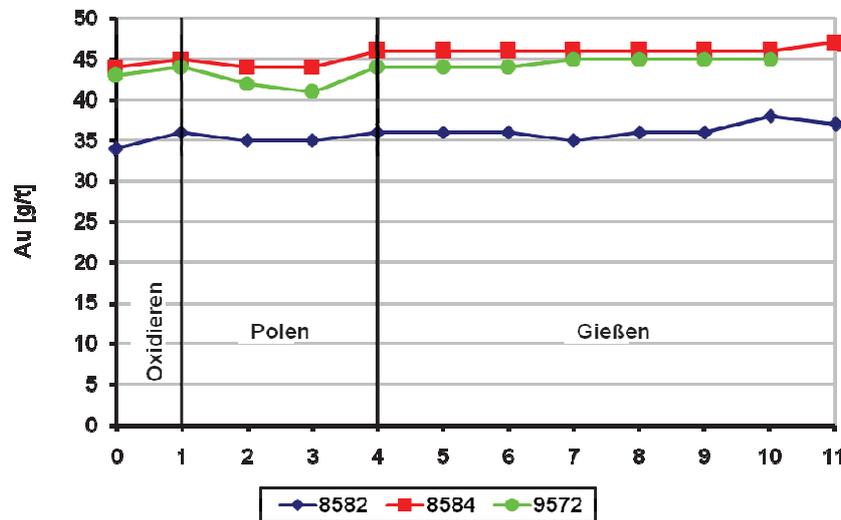


Abb. 6.4: Au-Verlauf in der Schmelze

6.3.3 Halbedelmetalle

Hier wird das Verhalten von Arsen, Wismut, Nickel, Antimon und Zinn beim Polen erklärt.

6.3.3.1 Arsen

In Abb. 6.5 ist die Entwicklung des Arsengehaltes in der Schmelze zu sehen. Während des Oxidierens sinkt dieser, steigt aber vor allem gegen Ende des Polenvorgangs wieder an. Vermutlich gelangt Arsen aus der Schlacke in die Schmelze zurück. Beim Gießen verändert sich die Arsenkonzentration in der Schmelze nicht.

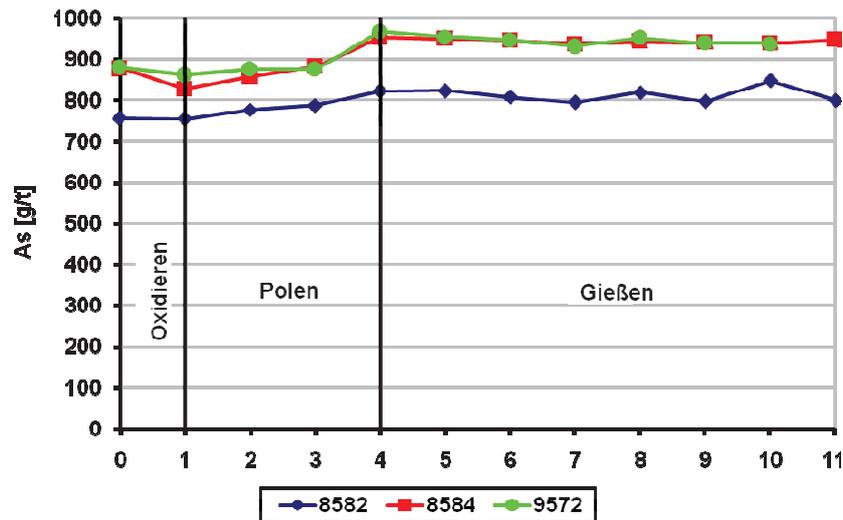


Abb. 6.5: As-Verlauf in der Schmelze

Der Flugstaubverlauf von Arsen ist in Abb. 6.6 gezeichnet. Im Allgemeinen enthält der Flugstaub eine beträchtliche Menge Arsen. Zu Polbeginn nimmt die As-Menge im Flugstaub leicht zu, um anschließend konstant bei etwa 20 % zu bleiben. Danach sinkt der As-Anteil bis zu einer vernachlässigbaren Menge.

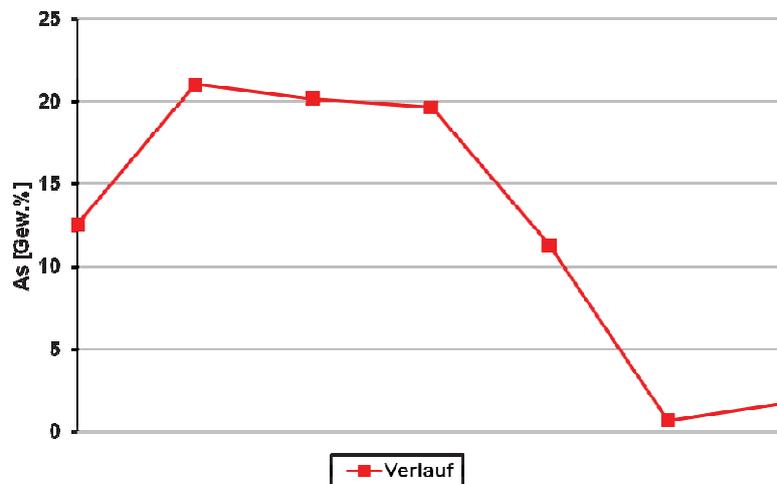


Abb. 6.6: As-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.3.2 Wismut

Das Verhalten des Wismuts ist aus Abb. 6.7 abzulesen. Es sind keine großen Abweichungen festzustellen. Tendenziell nimmt die Bi-Konzentration in der Schmelze etwas zu, vor allem gegen Ende des Polvorgangs.

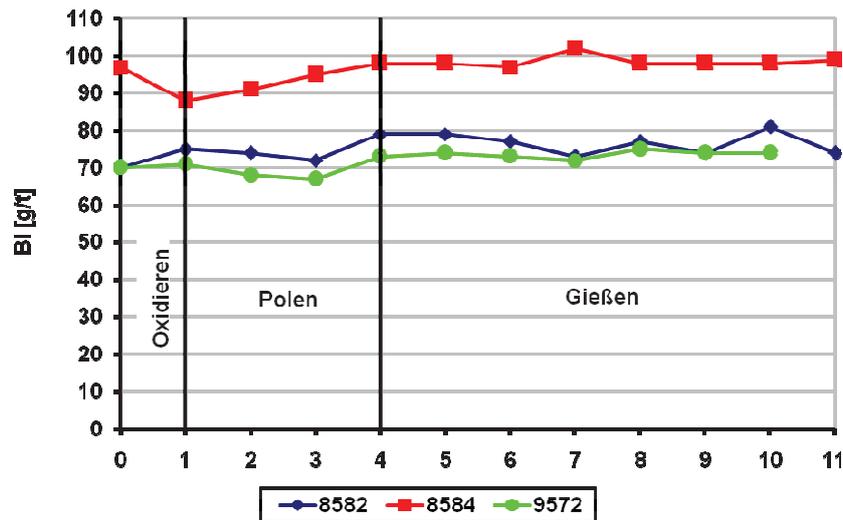


Abb. 6.7: Bi-Verlauf in der Schmelze

6.3.3.3 Nickel

Die Änderung des Nickelgehaltes ist in Abb. 6.8 dargestellt. Während des Oxidierens nimmt der Ni-Anteil in der Schmelze ab, das heißt Nickel wird in oxidische Form überführt, also verschlackt. Die ersten zwei Drittel des Polvorgangs bleibt der Nickelgehalt konstant. Erst gegen Ende des Polens steigt er wieder leicht an und verändert sich bis zum Ende des Gießens nur mehr marginal. Auch hier ist anzunehmen, dass gegen Polende, Nickel aus der Schlacke rückreduziert wird.

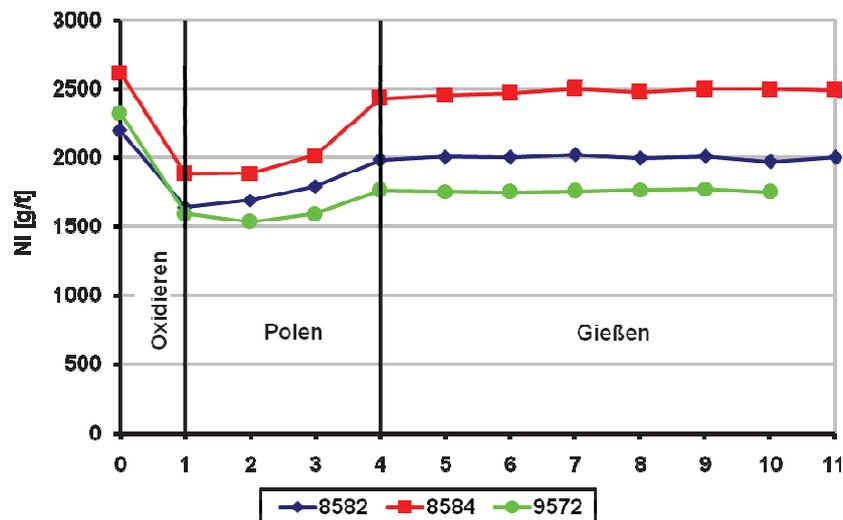


Abb. 6.8: Ni-Verlauf in der Schmelze

Der Verlauf des Ni-Gehaltes im Flugstaub während des Polprozesses ist Abb. 6.9 zu entnehmen. Die Nickelanteil im Flugstaub ist unbedeutend. Dadurch können keine Schlussfolgerungen aus dem Diagramm gezogen werden.

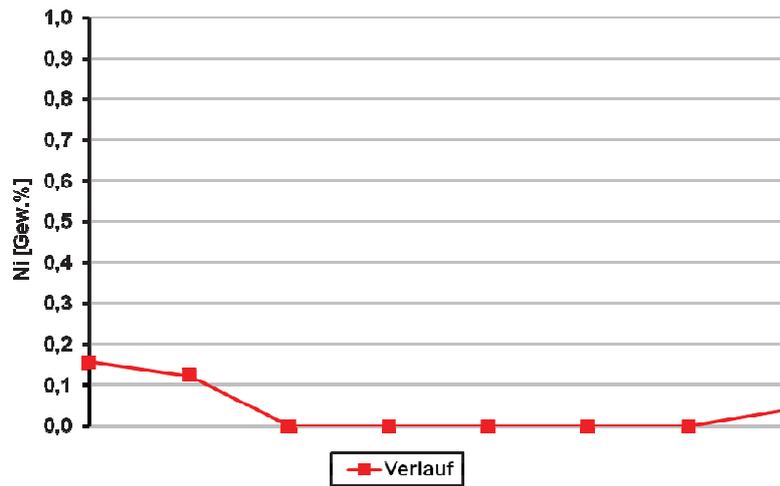


Abb. 6.9: Ni-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.3.4 Antimon

Das Verhalten des Antimongehalts in der Schmelze ist in Abb. 6.10 wiedergegeben. Es ähnelt sehr dem des Bleis, ist aber nicht so stark ausgeprägt.

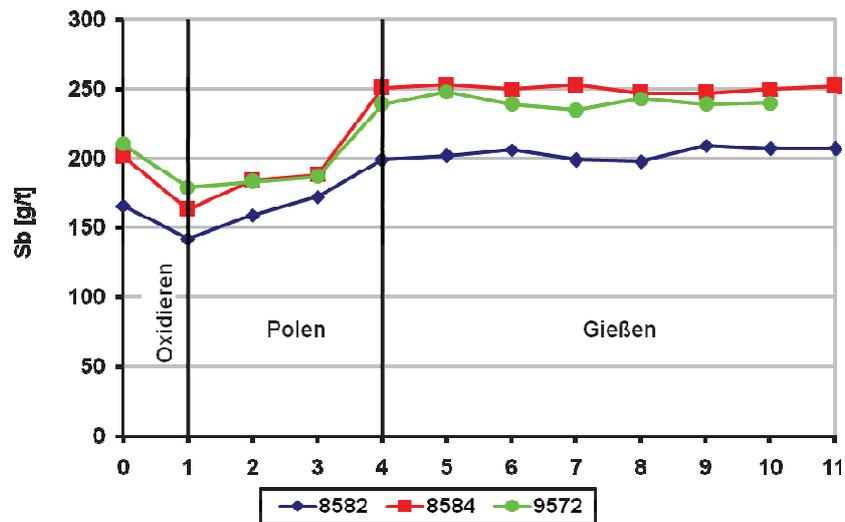


Abb. 6.10: Sb-Verlauf in der Schmelze

6.3.3.5 Zinn

Der Fortgang der Zinnkonzentration in der Schmelze ist in Abb. 6.11 abgebildet. Das Verhalten ist analog dem vom Blei und Antimon.

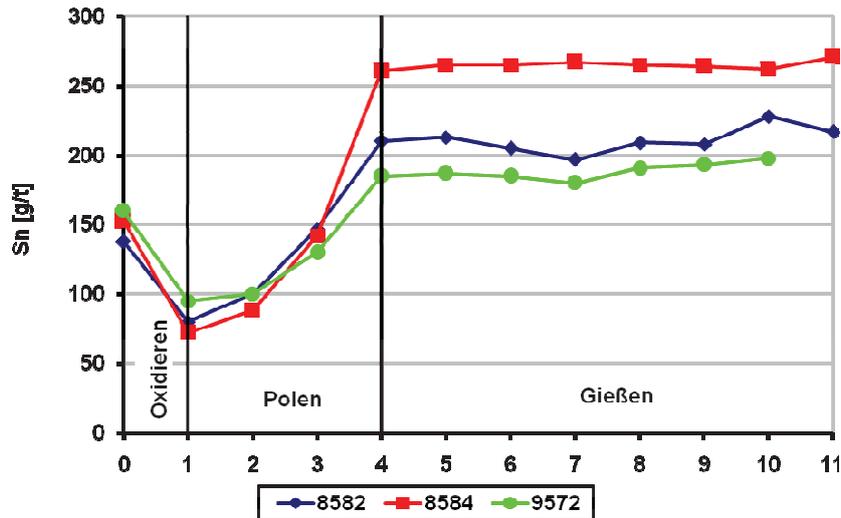


Abb. 6.11: Sn-Verlauf in der Schmelze

6.3.4 Andere Metalle

Nachfolgend wird das Verhalten der Elemente Eisen, Blei, Selen, Tellur und Zink beschrieben.

6.3.4.1 Eisen

Der Verlauf des Eisengehalts in der Schmelze beim Gießen ist in Abb. 6.12 zu erkennen. Generell nimmt der Eisenanteil im Laufe des Gießprozesses ab. Da die Fe-Konzentration im Blisterkupfer nicht analysiert wurde, konnte der Verlauf dieses Elementes im Anodenofen nicht ermittelt werden.

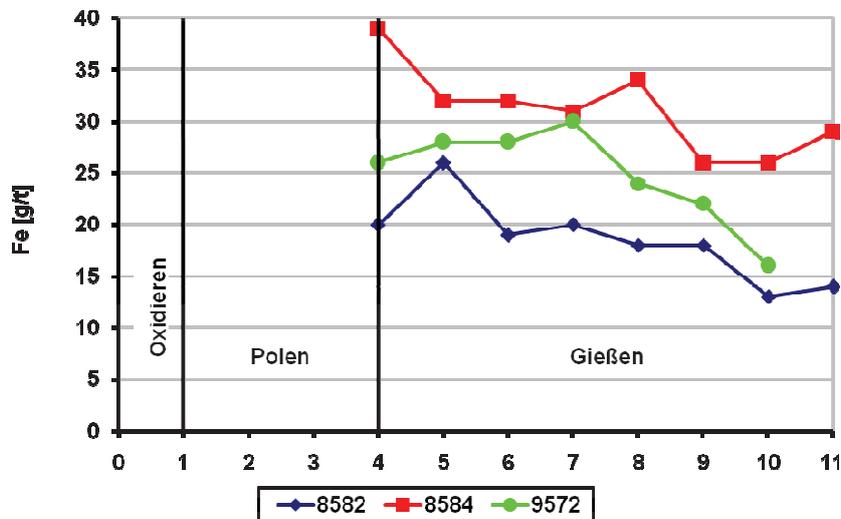


Abb. 6.12: Fe-Verlauf in der Schmelze

Der Fortschritt des Fe-Gehaltes im Flugstaub ist aus Abb. 6.13 abzulesen. Es können keine Schlüsse daraus gezogen werden, allerdings ist die Eisenmenge relativ gering.

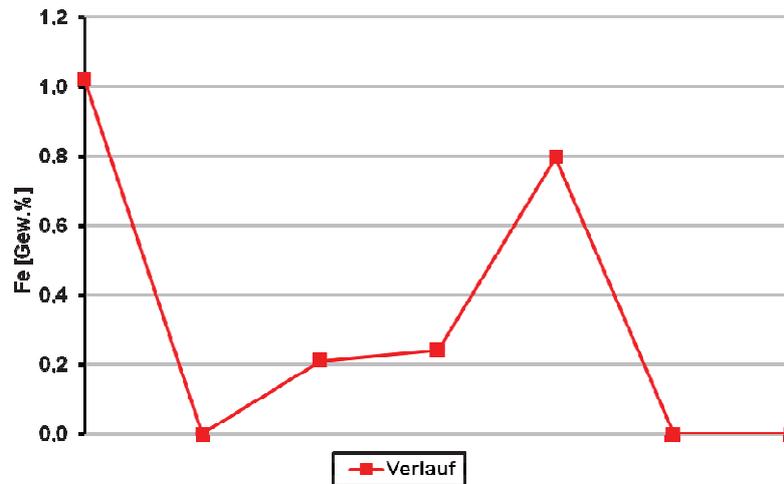


Abb. 6.13: Fe-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.4.2 Blei

Die Entwicklung des Bleigehaltes in der Schmelze ist in Abb. 6.14 zu sehen. Im Laufe des Oxidierens nimmt die Bleimenge ab, das Blei wird folglich verschlackt. Im ersten Drittel des Polprozesses bleibt der Bleigehalt fast unverändert. Danach reichert sich die Schmelze wieder mit Blei aus der Schlacke an. Desto länger das Polen dauert, desto höher wird der Bleigehalt in der Schmelze und desto schneller steigt er. Während des Gießens ist der Anstieg nur mehr äußerst schwach.

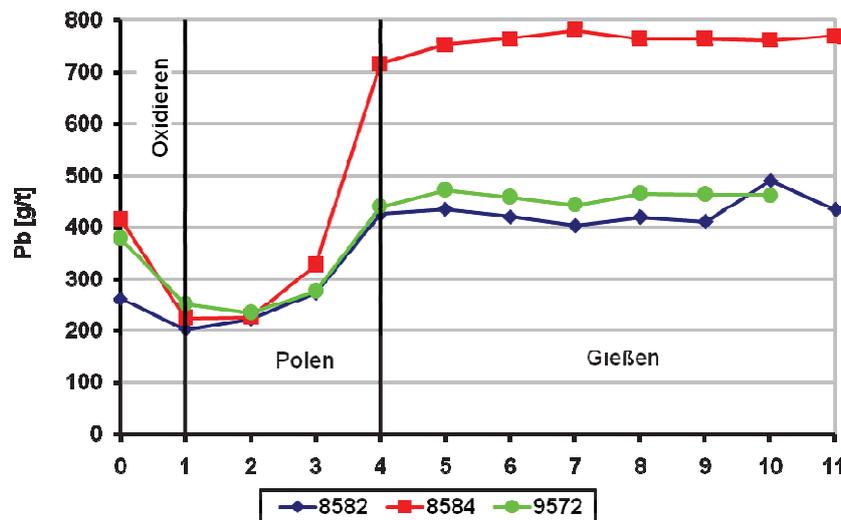


Abb. 6.14: Pb-Verlauf in der Schmelze

Die Änderung des Bleigehalts im Flugstaub ist in Abb. 6.15 zu sehen. In der ersten Hälfte des Polprozesses nimmt er leicht zu. Anschließend erfolgt eine starke Absenkung. Bei Polende ist die Bleimenge vernachlässigbar.



Abb. 6.15: Pb-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.4.3 Selen

In Abb. 6.16 ist der Verlauf von Selen in der Schmelze zu erkennen. Beim Oxidieren bleibt der Selengehalt mehr oder weniger unverändert. Während des Polens ist ein relativ konstanter Anstieg festzustellen. Im Laufe des Gießprozesses verändert sich die Selenkonzentration kaum.

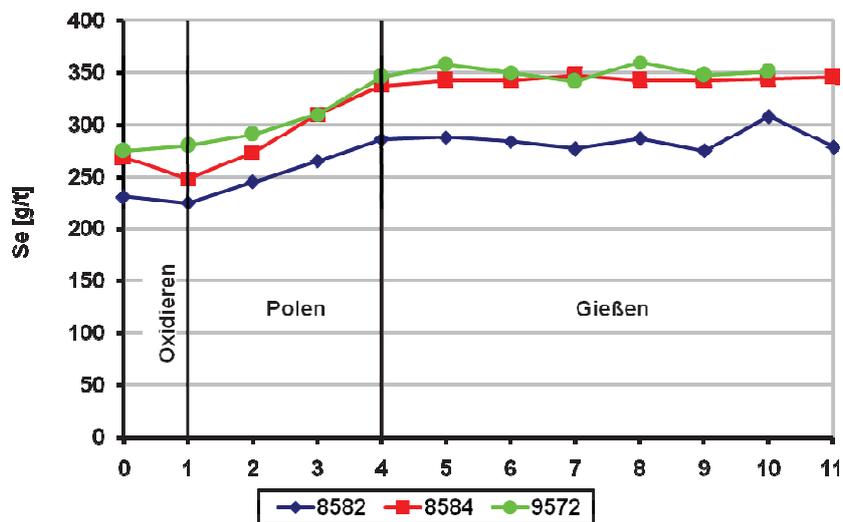


Abb. 6.16: Se-Verlauf in der Schmelze

Der Verlauf des Selengehalts im Flugstaub kann aus Abb. 6.17 abgelesen werden. Zu Beginn des Polprozesses ist der Selengehalt relativ hoch. Nach einem Drittel des Polens befinden sich keine messbaren Selengehalte mehr im Flugstaub.

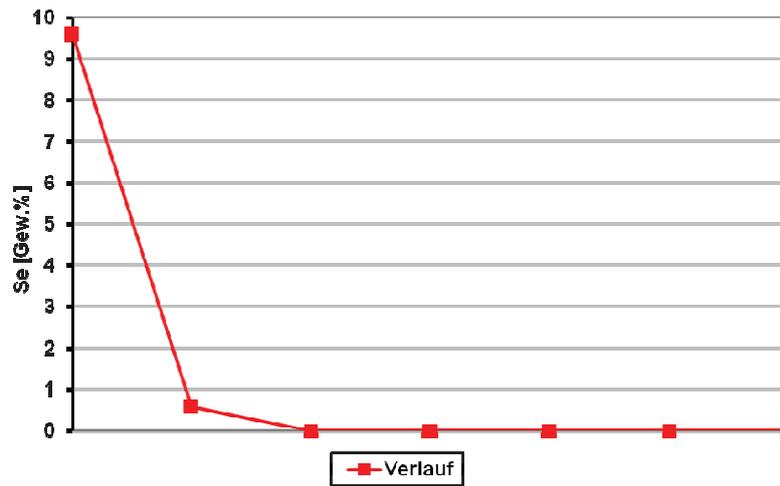


Abb. 6.17: Se-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.4.4 Tellur

Der Verlauf der Tellurkonzentration in der Schmelze ist Abb. 6.18 zu entnehmen. Auf das Verhalten von Tellur bei der Oxidation können keine Schlüsse gezogen werden. Beim Polprozess nimmt die Tellurmenge relativ konstant zu. Während des Gießens schwankt sie leicht, aber ohne eindeutige Tendenz.

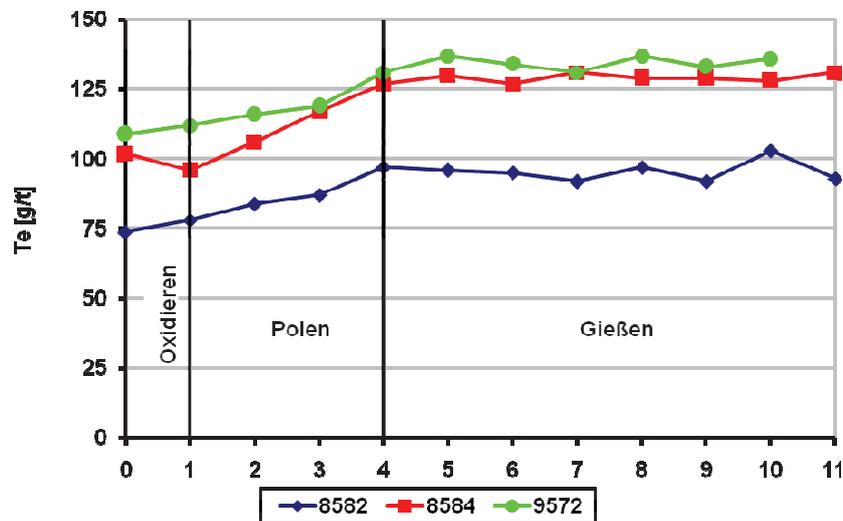


Abb. 6.18: Te-Verlauf in der Schmelze

6.3.4.5 Zink

Die Entwicklung der Zinkkonzentration in der Schmelze zeigt Abb. 6.19. Sie ähnelt sehr der von Blei, Antimon und Zinn. Allerdings ist die Gehaltszunahme gegen Polende stärker ausgeprägt und setzt sich zu Gießbeginn noch weiter fort. Die Schmelze reichert sich an Zink aus der Schlacke an.

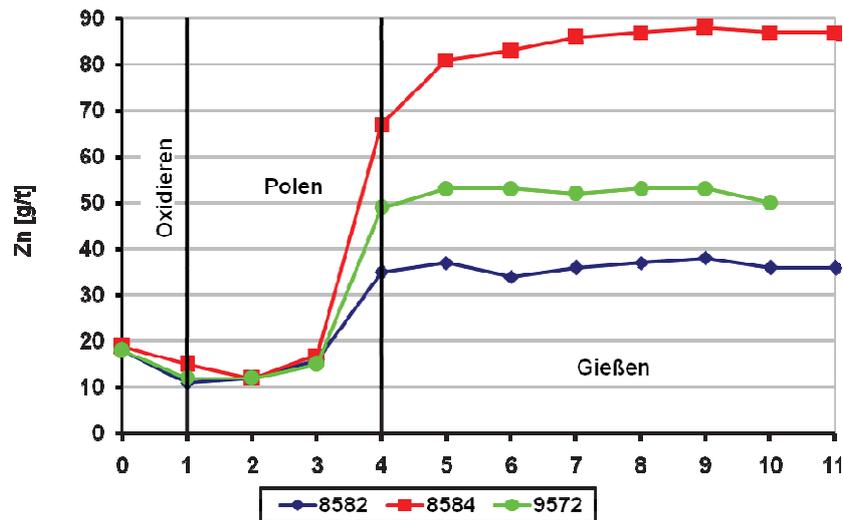


Abb. 6.19: Zn-Verlauf in der Schmelze

Abb. 6.20 beschreibt den Verlauf der Zinkmenge im Flugstaub während des Polens. In der ersten Hälfte des Polprozesses schwankt der Zinkgehalt. Anschließend sinkt er stark und ist am Ende des Polens nicht mehr erfassbar.

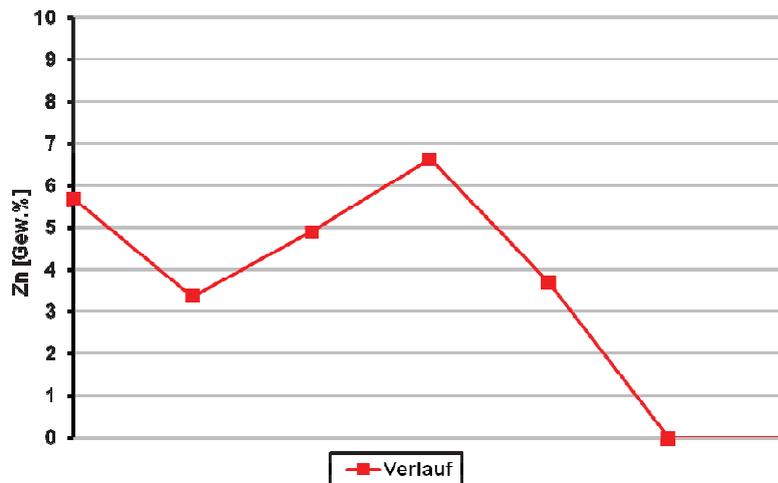


Abb. 6.20: Zn-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.5 Schwefel

Der Verlauf des Schwefels in der Schmelze ist in Abb. 6.21 dargestellt. Im Laufe des Oxidierens nimmt der Schwefelgehalt erwartungsgemäß stark ab. Während des Polens sinkt der Schwefel zunächst. Erst im letzten Drittel des Polprozesses steigt er wieder. In der ersten Stunde des Gießens verringert er sich erneut und bleibt bis Gießende konstant.

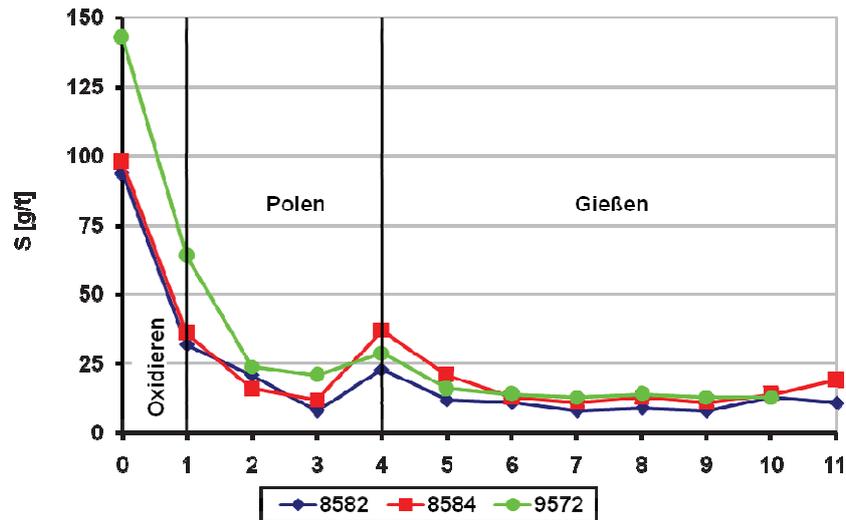


Abb. 6.21: S-Verlauf in der Schmelze

Abb. 6.22 zeigt den Verlauf des Schwefelgehalts im Flugstaub. Im ersten Drittel des Polprozesses nimmt er ab. Danach ist kein Schwefel mehr im Flugstaub festzustellen. Allerdings harmonieren die Ergebnisse der EDX-Analyse nicht mit denen der chemischen Analyse des Flugstaubs.



Abb. 6.22: S-Verlauf im Flugstaub während des Polens

6.3.6 Sauerstoff

Das Verhalten des Sauerstoffs ist in Abb. 6.23 dargestellt. Beim Oxidieren nimmt der Sauerstoffgehalt in der Schmelze zu. Die Sauerstoffabnahme bei Charge 8584 ist auf einem Analysefehler zurückzuführen. Während des Polens nimmt der Sauerstoffgehalt in der Schmelze erwartungsgemäß ab. Dies ist schließlich auch das Ziel dieses Verfahrensschritts. Überraschenderweise reichert sich die Schmelze beim Gießen nicht mit Sauerstoff an. Im

Gegenteil, der Sauerstoffgehalt nimmt tendenziell eher ab, obwohl der Brenner nicht unterstöchiometrisch gefahren wird. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass während des Gießens die Temperatur der Schmelze abnimmt und somit die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Kupferschmelze sinkt.

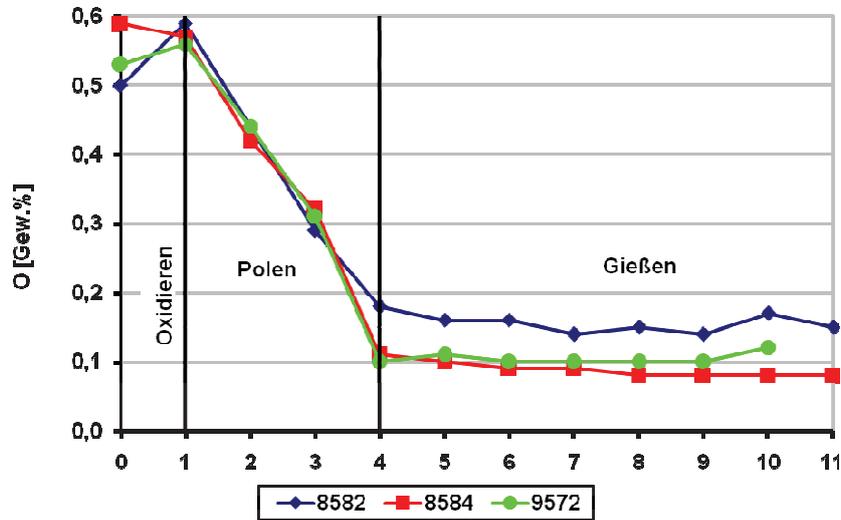


Abb. 6.23: O-Verlauf in der Schmelze

Abb. 6.24 beschreibt die Entwicklung der Sauerstoffmenge im Flugstaub. Im Zuge des Polprozesses nimmt er ab. Dies ist darin begründet, dass der Sauerstoffgehalt in der Schmelze immer geringer wird. Der größte Teil entweicht als CO , CO_2 und H_2O im Abgas. Ein anderer Teil befindet sich als Metalloxid gebunden in der Schlacke.

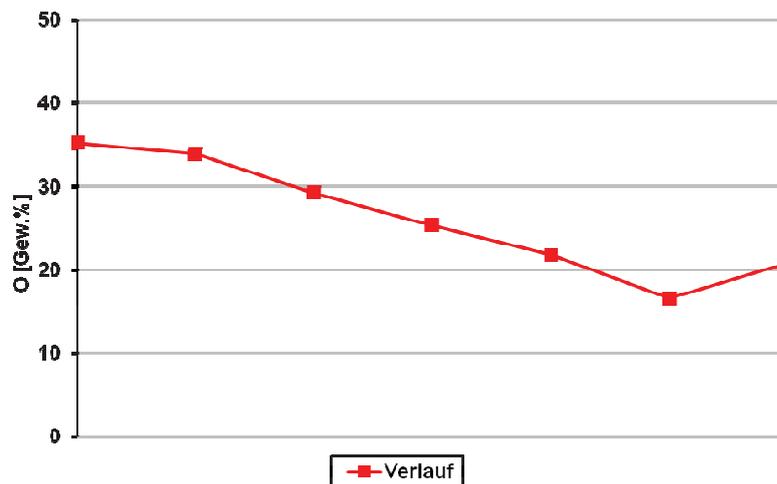


Abb. 6.24: O-Verlauf im Flugstaub während des Polens

7. Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen der Arbeit wurde eine Massenbilanz des Anodenofens für Kupfer anhand von sechs Chargen erstellt. Dem zugrunde liegt die Massenkonstanz der Elemente. Aufgrund von Analysefehlern und Ungenauigkeiten bei der Wägung kommt es bei den Elementen Au, Se, Te und Zn zu teilweise großen Abweichungen.

Der Eintrag der Elemente erfolgt über:

- Blisterkupfer (90 %)
- Schlacke II (10 %)

Der Austrag setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Anodenkupfer (89 %)
- Ofensau (1,5 %)
- Kübelausbruch (1,5 %)
- Anodenofenschlacke (8 %)
- Flugstaub ($\ll 1$ %)

Folgende Schlüsse können aus der Massenbilanz gezogen werden:

- Die Anodenofenprozesse haben kaum Einfluss auf Ag, Au, Fe und Te.
- Die Kupferschmelze reichert sich leicht an Cu, As, Bi, Ni, Se und Zn an, gleichzeitig verarmt die Schlacke etwas an diesen Elementen.
- Die Kupferschmelze reichert sich stark an Sb, Sn und Pb an, gleichzeitig verarmt die Schlacke beachtlich an diesen Elementen.
- Der Schlackenanteil sinkt während der Prozesse im Anodenofen.
- 3 % Kupferschmelze gehen mit der Ofensau und dem Kübelausbruch vorerst verloren und müssen recycelt werden.
- Es entsteht nur eine äußerst geringe Menge an Flugstaub beim Polen.
- Etwa 90 % des Anodenofenaustrages werden zu Anoden vergossen.

Weiterhin wurde der Elementeverlauf in der Schmelze von drei Chargen analysiert. Dabei durchliefen sie drei verschiedene Prozessschritte (Oxidieren, Polen, Gießen). Im Folgenden werden die Ergebnisse zusammengefasst:

- Verhalten der Elemente in der Oxidationsperiode:
 - Der Gehalt von Se in der Schmelze verläuft annähernd konstant.
 - Die Konzentrationen von As, Ni, Pb, S, Sb, Sn und Zn nimmt ab.
 - Die Schmelze reichert sich mit Ag, Au, Cu und O an.
 - Über das Verhalten von Bi und Te können keine Aussagen getroffen werden.

- Entwicklung der Elementkonzentrationen beim Polen:
 - Die Au-Konzentration verändert sich nicht.
 - Der O-Gehalt sinkt.
 - Der Gehalt von Ag, As, Bi, Cu, Ni, Se, Te in der Schmelze nimmt kontinuierlich zu.
 - Eine starke Konzentrationszunahme, vor allem im letzten Drittel des Prozesses, kann bei Pb, S, Sb, Sn und Zn festgestellt werden. Dieses Phänomen könnte eventuell mit einem zusätzlichen Schlackeziehen nach einer Stunde Polzeit vermindert werden, da die Temperatur der Schmelze zu diesem Zeitpunkt höher wäre, als während des Oxidierens und sich die Schlacke somit leichter abziehen ließe. Allerdings würde sich dadurch die Prozessdauer verlängern und der Polgasverbrauch steigen, weil das erneute Schlackeziehen wieder zu einer partiellen Rückoxidation führen würde.
- Veränderung der Konzentrationen während des Gießens:
 - Die Konzentration von Ag, As, Au, Bi, Cu, Ni, O, Se und Te verändert sich kaum.
 - Eine Gehaltsabnahme ist bei Fe und S zu verzeichnen.
 - Der Gehalt von Pb, Sb, Sn und Zn nimmt etwas zu.

Außerdem wurde der Elementeverlauf im Flugstaub während des Polens eruiert, allerdings nur von einer Charge. Dies bewirkt eine gewisse Unsicherheit der Resultate. Die Auswertung ermöglicht folgende Aussagen:

- Eine kontinuierliche Abnahme ist bei O festzustellen.
- Der Cu-Gehalt nimmt laufend zu.
- Die Ni-, S- und Se-Konzentrationen nehmen im ersten Drittel des Polens ab und können anschließend nicht mehr im Flugstaub gefunden werden.
- Auf das Verhalten von Fe können keine Schlüsse gezogen werden.
- Die As-, Pb- und Zn-Gehalte schwanken in der ersten Hälfte des Polprozesses, sinken dann und sind gegen Ende nicht mehr messbar.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit erfolgt eine Massenbilanzierung der Anodenöfen einer Kupferprimärhütte, wobei als Ausgangspunkt eine Literaturrecherche diente. Anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse erfolgte zunächst eine Verfahrensbeschreibung einer Kupferhütte, insbesondere eines Anodenofens und einer Karussellgießanlage, sowie der dabei auftretenden pyrometallurgischen Abläufe. Die Planung der Probenahme, sowie die Auswahl der zu analysierenden Chargen stellten einen wichtigen Teil der Arbeit dar. Nach Durchführung und Auswertung der Versuche erfolgte die Darstellung der Massenbilanzierung und des Elementverlaufes sowie die Diskussion der daraus gewonnenen Erkenntnisse. Von den geplanten 20 Chargen kamen 6 zur Auswertung. Als Einträge fanden Blisterkupfer und Schlacke II Berücksichtigung. Der Austrag setzte sich aus Anodenkupfer, Anodenofenschlacke, Flugstaub, Ofensau und Kübelausbruch zusammen.

Die Analyse beinhaltet die Elemente Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te und Zn. Teilweise wird auch das Verhalten von Ba, Br, C, Cl, Co, F, Fe, Hg, Ir, I, Mn, O, Pd, Pt, Rh und Ru, sowie der Schlackenkomponenten Fe_3O_4 , SO_4^{2-} und SiO_2 berücksichtigt. Die chemischen Analysen der Schlacke II und der Anodenofenschlacke wurden als ident angenommen. Dies führte zu einer gewissen Unsicherheit der Resultate. Der Massenbilanz liegt der Erhalt der Materie zugrunde. Fehler in den chemischen Analysen und Ungenauigkeiten bei der Wägung führten allerdings teilweise zu sehr großen Abweichungen. Weiterhin wurde von 3 Chargen ein Elementverlauf in der Kupferschmelze erstellt. Die analysierten Elemente waren Ag, As, Au, Bi, Cu, Fe, Ni, O, Pb, S, Sb, Se, Sn, Te und Zn. Die Probenahme erfolgte vor und nach dem Oxidieren, sowie alle 30 Minuten während des Polens und des Gießens. Zusätzlich wurde das Verhalten der Elemente As, Cu, Fe, Ni, O, Pb, S, Se, Zn im Flugstaub während des Polens beobachtet, allerdings nur bei einer einzigen Charge.

Die Ergebnisse der Untersuchungen ermöglichen ein besseres Verständnis der Prozesse im Anodenofen für Kupfer. Mit der Kenntnis der Elementverläufe ist eine weitere Verbesserung der Anodenofenprozesse gegeben. Dabei könnte es sich etwa um eine Optimierung der Poldauer handeln. Auch eine Veränderung der Schlackenhandhabung scheint Einsparungspotenzial aufzuweisen.

9. Literatur

- [1] Neher F.L.: Kupfer · Zinn · Aluminium, Wilhelm Goldmann Verlag Leipzig, 1940.
- [2] Lucas R., A. Röhr, M. Scharp und R. Bleischwitz: Verbesserung von Rohstoffproduktivität und Ressourcenschonung, Kapitel: Das Rohstoffsystem Kupfer – Status Quo, Perspektiven und Handlungsbedarf aus Sicht einer nachhaltigen Ressourcenpolitik, Umweltbundesamt für Mensch und Umwelt, 2007
www.ressourcenproduktivitaet.de/download.php?datei=src/downloads/Kupfer_070705.pdf
(abgerufen am 07. Mai 2008).
- [3] Antrekowitsch H.: Metallhüttenkunde II, Vorlesungsskriptum, Kapitel Kupfer, Montanuniversität Leoben, 2005.
- [4] Norddeutsche Affinerie AG (Hrsg.): Lexikon der Metalle, Kupfer, HDV-Druckerei Hamburg, 2000.
- [5] Lossin A.: Ullmann's Encyclopedia, Copper, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2003.
- [6] Kammel R. und W. Wuth: Chemische Technologie, Nichteisenschwermetalle, Band 4: Metalle, 4. Auflage, Carl Hanser Verlag München Wien, 1986.
- [7] U.S. Geological Survey: World copper smelters, <http://tin.er.usgs.gov/copper/index.shtml>
(abgerufen am 20. Juni 2008).
- [8] Davenport W.G. and E.H. Partelpoeg: Flash Smelting, Pergamon Press, 1987.
- [9] Biswas A.K. and W.G. Davenport: Extractive Metallurgy of Copper, 3rd Edition, Pergamon Press, 1994.
- [10] Goyal P., N.J. Themelis and W.A. Zanchuk: Gaseous refining of anode copper, Journal of Metals 34 (1982), 12, 22 - 28.
- [11] Goyal P., S.V. Joshi and J. Wang: Porous plug gas injection in anode refining furnaces, Journal of Metals 35 (1983), 12, 52 - 58.
- [12] Marín T., T. Utigard, G. Riveros and A. Warczok: Effect of combustion gases on the rate of liquid copper oxidation, Copper 2003, Vol. IV, Santiago, Chile, (2003), 397 - 412.
- [13] Henych R., F. Kadlec and V. Sedlacek: Copper refining by gaseous ammonia, Journal of Metals 17 (1965), 4, 386 – 388.
- [14] Oudiz J.J.: Poling processes for copper refining, Journal of Metals 25 (1973), 12, 35 - 38.
- [15] Gray N.B., M.J. Hollitt, R.G. Henley and J. Pritchard: Investigation and modelling of anode furnace and casting operations at Mount Isa Mines, Ltd., Queensland, Australia, Mineral Processing and Extractive Metallurgy 91 (1982), 2, 54 – 63.
- [16] Klein L.: Gaseous reduction of oxygen-containing copper, Journal of Metals 13 (1961), 8, 545 - 547.
- [17] Coursol P. and P. Larouche: Using carbonate fluxes to remove oxygen and sulfur from blister copper, Journal of Metals 56 (2004), 7, 42 -45.
- [18] Wenzl C., A. Filzwieser und H. Antrekowitsch: Review of anode casting – Part I: Chemical anode quality, Erzmetall 60 (2007), 2, 77 - 83.
- [19] Wenzl C., A. Filzwieser und H. Antrekowitsch: Review of anode casting – Part II: Physical anode quality, Erzmetall 60 (2007), 2, 83 - 88.

-
- [20] Pawlek F.: Metallhüttenkunde, Walter de Gruyter Berlin – New York, 1983.
- [21] Schulz F. und T. Edens: Production and performance of casting moulds for copper anodes, Copper 2007, Vol. I, Toronto, Canada, (2007), 397 - 407.
- [22] Edens T. und D. Hannemann: New casting moulds for anode copper, Converter and Fire Refining Practices, San Francisco, USA, (2005), 159 - 165.
- [23] Jalkanen H., A. Roine und E.Koski-Lammi: Über die Thermodynamik der Entfernung von Verunreinigungen aus Kupferstein, Neue Hütte 27 (1982), 12, 446 - 450.
- [24] Zimmermann D.: Einfluss der Oberflächenorientierung und der chemischen Zusammensetzung auf das Oxidationsverhalten von β -NiAl Einkristallen, Dissertation, Stuttgart, 2001.
- [25] Gottstein G., M. Winning und B. Friedrich: Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Grundlagen metallurgischer Prozesse, Band 6a: Metalle, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA Weinheim, 2006.
- [26] Richardson F.D. and J.H.E. Jeffes: Free energies of formation of metal oxides as a function of temperature, Journal of the Iron and Steel Institute 160 (1948), 263.
- [27] Kahn R.: Untersuchungen über die Verteilung des Bleis auf Metall und Schlacke bei der trockenen Kupferraffination, Neue Hütte 11 (1966), 11, 666 - 672.
- [28] Coursol P., N. Stubina, E. Carissimi, M. Zamalloa and P.J. Mackey: Industrial development of a novel sulfate system for copper pyro-refining, Journal of Metals 56 (2004), 12, 41 - 45.
- [29] Schuster S., G. Graller-Kettler, H. Antrekowitsch and J. Pesl: Elimination of impurities from anode copper by selective oxidation, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, Madrid, Spain, (2004), 2069 - 2080.
- [30] Gerlach J. und M. Schwennicke: Untersuchungen über die Geschwindigkeit der pyrometallurgischen Kupferraffination, Metall 20 (1966), 11, 1136 - 1140.
- [31] Periodensystem der Elemente, <http://www.periodensystem.info/index.htm> (abgerufen am 10. Juni 2008).
- [32] Lide D.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press, 2003.
- [33] Samsonov G.V.: The Oxide Handbook, IFI Plenum, 1973.
- [34] Gerlach J., N. Schneider und W. Wuth: Sauerstoffaufnahme beim Aufblasen auf flüssiges Kupfer, Metall 25 (1971), 11, 1245 - 1251.
- [35] Gerlach J. und P. Herfort: Untersuchungen zur Sauerstoffaufnahme von Kupferschmelzen, Metall 22 (1968), 11, 1086 - 1090.
- [36] Fukunaka Y., K. Nishikawa, H.S. Sohn and Z. Asaki: Desulfurization kinetics of molten copper by gas bubbling, Metallurgical Transactions B 22B (1991), 1, 5 - 11.
- [37] Frohne O., G. Rottmann und W. Wuth: Prozeßgeschwindigkeiten bei der pyrometallurgischen Kupferraffination nach dem Aufblasverfahren, Metall 27 (1973), 11, 1112 - 1117.
- [38] Riveros G., A. Warczok, L. Voisin and T. Marín: Factors affecting the rate of copper reduction during copper refining, Yazawa Symposium, San Diego, USA, (2003), 431 - 444.
- [39] Stenzel R. und K. Hein: Modelltechnische Untersuchungen zur pyrometallurgischen Kupferraffination, Neue Hütte 20 (1975), 3, 138 - 145.

10. Abkürzungsverzeichnis von A – Z

a_i	Aktivität der Komponente i
AO	Anodenofen
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔS	Reaktionsentropie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EGR	Elektrostatische Gasreinigung
f_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
K	Gleichgewichtskonstante
L	Verteilungskoeffizient
Me	Metall
n	Polymerisationsgrad
p_i	Partialdruck der Komponente i
Q	Durchflussrate
R	Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop
RWO	Rohhütte Werk Ost
T	Temperatur

11. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

11.1 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Häufigkeit und Kapazität der weltweit existierenden Verfahren zur Kupfergewinnung (2008) [7].....	4
Tab. 3.1: Zusammensetzung von Anodenkupfer	15
Tab. 4.1: Aktivitätskoeffizienten von Begleitelementen in geschmolzenem Kupfer bei 1200 °C [20]	22
Tab. 4.2: Schmelz- und Siedepunkte einiger Elemente und deren Oxiden mit geringstem Polymerisationsgrad	23
Tab. 5.1: Fehler in den Massenbilanzen.....	31
Tab. 5.2: In den Proben analysierten Elemente.....	32
Tab. 5.3: Massenbilanz der Chargen.....	33
Tab. 5.4: Prozentuelle Abweichungen der wichtigsten Elemente.....	34
Tab. 5.5: Cu-Bilanz der Chargen.....	35
Tab. 5.6: Ag-Bilanz der Chargen	36
Tab. 5.7: Au-Bilanz der Chargen	37
Tab. 5.8: As-Bilanz der Chargen	38
Tab. 5.9: Bi-Bilanz der Chargen	39
Tab. 5.10: Ni-Bilanz der Chargen	40
Tab. 5.11: Sb-Bilanz der Chargen	41
Tab. 5.12: Sn-Bilanz der Chargen	42
Tab. 5.13: Fe-Bilanz der Chargen	44
Tab. 5.14: Pb-Bilanz der Chargen	45
Tab. 5.15: Se-Bilanz der Chargen	46
Tab. 5.16: Te-Bilanz der Chargen	47
Tab. 5.17: Zn-Bilanz der Chargen	48
Tab. 5.18: S-Bilanz der Chargen.....	49
Tab. 5.19: Zusammensetzung der Ablagerungen in der Abgasleitung.....	51
Tab. 5.20: Verteilungszahlen Anodenofenschlacke/Anodenkupfer	53
Tab. 12.1: Massenbilanz der Charge 9478.....	I
Tab. 12.2: Massenbilanz der Charge 9485.....	II
Tab. 12.3: Massenbilanz der Charge 9493.....	III
Tab. 12.4: Massenbilanz der Charge 8517.....	IV
Tab. 12.5: Massenbilanz der Charge 9503.....	V
Tab. 12.6: Massenbilanz der Charge 9528.....	VI

11.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1: Verfahrensschaubild der Kupfererzeugung in der RWO	6
Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines Schwebeschmelzofens	7
Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Peirce-Smith-Konverters	8
Abb. 3.4: Schematische Darstellung eines Anodenofens [10] [11].....	9
Abb. 3.5: Veränderung des Schwefel- und Sauerstoffgehaltes während der Feuerraffination	11
Abb. 3.6: Anodenofen (1: Eingussöffnung oder Schnauze, 2: Abgasleitung oder Fuchs, 3: Poldüsen)	11
Abb. 3.7: Temperaturverlauf in der Nachverbrennungskammer während des Polens	13
Abb. 3.8: Verlauf der SO ₂ -Konzentration in der Schmelze.....	14
Abb. 3.9: Phasendiagramm Cu-Cu ₂ O	14
Abb. 3.10: Anodengießmaschine (1: Rinne, 2: Zwischenmulde, 3: Gießmulden und Wägevorrichtung, 4: Notentnahme-Roboter, 5: Aushebevorrichtung, 6: Sprühroboter, 7: Mixer für die Bariumsulfatlösung, I-XII: Nummer der Kokillenpaare) [22].....	17
Abb. 3.11: Gießform.....	18
Abb. 4.1: Richardson-Ellingham-Diagramm für Oxide [26]	20
Abb. 4.2: Dampfdruckkurven von Oxiden [20]	24
Abb. 4.3: Dampfdruckkurven von Sulfiden [20].....	24
Abb. 4.4: Effekt der Durchflussrate auf die Entschwefelungsrate bei einem Sauerstoffpartialdruck von 20 kPa [36]	26
Abb. 4.5: Effekt des Sauerstoffpartialdrucks auf die Entschwefelungsrate bei einer Durchflussrate von $2 \cdot 10^{-5}$ Nm ³ /s [36]	26
Abb. 4.6: Effekt der Durchflussrate und des Sauerstoffpartialdrucks auf den SO ₂ -Partialdruck [36].....	27
Abb. 5.1: Ein- und Austräge des Anodenofens und Probenahmestellen.....	30
Abb. 5.2: Verteilung des Masseneintrages	34
Abb. 5.3: Verteilung des Massenaustrages	34
Abb. 5.4: Verteilung des Cu-Eintrages	35
Abb. 5.5: Verteilung des Cu-Austrages	35
Abb. 5.6: Verteilung des Ag-Eintrages.....	36
Abb. 5.7: Verteilung des Ag-Austrages.....	36
Abb. 5.8: Verteilung des Au-Eintrages.....	37
Abb. 5.9: Verteilung des Au-Austrages.....	37
Abb. 5.10: Verteilung des As-Eintrages.....	39

Abb. 5.11: Verteilung des As-Austrages.....	39
Abb. 5.12: Verteilung des Bi-Eintrages.....	40
Abb. 5.13: Verteilung des Bi-Austrages.....	40
Abb. 5.14: Verteilung des Ni-Eintrages.....	41
Abb. 5.15: Verteilung des Ni-Austrages.....	41
Abb. 5.16: Verteilung des Sb-Eintrages.....	42
Abb. 5.17: Verteilung des Sb-Austrages.....	42
Abb. 5.18: Verteilung des Sn-Eintrages.....	43
Abb. 5.19: Verteilung des Sn-Austrages.....	43
Abb. 5.20: Verteilung des Fe-Eintrages.....	44
Abb. 5.21: Verteilung des Fe-Austrages.....	44
Abb. 5.22: Verteilung des Pb-Eintrages.....	45
Abb. 5.23: Verteilung des Pb-Austrages.....	45
Abb. 5.24: Verteilung des Se-Eintrages.....	46
Abb. 5.25: Verteilung des Se-Austrages.....	46
Abb. 5.26: Verteilung des Te-Eintrages.....	47
Abb. 5.27: Verteilung des Te-Austrages.....	47
Abb. 5.28: Verteilung des Zn-Eintrages.....	48
Abb. 5.29: Verteilung des Zn-Austrages.....	48
Abb. 5.30: Verteilung des S-Eintrages.....	49
Abb. 5.31: Verteilung des S-Austrages.....	49
Abb. 5.32: XRD-Analyse der Anodenofenschlacke der Charge 8517	52
Abb. 5.33: Elektronenbild der Anodenofenschlacke der Charge 8517	52
Abb. 6.1: Cu-Verlauf in der Schmelze	55
Abb. 6.2: Cu-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	56
Abb. 6.3: Ag-Verlauf in der Schmelze.....	56
Abb. 6.4: Au-Verlauf in der Schmelze.....	57
Abb. 6.5: As-Verlauf in der Schmelze.....	58
Abb. 6.6: As-Verlauf im Flugstaub während des Polens	58
Abb. 6.7: Bi-Verlauf in der Schmelze.....	59
Abb. 6.8: Ni-Verlauf in der Schmelze.....	59
Abb. 6.9: Ni-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	60
Abb. 6.10: Sb-Verlauf in der Schmelze.....	60
Abb. 6.11: Sn-Verlauf in der Schmelze.....	61
Abb. 6.12: Fe-Verlauf in der Schmelze.....	61
Abb. 6.13: Fe-Verlauf im Flugstaub während des Polens	62
Abb. 6.14: Pb-Verlauf in der Schmelze.....	62

Abb. 6.15: Pb-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	63
Abb. 6.16: Se-Verlauf in der Schmelze.....	63
Abb. 6.17: Se-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	64
Abb. 6.18: Te-Verlauf in der Schmelze.....	64
Abb. 6.19: Zn-Verlauf in der Schmelze.....	65
Abb. 6.20: Zn-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	65
Abb. 6.21: S-Verlauf in der Schmelze.....	66
Abb. 6.22: S-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	66
Abb. 6.23: O-Verlauf in der Schmelze.....	67
Abb. 6.24: O-Verlauf im Flugstaub während des Polens.....	67

12. Anhang

Tab. 12.1: Massenbilanz der Charge 9478

	m _{GES} [t]	m _{Ag} [kg]	m _{As} [kg]	m _{Au} [kg]	m _{Ba} [kg]	m _{Bi} [kg]	m _C [kg]	m _{Cd} [kg]	m _{Cl} [kg]	m _{Co} [kg]	m _{Cu} [t]	m _{Fe} [kg]	m _{Fe3O4} [kg]	m _{Mn} [kg]	m _{Ni} [kg]	m _O [kg]	m _{Pb} [kg]	m _{Pd} [kg]	m _{Ru} [kg]	m _S [kg]	m _{SO42-} [kg]	m _{Sb} [kg]	m _{Se} [kg]	m _{SiO2} [kg]	m _{Sn} [kg]	m _{Te} [kg]	m _{Zn} [kg]
Blisterkupfer	255,63	164,12	239,53	10,99		26,59		2,81			252,57				579,78	1380,42	102,00	1,79		22,24		58,80	88,70		24,03	27,10	3,58
Schlacke II	38,50	2,58	50,05	0,01	88,54	7,70				30,80	14,78	8315,35	8161,36	7,70	846,93		1193,41				76,99	57,75	15,40	6313,51	177,09		500,46
Σ Eintrag	294,13	166,70	289,57	11,00	88,54	34,29		2,81		30,80	267,35	8315,35	8161,36	7,70	1426,71	1380,42	1295,40	1,79		22,24	76,99	116,54	104,10	6313,51	201,12	27,10	504,04
Anodenkupfer	257,10	158,63	237,56	9,00		24,68		2,83			255,04	4,63			604,44	514,20	239,62	1,54	0,51	1,80		63,25	105,41		48,85	29,57	11,06
Ofensau	4,00	2,47	3,70	0,14		0,38		0,04			3,97	0,07			9,40	8,00	3,73	0,02	0,01	0,03		0,98	1,64		0,76	0,46	0,17
Kübelausbruch	4,00	2,57	3,75	0,17		0,42		0,04			3,95				9,07	21,60	1,60	0,03		0,35		0,92	1,39		0,38	0,42	0,06
AO-Schlacke	33,83	2,27	43,98	0,01	77,81	6,77				27,06	12,99	7307,28	7171,96	6,77	744,26		1048,73				67,66	50,75	13,53	5548,12	155,62		439,79
Flugstaub	0,10	0,07	0,91			0,12	2,87	0,04	0,33		0,06	4,49			0,59	1,72	1048,73			1,43	4,40		0,16		0,19		2,01
Σ Austrag	299,02	166,00	289,89	9,32	77,81	32,37	2,87	2,95	0,33	27,06	276,01	7316,47	7171,96	6,77	1367,77	543,80	1295,39	1,59	0,52	3,61	72,06	115,90	122,13	5548,12	205,79	30,45	453,08
Fehler [%]	-1,66	0,42	-0,11	15,28	12,12	5,58		-5,06		12,12	-3,24	12,01	12,12	12,12	4,13	60,61		10,89		83,77	6,41	0,55	-17,32	12,12	-2,33	-12,37	10,11

Tab. 12.2: Massenbilanz der Charge 9485

	m _{GES}	m _{Ag}	m _{As}	m _{Au}	m _{Ba}	m _{Bi}	m _C	m _{Cd}	m _{Cl}	m _{Co}	m _{Cu}	m _{Fe}	m _{Fe3O4}	m _{Mn}	m _{Ni}	m _O	m _{Pb}	m _{Pd}	m _{Ru}	m _S	m _{SO42-}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{SiO2}	m _{Sn}	m _{Te}	m _{Zn}	
	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	
Blisterkupfer	281,81	175,28	232,21	11,84		26,21					278,42				606,16	1465,39	194,45	1,69		30,43			61,15	90,46		43,68	28,74	18,60
Schlacke II	12,60	0,73	11,34	0,01	18,89					7,56	4,02	3010,21	4206,73	5,04	264,50		377,85				25,19	12,60	2,52	2052,99	56,68		377,85	
Σ Eintrag	294,40	176,01	243,54	11,84	18,89	26,21				7,56	282,44	3010,21	4206,73	5,04	870,66	1465,39	572,30	1,69		30,43	25,19	73,75	92,98	2052,99	100,36	28,74	396,45	
Anodenkupfer	256,01	154,88	209,16	8,96		23,04					254,06	4,10			529,93	614,41	169,73	1,28	0,51	2,30		56,07	97,54		32,26	28,93	15,87	
Ofensau	4,00	2,42	3,27	0,14		0,36					3,97	0,06			8,28	9,60	2,65	0,02	0,01	0,04		0,88	1,52		0,50	0,45	0,25	
Kübelausbruch	4,00	2,49	3,30	0,17		0,37					3,95				8,60	20,80	2,76	0,02		0,43		0,87	1,28		0,62	0,41	0,26	
AO-Schlacke	13,20	0,77	11,88	0,01	19,80					7,92	4,21	3154,80	4408,80	5,28	277,20		396,00				26,40	13,20	2,64	2151,60	59,40		396,00	
Flugstaub	0,06	0,04	1,64			0,25	6,04	0,04	0,08		0,04	0,13			0,13		1,13			0,88	2,08	0,03	0,14		0,06	0,07	1,32	
Σ Austrag	277,27	160,59	229,24	9,28	19,80	24,02	6,04	0,04	0,08	7,92	266,23	3159,09	4408,80	5,28	824,15	644,81	572,28	1,32	0,52	3,65	28,48	71,04	103,13	2151,60	92,84	29,86	413,71	
Fehler [%]	5,82	8,76	5,87	21,67	-4,80	8,36				-4,80	5,74	-4,95	-4,80	-4,80	5,34	56,00		21,69		88,00	-13,04	3,67	-10,92	-4,80	7,49	-3,87	-4,35	

Tab. 12.3: Massenbilanz der Charge 9493

	m _{GES}	m _{Ag}	m _{As}	m _{Au}	m _{Ba}	m _{Bi}	m _C	m _{Cd}	m _{Cl}	m _{Co}	m _{Cu}	m _{Fe}	m _{Fe3O4}	m _{Mn}	m _{Ni}	m _O	m _{Pb}	m _{Pd}	m _{Ru}	m _S	m _{SO42-}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{SiO2}	m _{Sn}	m _{Te}	m _{Zn}
	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
Blisterkupfer	250,65	128,08	234,61	9,27		25,32		3,01			247,39				654,95	1654,30	141,37	1,25		24,56		52,39	68,18		30,58	16,54	4,01
Schlacke II	15,98	1,15	20,77	0,01	19,17	3,20				19,17	5,94	4042,43	4042,43	6,39	383,47		495,32	0,00			31,96	20,77	4,79	2508,55	68,71		255,65
Σ Eintrag	266,63	129,23	255,38	9,28	19,17	28,51		3,01		19,17	253,34	4042,43	4042,43	6,39	1038,43	1654,30	636,69	1,26		24,56	31,96	73,16	72,97	2508,55	99,28	16,54	259,66
Anodenkupfer	243,01	121,99	248,84	7,05		24,54		2,92		2,92	241,10	7,05			661,96	315,91	276,79	0,97	0,24	6,56		56,38	89,67		45,44	19,44	23,57
Ofensau	4,00	2,01	4,10	0,12		0,40		0,05		0,05	3,97	0,12			10,90	5,20	4,56	0,02	0,00	0,11		0,93	1,48		0,75	0,32	0,39
Kübelausbruch	4,00	2,04	3,74	0,15		0,40		0,05			3,95				10,45	26,40	2,26	0,02		0,39		0,84	1,09		0,49	0,26	0,06
AO-Schlacke	11,33	0,82	14,73	0,01	13,60	2,27				13,60	4,21	2866,49	2866,49	4,53	271,92		351,23	0,00			22,66	14,73	3,40	1778,81	48,72		181,28
Flugstaub	0,07	0,04	2,47	0,00		0,20	5,59	0,03	1,16		0,04	0,43			0,21		1,89			1,31	3,63	0,04	0,17		0,09	0,07	2,11
Σ Austrag	262,41	126,90	273,88	7,32	13,60	27,82	5,59	3,04	1,16	16,56	253,27	2874,08	2866,49	4,53	955,44	347,51	636,72	1,01	0,25	8,37	26,29	72,91	95,80	1778,81	95,49	20,10	207,41
Fehler [%]	1,58	1,81	-7,24	21,16	29,09	2,42		-1,11		13,63	0,03	28,90	29,09	29,09	7,99	78,99		19,59		65,93	17,73	0,34	-31,29	29,09	3,82	-21,49	20,12

Tab. 12.4: Massenbilanz der Charge 8517

	m _{GES}	m _{Ag}	m _{As}	m _{Au}	m _{Ba}	m _{Bi}	m _C	m _{Cd}	m _{Cl}	m _{Co}	m _{Cu}	m _{Fe}	m _{Fe3O4}	m _{Mn}	m _{Ni}	m _O	m _{Pb}	m _{Pd}	m _S	m _{SO42-}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{SiO2}	m _{Sn}	m _{Te}	m _{Zn}
	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
Blisterkupfer	249,49	222,80	159,18	16,22		21,21					246,50				500,48	1297,36	73,10	1,75	28,69		21,46	57,38		29,69	11,23	3,74
Schlacke II	37,34	3,21	29,87		22,40	3,73				52,27	14,97	8251,48	6571,31	7,47	560,06		896,09			74,67	26,14	11,20	5899,25	224,02		522,72
Σ Eintrag	286,83	226,01	189,05	16,22	22,40	24,94				52,27	261,47	8251,48	6571,31	7,47	1060,54	1297,36	969,19	1,75	28,69	74,67	47,59	68,58	5899,25	253,71	11,23	526,46
Anodenkupfer	245,01	215,12	157,05	13,48		20,34				3,92	243,53				476,79	294,01		1,47			26,46			38,96	12,25	20,58
Ofensau	4,00	3,51	2,56	0,22		0,33				0,06	3,98	0,16			7,78	4,80	2,03	0,02	0,08		0,43	1,07		0,64	0,20	0,34
Kübelausbruch	4,00	3,57	2,55	0,26		0,34					3,95				8,02	20,80	1,17	0,03	0,46		0,34	0,92		0,48	0,18	0,06
AO-Schlacke	35,03	3,01	28,02	0,01	21,02	3,50				49,04	14,05	7741,63	6165,28	7,01	525,45		840,72			70,06	24,52	10,51	5534,74	210,18		490,42
Flugstaub	0,11	0,12	0,64			0,10	2,68	0,01	0,09		0,07	1,18			0,19		0,77		0,67	1,39		0,17		0,08	0,09	0,98
Σ Austrag	288,15	225,34	190,84	13,96	21,02	24,61	2,68	0,01	0,09	53,03	265,57	7752,52	6165,28	7,01	1018,24	319,61	969,16	1,52	6,11	71,45	51,76	78,09	5534,74	250,32	12,72	512,37
Fehler [%]	-0,46	0,30	-0,95	13,99	6,18	1,34				-1,44	-1,57	6,05	6,18	6,18	3,99	75,36		12,85	78,72	4,31	-8,75	-13,85	6,18	1,34	-13,26	2,68

Tab. 12.5: Massenbilanz der Charge 9503

	m _{GES}	m _{Ag}	m _{As}	m _{Au}	m _{Ba}	m _{Bi}	m _C	m _{Cd}	m _{Cl}	m _{Co}	m _{Cu}	m _{Fe}	m _{Fe3O4}	m _{Mn}	m _{Ni}	m _O	m _{Pb}	m _{Pd}	m _{Ru}	m _S	m _{SO42-}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{SiO2}	m _{Sn}	m _{Te}	m _{Zn}
	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
Blisterkupfer	237,23	158,23	193,10	9,49		16,13				234,14					401,15	1352,19	60,02	2,14		14,00		23,49	67,85		12,57	21,35	3,80
Schlacke II	32,37	2,46	45,32		25,90	6,47			38,85	14,02		6312,74	4596,97	6,47	420,85		744,58				32,37	32,37	12,95	5082,56	116,54		420,85
Σ Eintrag	269,60	160,69	238,42	9,49	25,90	22,61			38,85	248,16		6312,74	4596,97	6,47	822,00	1352,19	804,60	2,14		14,00	32,37	55,86	80,80	5082,56	129,12	21,35	424,64
Anodenkupfer	235,93	160,67	190,87	9,67		16,28				234,41		4,48			411,93	401,08	138,49	2,12	0,47	2,60		32,32	82,57		31,61	24,77	10,38
Ofensau	4,00	2,72	3,24	0,16		0,28				3,97		0,08			6,98	6,80	2,35	0,04	0,01	0,04		0,55	1,40		0,54	0,42	0,18
Kübelausbruch	4,00	2,67	3,26	0,16		0,27				3,95					6,76	22,80	1,01	0,04		0,24		0,40	1,14		0,21	0,36	0,06
AO-Schlacke	28,80	2,19	40,32		23,04	5,76			34,56	12,47		5616,00	4089,60	5,76	374,40		662,40				28,80	28,80	11,52	4521,60	103,68		374,40
Flugstaub	0,10		0,38			0,04	5,69	1,83		0,02		0,83			0,08		0,40			0,40	1,06		0,07		0,06	0,03	0,35
Σ Austrag	272,82	168,25	238,05	10,00	23,04	22,63	5,69	1,83	34,56	254,82		5621,39	4089,60	5,76	800,16	430,68	804,65	2,20	0,48	3,27	29,86	62,07	96,71	4521,60	136,10	25,58	385,37
Fehler [%]	-1,20	-4,70	0,16	-5,35	11,04	-0,09			11,04	-2,68	-2,68	10,95	11,04	11,04	2,66	68,15		-2,82		76,63	7,76	-11,11	-19,69	11,04	-5,41	-19,82	9,25

Tab. 12.6: Massenbilanz der Charge 9528

	m _{GES}	m _{Ag}	m _{As}	m _{Au}	m _{Ba}	m _{Bi}	m _C	m _{Cd}	m _{Cl}	m _{Co}	m _{Cu}	m _{Fe}	m _{Fe3O4}	m _{Mn}	m _{Ni}	m _O	m _{Pb}	m _{Pd}	m _S	m _{SO42-}	m _{Sb}	m _{Se}	m _{SiO2}	m _{Sn}	m _{Te}	m _{Zn}
	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[t]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
Blisterkupfer	284,19	133,28	161,42	9,95		34,10					280,78				750,54	1619,86	98,90	0,85	32,40		28,70	64,51		24,44	11,65	
Schlacke II	22,86	1,81	18,29	0,01	27,44	4,57				52,59	9,49	4755,71	3200,96	6,86	297,23		503,01			45,73	16,00	6,86	3703,97	73,16		274,37
Σ Eintrag	307,05	135,09	179,71	9,96	27,44	38,68				52,59	290,26	4755,71	3200,96	6,86	1047,77	1619,86	601,90	0,85	32,40	45,73	44,71	71,37	3703,97	97,60	11,65	274,37
Anodenkupfer	278,15	121,55	165,50	10,01		32,82				3,89	276,39	6,95			658,66	417,23	170,79	0,83	3,34		25,59	78,16		39,50	13,35	16,41
Ofensau	4,00	1,75	2,38	0,14		0,47				0,06	3,97	0,10			9,47	6,00	2,46	0,01	0,05		0,37	1,12		0,57	0,19	0,24
Kübelausbruch	4,00	1,88	2,27	0,14		0,48					3,95				10,56	22,80	1,39	0,01	0,46		0,40	0,91		0,34	0,16	
AO-Schlacke	19,35	1,53	15,48	0,01	23,22	3,87				44,51	8,03	4024,80	2709,00	5,81	251,55		425,70			38,70	13,55	5,81	3134,70	61,92		232,20
Flugstaub	0,08	0,03	2,07	0,00		0,27	2,99	0,04	0,33		0,04	2,32			0,23		1,58		1,00	2,24		0,21		0,12	0,23	1,16
Σ Austrag	305,58	126,73	187,71	10,31	23,22	37,91	2,99	0,04	0,33	48,46	292,38	4034,18	2709,00	5,81	930,48	446,03	601,91	0,86	4,84	40,94	39,91	86,21	3134,70	102,45	13,94	250,01
Fehler [%]	0,48	6,19	-4,45	-3,51	15,37	1,98				7,86	-0,73	15,17	15,37	15,37	11,19	72,47		-0,69	85,07	10,47	10,74	-20,79	15,37	-4,96	-19,64	-